VŠEOBECNÁ CHÉMIA

HMOTA, POLIA, LÁTKY

Hmota je filozofická kategória, ktorá sa používa na označenie objektívnej reality v jej ustavičnom pohybe a vývoji. Hmota pôsobí na naše zmyslové orgány a tým sa odráža v našom vedomí. Vzťah hmoty a vedomia patrí k základným filozofickým otázkam.

Prírodné vedy na rozdiel od filozofie skúmajú jednotlivé konkrétne formy existencie hmoty, ktoré možno rozdeliť do dvoch hlavných skupín – na polia a látky. Aj keď dnes vieme, že všetky dosiaľ známe formy hmoty majú dualistický – vlnový i časticový charakter, pri poliach prevláda charakter vlnový a pri látkach charakter časticový.

Pojmom ***polia*** sa označujú všetky známe fyzikálne polia – jadrové, elektrické, magnetické, gravitačné a iné. Ich významnou črtou je sprostredkovanie vzájomného pôsobenia jednotlivých častíc látok, telies a iných. Najlepšie preskúmané je elektromagnetické pole, ktoré sa prostredníctvom elementárnych kvánt (fotónov žiarenia) zúčastňuje väčšiny chemických, fyzikálnych a biologických procesov. Z elektromagnetického žiarenia je najvýznamnejšie svetelné žiarenie, čo je žiarenie o vlnovej dĺžke v rozmedzí približne 400 až 760 nm.

Látky sú formy hmoty, majúce časticový charakter. Sú to veľké súbory základných stavebných častíc (atómov, iónov, molekúl a nadmolekúl) zoskupených do celkov, ktoré vnímame ako konkrétne objekty – telesá. Látky sa navzájom líšia druhom základných stavebných častíc a ich vzájomným usporiadaním – štruktúrou. Kvalitu látky určuje súbor charakteristických vlastností, to je vlastností, ktoré ju odlišujú od iných látok a nezávisia od veľkosti, tvaru a hmotnosti konkrétnych objektov vytvorených z tejto látky. Vlastnosti látok sa prejavujú pri dejoch, napr. pri vzájomnej reakcii látky s inou látkou alebo so žiarením. Ak sa pri danom deji nezmení kvalita látky (napríklad zmení sa skupenstvo), ide o dej fyzikálny. Vlastnosti, ktoré tento dej charakterizujú (napríklad teplota topenia), sú fyzikálne vlastnosti. Ak sa pri danom deji zmení kvalita látky (napríklad pri žíhaní vápenca vzniká oxid vápenatý a oxid uhličitý, pričom každý z nich má iné chemické zloženie, štruktúru i vlastnosti ako východisková látka), ide o dej chemický. Vlastnosti charakterizujúce túto zmenu sú chemické vlastnosti. Chemické deje sa nazývajú chemickými reakciami.

HMOTNOSŤ A ENERGIA

Jednotlivé konkrétne formy hmoty majú najrôznejšie vlastnosti, z ktorých dve sú všeobecné a vyskytujú sa pri všetkých formách hmoty. Jednou z nich je schopnosť hmoty zotrvávať vo svojom okamžitom stave. Tejto vlastnosti, ktorá sa nazýva ***zotrvačnosť***, sa priraďuje fyzikálna veličina ***hmotnosť m***. Hmotnosť nás informuje ako veľká je zotrvačnosť danej formy hmoty. Hmotnosti rôznych telies sa určujú zo sily, ktorou na tieto telesá pôsobí gravitačné pole Zeme. Jednotkou hmotnosti je kilogram.

Inou všeobecnou vlastnosťou každej formy hmoty je jej schopnosť pri interakcii s okolím meniť jeho i svoj stav. Tejto vlastnosti, ktorá sa nazýva ***schopnosť konať prácu***, sa priraďuje fyzikálna veličina ***energia E***. Energia sa definuje ako práca, ktorú vykoná teleso pôsobiace stálou silou jednoho newtona (N) na dráhe jednoho metra ležiace v smere sily. Jednotkou energie je joule (J). Pre uvedené veličiny platí zákon zachovania hmotnosti a energie.

Medzi hmotnosťou a energiou platí vzťah ekvivalencie hmotnosti a energie, ktorý formuloval Albert EINSTEIN:

$$E = m \cdot c^2,$$

kde c je rýchlosť svetla vo vákuu 3.10^8 $m.s^{-1}$.

SÚSTAVY, HOMOGÉNNE A HETEROGÉNNE SÚSTAVY

Ak vymedzíme časť priestoru, ktorý je objektom nášho skúmania, potom všetky látky i polia v ňom sa nachádzajúce označujeme ako ***sústavu*** alebo ***systém***. Všetko ostatné je okolie. Sústava je od okolia oddelená stenami, ktoré môžu byť skutočné alebo len myslené. Sústava môže byť ***izolovaná*** – steny nedovolia výmenu častíc ani žiarenia, ***uzavretá*** – steny neprepúšťajú častice, ale nebránia prechodu žiarenia, alebo ***otvorená*** – medzi sústavou a okolím je možná výmena častíc i žiarenia.

Ak sústavu tvorí jedna fáza (jej vlastnosti sú všade rovnaké alebo plynule premenné), ide o ***homogénnu sústavu*** (rovnorodú). Ak sústavu tvorí niekoľko homogénnych fáz (na ich rozhraní sa vlastnosti skokom menia), ide o ***heterogénnu sústavu*** (rôznorodú). ***Fáza*** je fyzikálne odlíšiteľná homogénna oblasť ohraničená ostrým rozhraním.

TRIEDENIE LÁTOK, PRVKY A ZLÚČENINY, ZNAČKY PRVKOV A VZORCE ZLÚČENÍN

Z chemického hľadiska základnou stavebnou jednotkou látky je ***atóm***, prípadne ***ión***. Vyššou jednotkou štruktúry látok je ***molekula***. Molekula je častica látky vzniknutá zlúčením dvoch alebo viacerých atómov (iónov). Väčšina látok je zložená z molekúl.

Látky možno triediť podľa toho, z ktorých častíc sú zložené.

Chemicky čistá látka je taká látka, ktorá je tvorená rovnakými časticami – atómami, molekulami, skupinami iónov zodpovedajúcimi vzorcu. Má stále charakteristické vlastnosti (teplotu varu, teplotu topenia, hustotu a iné). Môže to byť prvok alebo zlúčenina.

Prvok je chemicky čistá látka zložená z atómov s rovnakým protónovým číslom Z. Atómy môžu byť nezlúčené, môžu tvoriť molekuly, alebo byť viazané v kryštalovej štruktúre, a to kovalentnými väzbami, van der Waalsovými silami alebo kovovými väzbami. Ak je prvok zložený z atómov s rovnakým nukleonovým číslom A, nazýva sa ***nuklid***.

Každý prvok má svoj ***medzinárodný názov*** a ***národný názov***. Počiatočné veľké písmeno medzinárodného názvu, väčšinou doplnené o niektoré ďalšie malé písmeno z tohto názvu, tvorí ***značku*** prvku.

Pri nuklide sa pred značkou prvku ako ľavý horný index uvádza jeho nukleonové číslo (napr. ^{12}C). Značky prvkov v chemických rovniciach reprezentujú aj ich jednotkové látkové množstvo.

Zlúčenina je chemicky čistá látka tvorená rovnakými molekulami zloženými z dvoch alebo viacerých rôznych atómov. Niekedy je zlúčenina tvorená samostatnými molekulami, inokedy viacero molekúl vytvára zložitejšie útvary (kryštály).

Zlúčeniny majú svoj ***názov*** i ***vzorec***. Vzorce zlúčenín majú kvalitatívny a v chemických rovniciach i kvantitatívny význam.

Vytvorenie vzorca zlúčeniny predpokladá znalosť jej zloženia a štruktúry. Zostaví sa pomocou značiek prvkov, z ktorých sa zlúčenina skladá. Jestvuje niekoľko druhov vzorcov, ktoré poskytujú rôzne informácie o zlúčenine.

Stechiometrický (empirický) vzorec vyjadruje základné (stechiometrické) zloženie zlúčeniny. Udáva, z ktorých prvkov sa zlúčenina skladá a v akom pomere sú atómy týchto prvkov v zlúčenine zastúpené. Napríklad NaCl.

Molekulový sumárny vzorec udáva druh a počet atómov v molekule danej zlúčeniny. Môže byť totožný so stechiometrickým vzorcom, alebo jeho celým násobkom. Pre jeho správne zostavenie treba poznať aj relatívnu molekulovú hmotnosť zlúčeniny. Napríklad benzén má stechiometrický vzorec CH, molekulový C_6H_6.

Konštitučný vzorec vyjadruje konštitúciu molekuly, teda poradie a spôsob ako sú atómy v molekule nadviazané. Spojnice medzi značkami atómov prvkov nevyjadrujú ani relatívnu dĺžku väzby, ani uhly, ktoré väzby v molekule zvierajú. Konštitučné vzorce môže byť uvedené v rozvinutej (nezjednodušenej), alebo v racionálnej (zjednodušenej) forme. V racionálnych vzorcoch sú vynechané niektoré spojnice a dokonca i niektoré symboly atómov. Racionálne konštitučné vzorce, v ktorých sa uvádzajú funkčné skupiny atómov, sa nazývajú funkčné vzorce. Molekuly kryštalovej vody sa v takomto vzorci oddeľujú od základného vzorca bodkou. Napríklad etanol má molekulový vzorec C_2H_6O, konštitučný racionálny CH_3CH_2OH. Niektoré rozvinuté konštitučné vzorce anorganických látok sa často označujú ako štruktúrne vzorce, napr. voda H-O-H.

Geometrický vzorec znázorňuje priestorové usporiadanie atómov alebo iónov v molekule. Napríklad voda

O

H H.

Konfiguračné vzorce znázorňujú rôzne priestorové usporiadanie molekúl zlúčeniny s rovnakou konštitúciou. Napríklad cis-2-butén a trans-2-butén.

Konformačné vzorce vystihujú rôzne priestorové usporiadanie molekúl tej istej zlúčeniny, vznikajúce vnútornou rotáciou ich častí okolo jednoduchej väzby. Napríklad zákrytová a nezákrytová konformácia etánu.

Štruktúrny elektrónový vzorec vzniká zo štruktúrneho vzorca vyznačením valenčných elektrónov bodkou, elektrónového páru dvomi bodkami alebo čiarkou a väzbového elektrónového páru čiarkou medzi značkami zlúčených atómov. Napríklad voda H – O – H.

LÁTKOVÉ MNOŽSTVO, MOLÁRNA HMOTNOSŤ

Na vyjadrenie množstva látky sa bežne používa hmotnosť. Lenže tento údaj neposkytuje informáciu o počte zúčastnených častíc (atómov, molekúl). Hmotnosť atómov a molekúl je viac ako o 20 rádov nižšia, ako sú reálne hmotnosti látok, s ktorými sa pracuje. Preto bola zavedená nová veličina – ***látkové množstvo n***. Za jeho jednotku ***mol*** bol zvolený taký súbor častíc danej látky, ktorého hmotnosť v gramoch sa číselne rovná relatívnej atómovej (molekulovej) hmotnosti tejto látky. Vzhľadom na definíciu relatívnej atómovej hmotnosti možno mol definovať takto:

Vzorka látky má látkové množstvo jeden mol, ak obsahuje práve toľko častíc (atómov, molekúl, iónov, elektrónov alebo iných), koľko atómov je v nuklide uhlíka ^{12}C o hmotnosti 12 g.

Počet častíc pripadajúci na jeden mol látky udáva ***Avogadrova konštanta*** N_A (= $6{,}022.10^{23}$ mol^{-1}).

Molárna hmotnosť M je určená podielom hmotnosti ***m*** danej látky a jej látkového množstva ***n***:

$$M = \frac{m}{n}$$

Vyjadruje hmotnosť takého homogénneho súboru častíc danej látky, ktorého látkové množstvo je jednotkové.

Hmotnosti atómov alebo molekúl sú veľmi malé. Napr. atóm nuklidu vodíka ^{1}H má hmotnosť 1,673 55.10^{-27} kg, atóm nuklidu uhlíka ^{12}C 1,992 67.10^{-26} kg. Na vyjadrenie hmotnosti atómov a molekúl možno použiť i vedľajšiu jednotku hmotnosti – ***atómovú hmotnostnú jednotku u:***

$$1\ u = 1{,}660\ 57.10^{-27}.$$

Táto jednotka bola zvolená tak, aby hmotnosť 1 u mala ***atómová hmotnostná konštanta***, ktorej hmotnosť je definovaná ako 1/12 hmotnosti nuklidu uhlíka ^{12}C.

Najčastejšie sa používa relatívne vyjadrenie hmotnosti.

Relatívna atómová hmotnosť $A_r(X)$ atómu X je podiel hmotnosti m(X) atómu X a atómovej hmotnostnej konštanty:

$$A_r(X) = \frac{m(X)}{m_u}$$

Táto veličina udáva, koľkokrát je hmotnosť atómu X väčšia ako atómová hmotnostná konštanta.

Relatívna molekulová hmotnosť $M_r(Y)$ je analogicky pomer hmotnosti molekuly Y a atómovej hmotnostnej konštanty. Možno ju získať aj súčtom relatívnych atómových hmotností všetkých atómov tvoriacich molekulu.

ZMESI, ROZTOKY, ROZPÚŠŤANIE

Zmes je sústava zložená z niekoľkých rôznych chemicky čistých látok. Napríklad vzduch je zmes kyslíka, dusíka, oxidu uhličitého, vodnej pary, vzácnych plynov a ďalších látok. Vlastnosti zmesi závisia od jej zloženia, ktoré možno spravidla plynule meniť, od veľkosti jednotlivých častíc zmesi a od ich vzájomného rozmiestnenia.

Ak zmes obsahuje jednu látku, ktorá je spojitá v celom objeme sústavy (ak je disperzným alebo dispergujúcim prostredím), v ktorej sú ostatné látky (disperzné alebo dispergovaný podiel) rozptýlené (dispergované), ide o ***disperznú sústavu.***

Rozdelenie disperzných sústav podľa veľkosti dispergovaných častíc

Disperzná sústava	**Veľkosť dispergovaných častíc**	**Príklad**
Homogénna	pod 10^{-9} m	roztoky elektrolytov
Koloidná	10^{-7} až 10^{-9} m	aerosol, emulzia
Heterogénna	nad 10^{-7}m	pena, suspenzia

Najdôležitejšie disperzné sústavy

Disperzná sústava	**Disperzné**	**Dispergované častice**

		prostredie	
Aerosol	mlha	plyn	kvapôčky kvapaliny
	dym, prach		čiastočky tuhej látky
	dym		kvapôčky kvapaliny a čiastočky tuhej látky
Pena		kvapalina	bublinky plynu
Roztok (pravý)	plynný	plyn	molekuly plynu
	kvapalný	kvapalina	jednotlivé solvatované molekuly a ióny nízkomolekulových látok
	tuhý (zliatina)	tuhá látka	jednotlivé atómy alebo ióny tuhých látok
Koloidný roztok (lyosol)	fázový koloid (lyofóbny sol)	kvapalina	zhluky molekúl a iónov tuhých nízkomolekulových látok
	molekulový koloid (lyofilný sol)		jednotlivé solvatované molekuly a ióny makromolekulových látok
	micelárny koloid		molekuly nízkomolekulových organic- kých látok s nepolárnym alifatickým reťazcom zakončeným polárnou skupinou schopnou disociovať
Emulzia	„olej“ vo vode voda v „oleji“	kvapalina	kvapôčky inej kvapaliny
Suspenzia		kvapalina	hrubé kryštáliky, zhluky kryštálov alebo častíc tuhých amorfných látok
Gel		kvapalina plyn	dispergované častice sú vzájomne prepojené (zosieťované) v jeden celok
Inklúzie		tuhá látka	bublinky plynu

Hranice medzi jednotlivými typmi disperzných sústav sú vytvorené umele.

Roztok (pravý roztok) je homogénna disperzná sústava dvoch alebo viacerých chemicky čistých látok, ktorých vzájomné zastúpenie možno v určitom rozmedzí plynule meniť. V závislosti od vonkajších podmienok (tlaku, teploty) môžu byť roztoky ***plynné, kvapalné*** alebo ***tuhé***. Najvýznamnejšie sú kvapalné roztoky. Disperzné prostredie kvapalných roztokov sa nazýva ***rozpúšťadlo***. Najčastejším rozpúšťadlom je voda.

Zloženie roztokov sa vyjadruje udaním jeho hmotnosti, objemu alebo látkového množstva rozpustenej látky v roztoku, resp. v rozpúšťadle určitého objemu alebo hmotnosti.

Kvapalný roztok vzniká rozpúšťaním látky (látok) v rozpúšťadle. Podľa povahy rozpúšťadla a rozpustenej látky môže rozpúšťanie prebiehať rôznym spôsobom:

1. Častice rozpúšťanej látky sa postupne rozptyľujú medzi častice rozpúšťadla bez toho, aby s nimi interagovali (napríklad rozpúšťanie kyslíka alebo sacharózy vo vode).
2. Pri rozpúšťaní kryštalických látok s iónovou štruktúrou vo vode sú postupne uvoľňované ióny obklopované molekulami vody (rozpúšťadla) a vznikajú hydratované ióny. Roztoky obsahujúce voľne pohyblivé ióny vedú elektrický prúd. Sú to roztoky elektrolytov.
3. Rozpúšťaná látka chemicky reaguje s časťou molekúl rozpúšťadla, takže medzi ostatné častice rozpúšťadla sa rozptyľujú až produkty tejto reakcie. Napríklad „rozpúšťanie" plynného chlorovodíka alebo amoniaku vo vode predchádza protolytická reakcia, „rozpúšťanie" zinku v kyseline chlorovodíkovej predchádza oxidačno-redukčná reakcia. V roztoku potom nie je pôvodne „rozpúšťaná" látka, ale produkt príslušnej reakcie.

Látky možno v príslušnom rozpúšťadle a za daných podmienok (teploty, tlaku) rozpúšťať len do určitého zloženia roztoku, pri ktorom je roztok ***nasýtený***. Nasýtený roztok je taký, ktorý je v rovnováhe s nerozpustenou rozpúšťanou látkou. ***Rozpustnosť látky*** v danom rozpúšťadle sa vyjadruje zpravidla hmotnostným zlomkom alebo podielom hmotnosti rozpustenej látky a rozpúšťadla. Rozpustnosť látok závisí od teploty. Pri prevažnej časti látok sa so zvyšovaním teploty zvyšuje (s výnimkou plynov, ktoré nereagujú s rozpúšťadlom). Ak sa roztok nasýtený pri určitej teplote ochladí, vznikne nestály ***presýtený*** roztok, z ktorého sa prebytočný podiel rozpustenej látky snadno vylúči. To má veľký význam pre izoláciu látok z presýtených roztokov (napr. kryštalizácia cukru z ochladených presýtených cukorných roztokov).

STAVBA ATÓMU

Základné stavebné častice, z ktorých sú vybudované látky, sa nazývajú ***atómy***. Atómy sa skladajú z kladne nabitého ***jadra*** obklopeného ***elektrónmi***. Každý elektrón má jeden elementárny záporný náboj ($-1{,}602.10^{-19}$ C), čo je najmenší známy samostatne existujúci záporný náboj.

Elektróny tvoria ***elektrónový obal*** atómu, ktorého náboj kompenzuje kladný náboj jadra. Atóm ako celok je elektroneutrálny.

Hmotnosť elektrónového obalu je menšia ako 1 % hmotnosti atómu. Polomer atómu, ktorý možno stanoviť napr. ako polovicu vzdialenosti susedných atómových jadier v molekulách alebo kryštáloch, je rádove 10^{-10} m alebo 100 pm. Polomer atómového jadra je približne 10^{-15} až 10^{-14} m.

Hmotnosť a náboj častíc atómu

Častica atómu	**Symbol**	**Pokojová hmotnosť (kg)**	**Pokojová hmotnosť (u)**	**Náboj (C)**
Elektrón	e	$9{,}109.10^{-31}$	$5{,}486.10^{-4}$	$-1{,}602.10^{-19}$
Protón	p	$1{,}673.10^{-27}$	1,007 27	$+1{,}602.10^{-19}$
Neutrón	n	$1{,}675.10^{-27}$	1,008 66	0

Jadra atómov všetkých prvkov sú zložené z dvoch druhov mikročastíc – z ***protónov*** a ***neutrónov.*** Spoločne sa tieto mikročastice nazývajú ***nukleóny***. Počet nukleónov v jadre sa nazýva ***nukleónové (hmotnostné) číslo A***. Počet protónov v jadre udáva ***protónové (atómové) číslo Z***. Toto číslo sa rovná počtu elektrónov v atóme a udáva tiež poradie prvku v periodickej sústave. Počet neutrónov v jadre sa nazýva ***neutrónové číslo N***. Pre každé atómové jadro sa súčet protónového a neutrónového čísla rovná nukleónovému číslu.

Najdôležitejšou charakteristikou chemického prvku je protónové číslo. Avšak počet neutrónov v jadrách atómov toho istého prvku nemusí byť vždy rovnaký. Látky, ktorých atómové jadrá majú rovnaký počet protónov a rovnaký počet neutrónov, sa nazývajú ***nuklidy***. Napríklad nuklid $^{12}_{6}C$ je zložený z atómov, ktoré majú nukleónové číslo 12 a protónové číslo 6. Nuklidy s rovnakým protónovým, ale iným nukleónovým číslom, sa nazývajú ***izotopické nuklidy (izotópy).*** Napríklad $^{17}_{8}O$ a $^{18}_{8}O$ sú izotópy kyslíka. Väčšina prvkov v prírode sa vyskytuje ako zmes niekoľkých izotópov.

Atómové jadrá niektorých nuklidov nie sú stále. Samovoľne sa premieňajú na iné a vyžiarujú pritom prenikavé neviditeľné žiarenie. Táto ich vlastnosť sa nazýva ***rádioaktivita***. V prírode jestvuje asi 50 rádioaktívnych nuklidov – ***rádionuklidov***.

Rádioaktívne žiarenie je trojaké - α, β, γ. Žiarenie α je prúd rýchloletiacich jadier atómu hélia (α-častíc). Rýchlosťou dosahujúcou až 10 % rýchlosti svetla preniká vzduchom do niekoľkých centimetrov. Má silné ionizačné účinky. Žiarenie β je asi stokrát prenikavejšie ako žiarenie α, ale má menšie ionizačné účinky. Je to prúd elektrónov, ktorých rýchlosť môže dosiahnuť až 99 % rýchlosti svetla. Žiarenie γ je elektromagnetické vlnenie a je najprenikavejšie.

Rádioaktívne premeny sa riadia ***časovým zákonom***, ktorý hovorí, že ak je na začiatku vo vzorke N_O atómov rádionuklidu, po uplynutí času t bude v ňom len N týchto atómov:

$$N = N_0.e^{-\lambda \tau}.$$

λ je ***konštanta premeny***, ktorá sa u jednotlivých rádionuklidov značne líši. Pri rádiu Ra má napríklad hodnotu $1{,}36.10^{-11}\ s^{-1}$.

Polčas rozpadu je čas τ, za ktorý sa premení presne polovica z pôvodného počtu atómov. Nie je ovplyvnený ani pôvodným počtom atómov, ani podmienkami, pri ktorých premena prebieha. Medzi konštantou premeny λ a polčasom rozpadu τ je vzťah

$$\tau = \ln 2/\lambda = 0{,}693/\lambda.$$

Polčasy rozpadu rádionuklidov sa pohybujú v rozmedzí od 10^{-11} s do 10^{10} rokov.

Počet premien (rozpadov) za sekundu je rýchlosť rádioaktívnej premeny a súčasne ***aktivita vzorky A***:

$$A = dN/dt,$$

ktorá sa vyjadruje v becquereloch ($1\ Bq = 1\ s^{-1}$).

Popri prírodných rádionuklidoch jestvujú aj umelé rádionuklidy, pripravené pôsobením jadrového (rádioaktívneho) žiarenia na stále nuklidy. Pri týchto premenách môžu prípadne vznikať ***pozitróny***, majúce veľkosť elektrónu, ale kladný elektrický náboj.

Elektróny sa pohybujú okolo jadra po stacionárnych dráhach, to je po kružniciach s určitým polomerom s konštantnou energiou bez vyžarovania elektromagnetického vlnenia. Energia elektrónu v atóme sa môže meniť len po určitých kvantách, a to pri prechode z jednej stacionárnej dráhy na druhú.

Orbitálový model atómu predpokladá, že sa každý elektrón v atóme pohybuje nezávisle od ostatných v guľovo súmernom poli jadra a zvyšných elektrónov. Stav elektrónu možno popísať pomocou ***kvantových čísiel***.

Hlavné kvantové číslo n môže mať hodnoty 1, 2, 3, … až do nekonečna. Charakterizuje energiu elektrónu v atóme v základnom stave. Dodaním príslušného kvanta energie možno atóm previesť do vzbudeného (excitovaného) stavu s vyšším n. Vo vzbudenom stave môže atóm zotrvať len veľmi krátky čas – asi 10^{-8} s.

Vedľajšie kvantové číslo l udáva moment hybnosti elektrónu súvisiaci s jeho pohybom okolo jadra a je obmedzené hodnotou n. Môže nadobúdať hodnoty 0, 1, 2, … (n – 1). Hodnotám *l* sa obvykle priraďujú písmená podľa schémy:

hodnota *l*	0, 1, 2, 3,…..
písmeno	s, p, d, f,…..

Tieto písmená sa píšu za hlavné kvantové číslo. Označenia 1s, 2s, 2p, 3d atď. sa používajú pre stav, elektrón i orbitál. Z možností rôznych kombinácií kvantových čísiel vyplýva, že pre každé n existuje jeden stav s, pre každé n ≥ 2 tri stavy p a pre každé n ≥ 3 päť stavov d.

Magnetické kvantové číslo m sa môže meniť v rozmedzí od –1 do +1 (vrátane nuly). Udáva zložku momentu hybnosti elektrónu spadajúcu do smeru poľa, pokiaľ sa atóm nachádza v magnetickom alebo elektrickom poli. Napríklad pre *l* = 2 môže mať hodnoty –2, -1, 0, +1, +2.

Elektróny v stavoch s tým istým n (napríklad 2s a 2p) tvoria ***elektrónovú vrstvu***. Jednotlivé vrstvy sa označujú veľkými písmenami K, L, M, N, O, P, Q v poradí podľa stúpajúceho n.

Elektróny v stavoch s tým istým n a l tvoria ***podvrstvu*** (napríklad 3d alebo 4s). Elektróny jednej podvrstvy majú rovnakú energiu, sú na rovnakej energetickej hladine.

Obsadenie jednotlivých orbitálov (stavov) elektrónmi alebo elektrónová konfigurácia atómu sa riadi tromi základnými pravidlami:

a) Pauliho princíp: Každý orbitál charakterizovaný tromi kvantovými číslami (n, l, m) môže byť obsadený najviac dvomi elektrónmi, ktoré sa odlišujú štvrtým kvantovým číslom súvisiacim s vlastným momentom hybnosti elektrónu. Toto číslo je ***spinové magnetické kvantové číslo*** (spin) a môže mať len jednu z dvoch hodnôt, a to buď +1/2 alebo –1/2. Na hladine s zodpovedajúcej určitému n teda môžu byť maximálne dva elektróny, na hladine p šesť elektrónov, na hladine d desať elektrónov a na hladine f štrnásť elektrónov. V jednej vrstve môže byť maximálne $2n^2$ elektrónov. Žiadne dva elektróny v atóme nemôžu mať rovnaké hodnoty všetkých štyroch kvantových čísiel.
b) Výstavbový princíp (princíp minimálnej energie): Keďže základný stav atómu je stavom s najnižšou energiou, obsadzujú elektróny, ktoré v atóme s rastúcim protónovým číslom pribúdajú, hladiny postupne tak, aby výsledný systém mal čo najnižšiu energiu. Tomu zodpovedá poradie: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p atď. Energie hladín 3d a 4s, 4d a 5s, 5d a 6s sa vzájomne pomerne málo odlišujú.
c) Hundovo pravidlo: Stavy (orbitály) s rovnakou energiou (degenerované) sa obsadzujú najprv všetky po jednom elektróne. Spinové magnetické kvantové čísla elektrónov v takto spolovice zaplnených degenerovaných orbitáloch sú rovnaké.

Pri zapisovaní elektrónovej konfigurácie atómu sa počet elektrónov píše ako exponent, napríklad:

$$(Ca) = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2.$$

Vonkajšie, teda energeticky najvyššie položené elektróny atómu prvku rozhodujúcim spôsobom ovplyvňujú jeho schopnosť zlučovať sa s atómami iných prvkov. Preto sa nazývajú ***valenčné***. Môžu byť umiestnené na rôznych hladinách. Prvky, ktoré majú valennčné elektróny len na hladine s, sa zaraďujú medzi s-prvky. Podobne sú p-, d- a f-prvky.

Dodaním dostatočne veľkej energie možno oddeliť elektrón od atómu. Z elektroneutrálneho atómu tak vznikne kladne nabitý ión – ***katión***. Ako ***ionizačná energia I*** sa označuje práve tá energia, ktorá je potrebná na odtrhnutie elektrónu z atómu v plynnom stave. Obvykle sa jej hodnota udáva v kJ prepočítaná na 1 mol atómov alebo ako hodnota eV pripadajúca na atóm.

Pri odtrhnutí prvého elektrónu od atómu ide o ***prvú*** ionizačnú energiu, pri odtrhnutí druhého o ***druhú.*** Každá ďalšia ionizačná energia je vždy vyššia ako predošlá.

Elektrónová afinita A je energia uvoľnená pri vzniku záporne nabitého ***aniónu*** z elektroneutrálneho atómu v plynnom stave. Udáva sa v eV alebo v kJ na mol.

PERIODICKÁ SÚSTAVA PRVKOV

Po objasnení štruktúry atómu a významu protónového (atómového) čísla bol upresnený pôvodný Mendelejevov periodický zákon takto: ***Vlastnosti prvkov sú periodickou funkciou ich protónového čísla.***

Grafickým vyjadrením periodického zákona je tabuľka prvkov, v ktorej sú v rade prvkov usporiadaných podľa rastúcej hodnoty protónového čísla vždy po určitom počte prvkov, alebo po určitom úseku radu – perióde, prvky navzájom podobné. Tabuľka prvkov podáva stručný prehľad o vzťahoch medzi prvkami periodického systému a ich vlastnostiach.

MOLEKULY A ICH SÚBORY, VAZBY V MOLEKULÁCH

Základnými stavebnými jednotkami väčšiny látok sú ***molekuly***. Sú to veľmi stále zoskupenia atómov spojených chemickými väzbami, ktoré si zachovávajú nielen fyzikálne, ale aj chemické vlastnosti látok Toto spojenie je natoľko pevné, že molekuly vystupujú ako samostatné častice pri fyzikálnych premenách. Väzby v molekulách možno prerušiť len chemickou reakciou. Elektrónová štruktúra atómov viazaných v molekule sa líši od elektrónovej štruktúry voľných atómov. Molekula vystupuje ako súbor atómových jadier obklopených príslušným počtom elektrónov.

Veľký počet látok má molekuly jednoduché, s určitým, pomerne malým počtom atómov. Molekuly prvkov sú ***homonukleárne*** (rovnakojadrové), ako je napríklad H_2, Cl_2 a iné, molekuly zlúčenín ***heteronukleárne*** (rôznojadrové), ako je napríklad H_2O, HCl a iné.

Veľký a premenlivý počet častíc, závisiaci od veľkosti vzorky, môžu obsahovať ***kryštály*** zložené z kovalentne viazaných atómov (napr. grafit) alebo iónov spojených iónovou väzbou (napr. NaCl) a tiež kryštály kovov.

Popri elektroneutrálnych molekulách existujú aj ***molekulové ióny***, ako napríklad NH_4^+, SO_4^{2-}. Častice obsahujúce jeden alebo niekoľko nepárových elektrónov sa nazývajú ***radikály***, ako je napríklad $\bullet CH_3$.

Za bežných tlakov a teplôt je len šesť látok, a to vzácnych plynov, tvorených voľnými atómami. Všetky ostatné látky, vrátane prvkov, sú zložené z atómov spojených chemickými väzbami do stálych zložitejších celkov – molekúl, prípadne kryštálových štruktúr. Súdržné sily pútajúce navzájom zlúčené atómy v molekulách a kryštáloch sú ***chemické väzby***. Chemické väzby sa tvoria a rozpájajú v chemických reakciách. Vtedy pri tesnom priblížení zlučujúcich sa voľných atómov dochádza k zmenám elektrónovej hustoty, preskupeniu elektrónov, ktorého výsledkom je také usporiadanie príslušných jadier a elektrónov, ktoré má nižšiu energiu ako izolované atómy a preto je stálejšie.

Jednoduchú chemickú väzbu tvorí pár elektrónov spoločný pre dva zlúčené atómy. Podľa toho, aký je pôvod tohto elektrónového páru a kde je lokalizovaný vzhľadom k jadrám atómov, rozlišuje sa niekoľko základných typov chemických väzieb:

a) ***nepolárna kovalentná väzba*** – vzniká medzi atómami rovnakého nekovového prvku alebo atómami nekovových prvkov s blízkou hodnotou ***elektronegativity***[1], príkladom sú H_2, S_8, CS_2, C_2H_6,

[1] ***Elektronegativita*** je miera snahy atómu priťahovať si k sebe väzbové elektróny.

b) ***polárna kovalentná väzba*** – vzniká medzi atómami rôznych nekovových prvkov s rozdielnymi hodnotami elektronegativity, príkladom je H_2O, NH_3, CO_2,
c) ***iónová väzba*** – je príťažlivé pôsobenie medzi katiónmi a aniónmi v tuhých iónových zlúčeninách, príkladom je NaCl, $CuSO_4.5H_2O$,
d) ***kovová väzba*** – je medzi atómami kovových prvkov v kovoch a zliatinách, príkladom je Fe, Al, 14-karátové Au,
e) ***vodíková väzba*** – je medzimolekulová príťažlivá sila medzi atómom vodíka jednej molekuly a atómom elektronegatívneho prvku druhej molekuly, príkladom je väzba medzi atómom vodíka, nadviazaným na atóm F, O alebo N, a atómom O, F alebo N inej molekuly.

Kovalentná väzba je viazanie atómov do väčších celkov spoločne zdieľanými elektrónovými pármi, ktoré priťahujú k sebe jadrá viacerých atómov. Ako príklad možno uviesť najjednoduchšiu molekulu, a to molekulu divodíka H_2, v ktorej elektrónový pár spoločne a rovnocenne vlastnia oba atómy a priťahuje jadrá oboch atómov. Tento elektrónový pár sa označuje ako δ-elektrónový pár ***(δ-väzba).***

Ak sú jadrá vzájomne viazaných atómov spojené jedným elektrónovým párom, hovoríme, že väzba je ***jednoduchá***. Ale jestvujú molekuly, v ktorých sú jadrá atómov medzi sebou viazané dvomi alebo tromi spoločnými elektrónovými pármi, vtedy sa hovorí o ***dvojitej*** alebo ***trojitej*** väzbe. Elektrónové páry podieľajúce sa na druhej alebo tretej spoločnej väzbe atómov sa označujú ako π-elektrónové páry ***(π-väzby).***

Za osobitný typ kovalentnej väzby sa považuje koordinačne kovalentná väzba (***koordinačná väzba***), ktorá vzniká tak, že oba elektróny sprostredkujúce väzbu poskytuje jeden zo zúčastnených atómov. To však je možné len pri atómoch, ktoré majú voľný elektrónový pár (napríklad atóm dusíka alebo kyslíka). Atóm poskytujúci elektróny na túto väzbu sa volá ***donor***, atóm elektróny akceptujúci ***akceptor.***

Celkový počet spoločných väzbových elektrónových párov, ktorými sa viažu dva atómy, sa nazýva ***násobnosť väzby***. Celkový počet väzieb, ktorými sa viaže jeden atóm s okolitými atómami v molekule je jeho ***väzbovosť***.

Polárna kovalentná väzba vzniká preto, lebo v molekulách môžu byť medzi sebou viazané atómy s nerovnakou afinitou k elektrónom. Potom atóm s väčšou afinitou k elektrónom priťahuje elektrónový pár k sebe a jeho jadro preto nadobúda čiastkový záporný náboj. Naproti tomu jadro atómu s nižšou afinitou k elektrónom nadobúda čiastkový kladný náboj. Polarita väzby je mierou nerovnocennosti zdieľania väzbových elektrónov vzájomne viazanými atómami, dôsledkom ich rozdielnych elektronegativít.

Iónová väzba je krajným prípadom polárnej kovalentnej väzby. Elektrónový pár tvoriaci chemickú väzbu v tomto prípade patrí do elektrónového obalu elektronegatívnejšieho atómu.

Kovová väzba sa vyskytuje v kryštáloch kovových prvkov. Každý atóm v kryštále kovu je obklopený toľkými najbližšími susedmi, že nie je možné, aby s nimi vytvoril lokalizované väzby. Napríklad atóm alkalického kovu má na osem najbližších susedov len jeden elektrón. Najjednoduchší model kovovej väzby preto predpokladá, že sa kryštál kovu skladá z katiónov rozmiestených v pravidelnej priestorovej mriežke. Katióny sú vo svojich polohách udržiavané nábojom voľne pohyblivých valenčných elektrónov. Správanie sa valenčných elektrónov sa do

istej miery podobá správaniu sa častíc plynu, preto sa niekedy valenčným elektrónom kovov hovorí ***elektrónový plyn***.

Pevnosť chemickej väzby sa hodnotí podľa energie potrebnej na jej rozštiepenie. To je ***energia väzby*** alebo ***disociačná energia väzby***. Obvykle sa udáva na 1 mol väzieb ako molová energia väzby v $kJ.mol^{-1}$. Energia násobných väzieb za inak rovnakých podmienok je vyššia ako energia jednoduchej väzby. Energia väzby C-C v etáne je 347 $kJ.mol^{-1}$, väzby C=C v eténe 598 $kJ.mol^{-1}$ a väzby C≡C v etíne 820 $kJ.mol^{-1}$.

CHEMICKÉ REAKCIE A ICH KINETIKA

Chemické väzby a ostatné sily pôsobiace medzi atómami a molekulami spôsobujú, že látky majú tendenciu zachovať si jestvujúcu (energeticky výhodnú) štruktúru. Ak však zmeníme vonkajšie podmienky dodaním energie, zvýšením tlaku v sústave a podobne, môže dôjsť k zmenám tejto sústavy. Prítomné látky môžu začať reagovať a premieňať sa na nové (energeticky a štruktúrne ešte výhodnejšie) látky. Vtedy prebieha ***chemická reakcia***.

Chemická reakcia spočíva v interakcii základných stavebných častíc východiskových látok – atómov, molekúl, iónov, vedúcej k spájaniu, oddeľovaniu či preskupovaniu jadier atómov za takej súčasnej zmeny v rozložení elektrónov, ktorá vedie k vzniku stálejších štruktúr. Možno to definovať i inak – chemická reakcia je dej, pri ktorom niektoré alebo všetky väzby medzi atómami v molekulách východiskových látok – ***substrátov*** reakcie zanikajú a vytvárajú sa nové väzby, a teda i molekuly nových látok – ***produktov*** reakcie.

Písomným záznamom chemickej reakcie je ***chemická rovnica***.

Chemické reakcie môžu byť ***jednoduché***, ak sa substráty premieňajú priamo na produkty, čo sa dá vyjadriť jednoduchou chemickou rovnicou, alebo ***zložité,*** ak sa substráty premieňajú na produkty cez ***medziprodukty***, čo sa dá vyjadriť len pomocou viacerých chemických rovníc. Sústava jednoduchých reakcií, ktoré vedú od východiskových látok k produktom zložitej reakcie, sa nazýva ***reakčný mechanizmus***.

Chemické reakcie možno triediť podľa viacerých kritérií:

- ***podľa počtu fáz v reakčnej zmesi*** na: - ***reakcie homogénne*** – pri nich sú všetky reagujúce zložky v jednej fázi, najčastejšie v plynnom alebo v kvapalnom skupenstve, napríklad reakcia plynného vodíka a plynného dusíka za vzniku plynného amoniaku

  $$N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)^2,$$

  - ***reakcie heterogénne*** – pri nich prebiehajú reakcie na fázovom rozhraní reaktantov, ktoré sú v rôznom skupenstve, napríklad rozpúšťanie tuhého zinku v kvapalnej kyseline chlorovodíkovej za vzniku roztoku chloridu zinočnatého a plynného vodíka

  $$2HCl(aq) + Zn(s) = ZnCl_2(aq) + H_2(g),$$

- ***podľa vonkajších zmien pri reakcii*** na: - ***syntetické reakcie*** – pri nich sa jednoduchšie substráty zlučujú na látky zložitejšie, napríklad už uvedená reakcia prípravy amoniaku,
  - ***rozkladné reakcie*** – pri nich sa zložitejšie látky

[2] (g) označuje plynné skupenstvo, (l) kvapalné skupenstvo, (aq) vodný roztok, (s) tuhé skupenstvo

štiepia na jednoduchšie látky, napríklad tepelný rozklad uhličitanu vápenatého (vápenca) na oxid vápenatý (pálené vápno) a oxid uhličitý

$$CaCO_3\ (s) = CaO\ (s) + CO_2\ (g)$$

- ***substitučné reakcie*** – pri nich sa atóm alebo skupina atómov (funkčná skupina) v molekule jednoho substrátu vymení za iný atóm alebo skupinu atómov v molekule druhého susbtrátu reakcie, napríklad vylučovanie medi z roztoku síranu meďnatého za prítomnosti železa

$$CuSO_4\ (aq) + Fe\ (s) = FeSO_4\ (aq) + Cu\ (s)$$

- ***podvojné premeny*** (konverzie) – spriahnutím dvoch substitučných reakcií vznikajú podvojné premeny, napríklad vytesnenie kyseliny chlorovodíkovej z chloridu sodného kyselinou sírovou

$$NaCl\ (s) + H_2SO_4\ (l) = NaHSO_4\ (s) + HCl\ (g)$$

- ***podľa väzobných zmien*** na: - ***štiepenie väzieb*** – môže byť ***homolytické*** pri štiepení kovalentnej väzby medzi atómami s rovnakou alebo blízkou elektronegativitou, vtedy je štiepenie symetrické a každá zo vzniknutých častíc si ponechá jeden elektrón (prechodne vznikajú radikály), napríklad štiepenie molekuly chlóru

$$Cl - Cl = Cl\bullet + Cl\bullet,$$

alebo ***heterolytické*** pri štiepení kovalentnej bäzby medzi atómami s veľmi rozdielnou elektronegativitou, vtedy je štiepenie asymetrické a vznikajú ióny, lebo celý elektrónový pár si ponechá elektronegatívnejší partner, napríklad štiepenie väzby medzi vodíkom a kyslíkom v karboxylovej skupine

$$CH_3COOH = CH_3COO^- + H^+$$

- ***vznik nových väzieb*** – pri tejto reakcii dochádza medzi dvomi dosiaľ samostatnými časticami k vytvoreniu väzby, napríklad vznik divodíka

$$H\bullet + H\bullet = H_2$$

- ***súčasné štiepenie niektorých a vznik iných väzieb*** – ide o veľmi častú reakciu, ktorá sa navonok javí ako prenos atómov alebo atómových skupín, napríklad reakcia kyseliny octovej s vodou

$$CH_3COOH + H_2O = CH_3COO^- + H_3O^+,$$

- ***podľa reagujúcich častíc*** na: - ***molekulové reakcie*** – všetky substráty sú molekuly, napríklad oxidácia oxidu uhoľnatého oxidom dusičitým

$$NO_2 + CO = NO + CO_2,$$

- ***radikálové reakcie*** - zúčastňujú sa ich radikály, veľmi často prebiehajú reťazovým mechanizmom,
- ***iónové reakcie*** – prebiehajú vo vodnom prostredí, zúčastňujú sa ich ióny, napríklad zrážanie striebra

$$Ag^+\ (aq) + Cl^-\ (aq) = AgCl\ (s),$$

- ***podľa prenášaných častíc*** na: - ***reakcie redukčno-oxidačné (redoxné)*** – pri nich sa niektoré atómy redukujú na úkor iných, ktoré sa oxidujú, napríklad oxidácia atómu zinku a redukcia atómov vodíka pri rozpúšťaní zinku v kyseline chlorovodíkovej

$$2H^{I}Cl + Zn^0 = Zn^{II}Cl_2 + H_2^0,$$

- ***protolytické reakcie*** – pri nich dochádza k prenosu protónov H^+, napríklad rozpúšťanie chlorovodíka vo vode

$$HCl\ (g) + H_2O\ (l) = H_3O^+\ (aq) + Cl^-\ (aq)$$

- ***koordinačné (komplexotvorné) reakcie*** – vyznačujú sa iným rozdelením alebo prenosom celých skupín atómov, napríklad rozpúšťanie síranu meďnatého vo vode

$$CuSO_4\ (s) + 4H_2O\ (l) = [Cu(H_2O)_4]SO_4\ (aq).$$

Reakčná kinetika študuje rýchlosť chemických reakcií a zaoberá sa aj faktormi, ktoré túto rýchlosť ovplyvňujú. Z hľadiska reakčnej kinetiky je dôležité rozdelenie reakcií na ***izolované*** – prebiehajú v sústave samy, a ***simultánne*** (súčasné) – v sústave prebieha odrazu niekoľko reakcií.

Simultánne reakcie možno rozdeliť na:

1. ***vratné reakcie*** – zo substrátov vznikajú produkty, ale produkty sa hneď aj rozkladajú späť na substráty, čo sa dá vyjadriť rovnicou

$$A + B \leftrightarrow AB$$

2. ***bočné reakcie*** – zo substrátov môžu vznikať rôzne produkty, čo sa dá vyjadriť schémou

$$A + B \begin{array}{l} \nearrow C \\ \searrow D \end{array}$$

3. ***následné reakcie*** – produkt jednej reakcie je substrátom pre nasledujúcu reakciu, čo možno vyjadriť schémou

$$\mathbf{A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow \ldots\ldots \rightarrow P}.$$

Reakčná rýchlosť (rýchlosť reakcie) je daná časovým úbytkom látkového množstva ktoréhokoľvek substrátu alebo prírastkom látkového množstva ktoréhokoľvek produktu reakcie deleným stechiometrickým koeficientom tejto látky. Potom pre všeobecnú reakciu

$$a\,A + b\,B \rightarrow c\,C + d\,D$$

je reakčná rýchlosť daná vzťahmi

$$v = -\frac{1}{a}\frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{dn_B}{dt} = -\frac{1}{c}\frac{dn_C}{dt} = -\frac{1}{d}\frac{dn_D}{dt}$$

Ak má nastať reakcia, musia sa častice substrátov zraziť. Číslo, ktoré udáva počet zrážajúcich sa častíc, sa nazýva ***molekularita reakcie***. Najpravdepodobnejšia, a teda i najbežnejšia je zrážka dvoch častíc, čo odpovedá bimolekulovým reakciám:

$$A + B \rightarrow \text{produkty}.$$

Rýchlosť reakcie je závislá od koncentrácie substrátov. Rýchlosť reakcie je priamoúmerná súčinu okamžitých koncentrácií východiskových látok:

$$v = k\,[A]\,[B],$$

kde k je ***rýchlostná konštanta***, tiež závislá od teploty:

$$k = A\,e^{-E_A/RT}$$

kde A je predexponenciálny faktor, E_A aktivačná energia, R univerzálna plynová konštanta (8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$), T absolútna teplota a e základ prirodzených logaritmov.

Súčasné predstavy o priebehu chemickej reakcie sú také, že pri postupnom približovaní sa molekúl sa súčasne s oslabovaním pôvodných väzieb v molekulách substrátov (energia sa spotrebúva) začínajú vytvárať aj nové väzby medzi atómami rôznych molekúl (energia sa uvoľňuje). Vzniká nový nestály celok – ***aktivovaný komplex***. V ďalšom priebehu reakcie sa buď pôvodné zoslabené väzby celkom prerušia a vytvoria sa nové väzby (vzniknú produkty reakcie), alebo sa aktivovaný komplex rozpadne späť na východiskové látky. To možno znázorniť schémou

$$A_2 + B_2 \leftrightarrow [A_2B_2]^* \rightarrow 2AB.$$

substráty aktivovaný komplex produkty

Rýchlosť reakcie sa dá ovplyvniť aj katalyzátormi. ***Katalyzátor*** je látka, ktorá zvyšuje rýchlosť chemickej reakcie, ale sama sa chemickou reakciou nemení. Dosahuje to tým, že pôvodnú reakčnú schému transformuje na inú, pri ktorej sa vyžaduje nižšia aktivačná energia.

Katalýza môže byť ***homogénna*** alebo ***heterogénna***. Homogénny katalyzátor sa vyskytuje v tom istom skupenstve ako substráty. Medzi časté homogénne katalyzátory patria kyseliny i zásady (acidobázická katalýza). Heterogénne katalyzátory sa vyskytujú v inom skupenstve ako substráty. Veľmi často katalyzátor je v tuhom skupenstve, zatiaľ čo substráty sú kvapaliny alebo plyny. Veľmi často používaným heterogénnym katalyzátorom je platina. ***Autokatalýza*** je jav, že katalyzátorom je niektorý z produktov reakcie.

Katalyzátory môžu byť univerzálnejšie alebo selektívne. Vysoko selektívne katalyzátory sú enzýmy.

Opačný efekt ako katalyzátory majú ***inhibítory***, ktoré spomaľujú reakcie. Môžu to byť ***stablizátory***, ktoré zastavujú reakciu, alebo ***katalytické jedy***, ktoré inaktivujú katalyzátory, ako sú napríklad viaceré sírne organické zlúčeniny.

ENERGETIKA CHEMICKÝCH REAKCIÍ

Energetikou sústav a zmenami v týchto sústavách, vyvolaných zmenami vonkajších a vnútorných podmienok (zmena tlaku, teploty, zloženia a iné), sa zaoberá termodynamika. ***Chemická termodynamika*** sa zaoberá najmä energetickou bilanciou chemických procesov, ich uskutočniteľnosťou (z energetického hľadiska) a rovnováhami, ktoré sa v reakčných sústavách dosiahnu.

Termodynamika študuje sústavy ako celok, bez ohľadu na štruktúru ich častíc a na mechanizmus dejov prebiehajúcich pri prechode z jednoho stavu sústavy do druhého stavu. Neuplatňuje sa v nej faktor času. Možno určiť, či je proces z energetického hľadiska uskutočniteľný, ale nedá sa určiť za aký čas a za akých ďalších podmienok tento proces prebehne.

Stav sústavy je určený súhrnom stavových funkcií. Prechod z jednoho stavu sústavy do druhého stavu sa označuje ako ***termodynamický dej***. Môže byť vratný (reverzibilný) alebo nevratný (ireverzibilný). Pri ***vratnom deji*** prechádza sústava veľkým počtom malých stavových zmien, pri ktorých je stále v rovnováhe s okolím. Tento dej možno kedykoľvek zastaviť a obráteným sledom malých zmien vrátiť sústavu i okolie do pôvodného stavu. Ak prejde sústava z jednoho stavu do druhého iným spôsobom, ide o ***dej nevratný***. Všetky deje prebiehajúce samovoľne (bez dodania energie) sú nevratné.
Ak je pri deji niektorá veličina konštantná, vyznačuje sa to v jeho názve alebo u jeho symbolu. Deje môžu ***izotermické*** (T = konšt), ***izobarické*** (p = konšt), ***izochorické*** (V = konšt) a ***adiabatické*** (sústava je tepelne izolovaná).

Celá termodynamika je založená na troch základných zákonoch.

Prvý zákon termodynamiky je zákon zachovania energie aplikovaný na termodynamické deje. Zavádza do termodynamiky stavovú funkciu - ***vnútornú energiu U.*** Možno ho vyjadriť tak, že ***teplo a práca dodané sústave zvyšujú jej vnútornú energiu o ΔU, pričom***

$$\Delta U = Q + W.$$

Ak sústava prijíma energiu, môže to byť len vo forme tepla Q alebo práce W. Z toho vyplýva, že teplo dodané sústave pri konštantnom objeme sústavy sa spotrebuje na zvýšenie jej vnútornej energie.

Mnohé deje sú izobarické. Sú to všetky deje prebiehajúce v otvorených nádobách. Pre ne sa zavádza ďalšia stavová funkcia ***entalpia H***, ktorá charakterizuje za týchto podmienok zmeny stavu sústavy:

$$H = U + pV.$$

Z tejto rovnice možno odvodiť, že ***teplo dodávané sústave pri konštantnon tlaku v sústave sa spotrebuje na zvýšenie jej entalpie.***

Je známe, že chemické deje sú sprevádzané tepelnými javmi. Podľa tepelnej bilancie môžu byť chemické reakcie ***exotermické (exergonické)***, ak pri nich sústava teplo uvoľňuje a odovzdáva ho okoliu ($\Delta H < 0$, resp. $\Delta G < 0$), alebo ***endotermické (endergonické)***, ak pri nich sústava teplo pohlcuje ($\Delta H > 0$, resp. $\Delta G > 0$).

Reakčné teplo ΔH (alebo ΔU) je teplo prijaté sústavou, ak sa reakcia uskutoční izobaricky (alebo izochoricky) v jednotkovom rozsahu a ak je teplota východiskových látok a produktov rovnaká. Údaj o reakčnom teple sa vyznačuje za príslušnú chemickú rovnicu, čím sa získa ***termochemická rovnica.*** Napríklad:

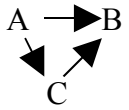
$$N_2\,(g) + 3H_2\,(g) \rightarrow 2NH_3\,(g) \qquad \Delta H = 92\ kJ.mol^{-1}.$$

Reakčné teplo sa rovná zmene stavovej funkcie. Z toho vyplývajú dva ***termochemické zákony.***

Prvý termochemický zákon hovorí, že reakčné teplo určitej reakcie a reakčné teplo tej istej reakcie prebiehajúcej za rovnakých podmienok opačným smerom až na znamienko sú rovnaké. Možno to vyjadriť vzťahmi:

$$A \leftrightarrow B \qquad \Delta H_{A\rightarrow B} = -\Delta H_{B\rightarrow A}$$

Druhý termochemický zákon (Hessov) udáva, že reakčné teplo určitej reakcie je rovnaké ako súčet reakčných tepiel postupne uskutočňovaných reakcií, vychádzajúcich z rovnakých východiskových látok a končiacich rovnakými produktmi. Možno to vyjadriť vzťahmi:



$$\Delta H_{A\rightarrow C} = \Delta H_{A\rightarrow B} + \Delta H_{B\rightarrow C}$$

Priame meranie reakčných tepiel je náročné. Ich hodnoty sa ľahšie získajú jednoduchým výpočtom z tabelovaných hodnôt zlučovacích alebo spalných tepiel. ***Zlučovacie teplo*** zlúčeniny je reakčné teplo reakcie, pri ktorej z prvkov v štandardnom stave vznikne jeden mol tejto zlúčeniny v štandardnom stave. ***Spalné teplo*** zlúčeniny je reakčné teplo reakcie, pri ktorej sa jeden mol tejto zlúčeniny v štandardnom stave zoxiduje na najstálejšie oxidy (konečné oxidačné produkty v štandardnom stave). Z tabelovaných hodnôt štandardných

zlučovacích alebo spalných tepiel jednotlivých zlúčenín možno vyrátať reakčné teplo akejkoľvek reakcie, ktoré je dané:

a) súčtom zlučovacích tepiel reakčných produktov zmenšeným o súčet zlučovacích tepiel východiskových látok,
b) súčtom spalných tepiel východiskových látok zmenšeným o súčet spalných tepiel produktov reakcie.

Druhý termodynamický zákon skúma, koľko tepla prijatého od okolia môže sústava premeniť na prácu. Súčasne zavádza ďalšiu stavovú funkciu ***entrópiu S***.

Zmenu entrópie pri ***vratnom izotermickom*** prechode sústavy zo stavu A do stavu B vystihuje vzťah:

$$\Delta S = S_B - S_A.$$

Dôležitá je zmena entrópie pri ***adiabatickom*** prechode sústavy zo stavu A do stavu B. Ak je tento prechod ***vratný***, entrópia sa nemení ($\Delta S = S_B - S_A = 0$). U ***nevratných*** dejov entrópia sústavy stúpa ($\Delta S = S_B - S_A > 0$). Pretože všetky samovoľné deje sú nevratné, rastie v adiabaticky izolovanej sústave entrópia tak dlho, kým sa sústava nedostane do rovnováhy. V rovnováhe, kedy môžu prebiehať len vratné deje, je entrópia sústavy maximálna.

Entrópia je súčasne mierou neusporiadanosti sústavy. Potom pri samovoľných dejoch sa nielen zvyšuje entrópia, ale zvyšuje sa aj miera neusporiadanosti.

Entrópia charakterizuje svojimi hodnotami smer nevratných dejov len v tepelne (adiabaticky) izolovaných dejoch. Pre popis chemických reakcií, ktoré sú väčšinou izobarické (prípadne izochorické) deje, nie je entrópia najvhodnejšia. Vhodnejšie sú stavové funkcie, ktoré charakterizujú smer nevratných izobarických (izochorických) dejov, a to ***Gibbsova energia G*** a ***Helmholtzova energia A***.

Gibbsova energia G je definovaná vzťahom $G = H - TS$, Helmholtzova energia A vzťahom $A = U - TS$.

Samovoľný izotermicko-izobarický dej je sprevádzaný poklesom Gibbsovej energie a jej minimum určuje rovnováhu. Samovoľný izotermicko-izochorický dej je charakterizovaný poklesom Helmholtzovej energie a jej minimum určuje rovnováhu.

ROVNOVÁŽNE STAVY

Sústava je v rovnovážnom stave, ak v nej neprebieha za daných vonkajších podmienok žiadny samovoľný dej. V tejto rovnováhe zostane sústava dovtedy, kým sa nezmenia vonkajšie podmienky. Pod pojmom ***chemická rovnováha*** sa rozumie taký stav sústavy, v ktorom sa nemení jej zloženie, i keď v nej prebiehajú ustavične chemické reakcie. Účinky týchto reakcií sa totižto stále navzájom rušia. Dosiahnutá chemická rovnováha je ***dynamická rovnováha.*** Rovnováhu charakterizuje nulová zmena Gibbsovej energie ($\Delta G = 0$).

V niektorých otvorených sústavách (chemických, fyzikálnych a najmä biologických) sa môže dosiahnuť ***ustálený stav***. Je to taký stav sústavy, v ktorom udržanie nemenného zloženia sústavy je sprevádzané neustálou zmenou energie. Systém ustavične prijíma energiu z okolia. Zmena Gibbsovej energie nie je nulová.

Chemická rovnováha sa dosahuje v sústave látok, medzi ktorými utavične prebiehajú vratné chemické reakcie. Môže byť homogénna, ak sú všetky reakčné zložky v rovnakom skupenstve, alebo heterogénna, ak je v reakčnej zmesi viac fáz.

V chemickej rovnováhe platí, že rýchlosť reakcií v jednom smere sa rovná rýchlosti reakcií v druhom smere:

$$v_1 = v_2.$$

Pre všeobecnú chemickú reakciu

$$aA + bB = cC + dD$$

je rýchlosť reakcie v_1 v smere napravo daná vzťahom

$$v_1 = k_1 [A]^a [B]^b$$

a rýchlosť v_2 v smere naľavo analogicky

$$v_2 = k_2 [C]^c [D]^d.$$

V rovniciach sú ***rýchlostné konštanty k_1*** a ***k_2.*** Rýchlostné konštanty chemickej reakcie sú závislé len od teploty a nie od koncentrácie reagujúcich látok. Preto aj ich pomer je konštantný a nazýva sa ***rovnovážna konštanta reakcie K_c***

$$K_c = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Vzťah pre Kc sa nazýva GULDBERGOV-WAAGEOV zákon, ktorý hovorí, že ***súčin rovnovážnych koncentrácií produktov (umocnených na príslušné stechiometrické koeficienty) delený súčinom rovnovážnych koncentrácií východiskových látok (umocnených na príslušné stechiometrické koeficienty) je konštantný a rovná sa rovnovážnej konštante danej reakcie.***

Vyjadrovanie rovnovážneho zloženia sústavy pomocou koncentrácií reakčných zložiek je obvyklé pre reakcie v roztokoch. Pre reakcie plynov možno rovnovážne zloženie vyjadriť aj rovnovážnymi parciálnymi tlakmi (p_i) zložiek.

Z hodnoty rovnovážnej konštanty možno odhadnúť, v ktorom smere prebiehajú v sústave reakcie vedúce k ustanoveniu rovnováhy a koľko východiskových látok sa premení na produkty. Ak je $K > 10^4$, zostane v rovnováhe východiskových látok tak málo, že prakticky prebehla jednosmerná reakcia smerom k produktom. Ak je naopak $K < 10^{-4}$, sú v rovnovážnej zmesi prakticky len východiskové látky a reakcia temer neprebieha. Pre hodnotu rovnovážnej konštanty v rozmedzí 10^{-4} po 10^4 sa charakterizuje rovnovážne zloženie sústavy stupňom konverzie (premeny) α určitej látky. ***Stupeň konverzie*** α_A udáva tú časť z každého molu východiskovej látky A, ktorá sa premenila na produkty reakcie.

Vplyv reakčných podmienok na rovnovážne zloženie sústavy je daný všeobecným princípom akcie a reakcie (Le CHATELIER, K. F. BRAUN, J. H. van´t HOFF), ktorý je definovaný nasledovne: ***Porušenie rovnováhy vonkajším zásahom (akciou) vyvolá dej (reakciu) smerujúci k zrušeniu účinku tohoto vonkajšieho zásahu.***

Rovnovážne zloženie sústavy (stupeň konverzie) možno v súlade s princípom akcie a reakcie ovplyvniť zmenou koncentrácií reagujúcich látok, teploty a prípadne tlaku. Naproti tomu katalyzátor síce urýchľuje dosiahnutie rovnováhy, ale neovplyvňuje hodnotu rovnovážnej konštanty K_c a teda ani rovnovážne zloženie sústavy.

ELEKTROLYTY, KYSELINY A ZÁSADY

Elektrolyty sú látky, ktoré sa pri tavení alebo pri rozpúšťaní v polárnom rozpúšťadle rozpadajú (štiepia, disociujú, ionizujú) na ***ióny***. Ióny môžu mať kladný elektrický náboj – ***katióny***, alebo záporný elektrický náboj – ***anióny***. Tento dej sa nazýva ***elektrolytická disociácia (disociácia elektrolytov).*** Elektrolyty, ktoré sú v tuhej fáze vo forme iónových kryštálov (NaCl, KOH a iné), sú v roztoku disociované prakticky úplne a nazývajú sa ***silné elektrolyty***. Elektrolyty, ktorých molekuly majú veľmi polárnu kovalentnú väzbu (plynný HCl, kyselina octová a iné), môžu byť v roztoku prakticky úplne ako ióny (ionizované). Spravidla sú však prítomné skôr ako elektroneutrálne molekuly a len malá časť z nich je vo forme iónov – sú to ***slabé elektrolyty***.

V sústavách, kde pri reakcii dochádza k odovzdávaniu a prijímaniu protónov, sa ustaľujú ***protolytické rovnováhy***. Každú protolytickú rovnováhu možno formálne rozdeliť na dve čiastkové rovnováhy. Napríklad reakcia amoniaku s vodou:

$$H_2O = OH^- + H^+$$
$$NH_3 + H^+ = NH_4^+.$$

Táto skutočnosť sa stala základom definície kyselín a zásad podľa BRØNSTEDA:
Kyselina je látka schopná odovzdávať protón inej látke. Kyselina je ***donor protónu***. ***Zásada*** je látka schopná od inej látky prijať protón. Zásada je ***akceptor protónu***.

Pri protolytickej reakcii odovzdá kyselina svoj protón a zmení sa na zásadu, zatiaľ čo zo zásady sa prijatím protónu stane kyselina:

$$\text{kyselina} - H^+ \rightarrow \text{zásada}$$
$$\text{zásada} + H^+ \rightarrow \text{kyselina}.$$

ARRHENIOVA teória definuje kyseliny ako látky schopné odštiepiť protón H^+ a zásady ako látky schopné odštiepiť hydroxidový anión OH^-.

Rozpúšťadlová teória definuje kyseliny ako látky, pri reakcii ktorých s rozpúšťadlom sa v roztoku zvyšuje koncentrácia katiónov rozpúšťadla, a zásady ako látky, pri reakcii ktorých s rozpúšťadlom sa v roztoku zvyšuje koncentrácia aniónov rozpúšťadla.

LEWISOVA teória kyselín a zásad definuje kyseliny ako látky s voľným orbitálom, ktorý sa môže zaplniť spoločným používaním voľného elektrónového páru inej látky, a zásady ako látky s voľným elektrónovým párom, ktorý sa môže používať spoločne s inou látkou.

Elektrolytická disociácia kyseliny alebo zásady vo vode vedie k dosiahnutiu protolytickej rovnováhy, ktorú možno charakterizovať rovnovážnou konštantou – ***disociačnou konštantou kyseliny K_A*** alebo ***zásady K_B.***

Podľa hodnoty disociačných konštánt sa kyseliny i zásady delia na silné, stredne silné a slabé:

Sila	**Hodnota K_A alebo K_B**
Silné	$>10^{-2}$
Stredne silné	10^{-2} až 10^{-4}
Slabé	$< 10^{-4}$

Na vyjadrenie množstva molekúl, ktoré v roztoku disociujú, sa používa ***disociačný stupeň*** α. Udáva tú časť molekúl, ktorá z každého molu elektrolytu disociuje na ióny.

Voda patrí medzi rozpúšťadlá, ktorých molekuly môžu protóny prijímať i odovzdávať. Potom niektoré molekuly vody vystupujú ako kyseliny, iné ako zásady:

$$H_2O + H_2O = H_3O^+ + OH^-.$$

Rovnovážna konštanta K_c je daná vzťahom:

$$K_c = \frac{[H_3O^+]\,[OH^-]}{[H_2O]^2}$$

Pri disociácii vody pri 25°C na dvojicu iónov H_3O^+ a OH^- pripadá asi 555 miliónov nedisociovaných molekúl vody. Preto možno koncentráciu nedisociovaných molekúl vody považovať za konštantnú, vynásobiť ňou celú rovnicu a odvodiť novú konštantu K_v, ktorá sa volá ***iónový súčin vody***

$$K_v = [H_3O^+]\,[OH^-].$$

Táto konštanta je veľmi dôležitá. Pri 25°C má hodnotu $K_v = 1.10^{-14}$ a platí i pre vodné roztoky. Koncentrácia iónov H_3O^+, ktorá určuje kyslosť roztoku, sa vo vodných roztokoch mení v širokom rozmedzí od 10^1 do 10^{-15} mol.L^{-1}. Pretože počítanie so zápornými exponentmi je nepraktické, bola zavedená stupnica ***pH,*** ktorá vychádza z definície vodíkového exponentu pH:

$$pH = -\log [H_3O^+].$$

Roztoky s pH > 7 sú zásadité, s pH = 7 neutrálne a s pH < 7 kyslé.

Pri reakcii vodného roztoku kyseliny s vodným roztokom hydroxidu dochádza k spájaniu iónov H_3O^+ a OH^- na neutrálne molekuly vody. Preto sa takáto reakcia nazýva ***neutralizácia***. Druhým produktom neutralizácie je roztok soli.

Niektoré ióny soli môžu v danom rozpúšťadle vystupovať ako kyseliny alebo zásady. Pri reakcii týchto iónov s vodou vnikajú samostatné ióny H_3O^+ alebo OH^-, ktoré spôsobia, že vodný roztok soli môže byť neutrálny, kyslý alebo zásaditý.

Protolytická reakcia iónov soli s vodou sa nazýva ***hydrolýza soli***. Môžu nastať tieto prípady:

a) roztok soli so silne kyslým katiónom reaguje kyslo,
b) roztok soli so silne zásaditým aniónom reaguje zásadito,
c) roztok so silne kyslým katiónom a silne zásaditým aniónom reaguje neutrálne,
d) roztok soli s katiónom a aniónom, ktoré s vodou nereagujú, nepodlieha hydrolýze a vodný roztok je neutrálny.

Soľ ako silný elektrolyt pri rozpúšťaní vo vode úplne disociuje. Ak sa do rozpúšťadla pridá soľ vo väčšom množstve, ako zodpovedá nasýtenému roztoku, zostane prebytočné množstvo soli nerozpustené. Medzi nerozpustenou soľou a jej iónmi v roztoku sa ustanoví heterogénna rovnováha. Túto rovnováhu možno charakterizovať rovnovážnou konštantou K_s, ktorá sa nazýva ***súčin (produkt) rozpustnosti***.

Napríklad pri rozpúšťaní síranu barnatého vo vode prebieha reakcia:

$$BaSO_4\,(s) \leftrightarrow Ba^{2+}\,(aq) + SO_4^{2-}\,(aq)$$

a súčin rozpustnosti je:

$$K_s\ (BaSO_4) = [Ba^{2+}]\ [SO_4^{2-}]$$

(menovateľ vo vzťahu pre K_s chýba, lebo koncentráciu nerozpusteného $BaSO_4$ možno považovať za konštantnú a rovnú jednej).

Z hodnoty súčinu rozpustnosti sa usudzuje na rozpustnosť solí – čím je K_s menšie, tým je zrazenina menej rozpustná a v roztoku bude menej iónov.

Ak v sústave vzniká soľ vo forme zrazeniny zrážacou reakciou, ustanoví sa rovnováha, ktorá sa nazýva ***zrážacia rovnováha***.

Podobne v sústavách, v ktorých prebiehajú redukčne-oxidačné reakcie, sa ustanovujú ***redoxné rovnováhy***. ***Oxidácia*** je reakcia, v ktorej reaktant odovzdáva svoj elektrón. ***Redukcia*** je reakcia, v ktorej reaktant prijíma elektrón. Z toho vyplýva, že oxidačné činidlá sú látky, ktoré oxidujú iné látky tým, že od nich odoberajú elektróny, sú akceptormi elektrónov, a samy sa redukujú. Redukčné činidlá sú látky, ktoré redukujú iné látky tým, že im odovzdávajú elektróny, sú donormi elektrónov, a samy sa oxidujú. Tá istá látka môže byť v jednej redoxnej rovnici oxidačným činidlom, v inej redukčným.

Rozdelenie látok na látky s oxidačnými a redukčnými vlastnosťami je podobne ako rozdelenie na kyseliny a zásady relatívne a závisí od schopnosti oboch východiskových látok viazať alebo uvoľňovať elektróny.

ŠTANDARDNÝ ELEKTRÓDOVÝ POTENCIÁL, TYPY ELEKTRÓD, GALVANICKÉ ČLÁNKY

O oxidačných alebo redukčných vlastnostiach látok nás informujú ich štandardné elektródové potenciály E^o. Najviac negatívne potenciály majú alkalické kovy, zatiaľ čo ušľachtilé kovy majú potenciály najviac pozitívne. Po zoradení látok podľa stúpajúcich hodnôt E^o je zrejmé, že čím je E^o negatívnejšie, tým má kov väčšiu schopnosť uvoľňovať elektróny a prechádzať do roztoku. Kov s negatívnejšou hodnotou E^o má teda schopnosť vo vodnom prostredí redukovať ióny kovu s pozitívnejšou hodnotou E^o.

Zvláštnym typom redoxných reakcií sú reakcie uplatňujúce sa pri prechode elektrického prúdu na elektródach v elektrolyzéri alebo v galvanickom (elektrochemickom) článku. Od ostatných redoxných reakcií sa odlišujú tým, že rozdelenie redoxnej reakcie na čiastkovú oxidačnú a čiastkovú redukčnú reakciu u nich nie je formálne, ale skutočné. Na jednej elektróde – katóde dochádza len k redukcii reaktantov (katóda je donorom elektrónov) a na druhej elektróde – anóde len k oxidácii reaktantov (anóda je akceptorom elektrónov).

Podľa materiálu elektródy a chemického zloženia roztoku, do ktorého je ponorená, rozlišujeme ***elektródy prvého druhu katiónové*** (kovové elektródy ponorené do roztoku obsahujúceho katióny tohože druhu, napr. zinková alebo medená elektróda) a ***aniónové*** (tvorené látkou, ktorá do roztoku vysiela alebo z neho prijíma svoje anióny), ***elektródy druhého druhu*** (kov pokrytý vrstvou málo rozpustnej soli, ktorý má s málo rozpustnou soľou spoločný anión), ***redukčno oxidačné (redox) elektródy*** (platinová alebo zlatá elektróda ponorená do roztoku obsahujúceho oxidovanú i redukovanú formu danej látky), a ***elektródy iónovo selektívne*** (tvorené membránou, cez ktorú môžu prechádzať len určité ióny, napr. u sklenenej elektródy ióny H_3O^+).

Každú elektródu možno charakterizovať ***elektródovým potenciálom*** $E_{ox/red}$, ktorý je daný rovnovážnym napätím galvanického článku zostaveného z tejto elektródy a štandardnej vodíkovej elektródy. Ak je pre danú elektródu pomer [Ox]/[Red] jednotkový, je elektróda v štandardnom stave a jej elektródový potenciál je ***štandardný*** $E^o_{ox/red}$.

Štandardné potenciály niektorých elektród pri 25°C

Elektróda	E^o/V	Elektróda	E^o/V
Li^+/Li	-3,045	H^+/H_2	0
K^+/K	-2,925	Cu^{2+}/Cu	+0,339
Ca^{2+}/Ca	-2,84	OH^-/O_2	+0,401
Zn^{2+}/Zn	-0,736	Cu^+/Cu	+0,520
Pb^{2+}/Pb	-0,126	$Hg^{2+}Hg$	+0,798

Ak sa vytvoria sústavy, v ktorých pri vonkajšom spojení dvoch elektród dochádza k samovoľným reakciám elektroaktívnych látok a sústava poskytuje elektrickú prácu, ide o ***galvanický článok.***

Napríklad Daniellov galvanický článok má zinkovú elektródu ponorenú v roztoku zinočnatých solí a medenú elektródu ponorenú v roztoku meďnatých solí, ktoré sú oddelené polopriepustnou membránou. Pri prechode prúdu týmto článkom na zinkovej elektróde dochádza k oxidácii a zinok prechádza do roztoku, na medenej elektróde k redukcii a kovová meď sa vylučuje:

$$Zn\,(s) \rightarrow Zn^{2+}\,(aq) + 2e^-$$
$$Cu^{2+}\,(aq) + 2e^- \rightarrow Cu\,(s).$$

Lokálne galvanické články sa uplatňujú pri elektrochemickej korózii na heterogénnom kovovom povrchu.

Ako elektrochemické zdroje prúdu sa označujú galvanické články slúžiace ako zdroje jednosmerného prúdu. Rozlišujú sa články ***primárne, sekundárne*** (akumulátory) a ***palivové***.

Do ***primárnych*** článkov sa dávajú elektroaktívne látky už pri ich výrobe. Po ich spotrebovaní nevratnou elektrochemickou článkovou reakciou (po vybití článku) sa táto funkcia už nedá obnoviť. Príkladom je suchý článok LECLANCHEOV. Elektrolytom je chlorid amonný NH_4Cl vo forme škrobovej pasty. Anódou je zinková nádobka, katódou vrstva oxidu manganičitého MnO_2 nanesená na tyčinke z aktívneho uhlia a grafitu. Pri odbere prúdu prebieha reakcia:

$$Zn + 2NH_4^+ + 2MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3.H_2O + [Zn(NH_3)_2]^{2+}.$$

U ***sekundárnych*** článkov sa elektroaktívna látka v článku vytvára elektrolýzou pri jeho nabíjaní. Pri vybíjaní sa elektroaktívna látka opäť spotrebúva. Článková reakcia musí byť teda vratná. Najznámejší zo sekundárnych článkov je olovený akumulátor. Katódou je olovo, pokryté oxidom olovičitým PbO_2, anódou čisté olovo. Elektrolytom je zriedená kyselina sírová. Pri vybíjaní – odoberaní prúdu – dochádza na katóde k redukcii olova zo štvormocného na dvojmocné, ktoré so síranovými iónmi vytvárajú na katóde vrstvu málo rozpustného síranu olovnatého. Na anóde dochádza k oxidácii – olovo sa rozpúšťa a do roztoku prechádzajú olovnaté ióny, ktoré so síranovými iónmi vytvárajú i na anóde vrstvy síranu olovnatého. Možno to vyjadriť rovnicou:

$$PbO_2 + Pb + 4H^+ + 2SO_4^{2-} \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O.$$

Vložením opačne orientovaného vonkajšieho napätia, väčšieho než je rovnovážne napätie akumulátora, môžeme smer reakcie obrátiť, systém začne fungovať ako elektrolyzér a článok opäť nabiť.

Ak systém pracuje ako galvanický článok (poskytuje prúd), katóda je vždy kladným pólom a anóda záporným pólom článku. Ak systém pracuje ako elektrolyzér, katóda je záporným pólom (v elektrickom poli putujú k nej katióny) a anóda kladným pólom (k nej putujú anióny) systému.

Do ***palivových*** článkov sa elektroaktívna látka (plynné alebo kvapalné palivo) privádza plynule, dochádza k elektrochemickej článkovej reakcii a článok plynule produkuje elektrickú energiu. Najznámejší palivový článok je kyslíkovodíkový, používaný najmä v kozmonautike.

PRIEMYSLOVÁ VÝROBA, TECHNOLOGICKÝ POSTUP, VÝROBNÉ OPERÁCIE A VÝROBNÉ PROCESY

Priemyslová výroba zabezpečuje premenu surovín na výrobky. Pre každý druh výrobku je spracovaný z hľadiska materiálovej, energetickej, technologickej i ekonomickej náročnosti optimálny výrobný postup – ***technologický postup***.

Technologický postup zahŕňa všetky potrebné dielčie úkony nevyhnutné pre dosiahnutie požadovaného cieľa výroby.

Tieto dielčie výrobné úkony možno zadeliť do jednej z dvoch skupín.
Sú to :

1) výrobné operácie
2) výrobné procesy.

Výrobné operácie sú tie výrobné úkony, pri ktorých nedochádza k látkovej premene v spracúvanej surovine. Sú to úkony majúce fyzikálnu podstatu. Možno ich rozdeliť na:

1) mechanické výrobné operácie – využíva sa pri nich mechanická práca, gravitačné a odstredivé sily - napríklad drvenie, doprava, filtrácia, sedimentácia, odstreďovanie, a iné,

2) tepelné výrobné operácie – dochádza pri nich k výmene tepelnej energie – napríklad zahrievanie, chladenie, odparovanie a iné,

3) difúzne výrobné operácie – dochádza pri nich k výmene látky spolu s výmenou tepla – napríklad destilácia, sublimácia, absorpcia, a iné.

Výrobné procesy sú výrobné úkony spojené s látkovou premenou v spracúvanej surovine. Môže ísť o syntézu, rozklad, oxidáciu, redukciu, polymerizáciu a iné chemické deje.

Výrobné operácie aj výrobné procesy sa uskutočňujú vo vhodných výrobných zariadeniach – nádobách, strojoch, linkách, ktoré môžu byť viacúčelové, univerzálne (napríklad drviče, výmenníky tepla, kalolisy, a iné), alebo špeciálne len pre určitú výrobu a konkrétnu časť technologického postupu (napríklad sklárska píšťala, papierenský stroj, a iné).

Výroba sa môže uskutočňovať ***prerušovane*** (vsádzkovo, šaržovo, diskontinuálne) – napríklad výroba piva, výroba bieliacej hlinky, alebo ***nepretržito*** (kontinuálne, plynulo) – napríklad ťahanie skla, hutnícka výroba železa, a iné).

ÚPRAVA SUROVÍN

Viaceré látky používané ako suroviny v chemickej výrobe v pôvodnom stave často nemožno z rozličných príčin priamo použiť, ale musia sa najprv upraviť. Úprava sa zabezpečuje fyzikálnymi operáciami a chemickými procesmi, ktoré sa robia vo vhodných zariadeniach.

Úprava suroviny má obvykle za cieľ dosiahnuť jej homogenitu a odstrániť z nej vedľajšie zložky. Prvou fázou úpravy ***tuhých surovín*** býva obvykle drvenie a rozomieľanie. To sa zabezpečuje drvičmi a mlynmi. Získaný materiál sa prípadne triedi podľa veľkosti zŕn v triedičoch.

Zložky suroviny odlišujúce sa hustotou (špecifickou hmotnosťou) sa od seba dajú oddeliť, rozdružiť, plavením vzostupným alebo postupným prúdom vody alebo inej kvapaliny. Príkladom takéhoto rozdružovania látok je ryžovanie zlata.

Pri obohacovaní železných rúd je bežné elektromagnetické rozdružovanie. Využíva sa pri ňom rozdielna schopnosť magnetizácie oxidových, kremičitanových a ďalších zložiek. Ruda sa podľa potreby najprv praží, aby sa chemicky pozmenila, napríklad uhličitan železnatý sa pražením premení na oxid železitý. Rozdrvený materiál sa dopravuje na otáčivý bubon, vovnútri ktorého je elektromagnet. Diamagnetické zložky sa odpudzujú a odpadávajú skôr, paramagnetické sa priťahujú a sú unášané ďalej.

Na rozdielnej zmáčavosti zložiek suroviny je založená flotácia (vsplavovanie). Napríklad sulfidy kovov sa vodou nezmáčajú, sú hydrofóbne. Kremičitanová zložka je zmáčateľná vodou. Nezmáčavosť sa zvyšuje pridaním vhodnej chemikálie, zberača, ako je napríklad etylxantogenát draselný. Nezmáčavá zložka púta na svojom povrchu bublinky vzduchu, ktoré ju nadnášajú na povrch vo forme peny. Tvorba a stálosť peny sa podporí pridaním penidla, látky zväčšujúcej povrchové napätie vody.

Surovina sa rozdrví a pomelie, aby sa mechanicky rozpojili časti žiadúcej a nežiadúcej zložky. Pri mletí sa pridáva zberač a v priebehu flotácie penidlo. Získaný rmut prechádza cez 8- až 20-člennú zostavu flotátorov, kde sa do každého počas miešania vháňa vzduch. Pena so vsplaviteľnou zložkou sa odoberá stieračmi a odvádza na čiastočné odvodnenie, usadenie a sušenie, čím sa získa flotačný koncentrát. Ochudobnený rmut sa odvádza do veľkých bazénov, kde sa ťažšia zložka usadzuje.

Ďalším spôsobom úpravy surovín je aglomerácia, čiže spekanie, kedy sa drobnozrnný materiál v rotačnej peci, na nekonečnom rošte, na panvách alebo vypaľovaním vopred zhotovených brikiet sformuje do väčších kusov. Pritom sa odstraňuje voda, rozkladajú uhličitany, sulfidy a redukuje časť oxidov, preto je aglomerát koncentrovanejší ako pôvodná surovina.

Kvapalné suroviny sa môžu zbaviť tuhých častíc filtráciou alebo odstredením, plynných zložiek prevetraním alebo absorpciou, kvapalných zložiek destiláciou alebo extrakciou. Môže sa upraviť ich koncentrácia riedením alebo zahustením, ich teplota, ich pH a iónová sila, a podobne.

Plynné suroviny sa môžu vyčistiť od tuhých častíc filtráciou, od prímesí iných plynov vypieraním, môže sa upraviť ich tlak a teplota, pripraviť ich zmes, a podobne.

VIACÚČELOVÉ VÝROBNÉ ZARIADENIA PRE MECHANICKÉ OPERÁCIE

DRVENIE MATERIÁLU

Drvením materiálu sa zväčší jeho účinný povrch, čím sa uľahčujú iné mechanické operácie a výrobné procesy.

Tuhé látky sa drvia tlakom, nárazom, roztieraním, strihaním a sekaním.

Na drvenie materiálu sa používajú drviče čeľusťové, kladivové, kužeľové a valcové.

Čeľusťový drvič sa používa na drvenie nahrubo. Tvorí ho dvojica obdĺžnikových dosiek – čeľustí, zvyčajne pozdĺžne ryhovaných, z ktorých jedna je pevne zafixovaná a druhá vykonáva kývavý pohyb. Materiál sa drví tlakom. Stupeň jeho rozdrvenia závisí od šírky štrbiny, ktorú tvoria dolné hrany čeľustí.

V ***kladivovom drviči*** sa materiál drví údermi kladív voľne zavesených na rýchlo sa otáčajúcom hriadeli, ako aj nárazmi na pancierovú skriňu drviča. Rozdrvený materiál prepadáva cez rošt. Jeho oká určujú stupeň rozdrvenia.

V ***kužeľovom drviči*** sa materiál drví tlakom medzi dvomi zrezanými kužeľmi. Vonkajší kužeľ je pevne zafixovaný, vnútorný sa otáča alebo kýva. Stupeň rozdrvenia závisí od šírky štrbiny medzi základňami kužeľov.

Vo ***valcových drvičoch*** sa materiál drví nárazmi medzi dvomi vrúbkovanými kotúčmi, otáčajúcimi sa proti sebe (niekedy sa otáča len jeden). Stupeň rozdrvenia závisí od veľkosti medzier roštu, cez ktorý rozdrvený materiál prepadáva, a od vzdialenosti valcov.

MLETIE MATERIÁLU

Na mletie materiálu sa používajú valcové, kolesové a guľové mlyny.

Valcové mlyny majú rovnaký princíp ako valcové drviče.

V ***kolesovom mlyne*** sa materiál melie dvomi mlecími kolesami, behúňmi, ktoré sa pohybujú po vodorovne upevnenej, plytkej, okrúhlej, často liatinovej mise.

Guľový mlyn je dutý valec, ktorý sa otáča okolo mierne sklonenej pozdĺžnej osi. Na jeho vnútornej stene sú pancierové dosky a sčasti je vyplnený mlecími guľami. Vnútorná stena môže byť z mangánovej ocele, gule sú oceľové. Pracuje periodicky. Materiál sa melie nárazom gulí, ktoré obiehajú vplyvom odstredivej sily po stenách valca, a trením medzi nimi. Stupeň rozomletia závisí od materiálu gulí, od pomeru ich rozdielnych veľkostí a od počtu otáčok valca.

Rúrové mlyny využívajú princíp guľových mlynov, ale pracujú nepretržite. Ich rúra je dostatočne dlhá, aby sa materiál stačil rozomlieť, kým sa dostane z jedného konca na druhý koniec. Môžu byť rozdelené na sekcie s rôzne veľkými mlecími guľami – ***združené mlyny.***

Kužeľové mlyny sú rúrové mlyny, ktoré sú kratšie a na oboch koncoch kuželovito zúžené.

TRIEDENIE ROZOMLETÉHO MATERIÁLU

Rozomletý alebo rozdrvený materiál sa môže triediť podľa veľkosti zŕn.

Mechanický bubnový triedič je mierne naklonený bubon s otvormi, ktoré sa čím ďalej zväčšujú. Bubon sa otáča okolo pozdĺžnej osi.

Vibračný triedič (trasadlo) sa skladá z jedného alebo z niekoľkých vodorovne nad sebou uložených sít, ktoré vibrujú.

Materiál podľa veľkosti zrna možno triediť aj pneumaticky, hydraulicky, flotáciou, elektromagneticky a podobne.

USKLADNENIE MATERIÁLU

Podľa charakteru, skupenstva a iných vlastností materiálu sa vyberie najvhodnejší spôsob jeho uskladnenia.

Vo vode nerozpustné a na vzduchu stále materiály možno skladovať na ***otvorených*** alebo ***krytých skládkach*** (uhlie, koks, rudy, piesok a iné).

Tuhé a sypké materiály sa skladujú ***v zásobníkoch*** obvykle s kónickým dnom a prípadne v skladoch so samočinným spodným vyprázdňovaním. Využívajú sa i ***silá*** so zariadením na plynulé pneumatické vyprázdňovanie.

Tuhý a sypký materiál môže byť rozvážený ***vo vreciach***, ktoré sú uložené na sebe do určitej výšky.

Parametre skladovania tuhých a sypkých materiálov musia rešpektovať ich vlastnosti z hľadiska zvlhnutia a spekavosti, ale aj zápalnosti a samozápalnosti.

Kvapaliny sa uskladňujú ***v otvorených zásobníkoch*** (nádržiach, bazénoch) alebo ***v uzavretých zásobníkoch*** (tanky, cisterny, sudy, kanistry, fľaše). Tieto zásobníky môžu mať inštalované stavoznaky a prípadne zariadenia na prečerpávanie kvapalín.

Plyny sa uskladňujú ***v plynojemoch***, mokrých a suchých. Stlačené a skvapalnené plyny sa skladujú ***v tlakových nádržiach*** (bombách).

DOPRAVA MATERIÁLU

Doprava materiálu sa zabezpečuje rozličnými spôsobmi. Sú to jednak ***nestále dopravné zariadenia*** – fúriky, vozíky, nákladné autá, a ***stále dopravné zariadenia*** – dopravníky a potrubia.

Tuhý materiál sa dopravuje ***žľabmi, horizontálnymi*** alebo ***spádovými pásovými dopravníkmi, redlermi, hrabličkovými dopravníkmi, vačkovými dopravníkmi, zdvíhadlami***.

Redler má pohybujúcu sa reťaz s úzkymi ramienkami, ktoré posúvajú materiál len pri dne žľabu. Rýchlosť unášaného materiálu je menšia ako rýchlosť článkov reťaze.

Na zvislú dopravu tuhých látok sa používa ***korčekový výťah*** (elevátor). Na nosných reťaziach sú korčeky, ktoré sa pohybujú nahor a hore sa vyklopia.

Sypké materiály sa dajú dopravovať pneumaticky ***fluidizačným žľabom,*** kde je materiál nadnášaný vzduchom, ktorý sa vháňa pórovitou priehradkou nad dnom.

Kvapaliny a plyny sa dopravujú ***potrubiami*** pri využití čerpadiel alebo gravitácie.

Piestové čerpadlá môžu byť jednoúčinné alebo dvojúčinné.

V ***odstredivých čerpadlách*** sa otáča obežné koleso (rotor) s lopatkami. Kvapalina sa privádza do stredu valca. Pôsobením odstredivej sily kĺže po lopatkách k obvodu, skade vplyvom podtlaku stúpa nahor.

Rotačné objemové čerpadlá sa používajú na dopravu viskóznych kvapalín. Najbežnejšie je ***zubové čerpadlo***.

Prúdové čerpadlá sú založené na princípe dýzy. Strhávajú dopravovanú kvapalinu plynom, parou alebo inou kvapalinou.

Tlakové čerpadlá (monžíky) dopravujú kvapalinu tlakom plynu alebo pary na jej hladinu.

Plyny sa dopravujú potrubiami za pomoci tlaku alebo podtlaku, ktorý sa vyvolá ***ventilátormi, dúchadlami, kompresormi a vývevami.***

ODDEĽOVANIE TUHÝCH ČASTÍC Z KVAPALÍN

Tuhé častice sa z kvapalín oddeľujú usadzovaním, filtrovaním alebo odstreďovaním.

Usadzovanie sa robí v usadzovačoch, a to periodicky alebo nepretržite. ***Usadzovače*** pracujúce periodicky sú nádoby alebo nádrže, do ktorých sa napustí suspenzia a nechá sa určitý čas v pokoji. Vďaka gravitácii sa tuhé častice usadia na dne usadzovača a vyčistená voda sa vypustí. Potom nasleduje ďalší pracovný cyklus. V prestávkach medzi pracovnými cyklami sa môže usadenina z usadzovača vybrať.

Usadzovač môže pracovať i v nepretržitom režime za predpokladu takej rýchlosti prítoku a odtoku vody, aby zdržný čas stačil na sedimentáciu tuhých častíc. V takom prípade sa kal z dna usadzovača odčerpáva kontinuálne.

Pri ***filtrácii*** sa využíva skutočnosť, že materiál filtra neprepúšťa tuhé častice, ale len plyn alebo kvapalinu. Filtrácia môže prebiehať za normálneho tlaku, pretlaku alebo za zníženého tlaku. Ako filtračný materiál sa používajú rôzne materiály – piesok, papier, keramika, textilné materiály, plasty, a iné. Podľa konkrétnej potreby sa zvolí ako filtračný materiál, tak i konštrukcia a druh filtra.

Pieskové filtre majú vrstvu piesku na priepustnom dne v otvorenej nádrži alebo v uzavretej tlakovej nádobe.

Nuča je nádrž s priepustným dnom, pokrytým keramickými filtračnými kamienkami.

Podobný princíp s využitím filtračných vlastností keramického materiálu využíva i ***filtračná sviečka***, ktorá je celá z pórovitej keramiky a používa sa i na filtráciu jemných zrazenín, napríklad z plynov.

Výkonnejším filtračným zariadením sú ***listové filtre***. Tvorí ich sústava 30 i viacerých filtračných listov spojených v celok, s ktorými sa manipuluje pomocou žeriavu. Vlastným filtračným článkom je tkanivová plachtička natiahnutá na ráme a ponorená do suspenzie. Filtrát sa odsáva zvnútra, tuhá látka zostáva na vonkajšej strane plachtičky.

Kalolis je rámový filtračný lis, pozostávajúci z filtračných článkov. Každý článok sa skladá z rámu, filtračnej dosky a filtračnej plachtičky. Zostavený kalolis sa potom skladá z radu komôr, pričom každá sa skladá z dvoch dosák a rámu. Z centrálneho kanála vteká suspenzia do jednotlivých komôr. Filtrát prechádza plachtičkami a steká ryhami dosák do zberných kanálikov a odtiaľ sa odvádza. Filtrácia skončí, keď je komora kalolisu plná tuhej látky. Kalolis sa premyje premývacou vodou, pričom sa používajú rozvodné kanáliky v hornej časti dosák. Pri odstraňovaní tuhej látky sa povolí rám, dosky sa vysunú a tuhá látka vypadáva.

Vákuový filter pracuje plynulo. Je to otáčajúci sa sitový bubon, vovnútri rozdelený na väčší počet segmentov. Ponorená časť bubna je pod vákuom. Odsávacie, odvádzacie a tlakové zariadenia spolu s rozvodom tlaku sú vnútri dutého hriadeľa. Bubon sa otáča v nádrži, do ktorej plynulo priteká suspenzia. Tuhé častice sa zachytávajú na vonkajšej strane filtračnej plachtičky, roztok sa nasáva podtlakom dovnútra bubna. Filtračný koláč sa po vynorení premýva a zoškrabuje nožom. Asi 3/4 bubna sú ponorené v suspenzii.

Odstredivú silu využívajú na oddelenie tuhých častíc od kvapalín ***odstredivky***. Jestvuje rad rôznych konštrukcií odstrediviek, periodických i kontinuálnych.

Filtračné odstredivky majú dierovaný bubon umiestnený na plášti, do ktorého sa zberá a z neho odteká filtrát.

Sedimentačné odstredivky majú bubon s plnou stenou a utvoria sa v ňom dve vrstvy - na obvode hmotnejšia, pri ose ľahšia. Do každej z nich siahajú rúrky, ktorými sa oddelené zložky odvádzajú.

Odstredivá sila sa využíva i pri čistení plynov od tuhých častíc v ***cyklónoch***. Cyklón je zvislý kónický valec, do ktorého sa zboku hornej časti privádza znečistený plyn. Ten v cyklóne rotuje. Pritom tuhé častice narážajú na stenu a padajú dolu, zatiaľ čo prečistený plyn odchádza vrchom.

Elektrické odlučovače využívajú ionizáciu plynov. Sú to priestranné komory, v ktorých je niekoľko sieťových alebo lamelových uzemnených anód. Medzi nimi sú zavesené oceľové drôtené katódy. Pracujú pri jednosmernom napätí 50 000 V. Prach alebo kvapôčky rozptýlené v plyne sa pri zrážke s ionizovanými molekulami plynu nabijú záporne a priťahujú sa k anóde, ktorá má nulový náboj a na ktorej sa po vybití zachytia. Pri periodickom krátkodobom prerušovaní prúdu sa zachytený prach odčerpáva a odstraňuje.

MLETIE A MIESENIE LÁTOK

Miešaním i miesením látok sa zvyšuje ich homogenita. Tým sa urýchľujú požadované výrobné operácie a výrobné procesy.

Môže ísť o prípravu zmesí, suspenzií, roztokov, emulzií a iných typov roztokov. Podľa charakteru miešaných alebo miesených látok sa zvolí vhodná nádoba a vhodné miešadlo tak, aby miešanie alebo miesenie prebiehalo v celom objeme látok.

Pri miešaní okrem mechanických miešadiel možno využiť stlačené plyny i ultrazvuk. Miešanie môže byť usporiadané tak, že nádoba s látkami stojí a otáča sa miešadlo, alebo sa môže pohybovať i táto nádoba.

Najčastejšie sú ***miešadlá lopatkové, listové, kotvové, vrtuľové, turbínové.***

Turbínové miešadlo sa skladá z obežného kolesa, na ktorom sú rôzne tvarované krídla, a je upevnené na zvislom hriadeli. Lopatky ženú kvapalinu zo stredu miešadla k obvodu miešačky.

Vrtuľové miešadlo tvoria dve až tri vrtule na jednom hriadeli.

Na miesenie sa používajú ***miesiče*** (malaxéry) a ***kalandre.***

Malaxéry sú dve proti sebe sa otáčajúce miešadlá, ktorých tvar závisí od povahy materiálu.

VIACÚČELOVÉ VÝROBNÉ ZARIADENIA PRE TEPELNÉ OPERÁCIE A PROCESY

Tepelné operácie a procesy sú v priemyslovej výrobe veľmi časté. Niektoré etapy technologického postupu si vyžadujú zvýšenú teplotu, iné zníženú teplotu. Od teploty závisí možnosť vykonať niektoré výrobné úkony, ako aj rýchlosť výrobného procesu. Napríklad po zahriatí niektoré látky mäknú až menia svoje skupenstvo a je možná manipulácia s nimi. Mnohé výrobné procesy bežia až pri určitej teplote. Napríklad oxid siričitý sa uvoľňuje z pyritu až pri jeho pražení.

ZAHRIEVANIE LÁTOK

K tepelným operáciám patrí tavenie, slinovanie a aglomerácia, ktoré sa odohrávajú v ***chemických peciach***, rovnako ako tepelné procesy praženie a žíhanie. Chemických pecí je viacero typov a druhov. Možno ich rozdeliť na:

- pece s privedeným teplom, a
- pece so vznikajúcim teplom.

Pece s privedeným teplom možno rozdeliť:

- podľa druhu ohrevu na ***palivové pece***, a
  elektrické pece
- podľa spôsobu ohrevu na ***pece s priamym ohrevom*** – vykurovacie plyny sa stýkajú s vsádzkou
  pece s nepriamym ohrevom – nádobové pece – retortová, muflová, tanierová
- podľa druhu vsádzky na ***pece so vsádzkou v pokoji*** – vaňová, komorová, spaľovacia, plamenná
  pece s nepretržitým pohybom vsádzky – pomocou podávača, na vozíku, vlastnou váhou, pohybom roštu, v prúde kvapaliny - šachtová, etážová, sulfátová, rotačná, revolverová, prášková, fluidná, karbonizačná – pričom vsádzka sa pohybuje súprúdovo alebo protiprúdovo k pohybu plynov.

Pece so vznikajúcim teplom (vsádzka je vždy vpohybe) možno rozdeliť na:

1) ***pece s gravitačným pohybom vsádzky*** – šachtová, karbonizačná, rotačná, priestorová, prášková
2) ***pece s mechanickým pohybom vsádzky*** – etážová, iné typy
3) ***pece so vsádzkou pohybujúcou sa v prúde kvapaliny*** – fluidná, prúdová.

Iné tepelné operácie, ako je zahrievanie, chladenie, kondenzácia a ďalšie, sa uskutočňujú vo vhodne upravených ***výmenníkoch tepla.***

Ohrievače sa používajú na zohrievanie kvapalín, často nasýtenou vodnou parou alebo kvapalinami s vyššou teplotou varu, a to priamo v ***zmiešavacích ohrievačoch*** (barbotéry), alebo nepriamo cez vyhrievací plášť (***duplikátor***), špirálu alebo sústavu rúrok. Pri priamom parnom ohrievaní možno využiť prívod pary cez zúženú rúrku a v difúzore vytvorený podtlak, ktorý nasáva ohrievanú kvapalinu a tak dochádza k jej rovnomernému ohrievaniu.

Okrem nasýtenej vodnej pary sa zohrievanie môže zabezpečiť priamym plameňom, elektrickým prúdom alebo horúcimi spalnými plynmi.

Varáky sú jednoduchšie ohrievače, zvyčajne rúrkové, ktoré udržiavajú roztok vo vare.

Odparky sa používajú na zahusťovanie roztokov odparením rozpúšťadla. Sú to stojaté valcovité nádoby s kónickým dnom. Majú varák, oddeľovač pary a odlučovač kvapiek. V oddeľovači pary sa oddeľuje odpadová para od vriaceho roztoku. V odlučovači kvapiek sa odlučujú kvapôčky roztoku strhávané odpadovou parou. Odparky môžu byť otvorené alebo uzavreté a pracovať pri normálnom, zníženom alebo zvýšenom tlaku Môžu byť jedno- alebo viacčlenné. Pracovať môžu periodicky alebo kontinuálne.

CHLADENIE LÁTOK

Opačnou tepelnou operáciou je ***chladenie***. Chladením sa odoberá teplo látkam, a to najčastejšie chladiacou vodou alebo soľankou. Soľanka je 20 až 30 % roztok chloridu sodného, alebo dusičnanu vápenatého, ochladený v amoniakovom chladiacom zariadení až na teplotu niekoľko desiatok °C pod nulou.

Rozlišujú sa dva základné systémy strojového chladenia – kompresorové a absorpčné. ***Kompresorové chladiace zariadenie*** sa skladá z kompresora, kondenzátora, redukčného ventilu a výparníka. Kompresor nasáva pary chladiva z výparníka a stláča ich na tlak, pri ktorom v kondenzátore skvapalnie. Kvapalné chladivo ide cez redukčný ventil do výparníka, kde sa odparuje. Uvoľnením tlaku a vyparovaním odoberá chladivo výparníku teplo potrebné na odparenie. ***Absorpčné chladiace zariadenie*** sa skladá z absorbéra, kotla, kondenzátora, regulačného ventilu a výparníka. Funguje analogicky ako kompresorové chladiace zariadenie.

Chladiče majú rovnakú konštrukciu ako výmenníky tepla. Môžu byť rúrkové alebo povrchové a pracujú obvykle protiprúdne.

V ***povrchových chladičoch*** prechádza chladený plyn alebo kvapalina rúrkou alebo sústavou rúrok, okolo prúdi chladiaca kvapalina.

V ***sprchových chladičoch*** prechádza chladená látka sústavou do hada zapojených vodorovných rúrok, nad ktorými je žľab so zubkovitým okrajom. Zo žľabu preteká chladiaca voda.

V zime vonku umiestnené sprchové chladiče môžu účinkovať ako ***vzdušné chladiče***.

Kondenzátory sa používajú na kondenzáciu pár chladiacou kvapalinou, obvykle vodou. Vo vákuových odparkách sú ***zmiešavacie kondenzátory***, kde je odpadová para v priamom styku s vodou, rozptýlenou vo forme sprchy alebo kaskád.

Osobitným typom zmiešavacieho kondenzátora je ***barometrický kondenzátor*** vo vákuových odparkách – 10 m dlhá zvislá barometrická rúrka z neho odvádza zmes kondenzátu a chladiacej vody. Vysoký stĺpec vody v barometrickej rúrke vyvažuje rozdiel medzi atmosférickým tlakom a zníženým tlakom v odparke, čím sa udržiava vákuum.

V ***rúrkových kondenzátoroch*** sa para nestretá s chladiacou kvapalinou, preto sa získa čistý kondenzát.

KRYŠTALIZÁCIA LÁTOK

Z presýtených roztokov možno získať látku vo forme kryštálov. Kryštalizácia prebieha v ***kryštalizátoroch***.

Presýtenie roztoku možno dosiahnuť odparením časti rozpúšťadla alebo ochladením roztoku.

Periodicky pracujúce kryštalizátory sú valcovité nádrže s miešadlom a chladiacim alebo vyhrievacím zariadením.

Vákuové kryštalizátory sú vlastne vákuové odparky so zariadením na triedenie kryštálov protiprúdom kvapaliny. Môžu pracovať kontinuálne.

Kontinuálne kryštalizátory sú rozličné. ***Rotačný kryštalizátor*** je mierne šikmý bubon, pomaly sa otáčajúci okolo pozdĺžnej osi. Zhora doň priteká presýtený roztok, odspodku sa vháňa vzduch a vyteká kryštalická kaša. Vylúčené kryštály sa zachytávajú na site a oddeľujú odstreďovaním.

Kolískový kryštalizátor je dlhý, mierne šikmý žľab, ktorý sa pomaly kolíše. Kryštály sa získavajú z horúceho roztoku rýchlym ochladením.

Rozprašovacie kryštalizátory sú veže, kde sa zhora rozprašuje zahustený roztok. Pádom vo veži sa kvapôčky ochladzujú, tvoria sa kryštály, ktoré sa môžu zhlukovať do guľôčok.

VIACÚČELOVÉ VÝROBNÉ ZARIADENIA PRE DIFÚZNE OPERÁCIE

Medzi difúzne operácie patrí sušenie, klimatizácia, absorpcia, adsorpcia, extrakcia, sublimácia, destilácia a rektifikácia.

Sušenie je difúzna operácia, pri ktorej sa v sušiarni vhodného typu oddeľuje voda alebo iné rozpúšťadlo viazané na povrchu častíc látky. Pri sušení sa používa odstraňovanie rozpúštadla teplom, hygroskopickými látkami, vymrazovaním, infračerveným žiarením, vysokofrekvenčným ohrevom a odstreďovaním.

Sušiarne môžu byť skriňové, komorové, bubnové, valcové, tunelové, pásové a rozprašovacie. Môžu pracovať periodicky alebo nepretržite.

Skriňové a ***komorové sušiarne*** pracujú periodicky. Sú to rôzne veľké priestory, kde sušený materiál môže byť rôznym spôsobom uložený (na misách, na vozíkoch, na policiach a podobne).

Kontinuálny pracovný režim majú ***valcové sušiarne*** s jedným alebo dvomi valcami vyhrievanými zvnútra parou. Tenká vrstva naneseného materiálu vyschne pri jednej obrátke bubna a zoškrabe sa nožom vo forme vločiek.

Bubnové a ***rotačné sušiarne*** majú mierne naklonený oceľový bubon. V bubnových sušiarňach sa bubon otáča okolo pozdĺžnej osi, v rotačných rotuje sústava ramien vnútri nepohyblivého bubna. Vlhký materiál sa dávkuje zhora, postupuje proti prúdu horúceho vzduchu a suchý vypadáva dolu.

Tunelová sušiareň je vyhrievaný tunel, cez ktorý prechádza sušený materiál na vozíkoch alebo na pásoch.

Tanierová sušiareň je stojatá valcovitá nádoba, stredom ktorej prechádza zvislý, pomaly sa otáčajúci hriadeľ s vodorovnými etážami s prepadmi pri strede a na obvode valca. Na každej etáži sa otáča dvojica ramien s lopatkami upravenými tak, že sa nimi materiál premiešava a posúva raz k obvodu a raz k stredu, kde prepadáva na nižšiu etáž. Zo spodnej etáže sa vysušený materiál vynáša. Horúci vzduch vstupuje odspodku alebo zboka.

V ***prúdovej sušiarni*** sa sušený materiál vynáša prúdom horúceho vzduchu dlhou zvislou rúrou k jej hornému koncu, kde sa usušený materiál oddelí od rúry v cyklóne.

Vákuové sušiarne majú tvar ležatého bubna spojeného s vývevou.

Rozprašovacia sušiareň sa podobá rozprašovaciemu kryštalizátoru. Zhora sa rozprašuje sušený materiál, zdola sa vháňa studený alebo teplý vzduch. Počas pádu sa čiastočky tuhej látky vysušia a zdola sa vyberajú.

Klimatizácia je úprava teploty a vlhkosti vzduchu. V klimatizačnom zariadení sa vzduch zohrieva alebo ochladzuje, vysúša alebo zvlhčuje.

Absorpcia je dej, pri ktorom sa žiadaná zložka plynnej zmesi oddeľuje rozpúšťaním vo vhodnej kvapaline. Absorpcia je väčšinou spojená s uvoľňovaním tepla, preto sa absorbér musí chladiť. Závisí od teploty, tlaku a veľkosti stykového povrchu oboch látok. Absorbéry môžu byť povrchové, výplňové, prebublávacie (etážové) a rozstrekovacie.

V ***povrchových absorbéroch*** sa absorbovaný plyn kontaktuje s hladinou absorbenta. Povrchové absorbéry sú stojaté. Kvapalina priteká zhora, absorbovaný plyn protiprúdovo zdola.

Výplňové absorbéry sú vežovité nádoby s výplňou uloženou na rošte. Na vypĺňanie sa používajú kameninové krúžky a telieska rôznych tvarov. Výplň má za úlohu zväčšiť dotykový povrch medzi absorbovanou látkou a absorbentom. Kvapalina sa rozstrekuje zhora, plyn vchádza zdola. Niekedy môže ísť o súprúdový režim.

Prebublávacie absorbéry majú klobúčikovité alebo sieťové etáže.

Rozstrekovacie absorbéry sú konštruované tak, že kvapalina sa rozstrekuje hore do celého priestoru veže, plyn ide zdola nahor.

Adsorpcia je zachytávanie látky na povrchu inej látky. Uskutočňuje sa v ***adsorbéroch***, čo sú nízke zvislé alebo vodorovné valce vyplnené jednou alebo niekoľkými vrstvami adsorbenta..

Opakom adsorpcie je ***desorpcia*** - uvoľnenie zachytenej látky, a to zahrievaním alebo vhodným strhávadlom, čo môže byť vodná para, inertný plyn, vzduch, rozpúšťadlá a iné látky.

Pri ***extrakcii*** určitá látka zmesi alebo roztoku prejde do vhodného rozpúšťadla, čím sa oddelí od iných zložiek. Z tohto rozpúšťadla sa izoluje najčastejšie jeho oddestilovaním. Extrakcia môže byť periodická i kontinuálna.

Najjednoduchším extrakčným zariadením je nádoba s miešadlom a prípadne pórovitým dnom, v ktorej sa zmes látok rozmieša s extrahovadlom a extrahovadlo s vyextrahovanou látkou sa oddelí napríklad filtráciou. Extrahovaná látka sa získa oddestilovaním rozpúšťadla použitého ako extrahovadlo.

Kontinuálne pracuje ***Soxhletov extraktor***. Pozostáva z vlastného extraktora, varáka a kondenzátora.

V rôznych kontinuálnych extraktoroch (De Smetov, Bollmannov, Hildebrandov) sa extrahovadlo pohybuje protiprúdovo oproti opačným smerom sa pohybujúcej zmesi látok, uloženej na vhodnom dopravníku (pásovom, závitkovitom, korčekovom).

Sublimácia je osobitný spôsob získavania látky zo zmesi tuhých látok, ktorá má schopnosť prechádzať z tuhého skupenstva priamo do plynného skupenstva a naopak. Uskutočňuje sa v sublimačných zariadeniach podobných na sušiarne. Pary sublimujúcej látky sa odvádzajú do chladiča, alebo kondenzujú na chladných stenách zariadenia. Tiež môžu pracovať periodicky alebo kontinuálne.

Destilácia je výrobná operácia na delenie zmesi kvapalín s rozdielnymi teplotami varu. Ako prvá destiluje zložka s najnižšou teplotou varu, ktorej pary skondenzujú v chladiči.

Frakčná destilácia je rozdelenie viaczložkových kvapalín na jednotlivé frakcie s určitou teplotou varu. Destilácia sa uskutočňuje v kolónach, niekedy vysokých, rozdelených často na priehradky (etáže) alebo vyplnených výplňou (napríklad keramickými valčekmi). Etáže bývajú sitové alebo klobúčikovité.

Rektifikácia je viacnásobná destilácia s cieľom získať čistejšie frakcie.

ANORGANICKÁ CHÉMIA

VODÍK

Vodík, H, anglický názov hydrogen, má at. hm. 1,0081, h 0,0889 $g.L^{-1}$, t.t. –259°C, t.v. –252,8°C. Je to bezfarebný plyn, bez farby, chuti a zápachu, nedýchateľný. Je najľahší plyn, 14 x ľahší ako vzduch. Tvorí dvojatómové molekuly. V prírode sa vyskytuje voľný vo vzduchu a viazaný v zlúčeninách. Voľný vodík vyskytujúci sa v prírode je zmesou dvoch izotópov – vodíka $_1^1H$ a deutéria $_1^2H$. Zapálený horí modrastým plameňom. Kyslíko-vodíkový plameň je veľmi teplý (má až 3100°C, ΔH = -571,5 $kJ.mol^{-1}$), využíva sa pri zváraní, rezaní ťažkotaviteľných kovov a na ohrev ťažkotaviteľných látok, napr. kremeňa. V zmesi so vzduchom alebo kyslíkom v pomere 2:1 je výbušný (traskavý plyn).

Vodík má mimoriadny technický význam. Dodáva sa stlačený v oceľových fľašiach (15 MPa) s ľavotočivým závitom, označených na hrdle červeným pásom.

VÝROBA VODÍKA

Priemyselne sa vodík vyrába rozkladom vodnej pary žeravým koksom, prípadne železom, ale najmä katalyzovanou reakciou vodnej pary so zemným plynom pri teplotách okolo 1000°C:

$$H_2O + C \rightarrow CO + H_2$$

$$4H_2O + 3Fe \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2$$
$$H_2O + CH_4 \rightarrow CO + 3H_2$$

Oxid uhoľnatý sa odstraňuje skvapalňovaním (t = -200°C), alebo konverziou s vodnou parou pri 400°C za prítomnosti katalyzátora:

$$H_2O + CO \rightarrow CO_2 + H_2.$$

Oxid uhličitý sa zachytáva vypieraním v studenej vode.

Na výrobu vodíka sa používa aj elektrolýza zriedeného vodného roztoku kyseliny sírovej alebo hydroxidu sodného.

CHEMICKÉ VLASTNOSTI VODÍKA

Väzba v dvojatómových molekulách vodíka H-H je veľmi stabilná. Jej nepolárne rozštiepenie je silne endotermický dej:

$$H_2 \rightarrow 2H \qquad \Delta H_{298} = -271\ kJ.mol^{-1}$$

Chemické vlastnosti vodíka sa prejavujú najmä v jeho schopnosti zlučovať sa s mnohými inými prvkami priamo, zväčša pri zvýšenej teplote. S fluórom reaguje explozívne aj pri veľmi nízkych teplotách, s chlórom alebo kyslíkom reaguje výbušne už pri izbovej teplote, ak sa reakcia iniciuje aspoň svetlom (Cl_2) alebo miestnym zohriatím, napríklad elektrickou iskrou (O_2). V týchto reakciách je vodík redukovadlom. Pri zvýšenej teplote redukuje vodík aj oxidy kovov alebo niektoré ich soli. S kovovými prvkami, ktoré majú malé hodnoty elektronegativít, reaguje vodík pri zvýšenej teplote ako oxidovadlo za vzniku hydridov typu solí. Dôležité sú aj hydrogenačné (adičné) reakcie molekúl vodíka s molekulami iných, väčšinou organických zlúčenín.

ZLÚČENINY VODÍKA

Vodík tvorí najviac zlúčenín spomedzi všetkých prvkov:

a) ***anorganické*** zlúčeniny sú hydridy, kyseliny, hydroxidy, soli,
b) ***organické*** zlúčeniny sú uhľovodíky a ich deriváty.

Hydridy sú binárne zlúčeniny vodíka. Ich vlastnosti určuje povaha väzby vodíka s druhým prvkom. Rozlišujú sa hydridy iónové, kovalentné, kovové a hydridové komplexy.

Iónové hydridy (soľné) sú zlúčeniny vodíka s alkalickými kovmi a kovmi alkalických zemín (napríklad hydrid sodný NaH). Sú to tuhé látky s vysokou teplotou topenia. V iónovej kryštalovej štruktúre majú hydridové anióny H^-. Pri elektrolýze ich tavenín sa vodík vylučuje na anóde. Pri reakcii s vodou vzniká vodík. Iónové hydridy sa používajú ako veľmi silné redukčné činidlá.

Kovalentné hydridy (molekulové) sú zlúčeniny vodíka s nekovovými alebo polokovovými prvkami, v ktorých je vodík viazaný kovalentnou väzbou (napr. HCl, H_2S, NH_3). Sem patrí i voda. Kovalentné hydridy s výnimkou vody sú za normálnych podmienok plynné prchavé látky.

Kovové hydridy dáva vodík s mnohými prechodnými kovmi. Tieto látky vznikajú pohlcovaním plynného vodíka do kryštálovej štruktúry kovu. Zachovávajú si kovový vzhľad, sú elektricky vodivé alebo polovodivé. Používajú sa pri katalytickej hydrogenácii.

Hydridové komplexy obsahujú ióny H^- viazané koordinačnou väzbou na ióny kovov (napríklad tetrahydridoboritan sodný $Na[BH_4]$). Sú pomerne stále. Používajú sa v organickej syntéze ako redukčné činidlá a ako katalyzátory.

Najrozšírenejšia a najdôležitejšia zlúčenina vodíka je ***voda***. Pokrýva temer 3/4 povrchu Zeme a vyskytuje tu vo všetkých troch skupenstvách. Pritom 97,2 % je slaná voda, 2,7 % sladká voda (2,1 % sú polárne a ostatné ľadovce, 0,6 % jazerá, rieky a podzemná voda). Za normálnych okolností je to bezfarebná, v silnej vrstve namodralá kvapalina bez chuti a zápachu. Pri prechode do tuhého skupenstva jej objem vzrastá o 10 %. Preto má ľad menšiu hustotu ako kvapalná voda a pláva na nej. Voda sa zúčastňuje na mnohých reakciách, či už ako rozpúšťadlo alebo ako reaktant. Je veľmi stála. Na vodík a kyslík sa rozkladá až pri veľmi vysokých teplotách. S vysokoreaktívnymi alkalickými kovmi a kovmi alkalických zemín reaguje búrlivo už pri bežnej teplote, pričom vzniká vodík a príslušný hydroxid. Dôležité sú acidobázické vlastnosti vody. S oxidmi dáva kyseliny alebo zásady. Vyskytuje sa aj viazaná v kryštáloch – tvorí hydráty (napríklad $CuSO_4.5H_2O$ – pentahydrát síranu meďnatého).

VZÁCNE PLYNY

Ako vzácne plyny sa označuje hélium a šesť posledných prvkov v 2. až 6. periode. Je to hélium, neón, argón, kryptón, xenón a radón. Do roku 1962 sa vzácne plyny označovali ako inertné, lebo neboli známe ich zlúčeniny. Aj dnes sa He, Ne a Ar považujú za nezlúčivé, kým ostatné vzácne plyny tvoria zlúčeniny, najviac s fluórom. Najviac preskúmané sú zlúčeniny xenónu.

PREHĽAD VZÁCNYCH PLYNOV, ICH VLASTNOSTÍ A POUŽITIA

Hélium He, angl. názov helium, má rel. at. hm. 4,003, je bezfarebný plyn o hustote 0,1785, t.t. –271,4 °C, t.v. –268,9°C. Je najľahší zo vzácnych plynov. Získava sa frakcionáciou plynov z rôznych vrtov a z rôznych rádioaktívnych minerálov. V kvapalnom stave výborne vedie elektrický prúd a má veľmi malú viskozitu (supravodivosť a suprakvapalnosť). Používa sa na plnenie balónov, spolu s argónom v chémii a špeciálnom hustníctve ako ochranné plyny (napríklad pri výrobe titanu), ako náplň do výbojok a laserových trubíc.

Neón Ne, angl. názov neon, má rel. at. hm. 20,183, je bezfarebný plyn o hustote 0,9002, t.t. –248,67, t.v. –246,67°C. Používa sa na plnenie neónových trubíc.

Argón Ar, angl. názov argon, má rel. at. hm. 39,944, je bezfarebný plyn o hustote 1,784, t.t. –189,2 °C, t.v. –185,7°C. Získava sa frakčnou destiláciou kvapalného vzduchu. Plnia sa ním žiarovky.

Kryptón Kr, angl. názov krypton, má rel. at. hm. 83,7, je bezfarebný plyn o hustote 3,703, t.t. –157°C, t.v. –153,3°C. Za vhodných podmienok sa kryptón zlučuje s fluórom za vzniku KrF_2.

Xenón Xe, angl. názov xenon, má rel. at. hm. 131,3, je bezfarebný plyn o hustote 5,851, t.t. –111,9°C, t.v. –108,1°C. Nachádza sa vo veľmi malom množstve vo vzduchu. Xenón už pri teplote miestnosti reaguje s fluoridom platiny za vzniku $XePt_6$. Známe sú aj fluoridy xenónu XeF_2, XeF_4 a XeF_6. Posledné dva vo vode hydrolyzujú za vzniku oxidu xenónového. Neúplnou hydrolýzou XeF_6 vzniká fluorid xenonylu $XeOF_4$. Oxid xenónový reaguje so silnými zásadami za vzniku hydrogénxenónanov.

Radón Rn, angl. názov radon, niton, radium emanation, má rel. at. hm. 222, je bezfarebný plyn o hustote 4,4, t.t. –71°C, t.v. –61,8°C. Vyskytuje sa v niektorých minerálnych vodách. Radón sa za určitých podmienok zlučuje s fluórom za vzniku RnF_2.

TECHNICKÉ PLYNY

V technickej praxi sa veľmi často používajú plyny, ako je stlačený vzduch na pohon rôznych zariadení, kyslík a acetylén na zváranie, dusík a argón na vytváranie inertnej atmosféry, a ďalšie. Tieto plyny sa nazývajú ***technické plyny***.

Technické plyny sa prepravujú v kvapalnom alebo plynnom stave v oceľových fľašiach (bombách) pod tlakom až niekoľko desiatok MPa.

Fľaše na plyny sú vysoké oceľové valcové nádoby, skúšané na tlak. Z fliaš sa plyny vypúšťajú redukčným ventilom, na ktorom sú dva tlakomery – jedným sa meria tlak plynu vo fľaši, druhým tlak unikajúceho plynu. ***Horľavé plyny (výbušné) majú ventily s ľavotočivým závitom.***

Pre dopravu a skladovanie technických plynov platia určité predpisy, ktoré treba prísne rešpektovať (napríklad fľaše treba chrániť pred pádom a otrasmi, pred priamym ohňom, slnkom a vyšším teplotami, a podobne).

Obsah tlakovej fľaše sa označuje podľa STN 07 8509 farebným pásom na hrdle fľaše.

<u>Označenie obsahu tlakovej fľaše</u>

Značka,	**Plyn**	**Farba pása**
vzorec	**Tlak**	**na hrdle fľaše**
v MPa		
	Acetylén	
C_2H_2		biela
		1,5
	Amoniak	
NH_3		fialová +
stredná		1,2
	Argón	
	Ar_2	
modrozelená stredná		15,0

	Dusík		N_2
modrozelená stredná		15,0	
	Fosgén		
	$COCl_2$		žltá
chrómová svetlá		2,0	
	Hélium		
He_2			
hnedočervená stredná		15,0	
	Chlór		Cl_2
		žltá	
chrómová svetlá		20,0	
	Kyslík		
	O_2		
ultramarínová modrá		15,0	
	Oxid dusný		
N_2O		zelená	
(hráškovožltá)		20,0	
	Oxid siričitý		
SO_2		tmavosivá +	
biely názov	1,4		
	Oxid uhličitý		
CO_2		čierna	
		2,0	
	Vodík		
	H_2		
červená rumelková		15,0	
	Vzduch		
		hliníková	
		20,0	
	Horľavé plyny		
	(okrem H_2 a C_2H_2)		
		oranžová	
signálna + názov	15,0		

VZDUCH

Vzduch tvorí plynný obal Zeme – atmosféru. Je to zmes viacerých plynov.

<u>Zloženie suchého vzduchu</u>

Látka	**%**
Dusík	78,08
Kyslík	20,94

uhličitý	Argón 0,93 Oxid 0,03 Neón $1,8 . 10^{-3}$ Hélium $5,0 . 10^{-4}$ Metán $1,5 . 10^{-4}$ Kryptón $1,0 . 10^{-4}$ Vodík $5,0 . 10^{-5}$ Xenón $8,0 . 10^{-6}$

Okrem toho sa vo vzduchu môže nachádzať voda, amoniak, oxid siričitý, ale aj sadze, popol a mikroorganizmy.

Zloženie vzduchu zostáva, okrem nepatrných výnimiek, stále rovnaké. V prírode síce prebiehajú pochody, v ktorých niektorých zložiek vzduchu ubúda, ale tieto deje sa vyrovnávajú inými (napríklad kyslík sa spotrebúva dýchaním a horením, ale dopĺňa sa fotosyntézou).

Vzduch je bezfarebný plyn bez chuti a zápachu. Jeden liter vzduchu váži 1,293 g. Je zlým vodičom tepla a elektriny.

Opakovaným ochladzovaním a stláčaním vzduchu sa dosiahne jeho ***kritická teplota*** a ***kritický tlak*** a vzduch skvapalnie.[3] Kritická teplota vzduchu je –140°C a kritický tlak 7,9 MPa.

Kvapalný vzduch je modrastá kvapalina s t.v. –195°C. Prepravuje sa v špeciálnych termoskách – Dewarových nádobách, ktoré sa uzatvárajú len vatou. Kvapalný vzduch je dôležitou surovinou, lebo sa z neho frakčnou destiláciou vyrába kyslík, dusík a vzácne plyny. Používa sa i v laboratóriach na chladenie a v zmesi s horľavinami v trhacej technike (***oxyliquit*** je kvapalný vzduch s korkovým uhlím).

Stlačený vzduch sa používa na pohon pneumatických kladív, šramačiek a vŕtačiek, na prenos pošty, plnenie pneumatík, na rozprašovanie farieb, na zvýšenie teploty v taviacich peciach a inde. Používa sa aj pri výrobe plynných palív.

KYSLÍK

[3] Pre každý plyn jestvuje určitá minimálna teplota, pri ktorej ho možno minimálnym tlakom skvapalniť. To je kritický tlak a kritická teplota. Napríklad CO_2 má kritickú teplotu 31°C a kritický tlak 7,29 MPa. To znamená, že vyše 31°C ho tlakom nemožno skvapalniť, kým, niže 31°C na to treba tlak menší ako 7,29 MPa. Hodnoty kritickej teploty a tlaku pre niektoré ďalšie plyny: amoniak 132,4°C a 11,2 MPa, oxid siričitý 157,7°C a 7,77 MPa, kyslík –119°C a 5 MPa, dusík -147,1°C a 3,35 MPa, vodík –239,9°C a 1,28 MPa, chlór 144°C a 7,6 MPa.

Kyslík O, angl. názov oxygen, má rel. at. hm. 16,00, je to bezfarebný plyn bez chuti a zápachu, má hustotu 1,429, t.t. –218,4°C, t.v. –183°C. Je ťažší ako vzduch. Skvapalnený má namodralú farbu. Rozpúšťa sa vo vode (pomerne málo – v 1 L asi 49 mL, ale to stačí pre dýchanie vodných organizmov) a v alkohole.

Kyslík je najrozšírenejším prvkom na zemskom povrchu. Vyskytuje sa voľný i viazaný v zlúčeninách. Tvorí 23 % hm. atmosféry, 46 % hm. litosféry a viac ako 85 % hm. hydrosféry. Zo zlúčenín sú to predovšetkým oxidy, uhličitany, dusičnany, sírany a kremičitany.

Rozlišujú sa dve alotropické modifikácie kyslíka – dikyslík O_2 a ozón O_3. Dikyslík sa vyskytuje v atmosfére, ozón tiež, ale až v jej horných vrstvách (vo výške asi 25 km) ako súvislá vrstva, ktorá zachytáva krátkovlnné slnečné ultrafialové žiarenie.

Prírodný kyslík je zmesou troch izotópov – 99,76 % pripadá na ${}_{8}^{16}O$, 0,04 % na ${}_{8}^{17}O$ a 0,2 % na ${}_{8}^{18}O$.

Kyslík sa priemyslove vyrába frakčnou destiláciou kvapalného vzduchu alebo elektrolýzou vody. V malom sa dá pripraviť aj zo svojich zlúčenín.

Prepravuje sa v oceľových fľašiach pod tlakom 15 MPa. Hrdlo fliaš má modrý pás a ventil má ***pravotočivý závit***. Ventily fliaš na kyslík sa nesmú mazať olejom, ale len zriedeným glycerolom, aby sa zabránilo výbuchu.

Kyslík sa používa v hutníctve, v spaľovacích motoroch, na zváranie s vodíkom alebo acetylénom, na bielenie, na dezinfekciu, v dýchacích prístrojoch a podobne. Kvapalný kyslík sa používa ako raketové palivo.

CHEMICKÉ VLASTNOSTI KYSLÍKA

Atómy kyslíka nie sú stále a zlučujú sa s ďalšími atómami kyslíka na molekuly dikyslíka O_2 alebo s atómami iných prvkov za vzniku zlúčenín. Molekuly O_2 majú dvojitú väzbu.

Po fluóre má kyslík najväčšiu elektronegativitu a patrí k najsilnejším oxidačným činidlám. Reaktivitou pripomína halogény. S výnimkou ľahších vzácnych plynov vytvára zlúčeniny so všetkými prvkami. Vysoko reaktívny atómový kyslík vzniká za bežných podmienok len pri chemických reakciách. Reakcia látok s kyslíkom – ***oxidácia*** prebieha pri bežnej teplote pomaly (napríklad dýchanie, hrdzavenie) a uvoľňuje sa pri nej teplo. Pri vyššej teplote sa rýchlosť oxidácie podstatne urýchľuje a reakcie sú výrazne exotermické. Prudká reakcia látok s kyslíkom, sprevádzaná tepelným a svetelným žiarením, je ***horenie***. Horením plynov a pár vzniká plameň. (Látky však nehoria len v kyslíku, ale aj v chlóre, fluóre, v parách síry a podobne.)

Ozón O_3 vzniká všade tam, kde sa časť molekúl dikyslíka štiepi na atómy, ktoré sa zlučujú s ďalšími molekulami dikyslíka (napríklad v ovzduší pôsobením bleskov alebo ultrafialového žiarenia). Ozón je nestály plyn, ktorý sa snadno rozkladá a uvoľňuje atómový kyslík. Preto má silné oxidačné účinky – usmrcuje mikroorganizmy, jeho vdychovanie vo vyššej koncentrácii je zdraviu škodlivé. Ozón sa vyrába synteticky v ozonizátoroch tichými výbojmi striedavého prúdu vysokého napätia (15 000 V). Používa sa na dezinfekciu vody a na zlepšovanie vzduchu v uzavretých priestoroch, kde sa zdržiava veľa ľudí (0,3 až 2 g O_3 na 1 m^3 vzduchu).

ZLÚČENINY KYSLÍKA

Kyslík sa s väčšinou prvkov zlučuje priamo za normálnej alebo zvýšenej teploty. Vznikajú oxidy, peroxidy a hyperoxidy.

Oxidy sú binárne zlúčeniny kyslíka s inými prvkami. Atómy kyslíka v nich majú väčšiu elektronegativitu a oxidačné číslo –II. Kyslík tvorí oxidy skoro so všetkými prvkami, s niektorými niekoľko rôznych. Oxidy sa rozdeľujú na iónové a kovalentné.

Iónové oxidy obsahujú anióny O^{2-} a katióny M^{n+} viazané spolu iónovou väzbou. Sú neprchavé a majú vysoké teploty topenia.

Kovalentné oxidy majú kovalentné väzby a sú buď zložené z jednotlivých molekúl (molekulové oxidy), alebo majú polymérnu štruktúru (oxidy s atómovou štruktúrou, vysokomolekulové oxidy). Molekulové oxidy tvorí väčšina nekovov (napríklad CO, CO_2, NO, SO_2) a niektoré kovy s väčšími oxidačnými číslami (napríklad Mn_2O_7, OsO_4). Sú prchavé, mnohé sú plynné alebo kvapalné. Oxidy s atómovou štruktúrou tvoria kovy strednej časti periodickej sústavy a niektoré nekovy (napríklad TiO_2, HgO, Al_2O_3, SiO_2). Sú málo prchavé, niektoré sú veľmi tvrdé.

Podľa reakcie s vodou, kyselinami a hydroxidmi sa oxidy rozdeľujú na kyselinotvorné, zásadotvorné a amfoterné.

Kyselinotvorné oxidy (molekulové oxidy a oxidy kovov s oxidačným číslom väčším než V) sa zlučujú s vodou na kyslíkaté kyseliny:

$$2P_2O_5 + 6H_2O \rightarrow 4H_3PO_4.$$

Vo vode nerozpustné oxidy dávajú so zásadami soli:

$$SiO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2O.$$

Výnimkou sú nereaktívne oxidy (napríklad N_2O, CO, ClO_2), ktoré s vodou nereagujú.

Zásadotvorné oxidy (iónové oxidy a oxidy kovov s oxidačným číslom menším ako IV) sa zlučujú s vodou na hydroxidy:

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

Vo vode nerozpustné oxidy reagujú s kyselinami za vzniku solí:

$$MgO + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2O.$$

Amfoterné oxidy (oxidy kovov s atómovou štruktúrou a s menšími oxidačnými číslami atómov) reagujú s kyselinami a s hydroxidmi:

$$ZnO + 2H_3O^+ \rightarrow Zn^{2+} + 3H_2O$$

$$ZnO + OH^- + H_2O \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$$ (tetrahydrooxozinočnatanový anión).

Peroxidy sú binárne zlúčeniny obsahujúce dva atómy kyslíka navzájom spojené kovalentnou väzbou –O-O- (skupina peroxo-). Oxidačné číslo atómov kyslíka je –I.

Peroxid vodíka H_2O_2 je najbežnejšia peroxozlúčenina, angl. názov hydrogen peroxide, hydrogen dioxide. Je to kvapalina neobmedzene rozpustná vo vode a v alkohole. Má t.t. –0,89°C, t.v. 151,4 °C (ale pred jej dosiahnutím sa explozívne rozkladá). Správa sa ako veľmi slabá kyselina. Možno od nej odvodiť soli ***peroxidy*** $M_2^IO_2$ alebo ***hydrogenperoxidy*** M^IHO_2.

Peroxid vodíka je nestály. Za katalytického účinku niektorých látok (napríklad Pt, MnO_2) sa rozkladá na vodu a atómový kyslík (močovina, kyselina sírová a niektoré ďalšie látky pôsobia ako inhibítory tejto reakcie). Preto má peroxid vodíka väčšinou oxidačné účinky (len na niektoré silné oxidačné činidlá pôsobí redukčne). Vodný 3 % roztok sa používa ako bieliaci a dezinfekčný prostriedok. Dodáva sa ako 30 % roztok.

HALOGÉNY

Medzi halogény sa rátajú fluór, chlór, bróm, jód a astát. Vo valenčnej sfére majú 7 elektrónov a majú snahu získať ďalší elektrón, aby mali v nej oktet. Správajú sa ako nekovy. Sú veľmi reaktívne.

Priemyslovo sa halogény vyrábajú oxidáciou halogenidov, napríklad chlór sa vylučuje pri elektrolýze soľanky na grafitovej anóde.

Halogény sú dôležité priemyslové suroviny – používajú sa pri výrobe plastov, insekticídov, kyseliny chlorovodíkovej, vo farbiarstve a inde.

PREHĽAD HALOGÉNOV A ICH VLASTNOSTÍ

Fluór F, angl. názov fluorine, má rel. at. hm. 19,0, je veľmi jedovatý slabo zelenožltý plyn o hustote 1,69, t.t. –223°C, t.v. –187°C. Je najreaktívnejší halogén. Vyskytuje sa v niektorých mineráloch. Najrozšírenejší je fluorid vápenatý CaF_2 (fluorit alebo kazivec) a kryolit $3NaF.AlF_3$. Malé množstvo fluóru obsahuje apatit (fosforečnan vápenatý), sellait, topas a sľudy. Získava sa elektrolýzou fluoridov.

Chlór Cl, angl. názov chlorine, má rel. at. hm. 35,457, je žltozelený jedovatý dusivý plyn o hustote 3,214, t.t. –101,6°C, t.v. –34,6°C. Dráždi sliznice dýchacích ciest už pri koncentrácii 0,0001 %, pri koncentrácii 0,5 % spôsobuje smrť. V prírode je pomerne veľmi rozšírený, a to v mineráloch a v morskej vode vo forme chloridov (kuchynská soľ – chlorid sodný NaCl, sylvín – chlorid draselný KCl, karnalit – chlorid horečnatodraselný $KCl.MgCl_2.6H_2O$). Vyrába sa elektrolýzou vodného roztoku chloridu sodného (soľanky). Je veľmi reaktívny. S väčšinou prvkov už pri teplote miestnosti dáva chloridy (okrem uhlíka, dusíka a kyslíka). Reaguje aj so vzácnymi kovmi (striebro, zlato, platina). S vodíkom sa zlučuje s výbuchom, ak je krátko ožiarený slnečnými lúčmi. Plynný chlór sa dodáva v oceľových fľašiach, ktoré sú označené žltou farbou. Vodný roztok chlóru sa nazýva chlórová voda. Má podobné účinky ako plynný chlór. Používa sa na bielenie a dezinfekciu vody. Bieliaci účinok chlóru spočíva v tom, že z vody uvoľňuje kyslík, ktorý mení farebné látky na bezfarebné. Chlór pri dlhšom pôsobení rozrušuje vlákna, preto sa musí po bielení dobre z textilu vyprať v roztoku zlúčenín, ktoré sa s ním dobre zlučujú (napríklad siričitan sodný).

Bróm Br, angl. názov bromine, má rel. at. hm. 79,916, je hnedočervená kvapalina, šp. hm. 2,928, t.t. –7,3°C, t.v. 58,78°C. Má ostrý zápach. Silne dráždi na kašeľ, leptá sliznice. Je prudko jedovatý. Rozpúšťa sa vo vode, v sírouhlíku, v éteri, v liehu a v chloroforme. Pri teplote miestnosti sa odparuje na hnedé dráždivé pary. Jeho zlúčeniny sa vyskytujú v morskej vode (bromid draselný KBr, bromid horečnatý $MgBr_2$) i v soľných ložiskách. Vyrába sa

z roztokov bromidov pôsobením chlóru (elektronegatívnejší halogén vytesní menej elektronegatívnejší). Roztok brómu vo vode sa volá brómová voda a používa sa ako oxidačný prostriedok. Používa sa v organických syntézach.

Jód I, angl. názov iodine, má rel. at. hm. 126,92, sú kovovo lesklé fialovočierne kryštály o šp. hm. 4,93, t.t. 114°C, t.v. 183°C. Sublimuje pri zahrievaní. Vyskytuje sa v morskej vode spolu so zlúčeninami chlóru a brómu (jodid sodný NaI, jodid horečnatý MgI_2). Niektoré morské riasy ho akumulujú vo svojich bunkách, preto sa vyrába z ich popola. Vyrába sa aj z filtrátu po kryštalizácii čílskeho liadku. Vo vode sa rozpúšťa málo, lepšie je rozpustný v rôznych organických rozpúšťadlách (chloroform, alkohol, éter, benzén).

CHEMICKÉ VLASTNOSTI HALOGÉNOV

Atómy halogénov majú najvyššiu elektronegativitu. Snadno prijímajú elektrón a tvoria halogenidové anióny X^- alebo jednu kovalentnú väzbu v kovalentných zlúčeninách. Sú preto veľmi reaktívne. Spomedzi všetkých prvkov má najvyššiu elektronegativitu fluór a preto je silným oxidačným činidlom. Halogény jestvujú za normálnych podmienok ako dvojatómové molekuly X_2 s jednoduchými väzbami. Zlučujú sa s väčšinou kovov i nekovov na halogenidy. S vodíkom dávajú halogenvodíky.

ZLÚČENINY HALOGÉNOV

Halogénvodíky sú prenikavo páchnuce bezfarebné plyny. ***Halogénvodíkové kyseliny*** – vodné roztoky halogénvodíkov – sú s výnimkou kyseliny fluorovodíkovej HF veľmi silné kyseliny, vo vodných roztokoch celkom disociované.

Fluorovodík HF vzniká účinkom koncentrovanej kyseliny sírovej na fluorid vápenatý. Fluorovodík je bezfarebný, prudko jedovatý plyn, na vzduchu dymiaci, ktorý sa rozpúšťa vo vode na kyselinu fluorovodíkovú. ***Kyselina fluorovodíková*** HF je stredne silná kyselina. Leptá sklo, preto sa musí uchovávať v plastových nádobách. Používa sa aj na čistenie železa pred smaltovaním a glazovaním. Kyselina fluorovodíková a jej soli sú jedovaté. Ťažko poškodzuje pokožku i celý organizmus.

V niektorých sopečných plynoch sa vyskytuje aj voľný ***chlorovodík*** HCl. Priemyselne sa vyrába priamym zlučovaním vodíka a chlóru. Jeho zavedením do vody vzniká kyselina chlorovodíková. ***Kyselina chlorovodíková*** HCl (kyselina soľná) je veľmi dôležitá technická kyselina. Rozpúšťa väčšinou kovov okrem medi a vzácnych kovov. Používa sa výrobu chloridov, na čistenie plechov, pri smaltovaní, letovaní a v chemických výrobách.

S vodíkom sa bróm zlučuje na plynný bezfarebný ***bromovodík*** HBr. Jeho vodný roztok je ***kyselina bromovodíková***. Jej soli sú bromidy.

S vodíkom sa jód zlučuje na plynný ***jodovodík*** HI. Jeho vodný roztok je ***kyselina jodovodíková*** HI. Dáva jodidy.

Halogenidy sú zlúčeniny halogénov a prvkov s menšou elektronegativitou. Väčšina z nich sa dobre rozpúšťa vo vode, mnohé sa však čiastočne alebo úplne hydrolyzujú.

Chlorid sodný NaCl je životne dôležitá látka pre všetky živé organizmy. Vyskytuje sa v morskej vode a v ložiskách, z ktorých sa dobýva rôznym banským spôsobom.

Bromidy sa podobajú chloridom. ***Bromid sodný*** NaBr a ***bromid draselný*** KBr sa používajú v lekárstve ako ukľudňujúce prostriedky. ***Bromid strieborný*** AgBr sa rozkladá účinkom svetla a stal sa základom fotografie.

Halogény dávajú aj kyslíkové zlúčeniny. Chlór sa síce s kyslíkom priamo nezlučuje, ale tvorí kyslíkové kyseliny – ***kyselinu chlórnu*** HClO (soli sú chlórnany), ***kyselinu chlorečnú*** $HClO_3$ (soli sú chlorečnany) a ***kyselinu chloristú*** $HClO_4$ (soli sú chloristany).

Chlórnan sodný NaClO a ***chlórnan draselný*** KClO sú látky s oxidačnými účinkami. Ich vodné roztoky sa používajú v textilnom priemysle ako bieliace lúhy. ***Chlórové vápno*** CaCl (OCl) je lacný dezinfekčný a bieliaci prostriedok. Vyrába sa pôsobením chlóru na hasené vápno. ***Chlorečnan draselný*** $KClO_3$ zahrievaním sa rozkladá a uvoľňuje kyslík. Pre svoje oxidačné vlastnosti sa dáva do hlavičiek zápaliek.

Jestvujú len dva oxidy brómu – ***oxid brómny*** Br_2O a ***bromičitý*** BrO_2. Prvý z nich je tmavohnedá tuhá látka, stála pri teplote –60°C. Druhý je svetložltá kryštalická látka. Z kyslíkových kyselín sú známe ***kyselina brómna*** HbrO (dáva soli brómnany), ***bromičná*** $HBrO_3$ (dáva soli bromičnany) a ***bromistá*** $HBrO_4$ (dáva soli bromistany). Sú to väčšinou dobré oxidačné činidlá, ktoré sa využívajú v organickej syntéze.

VÝROBA KYSELINY CHLOROVODÍKOVEJ

Kyselina chlorovodíková HCl, kyselina soľná, anglický názov hydrochloric acid, je vodný roztok chlorovodíka.

Chlorovodík je bezfarebný dráždivý plyn. Je ťažší jako vzduch. Je nedýchateľný už pri koncentrácii 1,5 $mg.L^{-1}$. V 1 L vody sa pri 0°C a 0,1 MPa rozpustí 507 až 523 L chlorovodíka. Dodáva sa 37 % kyselina chlorovodíková, ktorá má šp. hm. 1,18. Je to bezfarebná kvapalina štipľavého zápachu. Na vzduchu dymí už pri koncentrácii 20 %, lebo pohlcuje vodné pary a tvorí s nimi hmlu. Je silná kyselina. Pri zahrievaní koncentrovanej HCl najprv uniká plynný HCl a až keď v roztoku klesne jeho koncentrácia pod 21 %, destiluje ako azeotropická zmes, obsahujúca 20,24 % HCl a 79,67 % vody. Teplotu varu má 110°C

Rozpúšťa kovy za uvoľnenia vodíka (chlór dáva chloridy kovov a vodík sa uvoľňuje).

Kyselina chlorovodíková sa používa pri galvanizácii, pri výrobe chloridov, chlóru a farbív.

Kyselina chlorovodíková sa vyrába starším sulfátovým spôsobom – rozkladom chloridu sodného kyselinou sírovou, alebo synteticky priamo z chlóru a vodíka.

Pri sulfátovom spôsobe sa v sulfátových peciach rozkladá chlorid sodný kyselinou sírovou podľa rovnice

$$2NaCl + H_2SO_4 = 2HCl + Na_2SO_4.$$

Z pecí odchádza plynný chlorovodík teplý 425 až 450°C. Čistí sa od unášaných častíc síranu sodného a od kvapiek kyseliny sírovej. Potom sa ochladí na 25 až 30°C a absorbuje sa vo vode.

Nedostatkom tohto spôsobu výroby je nízka koncentrácia a nedostatočná akosť vyrobenej kyseliny. Pritom vznikajú len chladiace vody znečistené chlorovodíkom. Táto výroba slúži len na získanie síranu disodného, ktorý je surovinou pre výrobu skla.

Pri syntetickej výrobe chlorovodíka sa plynný chlór, vysušený koncentrovanou kyselinou sírovou, spaľuje pri teplote vyše 2000°C v peci v prúde elektrolyticky vyrobeného vodíka. Reakcia je silne exotermická a prebieha bez katalyzátora. Chlorovodíková zmes je silne explozívna.

Spaľovanie chlóru vodíkom sa uskutočňuje v horáku v spodnej časti vežovej pece. Je to oceľová, žiaruvzdorne vymurovaná rúra, vysoká asi 10 m, s priemerom 0,8 m. Horák sa skladá z dvojice sústredných rúrok z taveného kremeňa. Plynu opúšťajúce pec majú teplotu asi 800°C, ale ich teplo nemožno využiť, lebo sú veľmi agresívne. V jednej peci sa za 24 h dá vyrobiť 10 až 12 t kyseliny chlorovodíkovej.

Veľmi čistá kyselina chlorovodíková sa vyrába v peci zo segmentov z taveného kremeňa.

Určitým nadbytkom vodíka sa zabezpečuje, aby vyrobený chlorovodík neobsahoval voľný chlór. Vzniknutý 85 až 90 % plynný chlorovodík sa ochladí a zbaví vody vymrazovaním soľankou, prípadne sa prepiera v koncentrovanej kyseline sírovej.

Ochladený plynný chlorovodík sa absorbuje vo vode. Vzniknutá kyselina sa oddeľuje od neskondenzovaných plynov a po zachytení zvyšku plynného chlorovodíka sa koncové plyny prepierajú vodou.

Používajú sa skriňové chladiče a absorbéry o veľkosti 1x0,4x0,8 m, zostavené z grafodurových dosiek. V kondenzačnej časti sa striedajú ploché články, ktorými preteká chladiaca voda, s článkami, cez ktoré prechádza chlorovodík. V absorpčnej časti sa chladiace články striedajú s absorpčnými.

Pri výrobe vznikajú chladiace vody a oplachovacie vody z umývania cisterien a podláh, znečistené kyselinou chlorovodíkovou.

Pri výrobe chlorovodíka z čistého chlóru a vodíka a pri absorpcii plynného chlorovodíka v destilovanej vode možno vyrobiť skoro chemicky čistú kyselinu chlorovodíkovú.

Z plynného chlorovodíka sa pred jeho absorpciou vo vode odstraňuje chlór. Robí sa to chloridom meďným v prostredí kyseliny chlorovodíkovej, pričom sa vytvorený chlorid meďnatý pridaním kovovej medi redukuje späť na chlorid meďný. Nadbytočný chlorid meďný sa odvádza ako odpad.

SÍRA

Síra S, po angl. sulfur, má rel. at. hm. 32,06, je krehká žltá tuhá látka. Vyskytuje sa v troch alotropických modifikáciach – beztvará, jednoklonná a kosoštvorcová. Nerozpúšťa sa vo vode, rozpúšťa sa v sírouhlíku. Amorfná síra (γ-síra) S_8 má rel. mol. hm. 256,48, šp. hmot. 1,92. Pri teplote topenia 120°C sa síra topí na riedku žltú kvapalinu, ktorá pri ďalšom zahrievaní hustne, sfarbuje sa do hnedočervena a pri teplote varu 444,6 °C vrie. Jej pary sa ochladením zrážajú priamo na drobné kryštáliky. Nerozpúšťa sa vo vode. Jednoklonná síra (β-síra) S_8 má tiež rel. mol. hm. 256,48, šp. hmot. 1,96, t.t. 119°C, t.v. 446,6°C. Nerozpúšťa sa vo vode, rozpúšťa sa v alkohole. Kosoštvorcová síra (α-síra) S_8 má rel. at. hm. 256,48, šp. hmot. 2,07, t.t. 112,8°C, t.v. 444,6°C. Nerozpúšťa sa vo vode, slabo je rozpustná v alkohole, dobre je rozpustná v sírouhlíku.

V prírode sa síra nachádza voľná v ložiskách zväčša sopečného pôvodu. Dobýva sa banským spôsobom alebo Frashovou metódou (vyplavovanie síry z ložísk horúcou vodou sústavou do seba vsunutých rúr). Síra sa nachádza aj v zlúčeninách vo forme síranov a sulfidov, ako aj organických látok (pyrit FeS_2 – disulfid železnatý, galenit PbS – sulfid olovnatý, sfalerit ZnS – sulfid zinočnatý, baryt $BaSO_4$ – síran barnatý, sadra $CaSO_4.2H_2O$ – síran vápenatý, proteíny, sírne aminokyseliny).

V roztavenej síre sa pri teplote vyššej ako 160°C molekuly síry S_8 štiepia a vznikajú dlhé reťazce polymérnej síry S_n. Prejavuje sa to tým, že síra tmavne a zvyšuje sa jej viskozita. Náhlym ochladením kvapalnej síry vzniká podchladená polymérna plastická síra. Ochladením pár vrúcej síry vzniká sírny kvet.

Síra sa používa pri výrobe gumy z kaučuku, zápaliek, strelného prachu, na výrobu herbicídov, kyseliny sírovej, sírouhlíka, siričitanov a sulfidov.

CHEMICKÉ VLASTNOSTI SÍRY

Za normálnej teploty je síra pomerne stála, ale pri vyššej teplote reaguje s mnohými kovmi i nekovmi. Zapálená horí za vzniku oxidu siričitého SO_2. Reakciou práškového železa s jemne rozotretou sírou vzniká sulfid železnatý FeS.

ZLÚČENINY SÍRY

Sulfán H_2S je prudko jedovatý plyn, ťažší ako vzduch, zapáchajúci po skazených vajciach. Vzniká pri rozklade proteínov. Je v sopečných plynoch a v niektorých minerálnych vodách. Pripravuje sa i rozkladom sulfidov. Má silne redukčné účinky. Na vzduchu horí modrým plameňom na oxid siričitý a vodu. Pri nedostatku kyslíka sa ukladá voľná síra. Sulfánom nasýtená voda je sulfánová voda. Sulfán vystupuje ako slabá dvojsýtna kyselina, dávajúca sulfidy a hydrogensulfidy. Pri spracovaní koží sa do brečiek používajú sulfid sodný Na_2S a sulfid vápenatý CaS.

Sírouhlík CS_2 vzniká priamym zlučovaním síry a uhlíka. Je to nepríjmne zapáchajúca prchavá a ľahko zápalná kvapalina. Používa sa pri výrobe chemických vláken a pri výrobe liečív.

Oxid siričitý SO_2 je bezfarebný jedovatý plyn dráždiaci dýchacie cesty. Je ťažší ako vzduch. Má ostrý štipľavý zápach a kyslú chuť. Nehorí a plamene zháša. Vzniká spaľovaním síry, sulfánu a pražením sulfidov kovov. Ľahko sa skvapaľňuje. Má pomerne veľké skupenské teplo vyparovania, preto sa používa do chladiacich strojov. Pri spaľovaní uhlia a vykurovacích olejov a z rôznych chemických výrob sa dostáva do ovzdušia a je príčinou kyslých dažďov. Má silné redukčné účinky – redukuje napríklad organické farbivá, má bieliace a dezinfekčné účinky. Vo vode sa rozpúšťa na kyselinu siričitú, ktorá dáva hydrogensiričitany, siričitany a disiričitany. Siričitan sodný $Na_2SO_3.7H_2O$ je súčasťou fotografických vývojok.

Oxid sírový SO_3 vzniká oxidáciou oxidu siričitého. Je to kvapalina, ktorá na vzduchu dymí (vyparuje sa a plynný pohlcuje zo vzduchu vodné pary a s nimi dáva hmlu kyseliny sírovej), ale ľahko sa premení na hodvábne lesklé ihličky. S vodou dáva kyselinu sírovú. Od nej sa odvádzajú hydrogensírany a sírany. Hydrogensírany a väčšina síranov sa rozpúšťajú vo vode. Sírany niektorých ťažkých kovov sa nazývajú skalice – síran meďnatý $CuSO_4.5H_2O$ – modrá skalica, síran železnatý $FeSO_4.7H_2O$ – zelená skalica, síran zinočnatý $ZnSO_4.7H_20$ – biela skalica.

Tiosíran sodný $Na_2S_2O_3.5H_2O$ je soľ nestálej kyseliny tiosírovej $H_2S_2O_3$. Možno ho získať varením siričitanu sodného so sírnym kvetom. Tiosíran sodný sú bezfarebné kryštáliky dobre rozpustné vo vode. Je hlavnou súčasťou ustaľovača vo fotografii, lebo rozpúšťa prebytočný neosvetlený bromid strieborný z citlivej emulzie.

VÝROBA KYSELINY SÍROVEJ

Kyselina sírová H_2SO_4, anglický názov sulfuric acid, oil of vitriol, má rel.mol.hm. 98,08, šp.hm. 1,834, t.t. 10,49°C, t.v. 330 °C (98,3 %), rozkladá sa.

Kyselina sírová je bezfarebná olejovitá kvapalina, bez zápachu, jedovatá. Vo vode sa rozpúšťa v každom pomere, ale pri rozpúšťaní sa uvoľňuje veľa tepla, preto **treba vždy liať kyselinu postupne do vody a roztok dobre miešať.** Zahrievaním kyseliny sírovej akejkoľvek koncentrácie sa dospeje k azeotropickej zmesi, ktorá obsahuje 98,3 % H_2SO_4 a 1,7 % vody. Zloženie tejto zmesi je výhodné, lebo odparovaním zriedenej kyseliny sírovej sa pripraví silne koncentrovaná.

Na vzduchu pohlcuje vodné pary a organickým látkam odoberá vodík a kyslík, takže uhoľnatejú. Žltnutie kyseliny sírovej je spôsobené práve uhoľnatením organického prachu zo vzduchu.

Zriedená kyselina sírová rozpúšťa kovy, okrem zlata, platiny a sčasti olova. Pri rozpúšťaní kovov sa uvoľňuje vodík. Koncentrovaná kyselina sírová pôsobí na kovy ako oxidovadlo, pričom sa redukuje na oxid siričitý.

Óleum je dýmavá kyselina sírová - nažltlá, ťažká olejovitá kvapalina, roztok rôzneho množstva oxidu sírového v kyseline sírovej.Vyrába sa 20 až 60 % óleum, lebo je aj pri nižších teplotách kvapalné. Na vzduchu sa oxid sírový uvoľňuje a s vodnými parami dáva bielu hustú hmlu.

Kyselina sírová sa uskladňuje v oceľových nádržiach, zriedená musí mať nádrž vyloženú olovom alebo gumou. Óleum sa uskladňuje v dobre uzavretých oceľových nádržiach. Akumulátorová kyselina sírová sa dopravuje v sklenených balónoch uložených v oceľových košoch.

Kyselina sírová je najdôležitejšia priemyslová kyselina. Používa sa na výrobu priemyslových hnojív, kyseliny chlorovodíkovej, kamencov, výbušnín, v textilnom priemysle, v kožiarskom priemysle, pri výrobe umelých vláken, pri výrobe liečiv, pri rafinácii ropných frakcií, na morenie plechov, na sušenie plynov (ktoré s ňou nereagujú), na plnenie akumulátorov.

Pri výrobe kyseliny sírovej sa vychádza z pyritu alebo z elementárnej síry. Princíp výroby je jednoduchý. Oxidácia síry vzduchom na oxid siričitý prebieha v dvoch stupňoch. Prvý stupeň prebieha rýchlo a úplne podľa rovnice:

$$S + O_2 = SO_2,$$

ale druhý stupeň (rovnovážny) podľa rovnice:

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$$

je pomalý, preto sa používa katalyzátor.

Oxid siričitý sa spracúva dvomi spôsobmi: - ***nitróznym spôsobom***, kedy sa ako katalyzátor využívajú oxidy dusíka,

- ***kontaktným spôsobom***, kedy sa ako katalyzátor využíva oxid vanadičný V_2O_5 pri teplote 430 až 480 °C.

Pyrit sa praží v mechanických etážových peciach. Je ich niekoľko typov. Princíp etážových pecí je jednoduchý – ide o valcovitú nádobu, 5 až 7 m vysokú s priemerom 4 až 5 m. V nej je nepárny počet, obvykle 7 etáží. Etáže striedavo siahajú k obvodu pece a k dutému hriadeľu, ktorý sa otáča uprostred. V každej etáži je na hriadeľ upevnená dvojica ramien s hrabadlami na prehrabávanie pyritu. Cez hriadeľ a ramená prúdi vzduch, ktorý ich ochladzuje. Hriadeľ sa otočí asi raz za 2 min. Na nepárnych etážach sa pyrit prehrabáva od stredu k obvodu pece, na párnych naopak. Najhornejšia etáž slúži na dosušenie pyritu. Pyrit sa vnáša do pece zhora a výpražky majúce teplotu asi 200°C a najviac 1 až 2 % síry vypadávajú zdola. Celou pecou prejde pyrit asi za 10 hodín. Pyrit horí na 2. až 5. etáži, na spodnejších dohorieva a chladne.

Praženie pyritu začína jeho tepelným rozkladom na síru a sulfid železnatý, ktoré sa oxidujú. Časť oxidu siričitého sa katalytickým účinkom výpražkov oxiduje na oxid sírový. Pražný plyn obsahuje asi 7 % oxidu siričitého a pomerne veľa tuhých nečistôt.

V poslednom čase sa používajú fluidizačné pece. Sú to valcovité šachty, vysoké asi 4 až 5 m, ktoré sa dolu kužeľovite zužujú. V kužeľovitej časti je pevný rošt, ktorým sa vháňa vzduch s takým pretlakom, aby sa pražený materiál vznášal. Pyrit sa vnáša zhora. Väčšinu výpražkov unášajú pražné plyny, zvyšok prepadáva cez rošt.

Pražné plyny treba čistiť, lebo okrem jemného prachu obsahujú aj oxid arzenitý, oxid zinočnatý, selén a vodnú paru, ktoré znižujú aktivitu katalyzátora. Pri nitróznom spôsobe výroby stačí odprášenie pražných plynov, pri kontaktnej výrobe sa pražné plyny musia dôkladne prečistiť.

Z pece plyny preto vstupujú do suchého elektrického odlučovača, v ktorom teplota nesmie klesnúť pod 400°C, aby nezačala kondenzovať kyselina sírová, ktorá vzniká z oxidu sírového, vytvoreného už pri pražení, a z vodných pár zo vzduchu. Oxid arzenitý a selén pri tejto teplote zostávajú v parách, preto sa neodstránia. Potom prechádzajú plyny cez dve pracie a dve chladiace olovené veže, skrápané vodou alebo zriedenou kyselinou sírovou. Plyny sa ochladia až na 50°C a odstráni sa z nich časť kyseliny sírovej, zlúčenín arzénu a selénu. Zvyšok chemických nečistôt sa odstráni v skupine mokrých elektrických odlučovačov z oloveného plechu. Medzi elektrofiltrami je zaradená zvlhčovacia veža, ktorá dodáva vodu na úplne zachytenie oxidu sírového vo forme kyseliny sírovej. Potom nasleduje vysúšacia veža, skrápaná kyselinou sírovou, za ňou je odlučovač kvapiek, keramický sviečkový filter a zariadenie, ktoré vháňa očistené plyny do vlastného reaktora.

Ak sa vychádza z elementárnej síry, tá sa rozdrvená alebo kvapalná spaľuje v malej rotačnej peci. Je to vodorovný oceľový valec so žiaruvzdornou vymurovkou, dlhý asi 4 m a má priemer asi 1,5 m. Za pecou je valcovitý priechod, za ním šamotom vymurovaná komora s labyrintovými priečkami, kde sírne pary dohárajú. Vznikajúce teplo sa nevyužíva. Spalné plyny obsahujú asi 12 % oxidu siričitého a nevyžadujú čistenie.

Pri nitróznom spôsobe výroby kyseliny sírovej sa využíva oxid dusičitý na oxidáciu oxidu siričitého podľa reakcie:

$$SO_2 + NO_2 + H_2O = H_2SO_4 + NO.$$

Oxid dusnatý sa však okamžite oxiduje vzdušným kyslíkom na oxid dusičitý a reakcia môže bežať znova.

V skutočnosti súbor reakcií je zložitejší, lebo najprv reaguje oxid siričitý s hydrogénsíranom nitrozylu v denitračných vežiach, pričom vzniká kyselina sírová a uvoľňuje sa oxid dusnatý:

$$2HSNO_5 + SO_2 + H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO.$$

V oxidačnej veži sa NO zoxiduje na NO_2. Oxidy dusíka sa absorbujú v kyseline sírovej v absorpčných vežiach za vzniku hydrogénsíranu nitrozylu:

$$NO + NO_2 + 2H_2SO_4 = 2HSNO_5 + H_2O.$$

Tieto reakcie sa uskutočňujú v sústave 5 až 7 veží, ktoré okrem oxidačnej veže majú funkciu výplňových absorbérov. Päťvežová sústava má dve denitračné (produkčné) veže, jednu oxidačnú a dve absorpčné. Za poslednou vežou je mokrý elektrický odlučovač hmly kyseliny sírovej a za ním ventilátor vháňajúci odpadové plyny do komína. Veže sú oceľové, vysoké 15 až 20 m, s priemerom asi 6 m. Majú kyselinovzdornú vymurovku a sú vyplnené kameninovými krúžkami.

Chladenie cirkulujúcich kvapalín umožňujú povrchové rúrkové chladiče. Oxidačná veža nemá vymurovku ani výplň.

Pražné plyny teplé 400°C vstupujú do prvej veže a postupne prechádzajú celou sústavou. V prvých dvoch vežiach sa zoxiduje všetok oxid siričitý. Vznikajúca kyselina sírová sa čiastočne odvádza ako produkt, čiastočne sa využíva na kropenie absorpčných veží. V oxidačnej veži sa oxid dusnatý oxiduje opäť na oxid dusičitý. Potom plyny prechádzajú cez absorpčné veže, kde vzniká hydrogénsíran nitrozylu, ktorý sa po ochladení odvádza na skrápanie denitračných veží.

Vežové sústavy sú schopné naprodukovať za 24 h 100 až 200 kg asi 75 % kyseliny sírovej na 1 m^3 (bez oxidačnej veže). Výroba je plne automatizovaná.

Pri kontaktnej výrobe sa oxid siričitý oxiduje na oxid sírový za pomoci oxidu vanadičného ako katalyzátora pri teplote okolo 425°C. Katalyzátor je nanesený na valčekovitých telieskach z rozsievkovej zeminy. Vlastná reakcia prebieha v etážových kontaktných telesách. Sú to oceľové valce vysoké asi 8 m, s priemerom 5 m. Na jednotlivých etážach sú rôzne teploty. Začína sa pri vyššej teplote a teplota postupne klesá. Teplota ovplyvňuje rýchlosť a stupeň oxidácie. Vyššia teplota umožňuje rýchlu, ale menej účinnú oxidáciu. Za 24 h sa etážovým kontaktným telesom vyrobí asi 250 t kyseliny sírovej. Výrobe je tiež automatizovaná.

Získaný oxid sírový sa ochladí a absorbuje v koncentrovanej kyseline sírovej za vzniku ólea s 20 % SO_3. To sa riedi na potrebnú koncentráciu.

Neabsorbované plyny obsahujú asi 0,3 % SO_2 a využívajú sa rôznym spôsobom, napríklad na výrobu síranu amónneho podľa reakcií:

$$SO_2 + NH_4OH = NH_4HSO_3$$

$$2NH_4HSO_3 + H_2SO_4 = 2SO_2 + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O.$$

Uvoľnený oxid siričitý je čistý a môže sa plniť do oceľových tlakových fliaš.

VÝROBA SÍRANU AMÓNNEHO

Síran amónny, $(NH_4)_2SO_4$, anglický názov ammonium sulfate, má rel.mol.hm. 132,14, šp.hm. 1,769. Je to bezfarebná látka, rozpustná vo vode. Má asi 21 % dusíka. Jeho nevýhodou je prítomnosť síranových iónov, ktoré zapríčiňujú kyslosť pôdy.

Síran amónny sa vyrába neutralizáciou kyseliny sírovej amoniakom. Pri tejto výrobe sa tvoria asi 3 m^3 odpadových vôd.t^{-1}, a to pri oplachovaní a premývaní aparatúr. Obsahujú 10 až 20 mg amoniaku.L^{-1} a 300 až 500 mg síranu amónneho.L^{-1}, čo predstavuje 30 až 60 g amoniaku.t^{-1} hnojiva a 0,9 až 1,5 kg síranu amónneho.t^{-1} hnojiva.

Kryštalizačné lúhy a premývacie vody z odstrediviek sa vracajú späť do výroby.

SELÉN A TELÚR

Selén Se, po angl. selenium, má rel. at. hm. 78,96, šp. hmot. 4,81, t.t. 217°C, t.v. 688°C. Prírodný selén je zmesou 6 izotopov. Nachádza sa popri zlúčeninách síry v pyritoch vo forme selenidov. Vyskytuje sa v niekoľkých alotropických modifikáciach kryštalických i amorfných. Najstálejší je tzv. kovový selén, ktorý má sivú farbu. Je nerozpustný vo vode, jedovatý. Získava sa z kalov a prachu z výroby kyseliny sírovej, alebo z elektrolýzy medených rúd. Veľký praktický význam má čistý selén. Jeho kovovo lesklá modifikácia je osobitá tým, že v tme nevedie elektrický prúd, ale jej vodivosť rastie úmerne s intenzitou osvetlenia. Táto vlastnosť selénu sa využíva pri výrobe fotografických expozimetrov, rôznych signalizačných, kontrolných a bezpečnostných zariadení, pri prenose obrazov (xerox), pri výrobe fotobuniek, ale aj pri výrobe gumy a pri čírení skloviny.

Kovový selén sa podobá cínu a pridáva sa do odporových zliatín. Má podobné zlúčeniny ako síra. ***Selán*** H_2Se je plyn, vlastnosťami podobný sulfánu. Je jedovatý. Poškodzuje sliznice dýchacích orgánov a očí. Priemyselné otravy sa vyskytujú pri rafinácii medi. Prejavujú sa poruchami pečene a cesnakovým zápachom vydychovaného vzduchu. Oxidy a kyseliny selénu sú tuhé kryštalické látky. V kyslíkových zlúčeninách vystupuje selén ako štvor- a šesťmocný. ***Seleničitan sodný*** je jedovatý. Používa sa vo fotografii.

Telúr Te, po angl. tellurium, má rel. at. hm. 127,61, t.t. 452°C, t.v. 1390°C. Prírodný telúr je zmesou 8 izotopov. Je to polokov, vyskytujúci sa v niekoľkých alotropických modifikáciach. Šp. hmot. α je 6,24, β 6,00. Vyskytuje sa vo forme teluridov ako stopové prímesi sulfidov. Nerozpúšťa sa vo vode, ale v kyseline sírovej a KOH. Zle vedie teplo a elektrinu. Získava sa ako vedľajší produkt pri rafinácii medi. Používa sa v zliatinách a pri vulkanizácii kaučuku.

Telán H_2Te je plyn, podobný sulfánu. Oxidy a kyseliny telúru sú tuhé kryštalické látky. Telúr v nich je štvor- a šesťmocný, podobne ako selén.

DUSÍK

Dusík N, po angl. nitrogen, má rel. at. hm. 14,008, je inertný bezfarebný plyn bez chuti a zápachu, ľahší ako vzduch, má hustotu 1,2506, t.t. –209,86°C, t.v. –195,8°C. Nehorí a

horenie nepodporuje. Je málo rozpustný vo vode i v alkohole. Uchováva a prepravuje sa v plynnom stave v oceľových fľašiach označených zeleným pásom pod tlakom 15 MPa alebo v kvapalnom stave v Dewarových nádobách.

V prírode sa vyskytuje voľný i v zlúčeninách. Vzduch obsahuje 75,5 % hm. (78 % obj.) dusíka, pôda len 0,1 %, živé organizmy asi 0,5 %. V prírode vzniká rad dusíkových zlúčenín, ako je amoniak, oxid dusný, dusnatý a dusičitý, prevažne činnosťou mikroorganizmov. Dlho boli jediným zdrojom zlúčenín dusíka ložiská čílskeho liadku. Dusík sa vyrába frakčnou destiláciou kvapalného vzduchu. Používa sa ako lacná inertná atmosféra. Je surovinou na výrobu amoniaku a oxidu dusnatého.V súčasnosti sa už nežiadúce množstvo zlúčenín dusíka dostáva do životného prostredia ľudskou činnosťou.

CHEMICKÉ VLASTNOSTI DUSÍKA

Dusík sa vyskytuje vo všetkých troch skupenstvách v dvojatómových molekulách N_2 ako didusík, ktoré sú veľmi stále, lebo medzi atómami dusíka je trojitá väzba. Dusík reaguje s väčšinou látok až pri vysokej teplote. Zahriatím s kremíkom, bórom, hliníkom a ďalšími prvkami vznikajú nitridy.

ZLÚČENINY DUSÍKA

Amoniak NH_3 je najdôležitejšia zlúčenina dusíka a vodíka. Je to bezfarebný, štipľavo zapáchajúci plyn. Dobre sa rozpúšťa vo vode. Ľahko sa skvapaľňuje. Amoniak je dôležitou chemickou surovinou pre výrobu priemyslových hnojív, kyseliny dusičnej, sódy, plastov, vláken, výbušnín a ako chladivo v chladiacich strojoch.

Reakciou s kyselinami dáva ***amonné soli,*** biele kryštalické látky, dobre rozpustné vo vode, mierne prchavé. ***Chlorid amonný*** NH_4Cl (salmiak) sa využíva v suchých článkoch a pri spájkovaní. ***Síran amonný*** $(NH_4)_2SO_4$ je priemyslové hnojivo. Rovnako ***dusičnan amonný*** NH_4NO_3, ktorý sa používa aj pri výrobe traskavín. ***Uhličitan amonný*** $(NH_4)_2CO_3$ je zložkou kypriacich práškov.

S alkalickými kovmi amoniak dáva ***amidy*** (napr. amid sodný $NaNH_2$), a ich tepelným rozkladom ***imidy*** (napr. imid sodný Na_2NH).

Nitridy možno pripraviť priamou syntézou kovu a dusíka, alebo reakciou zlúčenín dusíka a kovu..

S kyslíkom dusík dáva päť oxidov. Najdôležitejšie sú ***oxid dusnatý*** NO a ***oxid dusičitý*** NO_2. Vznikajú pri oxidačnýcxh a redukčných reakciách dusíkových zlúčenín. Oxidy dusíka sú zložkami priemyslových emisií a výfukových plynov. Sú jedovaté a podieľajú sa na vzniku kyslých dažďov.

Z kyslíkových kyselín je najdôležitejšia ***kyselina dusičná*** HNO_3. Používa sa na výrobu priemyslových hnojív, výbušnín a v organických výrobách. Dáva soli ***dusičnany***. Sú rozpustné vo vode, zahriatím sa rozkladajú. Viaceré z nich sú dusíkové hnojivá (liadky).

Kyselina dusitá HNO_2 je nestála a má oxidačné účinky. Používa sa pri výrobe farbív. Dáva soli ***dusitany***.

Kyanovodík HCN je bezfarebná, prudko jedovatá kvapalina. Má t.v. 26°C. So zásadami dáva kyanidy. Najznámejší je ***kyanid draselný*** KCN, prudko jedovaté bezfarebné, na vzduchu rozplývavé kryštáliky.

VÝROBA AMONIAKU

Amoniak, čpavok, NH_3, anglický názov ammonia, má rel.mol.hm. 17,03, šp.hm. 0,817, t.t. -77,7°C, t.v. -33,35°C.

Amoniak je bezfarebný jedovatý plyn, ktorý sa ľahko skvapaľňuje. Dobre sa rozpúšťa vo vode a v alkohole. Pri 0°C a 0,1 MPa sa v 1 L vody rozpustí 1 176 L amoniaku. Roztok sa pri rozpúšťaní amoniaku zohrieva, zväčšuje svoj objem a je alkalický. Je to hydroxid amónny NH_4OH. Kvapalný amoniak má veľké špecifické teplo, rýchlo sa odparuje za silného ochladzovania, čo sa využíva v chladiarenstve.

Amoniak dráždi sliznicu a po vstrebaní sa do tkaniva pôsobí ako nervový jed.

Dodáva sa ako 35 % roztok. Zahrievaním sa rozkladá - amoniak unikne ako plyn a zostane voda. Zmes amoniaku so vzduchom je výbušná vo veľmi širokom rozmedzí vzájomných pomerov.

Amoniak sa používa skvapalnený do chladiacich zariadení (namiesto freónov), na výrobu umelého ľadu, jeho vodný roztok sa používa v textilnom a farbiarskom priemysle na čistenie škvŕn. Je pomocnou surovinou pri výrobe sódy. Je základnou surovinou pri výrobe kyseliny dusičnej, amónnych solí a priemyslových hnojív.

Vodné roztoky amoniaku sa dopravujú v sklených balónoch uložených v železných košoch. Kvapalný amoniak sa dopravuje v železničných cisternách so strieškou alebo v oceľových tlakových fľašiach.

Predtým sa amoniak získaval z amoniakových vôd z plynární a koksární. Teraz sa vyrába katalyzovanou syntézou z dusíka a vodíka pri vysokých tlakoch a teplote 400 až 600°C podľa reakcie

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3.$$

Syntéza nie je úplná a výsledná reakčná zmes obsahuje len asi 16 % amoniaku.

Uvedená reakcia je vratná a exotermická, objem sa pri nej zmenší na polovicu. Z toho vyplýva, že najväčší výťažok amoniaku by sa dosiahol pri znížení teploty a zvýšení tlaku. Ale pri nižšej teplote je malá reakčná rýchlosť, preto sa používa katalyzátor - hubovité železo vyredukované vodíkom z Fe_3O_4. Anorganické i organické sírne zlúčeniny, ako je sulfán, karbonylsulfid, sírouhlík a merkaptány, ale aj kyslík a vodná para znižujú účinnosť katalyzátora, preto sa syntézna zmes musí dobre prečistiť.

Dusík sa získava frakčnou destiláciou kvapalného vzduchu.

Vodík sa vyrába konverziou vodného plynu alebo rozkladom zemného plynu. Z vodného plynu sa najprv odstráni sulfán a sírne zlúčeniny. Potom nasleduje reakcia

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2,$$

ktorá je vratná a exotermická. Objem sa pri nej nemení, zmena tlaku teda nemá na ňu vplyv. Uskutočňuje sa pri 500 až 550°C za prítomnosti katalyzátora. Opäť je ním hubovité železo aktivované oxidom chromitým.

Konverzia vodného plynu sa robí v ležatom alebo stojatom valcovitom reaktore, kde na roštoch je uložený katalyzátor. Reakčné teplo sa využíva na predhrievanie ďalších podielov plynu.

Konverzia vodného plynu aj krakovanie zemného plynu sa vedú tak, aby vznikal priamo syntézny plyn (vodík a dusík v pomere 3:1). Vodík sa získava aj oxidáciou metánu kyslíkom podľa rovníc

$$2CH_4 + O_2 = 2CO + 4H_2$$
$$CO + H_2O = CO_2 + H_2.$$

Vyrobený surový vodík obsahuje asi 70 % vodíka, 24 % oxidu uhličitého a 3 až 4 % oxidu uhoľnatého. Premývaním vodou sa odstráni väčšia časť oxidu uhličitého. Pri praní s amoniakovou vodou sa odstráni aj jeho zvyšok. Amoniak sa zasa odstráni praním vodou a lúhom. Zvyšky metánu a oxidu uhoľnatého sa odstránia vypieraním dusíkom. Oxid uhoľnatý sa odstráni pri zvýšenom tlaku v meďnej práčke, v ktorej je amoniakový roztok uhličitanu alebo mravčanu sodného.

Dusíko-vodíková zmes sa vedie do kontaktného telesa, kde sa uskutočňuje vlastná syntéza amoniaku. Syntéza môže byť nízko- (do 15 MPa), stredno- (20 až 30 MPa) alebo vysokotlaková (60 až 100 MPa).

Kontaktné teleso je 12 až 20 m vysoký valec o priemere 1 m. Je to hrubostenná rúra z chrómvanádovej (bezuhlíkovej) ocele, ovinutá niekoľkými pásmi z uhlíkovej ocele. Do telesa je zasunutá výplň. Výplň má na etážach vždy kôš s katalyzátorom a výmenník tepla. Dusíko-vodíková zmes vstupuje do telesa zhora. Prúdi okolo katalyzátorového koša, zohrieva sa a po prechode výmenníkom tepla má teplotu 300°C

VÝROBA KYSELINY DUSIČNEJ

Kyselina dusičná HNO_3, anglický názov nitric acid, má rel.mol.hm. 63,02, šp.hm. 1,502, t.t. -42°C a t.v. 86°C. Dáva azeotropickú zmes obsahujúcu 63,8 % kyseliny dusičnej a 36,2 vody, vrie pri 121,9 °C.

Kyselina dusičná je bezfarebná kvapalina, veľmi korozívna. Je dobre rozpustná vo vode, s alkoholom vybuchuje. Na vzduchu dymí a pohlcuje vodné pary. Uvoľňované pary sú dusivé. Koncentrovaná kyselina dusičná má 68 %, je nestála. Stálejšie sú jej zriedené roztoky. Na svetle sa sčasti rozkladá, uvoľňuje sa kyslík a oxidy dusíka a sfarbuje sa na žlto. Preto sa skladuje v tme a v chlade. Rozpúšťa všetky kovy okrem zlata a platiny. Až zmiešaná s kyselinou chlorovodíkovou v pomere 1:3 (lučavka kráľovská) rozpúšťa i zlato i platinu. Má silné oxidačné účinky. Preto nesmie byť uložená v styku s organickými látkami (napríklad slama alebo drevo sa môžu zapáliť). Leptá kožu a natrvalo ju sfarbuje na žlto.

Jestvuje i červená (dýmavá) kyselina dusičná, ktorá obsahuje prebytok oxidu dusičitého. Ten z nej uniká ako hustý narudlý dym. Je ešte silnejším oxidovadlom ako obyčajná kyselina dusičná.

Kyselina dusičná sa používa predovšetkým na výrobu výbušnín, priemyselných hnojív, farbív, liečiv, kyseliny sírovej, dusičnanov, na leptanie kovov.

Zriedená kyselina dusičná sa uskladňuje v nádržiach z chrómniklovej ocele, prípadne v kameninových nádobách. Po železnici sa prepravuje v kameninových nádobách, vždy 8 na jednom vozni. Dopravuje sa i v sklenených balónoch uložených v prútených košoch vystlaných nehorľavou látkou.

Koncentrovaná kyselina dusičná sa skladuje a prepravuje v nádržiach a cisternách z hliníka.

Amoniak sa za účasti katalyzátora (zliatina 90 % Pt a 10 % Rh) oxiduje na oxid dusnatý, ktorý sa ďalej oxiduje na oxid dusičitý podľa rovníc

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$$
$$2NO + O_2 = 2NO_2.$$

Prvá reakcia máva výťažnosť až 98 %. Zvyšný amoniak sa stráca oxidáciou na dusík. Oxid dusnatý z prvého stupňa oxidácie sa najprv ochladí a oxiduje na oxid dusičitý. Jeho absorpciou vo vode sa získa kyselina dusičná a kyselina dusitá:

$$N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$$
$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O.$$

NO sa vracia na začiatok.

Najčastejšie sa spaľuje zmes 12 % amoniaku so vzduchom. Bohatšia zmes je výbušná. Spaľovanie amoniaku je exotermický dej, ale uvoľnené teplo nestačí na udržiavanie reakcie, preto sa používa katalyzátor - platina s niekoľkými percentami ródia a irídia, upravený do formy sieťky s malými okami (1024 ôk.cm^{-2}). Sieťky sa ukladajú nad sebou.

Spaľovanie sa uskutočňuje v paralelne zapojenej dvojici horákov. Uvoľňované teplo sa využije v parnom kotli, ktorý je zabudovaný v horáku tesne pod sieťkami katalyzátora. Na 1 t spáleného amoniaku pripadajú 4 t prehriatej vodnej pary s tlakom 3 MPa.

Po prechode cez parný kotol sa nitrózne plyny ochladia na 30°C a vedú sa do šesťvežovej absorpčnej sústavy. Absorpcia je striedavo sú- a protiprúdna. Vzniká tu kyselina dusičná podľa rovnice

$$4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3.$$

Plyny postupne prechádzajú prvou až šiestou vežou. V šiestej veži proti plynom steká voda a vznikajúca veľmi zriedená kyselina dusičná sa prečerpáva na skrápanie piatej veže. Výrobok sa odoberá z druhej veže, lebo tam sa tvorí najkoncentrovanejšia (48 %) kyselina. V prvej veži ešte nie je celkom skončená oxidácia NO na NO_2. Z vyrobenej kyseliny sa prefúkaním vzduchom odstránia rozpustené voľné oxidy dusíka a odvádza sa na uskladnenie.

Absorpčné veže sú 15 až 25 m vysoké, v priemere majú 4 až 6 m. Sú z chrómniklovej ocele a majú kyselinovzdornú vymurovku. Vyplnené sú kameninovými valčekmi. Každá veža má zásobník na kyselinu, chladič na odoberanie absorpčného tepla a čerpadlo na dopravu kyseliny na skrápanie veže.

Oxidácia amoniaku môže prebiehať za normálneho alebo zvýšeného tlaku (pretlak asi 300 kPa alebo až 800 kPa), kedy sa získava koncentrovanejšia kyselina dusičná, o koncentrácii asi 62 %.
Destiláciou sa získa kyselina dusičná o koncentrácii 63,8 %.

Absorpcia nitróznych plynov nie je úplná, preto sa odpadové plyny, obsahujúce 0,5 % NO a NO_2 vedú do dvojice veží skrápaných 20 % roztokom sódy. Vznika dusitan a dusičnan sodný. Dusitan sodný je menej rozpustný a oddeľuje sa kryštalizáciou. V kryštalizačnom lúhu sa hromadí rozpustnejší dusičnan sodný a po oxidácii s kyselinou dusičnou sa z neho získava.

Koncentrovaná kyselina dusičná sa vyrába v oceľovom stojatom autokláve s hliníkovou vložkou podľa reakcie

$$2N_2O_4 \text{ (kvapalný)} + H_2O \text{ (kvapalná)} + O_2 = 4HNO_3.$$

Oxid dusičitý sa získava z opätovne oxidovaných nitróznych plynov absorpciou v ochladenej kyseline dusičnej, vyvarením a skvapalnením. Kyslík sa privádza pod tlakom. Reakcia beží pri tlaku 5 MPa. Získava sa až 98 % kyselina dusičná.

VÝROBA DUSIČNANU AMÓNNEHO A DUSIČNANU AMÓNNO-VÁPENATÉHO

Dusičnan amónny, NH_4NO_3, anglický názov ammonium nitrate, má rel.mol.hm. 80,05, šp.hm. 1,725, t.t. 169,6° C. Je rozpustný vo vode a v alkohole. Za sucha je výbušný a hygroskopický. Obsahuje asi 36 % dusíka.

Dusičnan amónny sa vyrába dvojstupňovou neutralizáciou 48 až 60 % kyseliny dusičnej plynným amoniakom. Neutralizačné teplo zahustí roztok na 80 %. Ten sa potom v odparke zahustí až na 96 až 98 %, vysuší a pomelie.

Pri výrobe dusičnanu amónno-vápenatého sa do hotového taveného dusičnanu amónneho pridáva mletý vápenec a potom sa produkt granuluje. Výsledný produkt obsahuje 25 % dusíka.

Časť amoniaku môže pochádzať a amoniakovej vody alebo z odpadových vôd z amoniakového prania vodíka pri výrobe amoniaku.

Pri neutralizácii vzniká roztok dusičnanu amónneho, ktorý sa uvoľneným reakčným teplom zahustí asi na 80 % a potom dodatočne až na 96 až 98 %. Tavenina sa odvádza na kryštalizáciu alebo granuláciu. V prípade dusičnanu amónno-vápenatého sa pridaním mletého vápenca zníži obsah dusíka na 25 %.

VÝROBA DUSIČNANU VÁPENATÉHO

Dusičnan vápenatý, $Ca(NO_3)_2$, nórsky liadok, anglický názov calcium nitrate, nitrocalcite, má rel. mol. hm. 164,10, šp. hm. 2,36, t.t. 561°C. Obsahuje len 14 % dusíka. Je to biela hygroskopická láka. Rozpúšta sa vo vode i v alkohole. Používa sa málo.

Dusičnan vápenatý sa vyrába zavádzaním nitróznych plynov do roztoku hydroxidu vápenatého.

VÝROBA DUSIČNANU SODNÉHO

Dusičnan sodný, $NaNO_3$, čílsky liadok, naglický názov sodium nitrate, cubic niter, má rel. mol. hm. 85,01, šp. hm. 2,217, t.t. 308°C, pri 380°C sa rozkladá. Je to bezfarebná látka, rozpustná vo vode. Obsahuje len 16 % dusíka. Do pôdy zanáša nežiadúci sodík, preto sa už používa málo.

Dusičnan sodný sa vyrába zavádzaním nitróznych plynov do roztoku hydroxidu sodného.

VÝROBA KYANAMIDU VÁPENATÉHO

Kyanamid vápenatý, $CaCN_2$, anglický názov calcium cyanide, nitrolin, lime nitrogen, má rel. mol. hm. 80,10, t.t. 1190°C. Používa sa málo, lebo je drahý a pomaly sa rozpúšťa..

Kyanamid vápenatý sa vyrába reakciou acetylidu vápenatého a dusíka pri 1100°C podľa reakcie:

$$CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C.$$

S vodou dáva uhličitan vápenatý podľa rovnice:

$$CaCN_2 + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3.$$

VÝROBA MOČOVINY

Močovina, $CO(NH_2)_2$, anglický názov urea, carbamide, carbonyl diamide, má rel. mol. hm. 60,05, šp. hm. 1,355, t.t. 132,7°C. Je to bezfarebná látka, rozpustná vo vode i v alkohole. Je výborným dusíkovým hnojivom, lebo obsahuje 46 % dusíka..

Močovina sa pripravuje synteticky podľa reakcie:

$$2NH_3 + CO_2 = NH_2\text{-}COO\text{-}NH_4$$

$$NH_2\text{-}COO\text{-}NH_4 = CO(NH_2)_2 + H_2O.$$

FOSFOR

Fosfor P, angl. názov phosphorus, má rel. at. hm. 30,98. Vyskytuje sa v štyroch alotropických modifikáciach – ako ***biely fosfor*** (alebo belavožltý, zložený z molekúl P_4, najreaktívnejší, na vzduchu nestály, samozápalný, prudko jedovatý, uchováva sa pod vodou, zapaľuje sa pri 60°C, horí nažltlým plameňom za vzniku bieleho hustého dymu, v tme svetielkuje - fosforeskuje), ***červený fosfor*** (amorfný, s polymérnou štruktúrou, pomerne stály, nejedovatý, zapaľuje sa až pri 260°C, spolu so skleneným prachom, sulfidom antimonitým a oxidom manganičitým MnO_2 je na škrtadle zápalkových škatuliek, hlavička zápalky je ľahko zápalná zmes, obsahuje chlorečnan draselný a sulfid antimonitý – teplom uvoľneným pri škrtnutí zápalky na škrtadle vzniknú stopy bieleho fosforu a ten zapáli horľavinu hlavičky), ***čierny fosfor*** (kovový, najstálejší) a ***fialový fosfor***. Zahrievaním sa biely fosfor mení na červený. Biely fosfor sa používa ako dymotvorná[4] a zápalná látka i ako surovina v chemických výrobách.

[4] Umelé dymy a hmly majú veľký praktický význam. Hmly sú vo vzduchu jemne rozptýlené kvapôčky kvapaliny, dym je suspenzia tuhých častíc vo vzduchu a vzniká spravidla horením. Umelú hmlu možno vytvoriť z každej látky, ktorá sa dá mechanicky alebo teplom rozptýliť do vzduchu, aby vytvorila oblak. Najlepšou dymotvornou látkou je biely fosfor, ktorý horí na oxid fosforečný a ten s vlhkosťou vzduchu dáva hustú hmlu kyseliny fosforečnej. Podobne je to aj oxid sírový, ktorý dáva hmlu kyseliny sírovej. Význam pre tvorbu hmly majú aj niektoré chloridy – chlorid amónny, chlorid antimoničitý, chlorid arzeničný, chlorid ciničitý, chlorid fosforitý, chlorid horečnatý, chlorid titaničitý. Tieto chloridy pri vyššej teplote uvoľňujú chlorovodík a za prítomnosti amoniaku vzniká dym chloridu amónneho. Farebné dymy sú zápalné zmesi s organickým farbivom, ktoré sa teplom vyparuje bez rozkladu a farbí dym.

V prírode sa vyskytuje vo fosforečnanoch, ako je fosforit – fosforečnan vápenatý $Ca_3(PO_4)_2$ a apatit – fluoridofosforečnan vápenatý $3Ca_3(PO_4)_2.CaF_2$.

ZLÚČENINY FOSFORU

Obdobou amoniaku je ***fosfán*** PH_3. Je to bezfarebný plyn, zapáchajúci po rybách. ***Difosfán*** P_2H_4 je bezfarebná kvapalina.

Zo zlúčenín fosforu sú dôležité oxidy, oxokyseliny a fosforečnany.

Oxid fosforečný P_4O_{10} vzniká spaľovaním fosforu na vzduchu. Je to tuhá biela látka, silne hygroskopická (používa sa na vysúšanie). S vodou poskytuje kyselinu trihydrogénfosforečnú.

Kyselina trihydrogénfosforečná H_3PO_4, angl. názov ortho-phosphoric acid, má rel. mol. hm. 98,04, šp. hm. 1,834, t.t. 42,35°C, t.v. s 1/2 H_2O 213°C. Je to bezfarebná látka, na vzduchu sa rozplýva. Je rozpustná vo vode a v alkohole. Na rozdiel od kyseliny dusičnej je veľmi stála a nemá oxidačné vlastnosti. Väčšinu kovov nerozpúšťa, lebo sa v zriedenej kyseline na ich povrchu vytvára vrstvička nerozpustných fosforečnanov. Zahrievaním uvoľňuje molekuly vody a postupným spájaním fosforečnanových skupín kondenzuje až na polyfosforečné kyseliny. Používa sa na výrobu priemyselných hnojív a na povrchovú úpravu kovov. Dáva tri rady solí – dihydrogenfosforečnany, hydrogenfosforečnany a fosforečnany. Fosforečnany sa používajú v potravinárstve, na zmäkčovanie vody ako zložky pracích prostriedkov, pri výrobe liečív.

Zo zlúčenín halogénov s fosforom sú dôležité chlorid fosforitý a chlorid fosforečný. ***Chlorid fosforitý*** PCl_3 je bezfarebná kvapalina ostrého zápachu, dráždi na slzenie. Na vzduchu dymí. ***Chlorid fosforečný*** PCl_5 je biela kryštalická látka ostrého zápachu, tiež dráždi na slzenie. Na vzduchu sa rozplýva. Pri zahrievaní sublimuje, pri vyšších teplotách sa rozkladá na chlorid fosforitý a chlór.

VÝROBA FOSFORU A KYSELINY TRIHYDROGÉNFOSFOREČNEJ

Fosfor sa vyrába elektrotermicky podľa reakcie:

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 10C + 6SiO_2 = 6CaSiO_3 + 10CO + P_4$$

v jednofázovej alebo trojfázovej oblúkovej peci. Vznikajúce plyny sa odvádzajú do kondenzačnej sústavy chladenej teplou vodou. Surový fosfor sa čistí sedimentáciou. Plní sa do pozinkovaných oceľových fliaš alebo železničných cisterien a nakoniec sa prevrství vodou.

Spaľovaním pár fosforu sa vyrába termická kyselina trihydrogénfosforečná podľa reakcií:

$$P_4 + 5O_2 = P_4O_{10}$$
$$P_4O_{10} + 2H_2O = 4HPO_3$$
$$HPO_3 + H_2O = H_3PO_4$$

Oxid fosforečný sa absorbuje vo vode v dvojici veží. Za vežami je zaradený elektrický odlučovač, zachytávajúci hmlu kyseliny metafosforečnej. Vyrobí sa asi 80 % kyselina trihydrogénfosforečná.

Kyselina trihydrogénfosforečná sa dá vyrobiť aj extrakčným spôsobom rozkladom fosforečnanov kyselinou sírovou podľa reakcie:

$$Ca_5(PO_4)_3F + 5H_2SO_4 + 10H_2O = 3H_3PO_4 + 5CaSO_4.2H_2O + HF.$$

Extraktory sú opatrené miešadlami. Získaná kyselina trihydrogénfosforečná má len 25 % a musí sa zahusťovať.

VÝROBA FOSFOREČNANU AMÓNNEHO

Ako priemyslové hnojivo sa používa hydrogén- a dihydrogénfosforečnan amónny (diamóniumfosfát).

Hydrogénfosforečnan amonný, $(NH_4)_2HPO_4$, anglický názov ammonium orthophosphate (monohydrogen), má rel. mol. hm. 132,11, šp. hm. 1,619. Je to bezfarebná látka, rozpustná vo vode.

Dihydrogénfosforečnan amonný, $NH_4H_2PO_4$, anglický názov ammonium orthophosphate (dihydrogen), ammonium biphosphate, má rel. mol. hm. 115,07, šp. hm. 1,803. Je to bezfarebvná látka, rozpustná vo vode.

Fosforečnan amónny sa vyrába dvojstupňovou neutralizáciou kyseliny fosforečnej amoniakom. V prvom stupni sa kyselina fosforečná pridaním 80 až 90 % amoniaku zneutralizuje do pH 4,5, kedy sú straty amoniaku aj za varu nepatrné. Dobrá neutralizácia si však vyžaduje nadbytok amoniaku, ktorý potom odchádza v exhalátoch.

Roztok fosforečnanu amónneho sa uvoľneným reakčným teplom tak zahustí, že po vychladnutí sa môže bez filtrácie odstrediť a sušiť. Výsledný produkt je zmes hydrogén- a dihydrogénfosforečnanu amónneho.

Potrebná kyselina fosforečná sa získava rozkladom surového prírodného fosfátu kyselinou sírovou ako pri výrobe dvojitého superfosfátu.

VÝROBA SUPERFOSFÁTU

Superfosfát je rozpustné fosforečné hnojivo, tvorené zmesou dihydrogén- a hydrogénfosforečnanu vápenatého a síranu vápenatého. Vyrába sa od roku 1846, v Čechách od roku 1861.

Princíp výroby superfosfátu spočíva v tom, že pomocou kyseliny sírovej sa nerozpustné prírodné fosforečnany menia na rozpustnejšie hydrogénfosforečnany.

Superfosfát sa vyrába rozkladom mletého surového fosfátu alebo koncentrátu fosfátov 62 až 69 % kyselinou sírovou. Fluórapatit sa rozloží na dihydrogénfosforečnan vápenatý, síran vápenatý a fluorovodík. Časť fluorovodíka uniká do odplynov, ale stykom s oxidom kremičitým dáva fluorid kremičitý. Druhá časť fluorovodíka zostáva v superfosfáte ako kyselina fluórokremičitá H_2SiF_6, fluórokremičitan sodný a fluórokremičitan vápenatý. Vyrobený superfosfát sa nechá dozrieť v dozrievacej komore.

V priemysle sa využívajú dva postupy výroby superfosfátu. Starší postup je podľa Beskowa. Fosforitová múčka sa zmieša s kyselinou sírovou v liatinovom kotlíku na strope vozňovej komory. Kotlík je asi 1,5 m vysoká nádoba. Po rozmiešaní oboch látok steká horúca zmes do vozňa v komore, z ktorej sa odsáva fluorovodík. Po naplnení sa vozeň ochladí, odstránia sa bočnice a vozeň so stuhnutým obsahom sa presunie ku karuselu s nožmi, ktoré produkt rozrežú. Transportérmi sa rozrezaný superfosfát dopraví do skladu, kde určitý čas dozrieva.

Novší technologický postup využíva Moritzovu-Standaertovu komoru. Je to nízky valec o priemere 8 m, ktorý sa otáča okolo stabilného dutého polvalca o priemere 1 m. Komora je oceľová alebo železobetónová. Reakčná zmes sa pripravuje nepretržite, priteká do komory cez veko . Komora sa otáča a stuhnutý blok superfosfátu za pár hodín príde ku karuselu s nožmi. Narezaný produkt sa dopravníkmi dopravuje do skladu na dozretie.

Superfosfát sa po navlhčení môže granulovať.

Odplyny z výroby superfosfátu sa zachytávajú v rôznych typoch absorpčných zariadení obvykle vo vode, pričom fluorid kremičitý dáva kyselinu fluórokremičitú podľa rovnice

$$3SiF_4 + 2H_2O = 2H_2SiF_6 + SiO_2.$$

Kyselina fluórokremičitá, H_2SiF_6, anglický názov fluosilicic acid, silicofluoric acid, má rel. mol.hm. 144,08, šp.hm. 1,29 až 1,31. Je to bezfarebná kvapalina.

Absorpčná zmes sa spracúva najčastejšie na fluórokremičitan sodný, a to vysolením roztoku kyseliny fluórokremičitej chloridom sodným podľa rovnice

$$H_2SiF_6 + 2NaCl = Na_2SiF_6 + 2HCl$$

Fluórokremičitan sodný, Na_2SiF_6, anglický názov sodium fluo-silicate, salufer, má rel. mol.hm. 188,05, šp.hm. 2,755. Sú to bezfarebné kryštáliky, slabo rozpustné vo vode.

Pri vysolení sa využíva zníženie rozpustnosti fluórokremičitanu sodného po pridaní nadbytku chloridu sodného pri teplote 25°C zo 7,8 $g.L^{-1}$ na 0,1 $g.L^{-1}$.

Po vysolení sa fluórokremičitan sodný oddelí od kryštalizačného lúhu, premyje studenou vodou a suší. Z tohto fluórokremičitanu sodného sa rozkladom s hydroxidom sodným dá získať fluorid sodný a s vápenným mliekom fluorid vápenatý.

UHLÍK

Uhlík C, angl. názov carbon, má rel. at. hmn. 12,01, t.v. 4200°C, sublimuje nad 3500°C. Čistý uhlík sa vyskytuje v dvoch alotropických modifikáciach – ako diamant a grafit. Je pomerne málo reaktívny. S inými prvkami reaguje až pri vyššej teplote. Oxidácia uhlíka za vysokej teploty sa využíva na redukciu kovov z ich rúd. Má mnohostranné použitie – vyrábajú sa z neho elektródy, taviace kelímky, ceruzky, grafit sa používa ako mazadlo ložísk, moderátor do jadrových reaktorov, diamant sa používa na opracovanie tvrdých materiálov.

S prvkami so slabou elektronegativitou (kovy, bór, kremík) tvorí uhlík karbidy – karbid vápenatý CaC_2, karbid kremičitý SiC. So sírou dáva sírouhlík. Z halogenidov uhlíka je dôležitý tetrachlórmetán CCl_4, jedovaté nepolárne organické rozpúšťadlo. S dusíkom dáva uhlík kyanidy. S kyslíkom dáva oxid uhoľnatý a oxid uhličitý. Oba oxidy majú technické využitie.

Oxid uhličitý s vodou dáva kyselinu uhličitú. Od nej sú odvodené hydrogenuhličitany a uhličitany. Uhličitany okrem sodného, draselného a amonného sú vo vode nerozpustné. Hydrogenuhličitany sú vo vode rozpustné.

VÝROBA SÍROUHLÍKA

Sírouhlík CS_2, karbonbisulfid, anglický názov carbon bisulfide, carbon disulfide, má rel. mol. hm. 76,12, šp. hm. 1,261, t.t. -111,6°C, t.v. 46,3°C.

Sírouhlík je bezfarbená kvapalina, ľahko sa vyparuje a zapaľuje, horí modrým plameňom na oxid uhličitý a oxid siričitý za vývoja tepla. V zmesi so vzduchom je výbušný. Je slabo rozpustný vo vode (čo sa využíva pri jeho izolácii), rozpustný v alkohole. Státím na svetle hnedne a nepríjemne zapácha. Dobre rozpúšťa síru, fosfor, bróm, jód, kaučuk, gáfor a tuky. Je jedovatý. Pôsobí ako nervový jed. Môže sa vyvinúť chronická otrava sírouhlíkom, ktorá sa prejavuje závrťami, malátnosťou, chudnutím, stratou citlivosti, pocitmi stiesnenosti, vedúcimi až k samovražedným sklonom.

Sírouhlík sa používa pri výrobe viskózových vláken, celofánu, chloridu uhličitého, gumárenských chemikálií, pesticídov a ďalších látok.

Sírouhlík sa dopravuje v železničných cisternách a v oceľových sudoch pod vrstvou vody. Je totiž ľahko zápalný a jeho pary so vzduchom tvoria výbušnú zmes.

Sírouhlík sa vyrába buď priamou syntézou zo síry a uhlíka v retortových peciach pri teplotách okolo 800°C bez prístupu vzduchu podľa reakcie

$$C + 2S = CS_2,$$

alebo zo sírnych pár a polokoksu vo fluidnej vrstve, alebo z metánu a síry.

Uhlík sa používa vo forme vyžíhaného drevného uhlia. Síra sa roztaví (t.t. 112 až 120°C) a prefiltruje. Vo vyhriatych retortových peciach bez prístupu vzduchu prebieha vlastná syntéza, pričom vzniká plynný sírouhlík, znečistený sulfánom (H_2S, rel.mol.hm. 34,08, bezfarebný plyn, h 1,539 $g.L^{-1}$, t.t. -82,9 °C, t.v.-61,80 °

C, rozpustný vo vode, šp.hm. roztoku 1,1895) a karbonylsulfidom (COS, plyn, rel.mol.hm. 60,06, t.t. -138°C, t.v. -50,2°C, rozpustný vo vode a alkohole, h 2,72 $g.L^{-1}$). Vzniknuté plyny sa ochladia a kondenzujú pod vodou. Neskondenzovaný podiel sírouhlíka s ostatnými plynnými splodinami sa ďalej chladí a absorbuje v oleji. Neabsorbované plyny, v ktorých je až 80 % sulfánu, sa zmieša so vzduchom a katalyticky spália v peci (Clausova pec). Pritom vzniká voľná síra, ktorá sa vracia späť do výroby.

Sírouhlík sa chladí a kondenzuje vo valcovitých ležatých nádobách - kondenzátoroch.
Tie sú zvrchu skrápané vodou. Odtekajúca chladiaca voda obsahuje len mechanické nečistoty.

Do kondenzátorov sa privádza voda, v ktorej hlavný podiel sírouhlíka skondenzuje a klesá ku dnu. Ostatné plyny (sulfán, karbonylsulfid a zvyšok sírouhlíka) idú na hlboké chladenie. Nad ochladeným skondenzovaným sírouhlíkom zostáva vrstva vody, ktorá sa vymieňa a odteká. Je chemicky znečistená.

Vyrobený surový sírouhlík sa po kondenzácii odvádza do zásobných nádrží, kde je tiež pod vodou. Voda odtekajúca zo zásobníkov je chemicky znečistená.

Surový sírouhlík sa čistí destiláciou a prepraním v 20 % hydroxide sodnom. Čistý sírouhlík sa ukladá v sklade čistého produktu. Z destilácie odchádzajú chladiace vody, ktoré nemusia byť znečistené. Môžu sa znečistiť len v prípade poruchy na výrobnom zariadení.

Chladiace vody z Clausových pecí sú tiež odpadom, ale nie sú znečistené.

Okrem toho odtekajú chemicky znečistené vody nárazove z plynojemov , v malom množstve aj zo skladu čistého sírouhlíka a olejom znečistené odpadové vody z olejovej absorpcie. Chladiace vody z hlbokého chladenia sú tiež odpadom.

VÝROBA ACETYLÉNU

Acetylén, C_2H_2, anglický názov acetylene, má rel.mol.hm. 26,02, t.t. -181,8°C, t. -88,5°C. Je to bezfarebný horľavý plyn, rozpustný vo vode a v alkohole.

Používa sa v priemysle farbív, výbušnín, na výrobu liehu, kyseliny octovej, chloroprénového kaučuku.

Acetylén je uhľovodík a patrí do organickej chémie. Jeho výroba sa zaraďuje k anorganickým, lebo východiskovými surovinami sú anorganické látky.

Acetylén sa najčastejšie vyrába rozkladom karbidu vápenatého vodou podľa rovnice

$$CaC_2 + 2H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2.$$

Pri vlastnej výrobe sa karbid vápenatý v malých dávkach pridáva do vody. Spotreba vody je asi 20 x vyššia ako si vyžaduje reakcia, lebo voda musí odvádzať aj reakčné teplo. Vo vode zostáva hydroxid vápenatý.

Surový acetylén sa zbavuje nečistôt (sulfán, fosfín, arzín, amoniak a iné) v práčkach. V prvej práčke sa odstraňuje amoniak zriedenou kyselinou sírovou alebo kyselinou chlorovodíkovou. Potom nasleduje chlórnanová práčka na odstránenie sulfánu, fosfínu a arzínu. Preháňaním cez oxid vápenatý sa acetylén zbaví aj chlóru a kyseliny chlorovodíkovej. Napokon sa filtruje cez vatu.

VÝROBA SÓDY

Uhličitan sodný, Na_2C0_3, sóda, anglický názov sodium carbonate, má rel.mol.hm. 106, šp.hm. 2,533, t.t. 851°C.

Je to biely prášok, rozpustný vo vode, slabo rozpustný v absolútnom alkohole.

Používa sa pri výrobe mydla, skla, hydroxidu sodného, pri farbení vlny a ľanu, na zmäkčovanie vody, v kožiarskom priemysle, v papierenskom priemysle.

Sóda sa vyrába metódou, ktorú už v roku 1866 zaviedol SOLVAY. Hlavné suroviny pri výrobe sódy sú chlorid sodný, amoniak a oxid uhličitý.

Z chloridu sodného sa pripraví roztok – soľanka rozpúšťaním v bazénoch. Chlorid sodný býva znečistený soľami vápnika a horčíka, ktoré treba z roztoku chloridu sodného odstrániť. Prísadou malých zvyškov sódy, amoniaku, hydroxidu a chloridu bárnatého sa zbavuje týchto iónov vápnika, horčíka, železa a síranov. Zrazenina sa odstraňuje dekantáciou. Soľanka sa čistí aj vymieňačmi iónov.

Vyčistený roztok chloridu sodného – soľanka sa vypustí zo zásobnej nádrže do absorbéra, kde sa dosycuje amoniakom z regenerácie kryštalizačného klúhu. Tu sa pohlcujú aj odpadové plyny, obsahujúce amoniak a oxid uhličitý, z vákuových filtrov a karbonatačných kolón.

Karbonatácia soľanky sa robí v Solvayovej kolóne. Je až 22 m vysoká s priemerom 2 m a je zostavená z oceľových prstencov. V spodnej tretine je každý druhý prstenec nahradený chladičom. Na každom poschodí je jeden široký otvor, nad ktorým je plochý klobúčik..

Ochladená amoniakálna soľanka priteká zhora do karbonatačnej kolóny a odspodu sa do nej privádza oxid uhličitý z kalcinačnej pece. Oxid uhličitý z vápenky sa privádza vyššie. Plyny poháňajú kompresory.

Soľanka prejde kolónou za 2 až 3 h. Oxid uhličitý z vápenky sa privádza pod tlakom 0,2 až 0,25 MPa v spodnej tretine kolóny. Koncentrovaný oxid uhličitý ako zmes plynu z vápenky a z kalcinačnej pece sa vedie zospodu.

V karbonatačnej kolóne prebiehajú hlavné reakcie. Vytvorí sa hydrogénuhličitan sodný podľa rovnice

$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O = NaHCO_3 + NH_4Cl..$$

Zo spodku kolóny odteká hustý roztok, ktorý sa filtruje na rotačnom vákuovom filtri.

Teplota kaše, ktorá odchádza z kolóny, má byť 25 až 30°C, aby sa hydrogénuhličitan čo najúplnejšie vylúčil. Kašovitá zmes obsahuje asi 30 % kryštálov hydrogénuhličitanu.

Hrubozrnný hydrogénuhličitan sodný sa odfiltruje a kalcinuje v rotačných peciach podľa rovnice

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Získaná sóda sa dopravuje do skladu.

Kalcinácia hydrogénuhličitanu sa robí v rotačnej peci s priamym plynovým vykurovaním. Pec je asi 25 m vysoká a vykoná asi 5 otáčok za minútu. Plyny z kalcinačnej pece obsahujú asi 90 % oxidu uhličitého.

Uvoľnený oxid uhličitý sa chladí, zbavuje prachu a znova vedie do karbonatačnej kolóny. Filtrát sa vo vysokej kolóne účinkom vápenného mlieka a tepla rozkladá podľa rovnice:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2NH_3 + CaCl_2 + H_2O$$

a uvoľnený amoniak sa odvádza na dosycovanie soľanky.

Časť chloridu sodného zostáva v reakčnej zmesi. Vápenné mlieko na regeneráciu amoniaku sa vyrobí z oxidu vápenatého, ktorý odpadá z pálenia vápenca s cieľom získať potrebný oxid uhličitý.

Dosycovanie soľanky amoniakom sa robí v 8 až 10 m vysokej kolóne, ktorá sa chladí chladičmi umiestnenými na dne. Chladiče sú duté prstence s osnovou vodorovne uložených rúrok, ktorými preteká voda. Odtekajúca soľanka má teplotu asi 60°C.

Soľanka obsahuje 305 až 310 g $NaCl.L^{-1}$. Na výrobu 1 t sódy treba 5,5 m^3 soľanky.

Kryštalizačný lúh sa regeneruje vo veži s ohrievačom a chladičom. Roztok chloridu vápenatého sa vypúšťa do verejných tokov.

VÝROBA POTAŠE

Potaš, K_2CO_3, uhličitan draselný, anglický názov potassium carbonate, pearl ash, salt of tartar, potash, má rel. mol. hm. 138,20, šp. hm. 2,29, t.t. 891°C.

Potaš je bazfarebná látka, rozpustná vo vode. Je známa oddávna. Získavali ju z drevného popola, potom aj z liehovarských výpalkov.

Používa sa pri výrobe skla a keramiky, pri výrobe priemyselných hnojív, pri kvasení, činení koží, výrobe mydla a iných výrobkov.

Potaš sa vyrába neutralizáciou elektrolyticky pripraveného roztoku KOH oxidom uhličitým v kolóne so zvonovitými poschodiami. Vylúčené kryštály sa odstreďujú a ich kalcináciou sa dostane bezvodá potaš. Potrebný oxid uhličitý sa získava z dymových plynov z kalcinačných pecí.

VÝROBA ACETYLIDU (KARBIDU) VÁPENATÉHO

Acetylid (karbid) vápenatý, CaC_2, anglický názov calcium carbide, má rel. mol. hm. 64,08, šp. hm. 2,22, t.t. 2300°C.

Sú to bezfarebné priesvitné kryštály, nerozpustné v bezvodých rozpúšťadlách. Technický karbid vápenatý je zmes 80 % CaC_2 a20 % CaO a ďalších prímesí (SiO_2, P, S, C).

Karbid vápenatý je surovinou pre výrobu acetylénu.

Acetylid vápenatý sa vyrába tavením oxidu vápenatého s koksom a antracitom v elektrickej peci podľa rovnice:

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO.$$

Výroba je energeticky veľmi náročná, spotrebuje sa 3 000 $kWh.t^{-1}$ CaC_2.

Tavenie surovín sa uskutočňuje v polouzavretej alebo uzavretej oblúkovej peci pri teplote až 3 500°C. Pec má zariadenie na odvod plynov. V peci sa používajú visiace, kontinuálne posúvateľné uhlíkové Soderbergerove elektródy.

Sú to plechové valce naplnené uhlíkovou zmesou - rozomletým koksom, ropným koksom, antracitom, smolou a dechtom, ktorá je po zmiešaní zgrafitovaná pri teplote 2 300°C.

Druhou elektródou je uhlíkový blok v dne pece.

Nístej pece je vmurovaná do oceľového plášťa a vyložená žiaruvzdornými grafitovými tvárnicami.

Tavenina acetylidu vápenatého sa periodicky odpichuje. Granuluje sa v 50 m dlhom granulačnom bubne chladenom vodou. Asi 10 cm veľké hrudky sa drvia a produkt sa plní do vzduchotesných sudov (reaguje už so stopami vody).

KREMÍK

Kremík Si, angl. názov silicon, má rel. at. hm. 28,06, t.t. 1420°C, t.v. 2600°C. Je nerozpustný vo vode. V prírode sa vyskytuje len v zlúčeninách. Svojimi vlastnosťami sa odlišuje od uhlíka. Elementárny kremík je hnedý prášok alebo tmavo sivá kryštalická látka. Má štruktúru diamantu, väzby Si-Si sú však slabšie ako väzby C-C a preto je krehší. Kremík je polovodič (jeho elektrická vodivosť rastie s teplotou). Je veľmi málo reaktívny, s ostatnými prvkami reaguje až za vysokých teplôt. Používa sa v elektroetechnike na výrobu polovodičov, v hutníctve a pre chemické výroby.

S vodíkom dáva silány, podobne ako sú alkány Sú umele pripravené, veľmi reaktívne, ale nestále. S kovmi dáva silicidy. S halogénmi dáva halogenidy, ktoré sú prchavé. Najdôležitejšia zlúčenina kremíka je oxid kremičitý SiO_2. Je to veľmi stála látka. V prírode sa vyskytuje najmä ako kremene rôznych farebných odtieňov. Je základom výroby skla.

Silikagel vzniká z kyseliny tetrahydrogenkremičitej H_4SiO_4 tvorením polymérneho solu a z neho gelu, ktorý má schopnosť viazať veľké množstvo vody a iných látok. ***Vodné sklo*** je vodný roztok kremičitanov alkalických kovov. Vyrába sa tavením piesku so sódou alebo potašou. ***Silikony*** sú organokremičité polymérne látky.

VÝROBA SKLA

Sklo je homogénna a izotropná látka. Vyrába sa tavením príslušných surovín a ochladením ich taveniny tak, aby neprebiehala kryštalizácia.

Sklo má veľmi rozmanité použitie.

So sklom sa ľudia stretali oddávna vo forme obsidiánov – kusov sopečného skla v láve. V Starom Egypte v 13. st. pred n.l. vyrábali kremičitú keramiku a z tejto výroby sa asi vyvinula sklárska výroba. Rozvoj sklárstva v antike bol podmienený vynálezom sklárskej píšťaly – vyfúknuté nádoby sa ručne tvarovali. Veľmi známe bolo benátske sklo z ostrova Murano. Bolo to najmä dekoratívne sklo so štiepanými ozdobami. Vrchol slávy dosiahlo v 16. storočí. Preslávené boli najmä benátske zrkadlá. V našich krajoch sa sklo vyrábalo od 14. storočia v malých dielničkách v zalesnených častiach krajiny – výroba spotrebovala veľa palivového dreva a potaše z popola. Po vyčerpaní zdroja dreva sa sklárne sťahovali hlbšie do lesov. U nás sú sklárne v Lednických Rovniach, Nemšovej, Zlatne, Katarínskej Hute, Utekáči a v Poltári. Kvalita starého skla bola nízka, lebo nebolo dobre pretavené, malo zelenkastú alebo žlkastú farbu od železa v kremeni Až od 16. storočia sa začali používať čisté suroviny bez nečistôt a kvalita skla výrazne stúpla.

SUROVINY NA VÝROBU SKLA

Princíp výroby skla spočíva v tom, že sa vyrobí tavenina zo sklárskeho piesku, vápenca, sódy a potaše (***sklársky kmeň***) a tá sa spracúva. Sklársky piesok je oxid kremičitý. Okrem základných surovín sa na výrobu skla používa rad pomocných sklárskych surovín.

Oxid kremičitý, SiO_2, anglický názov silicon dioxide, má rel.mol.hm. 60,06, šp.hm. 2,27, t.t 1 713°C, t.v. 2 230°C. Je to bezfarebná kryštalická látka, nerozpustná vo vode. Pred použitím na výrobu skla sa musí zbaviť nečistôt, ktoré sfarbujú sklo. Robí sa to vypieraním v práčkach, kde sa piesok zbaví železa a hliny. Dôležitá je i zrnitosť piesku – veľké zrná sa dostatočne nepretavia a robia chyby v skle.

Vápenec – uhličitan vápenatý dodáva sklovine chemickú stálosť a odolnosť. Pre biele sklo musí mať čo najmenej železa. Používa sa mletý nepálený vápenec (mramorová múčka), niekedy i krieda a dolomit ($CaCO_3.MgCO_3$).

Sóda – uhličitan sodný dodáva do skla oxid sodný, ktorý umožňuje tavenie skla a jeho spracovanie.

Potaš – uhličitan draselný je zdroj oxidu draselného pre draselné sklo, ktoré je ušľachtilejšie ako sodné sklo. Potaš dodáva sklovine vysoký lesk a robí ju „dlhou“ – má dlhý interval spracovateľnosti.

Podľa základných surovín sa rozlišuje:
- vápenaté a olovnaté sklo,
- sodno-vápenaté sklo (francúzske),
- draselno-vápenaté sklo (český krišťál),
- borité sklo, obsahujúce kremík, bór, sodík a hliník, je chemicky a tepelne odolné.

Pomocné sklárske suroviny:
- olovnaté
- číriace
- odfarbovacie
- farbiace
- zakaľujúce.

Olovnaté pomocné sklárske suroviny: používa sa mínium (ortoolovičitan olovnatý Pb_2PbO_4) ako zdroj olova, dodáva sklu vysoký lesk, veľký lom svetelných lúčov a veľkú špecifickú hmotnosť.
Číriace pomocné sklárske suroviny: pridávajú sa do sklárskeho kmeňa, aby sa odstránili bublinky a nečistota z roztavenej skloviny. Používa sa síran sodný, liadok draselný, dusičnan sodný, zlúčeniny arzénu.
Odfarbujúce pomocné sklárske suroviny: používajú sa pri výrobe bezfarebného skla, dávajú sklu väčší lesk a priezračnosť, obmedzujú účinok oxidu železnatého, ktorý dodáva sklu nepekný zelený nádych. Na odfarbovanie sa používa burel (pyroluzit MnO_2), selén, oxid nikelnatý a oxid kobaltnatý. Na výrobu úplne bieleho skla sa pridávajú do sklárskeho kmeňa iba v nepatrnom množstve.

Farbiace pomocné sklárske suroviny: na dodanie farby sklu sa používa rad látok – modrú farbu dodáva oxid kobaltnatý, fialovú oxid nikelnatý a oxid manganičitý, modrozelenú meď, žltú sulfid kademnatý alebo striebro, červenú zlato, meď a selén. Krásne odtiene, trblietavosť a čistota farieb sa dosiahne pomocou oxidov vzácnych zemín - napríklad žltá až červená zlúčeninami céru, zlatožltá farba citrín oxidom ceričitým, zelená farba beryl kombináciou chrómu a céru, fialová neodýmom, žltozelená s charakteristickým dvojfarebným odtieňom prazeodýmom, červená zlatom a jeho zlúčeninami – napríklad tmavočervená farba zlatý rubín (nepatrné častice zlata rozptýlené v skle). Pri farbení skla výsledok závisí od druhu a množstva prísady, od teploty a dĺžky času tavenia, od zloženia skla a od pracovných podmienok.
Zakaľujúce pomocné sklárske suroviny – ide o látky v skle ťažko rozpustné a preto zakaľujúce, znepriehľadňujúce. Sú to prírodné fluority – kryolit (Na_3AlF_6 fluorohlinitan sodný), kazivec (fluorit, fluorid vápenatý CaF_2), mastenec (hydrogénmetakremičitan horečnatý). Rozlišuje sa:

- čiastočne priehľadné opalínové sklo
- alabastrové sklo (pripomínajúce alabaster, úbel, sadrovec $CaSO_4.2H_2O$)
- mliečne (opálové) sklo (pripomína porcelán)
- bezfarebné alebo farebné opakové sklo, nepriehľadné, používa sa na obkladanie stien.

Suroviny na výrobu skla sa vysušia, rozomelú na jemné zrná a premiešajú v určenom pomere. Do tohto sklárskeho kmeňa sa pridávajú i sklené črepy na urýchlenie tavenia. Sklársky kmeň sa taví vo vaňovej alebo panvovej peci pri teplote asi 1450°C.

Panvové pece sú komorové pece, do ktorých sa vkladajú šamotové panvy a v nich sa taví sklo. Býva 1 až 14 paniev. Sú výhodné, lebo možno v nich taviť špeciálne sklá i rôzne farebné sklá.

Vaňové pece sú veľké nádrže na tavenie skloviny. Sú hospodárnejšie, lebo môžu pracovať nepretržite.

Tavenina je číra kvapalina, ktorá sa ochladí asi na 1150°C a spracuje sa fúkaním, lisovaním, ťahaním a liatím.

Fúkanie skla sa robí pomocou sklárskej píšťaly, čo je 120 až 150 cm dlhá železná bezošvá rúrka. Na jednom jej konci je drevené držadlo s mosadzným náustkom, na druhom rozšírená kužeľovitá hlavica z ocele. Niektoré výrobky sa vyfukujú voľne, iné pomocou tvárnic a rôzneho náradia. Tvárnice sú z bukového alebo hruškového dreva alebo liatiny. Vyfúknutá nádoba sa odklepne z píšťaly a dá sa do chladiacej pece. Po vychladnutí sa obrúsi vzniknutá ostrá hrana alebo sa otaví.

Lisovanie skla sa robí v ručných alebo automatických lisoch v oceľových tvárniciach. Tvárnica má vlastnú formu, uzatvárací krúžok, dienko a lisovacie jadro. Sklovina natečie do tvárnice, potrebná časť sa odstrihne, tvárnica sa zasunie do lisu, vsunie sa do nej jadro a sklovina sa tak vylisuje. Hotový výrobok sa z tvárnice vyberie.

Ťahanie skla – nepretržitým ťahaním vertikálne alebo horizontálne sa vyrába tabuľové sklo. Pás sa vtiahne medzi azbestové valce, vytiahnuté sklo sa ochladí a rozreže. Rovnako sa robia tyče a rúrky i vlákna (o priemere 0,02 až 0,1 mm).

Liatie skla – liatím sa vyrába zrkadlové sklo, výkladné tabule, sklo s drôtenou vložkou a ornamentálne sklo. Do automatického stroja sa leje sklovina na hladkú liatinovú platňu a prevalcuje sa vyhrievaným liatinovým valcom (môže byť vzorkovaný). V prípade skla s drôtenou vložkou medzi valcami spolu so sklovinou prechádza i táto drôtená vložka. Používa sa i plavenie skla, kedy sa sklovina leje na roztavený cín a tak sa vyrobí úplne rovná tabuľa skla.

Sklo sa musí postupne chladiť v ***chladiacich peciach***, aby neprasklo (kvôli napätiu medzi chladnejším povrchom a teplejším jadrom skla), až do ochladenia. Vnútorné napätie možno vyvolať ***kalením skla*** – hotový výrobok sa rýchlo a rovnomerne ochladí v olejovom kúpeli alebo prúdom studeného vzduchu, pritom sa vnútorné napätie rovnomerne rozloží a až 10 x zvýši pevnosť skla (***nerozbitné sklo***). Pri prekročení medze pevnosti sa sklo rozpadne na drobné kúsky.

ZOŠĽACHŤOVANIE SKLA

Sklo sa môže zošľachťovať:

- hutnícky - leštenie ohňom
- optišovanie
- ľadovanie a mramorovanie

- krakelé
- irisovanie
- mechanicky - brúsenie
- rytie
- pieskovanie
- nanášaním farieb - maľovanie
- nanášanie kovov
- lazúrovanie.

Optišovanie je zošľachťovanie skla pomocou foriem (optišiek), ktoré sa vtlačia do povrchu skloviny a vytvoria ozdobu. Prípadne hrotmi sa urobia jamky. Ďalšia vstva skloviny potom urobí striebristé bublinky.
Ľadovanie a mramorovanie skla – rozžeravený povrch sa obalí sklenou drvinou, ktorá sa prilepí a po opätovnom zohriatí v peci zataví na predmet. Po konečnom rozfúkaní vo forme získa ozdoba na sklenom výrobku vzhľad ľadových kvetov.
Krakelé – vyfúknutý horúci výrobok sa ponorí do studenej vody alebo sa vyváľa v mokrých pilinách. V peci sa znova zahreje a opätovným vyfúknutím vo forme dostane definitívny tvar. Povrch skla má vzhľad popukaného ľadu.
Irisovanie – soli kovov sa nanášajú na sklený výrobok a pôsobením ich farby v peci vzniká na skle farebný menivý perleťový lesk.
Brúsenie – brúsi sa olovnaté i sodno-draselné sklo, číre i farebné. Brúsi sa na zvislých brúskach, najprv karborundovými kotúčmi, potom pieskovcovými alebo korundovými kotúčmi za použitia vody. Vybrúsená vzorka sa preleští mechanicky pomocou brusných práškov alebo chemicky v leštiacom kúpeli.
Rytie je jedna z najnáročnejších techník zošľachťovania skla. Jednoduchšie je rytie do hĺbky. Náročnejšie je odbrusovanie základnej hmoty, ale potom je ozdoba plastická.
Pieskovanie skla sa robí rýchlym prúdom piesku, čím sa sklo obrusuje do matna. Miesta, ktoré sa nemajú opieskovať, sa prikryjpú šablónou.
Maľovanie skla sa robí krycími alebo priesvitnými farbami a niekedy aj redukovanými vzácnymi kovmi alebo fondami.. Krycie farby sú sýte, nepriehľadné, po vypálení lesklé. Priesvitné farby sú jasné. Fondy sú matné biele alebo farebné plochy, po vypálení sú lesklé. Farby sa na sklo nanášajú štetcom, perom, pečiatkou, striekajú sa cez šablónu, používajú sa obtlačky a sieťotlač. Farby majú svoje názvy – ružová je rosalin, bledomodrá azúr, jasnožltá citrín, bledozelená šampaň, žltočervená ambra, žltohnedá topas, dymovo hnedá smoke, dymovo sivá fumé, čierna hyalit, tmavočervená granát, a tak ďalej. Listrové roztoky sú roztoky solí ťažkých kovov v éterických olejoch, ktoré po nanesení štetcom, striekaním alebo máčaním vytvárajú farebnú vrstvu s menlivým leskom. Namaľované sklo sa v peci zohreje na 530 až 570°C a farba sa spojí so sklom.
Lazúrovanie sa robí tak, že roztoky solí medi alebo striebra sa nanesú na predmet štetcom alebo pištoľou a dajú sa do pece, kde je teplota 450°C. Kovy preniknú do povrchu skla. Meď dáva červenú farebnú vrstvu, striebro žltú.
Leptanie skla sa robí pomocou kyseliny fluorovodíkovej. Časti, ktoré nemajú byť naleptané, pokryjú sa ochranným náterom z asfaltu, kolofónie, terpentínu a včelieho vosku. Do tohto náteru možno vyryť vzory.
Ozdoby panto a giloš – sa robia tak, že sa výrobok pokryje náterom a doň sa vyrýva ozdoba. Potom sa ponorí do leptacieho kúpeľa. Panto sú čiarové, kvetinové, figurálne a iné obrazce, ktoré sa kopírujú pomocou pantografu. Pri ozdobovaní giloš sa vzory prenášajú sústavou ihiel gilošovacieho stroja.
Optická ozdoba sa robí tak, že v skle sa vytvárajú rôzne vlny, ryhy, špirály, oká, a to tak, že horúca sklovina sa čiastočne rozfúkne v takzvanej predriekavacej forme s hlbokým modelom ozdoby, ktorý sa obtlačí do skloviny. Ďalším rozfúknutím vo forme s hladkými stenami sa obtlačený vzor roztiahne a ozdoba zostáva na vnútornej strane výrobku troška viditeľná, na vonkajšej strane zmizme.

BÓR

Bór B, angl. názov boron, má rel. at. hm. 10,82, t.t. 2300°C, t.v. 2550°C. Je to nekov, ktorý sa v mnohom podobá kremíku. Má niekoľko modifikácií. Čiernosivá, kovovolesklá modifikácia je veľmi tvrdá. Používa sa na brúsenie diamantov a ako prísada do oceli na zvýšenie jej tvrdosti.

V prírode sa bór vyskytuje len v zlúčeninách – sasolín H_3BO_3 – kyselina boritá, boracit $2Mg_3B_8O_{10}.MgCl_2$ a borax $Na_2B_4O_7.10H_2O$ – štvorboritan dvojsodný. Vyrába sa redukciou oxidu boritého kovovým horčíkom pri vysokej teplote.

Oxid boritý B_2O_3 sa používa pri výrobe skla.
Kyselina boritá H_3BO_3 sa používa v lekárstve.
Borax sa používa pri výrobe skla a glazúr, pri výrobe pracích prostriedkov.

ALKALICKÉ KOVY

Medzi alkalické kovy patria lítium, sodík, draslík, rubídium, cézium a francium.

LÍTIUM

Lítium Li, angl. názov lithium, má rel. at. hm. 6,94, t.t. 186°C, t.v. 1336°C. Je to striebrobiely kov, ťažný a kujný. Na vzduchu nabieha do hneda až čierna. Je tvrdší ako sodík a draslík. Je to najľahšia tuhá látka.

V prírode sa lítium vyskytuje v kremičitanoch (spodumen – kremičitan hlinito-lítny), v lítiovej sľude a v niektorých minerálnych vodách.

Lítiové zlúčeniny sa pripravujú z kremičitanov a používajú sa na zvýšenie žiaruvzdornosti (sklárstvo, výroba keramiky), na zváranie hliníka a jeho zliatín, v pyrotechnike.

SODÍK

Sodík Na, angl. názov sodium, má rel. at. hm. 22,997, t.t. 97,5°C, t.v. 880°C. Sodík je na čerstvom reze striebrobiely, lesklý, mäkký, ľahší ako voda. Dá sa krájať. Na vzduchu rýchlo stráca lesk, lebo sa rýchlo oxiduje už pri normálnej teplote. Zahriaty sa na vzduchu zapaľuje a horí žltým plameňom na oxid sodný. Rozkladá vodu už pri normálnej teplote, pričom vzniká vodík (ktorý sa môže samovoľne vznietiť) a hydroxid sodný. Pritom sa uvoľňuje veľa tepla. Uchováva sa pod petrolejom.Vyrába sa elektrolýzou roztaveného chloridu alebo hydroxidu sodného.

V prírode sa sodík vyskytuje vo viacerých mineráloch – kuchynská soľ NaCl – chlorid sodný, čílsky liadok $NaNO_3$ – dusičnan sodný, borax $Na_2B_4O_7.10H_2O$ – štvorboritandvojsodný, sóda Na_2CO_3 – uhličitan sodný, prírodné kremičitany (sľuda, živec).

Sodík sa používa v priemysle farbív a v organickej chémii.

Oxid sodný Na_2O a ***peroxid sodíka*** Na_2O_2 sa používajú ako oxidovadlá pri bielení organických látok.
Hydroxid sodný NaOH je mimoriadne dôležitý hydroxid. Jeho roztok sa odparením mení na bielu, priesvitnú hygroskopickú látku - žieravý nátron, lúhový kameň. Používa sa pri výrobe mydla, vodného skla, buničiny, na čistenie petroleja a podobne.
Chlorid sodný NaCl – kuchynská soľ – sa používa v potravinárstve, na výrobu kyseliny chlorovodíkovej, viacerých sodných zlúčenín, v garbiarstve, v mydlárstve a inde.
Siričitan sodný $Na_2SO_3.7H_2O$ sa používa do vývojok, vo farbiarstve a pri výrobe viskózového hodvábu.
Síran sodný $Na_2SO_4.10H_2O$ – Glauberova soľ – sa používa pri výrobe skla, ultramarínu a pripravených minerálnych vôd.
Sirnatan sodný $Na_2S_2O_3.5H_2O$ sa používa ako ustaľovač vo fotografii (rozpúšťa neosvetlené halové zlúčeniny striebra, tvorí s nimi komplexy) a ako bielidlo.
Uhličitan sodný Na_2CO_3 – sóda – sa používa pri výrobe skla, hydroxidu sodného, pri farbení bavlny a ľanu a inde.
Hydrogenuhličitan sodný $NaHCO_3$ – jedlá sóda, sóda bikarbóna – sa používa v potravinárstve.
Sulfid sodný Na_2S sú žlté kryštáliky. Používa sa v garbiarstve na odchlpovanie koží a vo farbiarstve.
Fluorid sodný NaF zabraňuje zrážaniu krvi, používa sa i na hubenie hmyzu.

VÝROBA HYDROXIDU SODNÉHO, VODÍKA A CHLÓRU ELEKTROLÝZOU CHLORIDU SODNÉHO

Hydroxid sodný, NaOH, anglický názov sodium hydroxide, má rel.mol.hm. 40,0, šp.hm. 2,13, t.t. 318°C, t.v. 1390°C.

Je rozpustný vo vode a alkohole. Pri rozpúšťaní vo vode sa uvoľňuje teplo. Sú to biele lupienky alebo šošovičky. Je hygroskopický a odoberá z okolia aj oxid uhličitý, pričom sa rozteká až na uhličitan sodný.

Používa sa v kožiarskom a textilnom priemysle, pri výrobe mydla, pri výrobe buničiny.

Vodík, H, anglický názov hydrogen, má at.hm. 1,0081, h 0,0889 $g.L^{-1}$, t.t. -259°C, t.v. -252,8°C.

Je to najľahší plyn, 14 x ľahší ako vzduch, bez farby, chuti a zápachu. V zmesi so vzduchom alebo s kyslíkom v pomere 2:1 je výbušný. Zapálený horí modrastým plameňom na vodu.

Chlór, Cl, anglický názov chlorine, má at.hm. 35,457, t.t. -101,6°C, t.v. -34,6°C, h 3,214 $g.L^{-1}$.

Je to žltozelený, ostro zapáchajúci, jedovatý plyn, 2,5 x ťažší ako vzduch, veľmi reaktívny. S vodíkom reaguje výbušne. Ľahko sa skvapalňuje. Kvapalný je o polovicu ťažší ako voda. Vo vode sa málo rozpúšťa. Dobre vysušený chlór nepôsobí na železo, preto sa môže skladovať v oceľových nádržiach a prepravovať v bežných tlakových fľašiach, sudoch a cisternách. Dráždi sliznice pri koncentrácii 0,0001 %, pri koncentrácii 0,5 % spôsobí smrť.

Výroba hydroxidu sodného, vodíka a chlóru vychádza z chloridu sodného. Z roztoku chloridu sodného sa odstránia sírany, vápnik, horčík, železo a hliník zrážaním pomocou prídavku chloridu bárnatého, uhličitanu vápenatého a hydroxidu sodného vo forme síranu bárnatého, uhličitanu vápenatého, hydroxidu horečnatého, hydroxidu železitého, hydroxidu hlinitého a následnou filtráciou.

Soľanka o koncentrácii 310 až 320 g $NaCl.L^{-1}$ sa podrobí elektrolýze podľa rovnice

$$2NaCl + 2H_2O = Cl_2 + 2NaOH + H_2.$$

Na katóde sa vylučuje sodík, ktorý s vodou dáva hydroxid sodný a uvoľňuje sa vodík. Na anóde sa vylučuje chlór. Soľanka s nižšou koncentráciou (270 až 280 g $NaCl.L^{-1}$) odteká na odstránenie chlóru a doplnenie NaCl..

Elektrolýza sa musí viesť tak, aby vodík a chlór nemohli spolu reagovať na chlorovodík. Uskutočňuje sa v dvoch typoch zariadení.

Jedným typom zariadenia je diafragmový elektrolyzér, kde je medzi anódou a katódou diafragma vyrobená z pórovitej hmoty, prepúšťajúca elektrolyt, ale nie plyny.

Diafragmový elektrolyzér je plochá oceľová misa, uzavretá plynotesným vekom. Cez veko sa vedú tyče, na ktorých sú upevnené anódy, orítok soľanky a odvod chlóru. Katódu tvorí oceľová sieťka napnutá nad dnom, na ktorej je nanesená azbestová diafragma. Z katódového priestoru odteká roztok hydroxidu sodného a odvádza sa vodík. Elektrolyzér pracuje nepretržite. Diafragmový spôsob elektrolýzy soľanky sa vyznačuje menšou spotrebou prúdu, ale tvoriaci sa hydroxid sodný je málo koncentrovaný (4 až 5 %) a pomerne znečistený. Využitá soľanka obsahuje stále asi 130 až 180 g $NaCl.L^{-1}$. Vznikajúci vodík a chlór sú pomerne čisté.

Jestvujú i elektrolyzéry so zvislou diafragmou.

Druhým typom zariadenia je elektrolyzér s ortuťovou katódou (amalgámový spôsob), kde uvoľnený sodík reaguje s ortuťou na amalgám.

Elektrolyzér s ortuťovou katódou je oceľová vaňa dlhá 12 až 18 m a široká 1 až 1,3 m. Bočné steny má vyložené vulkanizovaným kaučukom. Cez plynotesné gumové veko vstupujú držiaky anód. Katódu tvorí vrstvička ortuti tečúca po dne rýchlosťou 10 až 20 $cm.s^{-1}$.

Amalgám obsahujúci asi 0,25 % sodíka sa odvádza do rozkladného žľabu, kde sa protiprúdne stretáva s ortuťou. Tu sa rozloží prefiltrovanou a zmäkčenou vodou a vzniká hydroxid sodný, vodík a ortuť. Uvoľnená ortuť sa prečerpáva späť do elektrolyzéra. Nevyužitá soľanka sa po dosýtení odvádza späť do výroby.

Získaný roztok hydroxidu sodného je prakticky čistý a obsahuje až 650 g $NaOH.L^{-1}$, takže sa môže priamo použiťv inej výrobe (výroba mydiel, viskózového hodvábu a iných), alebo sa odvádza na odparenie a dopraví sa do zásobníkov.

Tuhý NaOH sa pripravuje zahusťovaním a následným tavením. Odparuje sa v odparkách, najprv v tlakových, potom vo vákuových. Primerane zahustený roztok sa zbavuje vody zahrievaním v otvorených kotloch. Kotly sú z oceľovej liatiny s prídavkom niklu, majú priemer asi 2,5 m a zahrievajú sa priamym plameňom. Roztok sa v prípade potrebu odfarbuje prísadou síry alebo dusičnanu draselného KNO_3. Tavenina sa alebo plní do sudov po 400 kg, granuluje sa kvapkaním na ochladenú kovovú dosku, alebo sa robia z nej šupinky tak, že sa v tavenine otáča chladený oceľový valec a stuhnutá vrstvička sa odkrajuje nožom.

Vodík sa ochladením zbaví pár ortuti a vody a odvádza sa do plynojemov.

Chlór sa odvádza na chladenie a sušenie a môže sa i skvapalňovať. Pred skvapalnením sa chlór vysuší vo vežiach skrápaných kyselinou sírovou a potom skvapalňuje pri –25°C. Ak sa použije na výrobu kyseliny chlorovodíkovej, chlórového vápna alebo iného výrobku, stačí ho len ochladiť.

Chlór z použitej soľanky, znečistený chlór zo zadnej časti elektrolyzérov a odplyny zo skvapaľnenia chlóru sa vedú do veží skrápaných vápenným mliekom.

DRASLÍK

Draslík K, angl. názov potassium, kalium, má rel. at. hm. 39,096, t.t. 62,3°C, t.v. 760°C. Je to biely, mäkký, na vzduchu nestály kov. S vodou reaguje ešte prudšie ako sodík. Horí fialovým plameňom. Prechováva sa tiež pod petrolejom. Vyrába sa elektrolýzou roztaveného hydroxidu draselného.

V prírode sa draslík vyskytuje vo forme zlúčenín – sylvín KCl – chlorid draselný, karnalit – $KCl.MgCl_2.6H_2O$ – chlorid draselno-horečnatý, kainit $KCl.MgSO_4.6H_2O$ – chlorid draselný so síranom horečnatým.

Hydroxid draselný KOH je silný hydroxid, hygroskopický. Používa sa na výrobu mydla, pri výrobe potaše a vo farbiarstve.
Chlorid draselný KCl sa používa na prípravu draselných solí a ako hnojivo.
Bromid draselný KBr sa používa v lekárstve ako sedatívum a vo fotografii.
Jodid draselný KI sa používa na prípravu mastí.
Kyanid draselný KCN je prudký jed. Používa sa v galvanotechnike.
Chlorečnan draselný $KClO_3$ je silné oxidovadlo. V zmesi s červeným fosforom, uhlíkom, sírou alebo organickými látkami už pri trení prudko vybuchuje. Používa sa na výrobu zápaliek a traskavín.
Síran draselný K_2SO_4 sa používa na výrobu potaše, v lekárstve a ako hnojivo.
Dusičnan draselný KNO_3 – liadok draselný, salnitra -je tiež silné oxidovadlo. Používa sa na výrobu strelného prachu (75 % KNO_3, 15 % drevné uhlie, 10 % síra) a ako prísada do mäsa pred údením (mäso zostáva červené).
Uhličitan draselný K_2CO_3 – potaš – používa sa pri výrobe mydla, skla, v textilnom priemysle pri farbení.
Chloristan draselný $KClO_4$ je tiež silné oxidovadlo a preto sa používa v pyrotechnike a na výrobu traskavín.

KOVY ALKALICKÝCH ZEMÍN

Medzi kovy alkalických zemín sa zaraďujú berýlium, horčík, vápnik, stroncium, báryum a rádium.

BERÝLIUM

Berýlium Be, angl. názov beryllium, glucinum, má rel. at. hm. 9,02, t.t. 1350°C, t.v. 1530°C. Sú to bielosivé kryštáliky, nerozpustné vo vode. Je to kov pripomínajúci horčík. Je natoľko tvrdý, že sa ním dá rýpať sklo. Pripravuje sa elektrolýzou berylu – kremičitanu hlinito-berylnatého. Používa sa na prípravu zliatín, ktoré sú ľahké, pevné a odolné voči korózii.

Dusičnan berylnatý $Be(NO_3)_2$ sa používa na impregnáciu žiarových pančušiek.
Fluorid berylnatý BeF_2 sa používa na plnenie uhlíkov do oblúkových lámp.
Oxid berylnatý BeO sa pridáva do hmoty na výrobu elektrických izolátorov.

HORČÍK

Horčík Mg, angl. názov magnesium, má rel. at. hm. 24,32. Je to ľahký, striebrobiely kov, v suchom vzduchu stály, vo vlhkom sa pokrýva tenkou vrstvičkou oxidu. Je kujný a ťažný. Pri zahriatí nad 650°C sa vznieti a zhorí oslňujúcim bielym plameňom na oxid horečnatý MgO. Používa sa na osvetľovanie pri fotografovaní. Vodu rozkladá nesnadno aj za varu. V zriedených kyselinách sa však dobre rozpúšťa za vývoja vodíka na príslušné soli. Oxidom kovov odoberá kyslík, preto sa používa ako redukovadlo. Používa sa v pyrotechnike, ako deoxidačná prísada pri liatí kovov a zliatín, do elektrických batérií a na výrobu ľahkých, ťažných, snadno opracovateľných konštrukčných zliatín.

V prírode sa horčík vyskytuje vo viacerých zlúčeninách – magnezit $MgCO_3$ - uhličitan horečnatý, dolomit $CaCO_3.MgCO_3$ – uhličitan vápenato-horečnatý, mastenec, olivín, chlorid horečnatý $MgCl_2$ a síran horečnatý $MgSO_4$. Horčík je zložkou chlorofylu.

Vyrába sa elektrolýzou roztopeného bezvodého karnalitu $KCl.MgCl_2$ – chloridu draselno-horečnatého.

Oxid horečnatý MgO – pálené magnézium – je biely, vo vode skoro nerozpustný prášok. Používa sa ako žiaruvzdorný materiál na kelímky, na vymurovky elektrických pecí, do kaučuku, na výrobu podlahových materiálov (xylolit).
Chlorid horečnatý $MgCl_2$ sú bezfarebné kryštály, na vzduchu sa rozplývajú. Používa sa pri výrobe textilu, na ohňuvzdorné nátery dreva, na konzervovanie pražcov a telegrafných stĺpov, ako zložka chladiacich roztokov do chladiacich strojov.
Síran horečnatý $MgSO_4.7H_2O$ – horká soľ – je v minerálnych vodách, majúcich preháňavý účinok. Používa sa pri apretúre a impregnácii látok a na výrobu umelého mramoru.
Uhličitan horečnatý $MgCO_3$ sa používa ako čistiaci a leštiaci prostriedok, na napodobeniny slonoviny, rohov a morskej peny, do zubných plást, púdrov a zásypov.

VÁPNIK

Vápnik Ca, angl. názov calcium, má rel. at. hm. 40,08, t.t. 810°C, t.v. 1439°C. Je to striebrobiely kov, silného lesku, mäkký. Uchováva sa pod petrolejom, lebo na vzduchu sa oxiduje. Vodu rozkladá zvolna. Pri žíhaní dáva oxid vápenatý CaO.

V prírode sa vyskytuje viazaný v zlúčeninách – vápenec $CaCO_3$ – uhličitan vápenatý, sadrovec $CaSO_4.2H_2O$ – síran vápenatý, fosforit $Ca_3(PO_4)_2$ – fosforečnan vápenatý, kazivec CaF_2 – fluorid vápenatý, a rôzne kremičitany.

Oxid vápenatý CaO – pálené vápno – sú biele, nažltlé kusy, ktoré sa vodou hasia (zväčšujú svoj objem) na hasené (pri polievaní páleného vápna vodou sa uvoľňuje teplo, ktorým sa vyparuje časť vody, pričom voda

na povrchu syčí) vápno. Vzniknutý ***hydroxid vápenatý*** $Ca(OH)_2$ sa len málo rozpúšťa vo vode na vápennú vodu. Používa sa pri výrobe cukru, na bielenie, v garbiarstve na odchlpovanie koží, ako dezinfekčný prostriedok, na zmäkčovanie vody, na čistenie odpadových vôd, v stavebníctve.
Zmes CaO a NaOH je ***nátronové vápno***. Používa sa na adsorpciu oxidu uhličitého a na sušenie plynov.
Chlorid vápenatý $CaCl_2$ je hygroskopický. Používa sa na vysúšanie plynov.
Síran vápenatý $CaSO_4.2H_2O$ – sadrovec - je surovina na výrobu sadry.
Hydrogensiričitan vápenatý $Ca(HSO_3)_2$ dáva s vodou sulfitový lúh, ktorý sa používa pri výrobe buničiny z dreva a ako konzervačný a dezinfekčný prostriedok.
Uhličitan vápenatý $CaCO_3$ je známy v prírode ako kalcit (z neho sa skladá krieda) alebo ako aragonit (kosoštvorcový). Mramory sú rôzne sfarbené, jemne zrnité vápence. Používa sa v stavebníctve, v cukrovarníctve a v sklárstve.
Pôsobením chlóru na vlhké hasené vápno sa tvorí ***chlórové vápno*** (veľmi zjednodušené zloženie) $CaOCl_2$. Používa sa na bielenie papiera a textilu, na odstraňovanie atramentových škvŕn, ako dezinfekčný prostriedok.

STRONCIUM

Stroncium Sr, angl. názov strontium, má rel. at. hm. 87,63, t.t. 752°C, t.v. 1150°C. Má podobné vlastnosti ako vápnik. Je to biely kov, silne lesklý, ťažný, kujný, nestály – na vzduchu sivne od vstvy oxidu strontnatého SrO. Vodu rozkladá za vývoja vodíka. V zriedených kyselinách sa búrlivo rozpúšťa. Plameň sfarbuje na karmínovo červeno.

V prírode sa vyskytuje v zlúčeninách, ako je napríklad stroncianit $SrCO_3$ – uhličitan strontnatý alebo celestin $SrSO_4$ – síran strontnatý.

Dusičnan strontnatý $Sr(NO_3)_2$ po zapálerní horí červeným plameňom. Používa sa na prípravu signálnych rakiet a na bengálske ohne. Rovnako tak ***uhličitan strontnatý***.

BÁRYUM

Bárym Ba, angl. názov barium, má rel. at. hm. 137,36, t.t. 850°C, t.v. 1140°C. Je to striebrobiely kov. Vodu intenzívne rozkladá. Plameň sfarbuje do zelena. Zlúčeniny bárya sú bezfarebné alebo biele.

V prírode sa vyskytuje ako ťaživec alebo baryt $BaSO_4$ – síran barnatý, menej častý je witherit $BaCO_3$ – uhličitan barnatý.

Oxid barnatý BaO sa používa pri výrobe skla.
Peroxid bárya BaO_2 sa používa na výrobu peroxidu vodíka, na výrobu bleskových fotografických zmesí a v aluminotermii zmiešaný s práškovým hliníkom.
Uhličitan barnatý $BaCO_3$ sa používa pr+i výrobe keramiky, skla, v lekárstve a na hubenie hlodavcov a hmyzu.
Chlorid barnatý $BaCl_2$ sa používa na výrobu beloby, na zmäkčovanie vody, vo vinárstve. Je prudko jedovatý.
Dusičnan barnatý $Ba(NO_3)_2$ sa používa v pyrotechnike.
Síran barnatý $BaSO_4$ je barytová beloba, používa sa i v lekárstve (pri rengenovaní žalúdka), ako plnivo do papiera a kaučuku.

ARZÉN

Arzén As, angl. názov arsenic, má rel. at. hm. 74,91, t.t. 814°C (pri tlaku 3 MPa), sublimuje pri 615°C. Arzén vedie elektrický prúd. Rýdzi sa vyskytuje v prírode vzácne. Dôležité sú jeho sírne zlúčeniny arzénový kyz (arzénopyrit) FeAsS, realgar

As_4S_4, kobaltín CoAsS a auripigment As_2S_3. Je alotropický prvok – sivý arzén je látka na čerstvom lome oceľovo sivá, šupinatá, krehká. Na vzduchu černie. Jestvuje i žltá modifikácia arzénu. Zahriatím na vzduchu zhorí namodralým plameňom na biely, cesnakovo páchnuci dym oxidu arzenitého As_2O_3. Vyrába sa žíhaním kyzu arzénového bez prístupu vzduchu. Používa sa pri výrobe kovov, v pyrotechnike a na výrobu zlúčenín arzénu.

S vodíkom dáva arzán AsH_3, prudko jedovatý, bezfarebný, horľavý plyn. Z kyslíkových zlúčenín treba uviesť oxid arzenitý As_2O_3 a oxid arzeničný As_2O_5.

Oxid arzenitý sa volá aj biely arzenik, otrušík, jedovú múčka, arzénový kvet. Je to biely sladký prášok s kovovou príchuťou, prudko jedovatý už v množstve 0,1 g. Používa sa na odfarbovanie skla, na hubenie hmyzu a v lekárstve (umrtvovanie zubov pred plombovaním).

Od oboch oxidov sú známe aj kyseliny – kyselina hydrogenarzenitá a trihydrogenarzenitá a kyselina arzeničná. Podobajú sa vlastnosťami kyselinám fosforu. So sírou arzén dáva sulfid arzenatý AsS a tetrasulfid tetraarzénu As_4S_4 – realgar.

ANTIMÓN

Antimon Sb, angl. názov antimony, má rel. at. hm. 121,76. Je to mimoriadne krehký kov, s t.t. 630°C, t.v. 1380°C. V prírode sa vyskytuje v antimonite – sulfide antimonitom Sb_2S_3. Má tri alotropické modifikácie – kovovú, čiernu a nestálu žltú. Kovový je modrobiely, veľmi lesklý. Rozpúšťa sa v kyseline dusičnej na oxid antimonitý Sb_2O_3 alebo antimoničný Sb_2O_5. Používa sa na výrobu liečív, moridiel a do zliatín (literina, ložiskový kov).

S vodíkom dáva stibán SbH_3, tiež prudko jedovatý plyn. Hydratovaná forma oxidu antimonitého Sb_2O_3 sa považuje za hydroxid antimonitý $Sb(OH)_3$. Sulfid antimonitý Sb_2S_3 sa používa na škrtadlá zápalkových krabičiek, v zverolekárstve a v pyrotechnike. Sulfid antimoničný Sb_2S_5 (zlatá síra) sa používa pri vulkanizácii a na farbenie kaučuku.

VÝROBA ANTIMÓNU

Antimón sa vyrába z antimonitu pražením v pražiacich peciach pri teplotách 350 až 450°C za vzniku oxidu antimonitého a oxidu siričitého podľa rovnice

$$2Sb_2S_3 + 9O_2 = 2Sb_2O_3 + 6SO_2.$$

Získaný produkt obsahuje asi 95 % oxidu antimonitého, zvyšok sú zlúčeniny kontaminujúcich kovov - arzénu, olova, železa a medi.

Kovový antimón sa získava redukciou oxidu antimonitého v šachtovej peci podľa rovnice

$$Sb_2O_3 + 3C = 2Sb + 3CO.$$

BIZMUT

Bizmut Bi, angl. názov bismuth, má rel. at. hm. 209,00, t.t. 271°C, t.v. 1470°C. Vyskytuje sa rýdzi a v rudách – bizmutín je sulfid bizmutitý Bi_2S_3, bizmutový oker je oxid bizmutitý Bi_2O_3. Je to kryštalický, lesklý, krehký kov s ružovým nádychom, na vzduchu stály. Zle vedie teplo.

Vyrába sa z rúd pražením a redukciou oxidu bizmutitého uhlím. Používa sa na výrobu ľahkotaviteľných zliatín na tepelné poistky a odliatky. Woodov kov obsahuje olovo, cín, kadmium a bizmut. Taví sa pri 60°C.

Bizmut sa používa na prípravu svojich zlúčenín, z ktorých sa vyrábajú masti, zásypy, antiseptiká, prísady do farieb (oxychlorid bizmutitý je perlová beloba), prísady do smaltov. Dusičnan bizmutitý sa používa na výrobu svietiacich farieb, v sklárstve, v kozmetike a pri výrobe liekov.

NEŽELEZNÉ A ŽELEZNÉ KOVY

Kovy sú pre svoje fyzikálne a chemické vlastnosti nenahraditeľné materiály vo viacerých odvetviach priemyslovej výroby. Z viacerých z nich možno vyrobiť homogénne zmesi s upravenými vlastnosťami.

Kovy možno rozdeliť podľa rôznych kritérií na skupiny, napríklad na železné a neželezné kovy, a neželezné kovy na ťažké, ľahké a vzácne kovy, a podobne.

Kovy sa až na výnimky nevyskytujú v prírode čisté, ale väčšinou vo forme oxidov alebo sírnikov. Z týchto zlúčenín - rúd - sa kovy získavajú redukciou.

MEĎ

Meď Cu, angl. názov copper, má rel.at. hm. 63,57, šp. hm. 8,92, t.t. 1083°C, t.v. 2310°C. Je to červenkastý kov, kujný, výborne vedie teplo a elektrinu. Chemicky je pomerne odolný. Ľahko sa ale rozpúšťa v kyseline dusičnej a v horúcej koncentrovanej kyseline sírovej. Rozpúšťa sa i v kyseline octovej. Vzniknuté roztoky sú jedovaté. Preto musia byť medené kuchynské nádoby pocínované alebo smaltované. Na vlhkom vzduchu sa pokrýva vrstvičkou medenky, čo je hydroxiduhličitan meďnatý. Alkalickými lúhmi sa meď oxiduje, v amoniaku sa rozpúšťa.

V prírode sa vyskytuje v rudách, ako je kuprit – oxid meďnatý, chalkozín – sulfid meďný, kovelín – sulfid meďnatý, chalkopyrit – fluoridsulfid železito-meďný, malachit – hydroxiduhličitan meďnatý, azurit – hydroxiddiuhličitan meďnatý, bornit – sulfid železito-meďný.

Meď sa používa na výrobu výrobkov, kde sa využije jeho tepelná alebo elektrická vodivosť a chemická stálosť. Vyrába sa z nej rad zliatín, známych už niekoľko tisícročí, ako je mosadz – 40 až 90 % Cu + Zn, bronz – 80 % Cu, 15 % Sn, 5 % Zn, hliníkový bronz – 90 % Cu + Al, kremíkový bronz – 95 % Cu + Si.

Samotná meď sa nedá zlievať (tvoria sa v nej pri chladnutí bublinky plynov, ktoré sa v nej predtým absorbovali), ale treba najprv pripraviť zliatiny s inými kovmi.

Oxid meďný Cu_2O je červený prášok, používaný na farbenie skla na modrozeleno a na keramické výrobky.
Oxid meďnatý CuO je čierny prášok, používaný tiež na farbenie skla.
Síran meďnatý $CuSO_4.5H_2O$ – modrá skalica – je jedovatý a jeho roztoky zabraňujú hnitiu, lebo ničí mikroorganizmy. Pálením stráca kryštálovú vodu a mení sa na biely, veľmi hygroskopický prášok, ktorým sa vysušujú plyny a odvodňuje etanol. Používa sa i v galvanistike, ako postrek proti hubám (proti perenospore).
Hydroxid meďnatý $Cu(OH)_2$ sa rozpúšťa v amoniaku na modrý roztok – Schweitzerovo činidlo. Používa sa na rozpúšťanie celulózy pri výrobe umelého hodvábu (meďnatého).

VÝROBA MEDI

Meď sa vyrába pražením koncentrátov medi z rúd, pričom vzniká medený aglomerát. Ten sa v šachtových peciach premení na medený kamienok. Z neho sa v kovertoroch uskutočňuje redukcia na surovú meď.

STRIEBRO

Striebro Ag, angl. názov silver, má rel. at. hm. 107,88, t.t. 960,5°C, t.v. 1950°C. Je to kov osobitej farby a lesku. Vyniká ťažnosťou a kujnosťou. Z 1 g striebra možno vytiahnuť 1800 m dlhý drôtik. Spomedzi všetkých kovov je najlepším vodičom tepla a elektriny. Vo vzduchu bez obsahu síry a sírnych zlúčenín je stále. Vplyvom sulfánu černie za tvorby sulfidu strieborného Ag_2S. Je tvrdšie ako zlato, ale mäkšie ako meď. Rozpúšťa sa v kyseline dusičnej, v horúcej kyseline sírovej a v roztokoch alkalických kyanidov. Z jeho zliatín s meďou, olovom alebo zinkom sa vyrábajú strieborné predmety a mince. Jemne rozptýlené chemicky čisté striebro sa používa na katadynáciu – sterilizáciu vody filtrovaním.

Vzácne sa vyskytuje rýdze. Vyskytuje sa v rudách, ako je argentit, leštenec strieborný Ag_2S – sulfid strieborný, kerargyrit, rohovec strieborný AgCl – chlorid strieborný.

Striebro sa ťaží ako vedľajší výrobok z hutného olova v plamenných peciach odháňaním, pri ktorom sa cez roztopené olovo ženie prúd vzduchu. Olovo sa na povrchu oxiduje na oxid olovnatý, ktorý sa stále odstraňuje – odháňa, až v peci ostane skoro čisté striebro (95 %).

Dusičnan strieborný $AgNO_3$ sa na svetle rozkladá a vylučuje sa z neho striebro v podobe čierneho prášku. Používa sa v lekárstve (lápis), v kozmetike, na farbenie vlasov, pri striebrení kovov, pri výrobe zrkadiel, vo fotografii.
Chlorid strieborný AgCl sa svetlom mení, čo sa využíva vo fotografii. To sa týka aj ***bromidu*** a ***jodidu strieborného*** AgBr a AgI. Všetky tieto halogenidy striebra sú nerozpustné vo vode, ale rozpúšťajú sa v sírnatane sodnom (tiosírane sodnom). Po dopade svetla sa z nich uvoľní kovové striebro (za spoluúčasti zložiek vývojky). Neosvetlené časti sú nepozmenené a tu prítomné halogenidy striebra sú rozpustné v sírnatane sodnom. Ale vylúčené striebro sírnatan nerozpúšťa. To je podstata fotografického procesu.

CHEMICKÉ PRINCÍPY FOTOGRAFIE

Základom zobrazenia obrazu na fotografických materiáloch je schopnosť zlúčenín striebra s halovými prvkami – chlórom, brómom a jódom reagovať na určitú časť spektra elektromagnetického žiarenia, predovšetkým na viditeľné svetlo. Pôsobením svetla vzniká v halogenidoch stiebra okom neviditeľný, latentný záznam obrazu.

Syntetické i rozkladné chemické reakcie, ktoré sú vyvolávané svetelnými lúčmi, sa označujú ako ***fotochemické reakcie***. Pri týchto reakciách prechádza energia svetla na chemickú energiu. Chemickým zmenám podliehajú len také látky, ktoré časť svetelného žiarenia absorbujú. Napríklad slnečné lúče zmenia bielu farbu čerstvo vyzrážanej zrazeniny chloridu strieborného na šedofialovú, neskôr až na čiernu.

$$Ag^+ + NO_3^- + Na^+ + Cl^- = AgCl + Na^+ + NO_3^-$$

$$2AgCl = 2Ag + Cl_2$$

Chlorid strieborný sa rozložil na striebro a chlór (slnečné svetlo z chloridu strieborného vyredukovalo striebro). Podobne, ale oveľa pomalšie, sa mení vplyvom svetla bromid strieborný. Aj z osvetleného bromidu strieborného možno redukovadlami vyredukovať kovové striebro.

Tento bromid strieborný je v citlivej vrstve fotografických materiálov. Táto citlivá vrstva sa pripravuje zo želatíny, NH_4Br a $AgNO_3$ v emulzii, v ktorej je vzniknutý bromid strieborný jemne roptýlený. Po vyčistení vodou sa emulzia roztopí a nanesie v tenkej vrstve na sklenené dosky, celuloidové pásy alebo papier.

$$Ag^+ + NO_3^- + NH_4^+ + Br^- = AgBr + NH_4^+ + NO_3^-$$

Pôsobenie svetla na halogenidy striebra sa riadi niekoľkými fotochemickými zákonmi. ***Recipročný zákon*** (Bunsen-Roscoe) udáva, že súčin intenzity osvetlenia a času je pre daný fotografický materiál konštantný. V praxi sa vyskytuje odchýľka, vyjadrená **Schwarzschildovým exponentom** (jeho hodnota býva okolo 0,8 až 0,9), ktorý udáva, že hodnota expozície získaná vysokou intenzitou osvetlenia a krátkym expozičným časom vedie k vyššej hustote fotografického záznamu ako v opačnom prípade, aj keď číselná hodnota súčinu osvetlenia a času je v oboch prípadoch rovnaká. Praktickým dôsledkom je nutnosť predĺženia zmeraného expozičného času pri dlhších expozíciach.

Halogenidy striebra sú citlivé len na modré svetlo a krátkovlnnú časť spektra elektromagnetického žiarenia. Podľa ***von Grotthusovho*** základného ***fotochemického zákona*** môže chemickú zmenu sústavy spôsobiť len sústavou pohlcované žiarenie. Fotografické materiály sú schopné reagovať na gama žiarenie, rentgenové žiarenie, uv žiarenie a viditeľné svetlo do vlnovej dĺžky približne 460 nm. Táto spektálna citlivosť vylučuje v podstate použitie fotografických materiálov pre účely obrazovej fotografie v oblasti viditeľného svetla, vrátane farebnej fotografie. Preto sa fotografické vrstvy upravujú tak, aby boli citlivé aj na ďalšie časti spektra viditeľného svetla, a to do oblasti infračerveného svetla, približne do 1500 nm. Táto úprava sa nazýva **optická senzibilizácia**.

Latentný obraz sa zviditeľní spracovaním fotografického materiálu vyvolaním a ustálením.

Základom pre obrazový záznam u farebných fotografických materiálov tiež sú halogenidy striebra. Vlastný farebný záznam je tvorený farbivami, ktoré sú väčšinou v nespracovanom fotografickom materiáli v bezfarebnej podobe.

Podobne ako kolorimetrické merania či vnímanie farebných podnetov okom delí farebný fotografický materiál záznam predmetov na tri základné aditívne farby, a to prostredníctvom modrocitlivej, zelenocitlivej a červenocitlivej emulznej vrstvy. Emulzná vrstva obsahuje halogenid striebra a farebnú komponentu. Modrocitlivá vrstva obsahuje komponentu tvoriacu žlté farbivo, zelenocitlivá vrstva obsahuje komponentu tvoriacu purpurové farbivo a červenocitlivá vrstva obsahuje komponentu tvoriacu modrozelené farbivo. Vlastné farbivá sa tvoria v emulznej vrstve až po vyvolaní. Farebné fotografické materiály teda registrujú farby predmetov podľa základných farieb, ale vlastný záznam je v doplnkových farbách. Ide teda o subtraktívne miešanie farieb.

Ako príklad si uvedieme záznam žltej ruže v systéme negatív-pozitív. Žltá farba ruže, skladajúca sa z červenej a zelenej farby, bude zaznamenaná v červenocitlivej a a zelenocitlivej vrstve ako obraz tvorený modrozeleným a purpurovým farbivom. Pri kopírovaní na farebný fotografický papier prepustí kombinácia oboch farbív len svetlo modrej farby, ktoré bude registrované v modrocitlivej vrstve farebného fotografického papiera. Po spracovaní vznikne žltý farebný obraz.

Obdobné procesy prebiehajú pri zázname farieb aj u farebných inverzných materiálov. Rozdiel spočíva len v tom, že negatívny záznam je len čiernobiely a farebne sa vyvolá len pozitívny obraz.

Väčšina fotografických materiálov sa skladá z emulzných a pomocných vrstiev, ktoré sú naliate na priehľadnej či nepriehľadnej podložke a obsahujú ako základné látky halogenidy striebra a želatínu. Z priehľadných podložiek sa používalo aj sklo, dnes obyčajne deriváty celulózy a pre dosiahnutie vysokej rozmerovej stálosti polyestery. Z nepriehľadných podložiek sa používajú papiere s vrstvou síranu barnatého, označované ako barytované

papiere, alebo papiere s vrstvou polyetylénu, označované ako RC (resin coated). Výhodou RC podložiek je menšia nasiakavosť a najmä to, že sa sušia voľne a odpadá leštenie.

Z pomocných vrstiev fotografického materiálu je najdôležitejšia antihalačná vrstva, ktorá zabraňuje rozptyl svetla v emulzných vrstvách.. Ďalej sa používajú ochranné vrstvy, medzivrstvy (ako spájajúci prostriedok) a farebné filtračné vrstvy. Podložka je opatrená antistatickou vrstvou, ktorá zabraňuje elektrostatické priťahovanie nečistôt a vznik výbojového nasvetlenia. Protiskrutová vrstva zabezpečuje vyrovnávanie krútiacej sily, vyvolanej želatínovou emulznou vrstvou.

Emulzné vrstvy bývajú zdvojené, najmä u farebných fotografických materiálov. Tieto materiály majú často väčší počet vrstiev, napríklad farebný negatívny film Kodacolor VR 1000 má 15 vrstiev. Hrúbka emulznej vrstvy sa pohybuje od 0,01 mm až do 0,002 mm, pomocné vrstvy bývajú niekedy i tenšie. Hrúbka priehľadnej podložky býva medzi 0,13 až 0,10 mm, papierové podložky typu kartónu majú hrúbku okolo 0,15 mm.

Adjustácia fotografického materiálu je jeho konečnou úpravou pred dodaním spotrebiteľovi. Obalový materiál musí byť fotochemicky neaktívny, nepriesvitný a nepredyšný.

PRINCÍPY SPRACOVANIA ČIERNOBIELYCH FOTOGRAFICKÝCH MATERIÁLOV

Latentný obraz vzniknutý expozíciou fotografického materiálu sa musí zviditeľniť a previesť do trvalej, archívovateľnej podoby. U systému negatív-pozitív sa latentný obraz zviditeľní ***vyvolávaním***. Vyvolávanie sa preruší opláchnutím vodou alebo kyslým prerušovacím kúpeľom. Neexponovaný halogenid striebra sa z fotografického materiálu odstráni ustálením a záverečným praním. Po ňom nasleduje leštenie alebo sušenie a mechanické úpravy, ako je rezanie, retušovanie a iné.

Okrem základného postupu spracovania jestvuje ešte rad postupov pre úpravu obrazového záznamu na fotografickom materiáli, ako je tvrdenie, zosilňovanie, zoslabovanie, tónovanie, virážovanie, harmonizácia a ďalšie.

Vyvolávanie je selektívna redukcia exponovaného halogenidu striebra vývojkou, ktorá pôsobí ako redukovadlo. Vývojka pritom prechádza na oxidovanú podobu, ktorá je najčastejšie hnedastá. Ako vývojky sa dnes používajú prevažne organické zlúčeniny odvodené od benzénového jadra, ktoré majú aspoň dve aktívne skupiny, medzi ktoré patrí amino- a hydroxyskupina, prípadne ich kombinácie. Podmienkou účinku však je, aby tieto skupiny neboli navzájom v polohe meta. Ako príklad môže poslúžiť metol a hydrochinon. Niektoré vývojky sú odvodené od heterocyklických zlúčenín, napr. fenidon.

Vývojky sa ešte charakterizujú ako negatívne, pozitívne, vyrovnávacie, rapidné, jemnozrnné, kontrastné, mäkko pracujúce, reprodukčné a podobne, a to podľa druhu vývojky a prídavných látok. Významné je pH, pri ktorom vývojka pracuje. Hodnota pH totiž ovplyvňuje disociáciu vyvolávacej látky a vznik jej účinnej formy. Veľmi výhodná je kombinácia metolu a hydrochinonom. Okrem vyvolávacej zložky vývojky obsahujú látky zásadité (alkalické uhličitany, fosforečnany, štvorboritany – ovplyvňujú hodnotu pH a jej stálosť), konzervačné (siričitan sodný, hydroxylamín), látky rozpúšťajúce halogenid striebra (jodid draselný – upravuje gradačné vlastnosti), brzdiace (bromid draselný, benztriazol) a pomocné (upravujúce tvrdosť vody – hexametafosforečnan sodný).

Pri vyvolávaní sa spotrebúvajú jednotlivé zložky vývojky a hromadia sa produkty, ktoré majú brzdiaci charakter.

Vyvolávanie sa riadi tak, aby sa dosiahli určité hodnoty vlastností, ktoré zaručujú optimálny obrazový záznam. So zvyšujúcou sa dobou vyvolávania sa zvyšujú hodnoty minimálnej hustoty, maximálnej hustoty, strmosti a citlivosti, až dosiahnu určité limitné hodnoty. Naproti tomu zrnitosť, rozlišovacia schopnosť a užitočný interval expozícií prechádzajú spravidla maximom.

Doba, za ktorú sa dosiahnu požadované obrazové vlastnosti, je ovplyvnená rýchlosťou vyvolávania. U každej vyvolávacej látky je rýchlosť vyvolávania ovplyvnená teplotou (približne so zvýšením teploty o 10°C sa doba vyvolávania skracuje na polovicu), koncentráciou a hydromechanickými pomermi pri vyvolávaní. Doba vyvolávania je závislá aj od typu fotografického materiálu. Zatiaľ čo u čiernobielych fotografických papierov sa ustálila vyvolávacia doba pre väčšinu vývojok na 2 minútach, u čiernobielych negatívnych materiálov platí, že každá vývojka má svoje optimálne rozmedzie vývolávacieho času a filmy s vyššou citlivosťou sa musia v tej istej vývojke vyvolávať dlhšiu dobu ako menej citlivé.

Ustaľovanie je sled reakcií, ktorými sa prevádza nevyvolaný halogenid striebra na rozpustnú komplexnú zlúčeninu, ktorú možno z emulzie fotografického materiálu bez ťažkostí vymyť vodou. Najčastejšie sa na ustaľovanie používa tiosíran sodný. Vzniká komplexná zlúčenina tiosíranu sodno-strieborného, rozpustná vo vode. Väčšiu reakčnú rýchlosť má tiosíran amonný. Na rozdiel od vyvolávania ustaľovanie zavisí oveľa menej od teploty – zvýšenie teploty o 10°C má za následok zvýšenie rýchlosti ustaľovania asi o 15 %. Ustaľovanie však závisí od hrúbky emulznej vrstvy a od stupňa utvrdenia tejto vrstvy – väčšia hrúbka a utvrdenie znižujú rýchlosť ustaľovania.

Okrem základnej látky, rozpúšťajúcej halogenidy striebra, obsahuje ustaľovač i ďalšie látky. Z nich najdôležitejšie sú látky ovplyvňujúce pH ustaľovača. Podľa toho rozlišujeme ustaľovače neutrálne a kyslé.

Neutrálny ustaľovač vzniká rozpustením ustaľujúcej látky a tlmiacich látok, ako je siričitan sodný alebo kyselina boritá. Neutrálny ustaľovač je náchylný na vylučovanie sulfidu strieborného, ktorý ho znehodnocuje. Tento nedostatok odstraňuje kyslý ustaľovač, o hodnote pH okolo 5, ktorý obsahuje disiričitan draselný. Okrem toho sa do ustaľovačov pridáva síran draselno-hlinitý pre zvýšenie tvrdiaceho účinku na fotografický materiál. S postupujúcim vyčerpávaním aktívnej zložky ustaľovača sa v ňom zvyšuje koncentrácia striebra. Pri koncentrácii striebra okolo 3 $g.L^{-1}$ prebieha ustaľovanie pomalšie a pri koncentrácii striebra nad 4 $g.L^{-1}$ treba ustaľovač vymeniť. Pri ustaľovaní treba vymieňať vyčerpaný ustaľovač pri povrchu ustaľovaného fotografického materiálu, najmä u koncentrovanejších ustaľovačov, lebo jeho vyššia koncentrácia znižuje aktivitu vody a tým i napučiavateľnosť želatíny. Spolu s tým klesá aj difúzia ustaľovača v emulznej vrstve.

Súčasťou spracovania fotografického materiálu je ***pranie***. Pranie medzi jednotlivými kúpeľmi odstraňuje z fotografického materiálu predošlý kúpeľ. Konečné pranie na záver spracovateľského postupu má význam z hľadiska trvanlivosti obrazového záznamu. Dokonalé ustálenie a dokonalé vypranie je zárukou dlhodobej archivovateľnosti. Počíta sa s trvanlivosťou 100 rokov. Nedostatočné ustálenie a vypranie fotografického materiálu sa prejaví vznikom hnedých zlúčenín striebra, najmä sulfidu strieborného. Doba potrebná na dostatočné vypranie závisí od niekoľkých faktorov: od teploty, množstva a pH vody, od väzby zvyškov ustaľovača v emulznej vrstve a podložke fotografického materiálu,

od spôsobu prívodu a výmeny vody pri praní. So stúpajúcou teplotou vzrastá rýchlosť prania, rovnako ako so zvyšujúcim sa množstvom vody. Hodnota pH vody ovplyvňuje napučiavanie želatíny. Optimálne pH by bolo medzi 4,7 až 5,0, kedy má želatína izoelektrický bod a najnižšiu napučiavateľnosť. Na pranie sa nemá používať destilovaná voda, lebo nedostatok elektrolytu v nej spôsobuje silné napučiavanie želatíny a vypieranie sa veľmi predlžuje. Prívod a výmena vody má prebiehať tak, aby sa odstraňovala vrstva nasýtená ustaľovačom, ktorá sa nachádza bezprostredne pri povrchu fotografického materiálu.

PRINCÍPY SPRACOVANIA FAREBNÝCH FOTOGRAFICKÝCH MATERIÁLOV

Základné princípy spracovania materiálov pre farebnú fotografiu sú v podstate zhodné s princípmi spracovania čiernobielych fotografických materiálov. Zásadný rozdiel spočíva vo vzniku farbiva a nevyhnutnosti odstrániť všetko striebro z obrazového záznamu.

Pri procesoch spracovania farebných fotografických materiálov sa používajú vyššie teploty – medzi 30 až 50°C. Skrátenie času pre jednotlivé úkony zvyšuje nároky na dodržanie tolerancií v časoch i teplotách. Pri vyvolávaní sú tolerancie obvykle ± 10 s a ± 0,3°C. Pri procesoch prebiehajúcich pri vyšších teplotách nemožno kompenzovať dlhším časom zníženie teploty spracovania, lebo dochádza k farebnému skresleniu záznamu.

U farebných inverzných fotografických materiálov je prvým spracovateľským úkonom čiernobiele vyvolanie, ktoré má rovnaký účel ako u čiernobielych inverzných materiálov, teda vyvolá sa čiernobiely negatív. Niekedy nasleduje kúpeľ, v ktorom je neexponovaný halogenid striebra uspôsobený k vyvolávaniu vo farebnej vývojke (chemická expozícia). Ďalší postup spracovania je rovnaký ako u ostatných farebných fotografických materiálov, teda nasleduje farebné vyvolávanie, bielenie a ustaľovanie. Spôsob spracovania jednotlivých farebných fotografických materiálov sa môže od základného spracovateľského postupu v niektorých dielčich krokoch odlišovať. Po farebnej vývojke môže nasledovať stop-kúpeľ spojený s ustaľovaním. Bielenie a ustaľovanie býva u farebných fotografických papierov spojené v jeden úkon – bieliace ustaľovanie. Po záverečnom praní nasleduje stabilizácia, zvyšuje sa stálosť farbív, utvrdzujú sa emulzné vrstvy a u materiálov na nepriehľadnej podložke sa zvyšuje bielosť.

Pri ***vyvolávaní*** farebných fotografických materiálov sa najprv redukuje vyvolávacou látkou exponovaný halogenid striebra za vzniku oxidačného produktu vyvolávacej látky. Tento produkt reaguje s farebnou zložkou v emulzii za vzniku farbiva. Vyvolávacími látkami sú prevažne substituované deriváty 1,4-fenyléndiamínu vo forme soli s kyselinou sírovou alebo chlorovodíkovou. Pri nevhodnej príprave vývojky sa môže táto soľ neutralizovať a voľná báza vyvolávacej látky sa vylúči z roztoku vo forme olejovitých častí. Takú vývojku nemožno použiť. Farebné negatívne materiály majú tzv. *automatickú masku* (žltooranžové zafarbenie na neexponovaných miestach), ktorá vzniká pri vyvolávaní.

Aj vo farebných vývojkách sa používajú viaceré ďalšie látky, ovplyvňujúce výsledok vyvolávania. *Zásadité látky* sa používajú z rovnakých dôvodov ako u čiernobielych vývojok. U farebných vývojok sa však musia dosiahnuť vyššie hodnoty pH – od 10,0 až do 11,7, a to kvôli rýchlejšej tvorbe účinnej zložky vyvolávacej látky a rýchlejšej tvorbe farbiva. Prevažne sa používa uhličitan sodný a draselný, ku ktorým sa niekedy pridáva i hydroxid draselný. Vyššie hodnoty pH sa dosahujú pomocou fosforečnanu sodného, ktorý disociáciou a hydrolýzou uvoľňuje hydroxid sodný (disociujú a hydrolyzujú všetky soli slabých kyselín a

silných zásad, napríklad i uhličitan sodný a draselný). Ako *tlmiaca látka* sa používa octan sodný, kyselina citrónová, disiričitan draselný a štvorboritan sodný. Siričitan sodný ako *konzervačná látka* sa môže použiť len v nižšej koncentrácii, a preto sa dopĺňa hydroxylamínom. *Látky rozpúšťajúce halogenid striebra* a *brzdiace látky* sa používajú v podstate ako pri čiernobielych vývojkách. Ako pomocnú látku na zmäkčenie vody nemožno použiť kyselinu etyléndiamíntetraoctovú v prítomnosti hydroxylamínu.

Niektoré farebné fotografické materiály vyžadujú zaradiť pred farebnú vývojku predkúpeľ na zmývanie antihalačnej vrstvy. U farebných inverzných fotografických materiálov sa namiesto druhej expozície (tou sa naexponuje nevyvolaný halogenid striebra zostávajúci po čiernobielom vyvolávaní) používa inverzný kúpeľ, zaradený medzi čiernobielou vývojkou a farebnou vývojkou, ktorá urobí neexponovaný halogenid striebra schopným redukcie vo farebnej vývojke. Používa sa chlorid cínatý, štvorboritan sodný a tetrabutylaminoborát.

Bielenie striebra je oxidácia kovového striebra vzniknutého pri vyvolávaní za vzniku strieborných katiónov. Nemôžu sa používať bieliace kúpele majúce silný oxidačný účinok, pretože by došlo k deštrukcii farbív. Najčastejšie sa používa hexakyanoželezitan draselný alebo dichroman draselný. Bieliace kúpele obsahujú často halogenidové ióny (bromid draselný), takže výsledným produktom bielenia je halogenid strieborný. Ďalšou používanou látkou je komplexná zlúčenina solí kyseliny etyléndiamíntetraoctovej so železitými iónmi. V oboch prípadoch – pri bielení anorganickými látkami alebo pomocou organického komplexu železitých solí – vznikajú strieborné soli, ktoré sú v tiosírane sodnom alebo amónnom prevedené na rozpustnú zlúčeninu, ktorú možno z emulzie fotografického materiálu vymyť vodou. Ak je tiosíran prítomný v jednom kúpeli spolu s bieliacou látkou, takýto kúpeľ sa volá *bieliaci ustaľovač*. Používa sa prevažne pre farebné fotografické papiere.

Okrem základných látok sú v bieliacich kúpeľoch látky *tlmiace* (fosforečnany), *tvrdiace* (síran hlinito-draselný), *katalyzátory* (tiokyanatany, tiosemikarbazid) a látky *znižujúce farebné závoje*. Pri nižšom pH môže dôjsť k vytvoreniu tzv. *leukobázy modrozeleného farbiva.* Záznam je potom načervenalý a tiene obrazu sú hnedé. Vznik leukobázy farbiva je vratný dej, v silne kyslom prostredí však dochádza k deštrukcii farbiva.

S postupom bielenia alebo bieliaceho ustaľovania súvisia i viaceré ďašie úkony. Pred vlastným bielením sa spravidla vypierajú z emulzie zvyšky vyvolávacej látky, ktoré by oxidáciou spôsobovali nežiadúce farebné závoje. V úkonu nazvanom *kondiciovanie* (tento kúpeľ sa nazýva aj *medzikúpeľ*) dochádza k pôsobeniu látok, ktoré urýchľujú vlastné bielenie a odstraňujú zvyšky vývojky. Kúpeľ obsahuje najmä komplexotvorné látky. Z tohoto kúpeľa sa musí fotografický materiál preniesť bez opláchnutia do bieliaceho kúpeľa. Pri niektorých spracovateľských postupoch sa volí pred bielením ustálenie, aby sa znížilo množstvo nevyvolaného halogenidu striebra a tým urýchlilo vlastné bielenie.

Po bielení spravidla nasleduje ***pranie***. U bieliacich kúpeľov s hexakyanatanom železitým je nevyhnutné, pretože jeho prítomnosť v ustaľovači podstatne skracuje životnosť ustaľujúceho kúpeľa. V prípade komplexných solí železa možno toto pranie vypustiť.

Ustaľovanie vo farebnom spracovateľskom procese má rovnaký význam ako pri čiernobielom fotografickom materiáli. Rozdiel spočíva v tom, že farebný ustaľovač je viac zaťažovaný a musí sa použiť ustaľovač neutrálny alebo slabo kyslý. Na urýchlenie ustaľovania sa používa tiosíran amonný (vzniká aj pridaním chloridu amonného).

Záverečnému praniu farebných fotografických materiálov treba venovať veľkú pozornosť, lebo vzniká oveľa viac splodín ako pri spracovaní čiernobielych fotografických materiálov. Je nevyhnutný dokonalý prívod vody na fotografický materiál a jej intenzívna výmena. Nedostatočným vypieraním môže byť znížená stálosť farebného záznamu, ktorá je pomerne krátka – udáva sa okolo 20 rokov.

Stabilizačný kúpeľ obsahuje spravidla tvrdiace látky, zmáčadlá, tlmiace roztoky pre úpravu pH na hodnotu vhodnú pre stabilizáciu farbiva a optické bieliče. Postup ***sušenia*** či ***leštenia*** farebných fotografických materiálov sú v podstate rovnaké ako pri čiernobielych fotografických materiáloch. Niektoré postupy vynechávajú pranie a nahrádzajú ho stabilizáciou.

ZINOK, KADMIUM, ORTUŤ

Zinok, kadmium a ortuť tvoria podskupinu IIb periodickej sústavy. Podobajú sa horčíku. Od skupiny kovov alkalických zemín sa odlišujú tým, že nerozkladajú vodu ani za varu a ich oxidy sú vo vode málo rozpustné.

Zinok Zn, angl. názov zinc, má rel. at. hm. 65,38, t.t. 419,4 °C, t.v. 907°C. Je to modrosivý kov, krehký. Pri teplote 100 až 150°C sa dá kuť a ťahať, pri vyššej alebo nižšej teplote tieto vlastnosti nemá. Pary zinku horia modrozeleným plameňom na biely prášok oxidu zinočnatého ZnO. Zinok na vzduchu i vo vode stráca lesk, lebo sa na jeho povrchu tvorí vrstvička hydroxiduhličitanu zinočnatého. Dobre sa rozpúšťa v zriedených kyselinách. Zinočnaté soli sú jedovaté. Zinok má rozsiahle použitie – krycie plechy, odliatky, drôt, zliatiny.

V prírode sa vyskytuje rýdzi len vzácne, častejšie sa nájde v zlúčeninách – sfalerit ZnS – sulfid zinočnatý, smithsonit, kalamin uhličitý $ZnCO_3$ – uhličitan zinočnatý, kalamin kremičitý $Zn(OH)_2SiO_3$ -dihydroxidkremičitan zinočnatý, zinkit ZnO – oxid zinočnatý. Vyrába sa z rúd pražením a redukciou.

Oxid zinočnatý ZnO sa používa ako zinková beloba (sulfánom nečernie), v sklárstve, v keramike a na výrobu mastí.
Chlorid zinočnatý $ZnCl_2$ – zinkové maslo – používa sa na plnenie článkov, na výrobu vulkánfíbru, ako konzervačný a dezinfekčný prostriedok.
Síran zinočnatý $ZnSO_4.7H_2O$ – biela skalica – sa používa v zubnoim lekárstve, na konzervovanie dreva a koží, na výrobu ľadového skla, beloby litoponu a na ohňuvzdorné nátery.

Kadmium Cd, angl. názov cadmium, má rel. at. hm. 112,41, t.t. 320,9°C, t.v. 767°C. Sprevádza v prírode zinok. Je to biely kov, lesklý, ohybný a tvárlivý, na vzduchu stály. Používa sa na nehrdzavejúce kovové súčiastky, ložiskové zliatiny. So zinkom dáva zliatinu, ktorá sa používa ako spájka pre hliník.

Vyrába sa z odpadov po výrobe zinku.

Sulfid kademnatý CdS je žltý prášok, používa sa ako farbivo na porcelán a sklo. V pyrotechnike sfarbuje plameň na modro.
Bromid kademnatý $CdBr_2$ a ***jodid kademnatý*** CdI_2 sa používajú vo fotografii.

Ortuť Hg, angl. názov mercury, quicksilver, má rel. at. hm. 183,92, t.t. –38,89C°, t.v. 356,9° C. Je to jediný kvapalný kov, striebrolesklý, ťažký. Dobre vedie teplo i elektrinu. Na vzduchu i vo vode je stála. Vyparuje sa za normálnej teploty a jej pary sú veľmi jedovaté. Pri zahrievaní k bodu varu sa pomaly oxiduje na oxid ortuťnatý (červený precipitát), ktorý sa vyššou teplotou opäť rozloží. Dobre sa rozpúšťa len v kyseline dusičnej a horúcej

koncentrovanej kyseline sírovej. V lučavke kráľovskej sa rozpúšťa na chlorid ortuťnatý. S kovmi tvorí už za studena kvapalné a tuhé zliatiny – amalgámy. Nezlučuje sa iba so železom, niklom, kobaltom, mangánom a platinou. Má rovnomernú tepelnú rozťažnosť, preto sa ňou plnia teplomery. Používa sa na extrakciu striebra a zlata z rúd, ako katóda oblúkových ortuťových lámp a v lekárstve.

Rýdza ortuť je vzácna. Vyskytuje sa v rumelke, cinabarite HgS – sulfide ortuťnatom. Získava sa pražením rudy.

Chlorid ortuťný Hg_2Cl_2 – kalomel – je biely amorfný prášok, ktorý sa používa v lekárstve, v elektrotechnike.
Oxid ortuťnatý HgO je kryštalický červený prášok (červený precipitát), používa sa v lekárstve.
Sulfid ortuťnatý HgS sa používa ako farbivo (umelá rumelka).
Chlorid ortuťnatý $HgCl_2$ – sublimát – sa používa ako antiseptikum, na dezinfekciu, konzervovanie dreva a kožušín, na ničenie škodcov, vo fotografii ako zosilňovač.

HLINÍK

Hliník Al, angl. názov aluminium, má rel. at. hm. 26,97, šp. hm. 2,702, t.t. 658°C, t.v. 1800° C. Je to biely vodivý kov, najrozšírenejší prvok v zemskej kôre. Na vzduchu je stály, hoci sa pokrýva jemnou vrstvou hydroxidu hlinitého, ktorý ho chráni pred ďalšou oxidáciou. Práškový hliník sa snadno zapaľuje a horí bielym oslňujúcim plameňom. V žieravých lúhoch sa rozpúšťa za vývoja vodíka. Proti účinkom väčšiny kyselín je pomerne stály. Rozpúšťajú ho len kyseliny halogénov. Pretože sa hliník za zvýšenej teploty zlučuje i s viazaným kyslíkom, používa sa ako silné redukovadlo v aluminotermii pri získavaní ťažkotaviteľných kovov (horiaci hliník má 3000°C). Oxid kovu (Co, Ni, Cr, Fe, Mn, W) sa zmieša s práškovým hliníkom. Uvedená zmes sa nazýva termit. Po zapálení sa dosiahne uvedená vysoká teplota a hliník vyredukuje v žiaruvzdornom tégliku kov.[5] To sa využíva pri zváraní koľajníc a hriadeľov.

Hliník má pre svoju stálosť, ľahkosť a pevnosť široké použitie v praxi, od vodičov cez konštrukčné a stavebné prvky po obaly, a to čistý ale najmä ako zložka zliatín. Zo zliatín hliníka s inými kovmi sú najznámejšie dural – Al + Cu, magnalium – Al + 5 až 10 % Mg, elektrón – Al + Mg + Cu + Zn, silumín – Al + Si. Tieto zliatiny sú ľahké, tvrdé, pevné, dobre sa zlievajú a obrábajú.

V prírode sa hliník vyskytuje vo viacerých zlúčeninách, ako je korund - oxid hlinitý, bauxit – hydroxid hlinitý s prímesou kremíka a železa, kryolit – fluórohlinitan sodný, kaolín a iné. Kryštalický oxid hlinitý sfarbený oxidom chrómovým do červena je drahokam rubín, železom a titánom do modra zafír.

Hliník sa vyrába najmä z hliníkovej rudy bauxitu.

Síran hlinitý $Al_2(SO_4)_3$ sa používa vo farbiarstve, pri činení koží, na lepenie papiera, na čírenie vody, na čistenie tukov a olejov.
Hydroxid hlinitý $Al(OH)_3$ sa používa ako moridlo vo farbiarstve a ako číriaci prostriedok pri čistení vody.

VÝROBA HLINÍKA

[5] Termit sa dá do žiaruvzdorného téglika, kde sa pomocou zápalnej guľôčky (práškový hliník a peroxid bárya) zapáli. Na zapálenie zápalnej guľôčky sa používa pásik kovového horčíka. V okolí zápalnej guľôčky vzniká medzi oxidom kovu a hliníkom reakcia, ktorá sa rozíri do celého téglika. Hliník odoberie kovu kyslík za vzniku oxidu hlinitého, ktorý sa usadzuje nad čistým kovom.

Bauxit sa najprv melie v mlynoch. Rozomletý bauxit sa buď žíha s uhličitanom sodným a vzniknutý hlinitan sa vyluhuje vodou, alebo sa zahrieva pod tlakom s koncentrovaným roztokom hydroxidu sodného, pričom tiež vzniká hlinitan sodný podľa rovnice

$$Al(OH)_3 + 2NaOH = NaAlO_2.2H_2O.$$

Oxid železitý sa vo výluhu nerozpustí a zostáva ako červený kal.

Oxid kremičitý dáva s hydroxidom sodným a hlinitanom sodným kremičitan hlinito-sodný podľa rovníc

$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2O.SiO_2 + H_2O$$

$$2Na_2O.SiO_2 + Al_2O_3.Na_2O + 4H_2O = Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2 + 4NaOH,$$

ktorý sa tiež vo vode nerozpúšťa. Tak sa síce z roztoku odstráni oxid kremičitý, ale súčasne sa stráca časť oxidu hlinitého a hydroxidu sodného, čím sa výťažok oxidu hlinitého znižuje.

Z roztoku hlinitanu sa vylúči hydroxid hlinitý zavádzaním oxidu uhličitého do roztoku, alebo prísadou hydroxidu hlinitého. Kalcináciou hydroxidu hlinitého v rotačných peciach vzniká oxid hlinitý.

Druhou fázou výroby hliníka je elektrolytická redukcia hliníka. Čistý oxid hlinitý sa rozpustí v roztavenom kryolite, čo je fluórohlinitan sodný. Elektrolýzou pri teplote 950°C sa na katóde vylučuje kvapalný hliník.

Elektrolyzér je železná nádoba vyložená uhlíkom, ktorý je katódou, so zavesenými uhlíkovými blokmi, čo sú anódy. Postup je taký, že sa anódy priblížia ku katóde až vznikne elektrický oblúk. Potom sa do elektrolytu pridá kryolit a po jeho roztavení oxid hlinitý.

Roztavený kvapalný hliník je ťažší ako elektrolyt, preto sa usadzuje na dne elektrolyzéra pod elektrolytom.

Získaný hliník sa odčerpá vákuovým zariadením a spracúva v zlievárni.

Na anóde sa vyvíja kyslík, ktorý s uhlíkom elektródy dáva oxid uhoľnatý a oxid uhličitý a menšie množstvo fluoridu uhličitého.

CÍN

Cín Sn, angl. názov tin, má rel. at. hm. 118,70, t.t. 231,85°C, t.v. 2260°C. Je to striebrolesklý biely mäkký kov, málo ťažný, ale dobre kujný, ktorý možno valcovať na tenké fólie (staniol). V prírode sa vyskytuje v kasiterite, cínovci SnO_2. Má tri alotropické modifikácie. Najstálejší je štvorcový cín (z neho sa robí staniol). Kosoštvorcový cín so zvyšovaním teploty krehne a pri 200°C sa dá rozbiť na prášok. Udržiavaný dlhšie pri teplote pod 18°C sa rozpadá na cínový prášok – sivý beztvarý cín. Táto premena sa nazýva cínový mor, lebo sa prenáša aj na neporušený cín. Je odolný proti pôsobeniu vzduchu (na vzduchu sa poťahuje vrstvičkou oxidu cínatého SbO, čím sa ďalšia oxidácia zastaví), vody, zriedených kyselín a hydroxidov, preto sú pocínované predmety odolné proti korózii. Cín sa používa na pocínovanie železných plechov (biely plech), na výrobu zliatín (napr. bronz je Sn + Cu, spájka Sn + Pb) s nízkou teplotou topenia.

Cín je amfoterný prvok, dobre sa rozpúšťa v kyselinách i zásadách za vzniku cínatých solí a cínatanov.

Oxychlorid cínatý Sn(OH)Cl sa používa ako elektrolyt pri galvanickom pocínovaní, ako moridlo vo farbiarstve. ***Oxid ciničitý*** SnO_2 sa používa na leštenie skla, ocele, mramoru, pri výrobe mliečneho skla, do glazúr a smaltov. ***Chlorid ciničitý*** $SnCl_4$ sa používa vo farbiarstve a pri galvanickom pocínovaní. ***Sulfid ciničitý*** SnS_2 sa pre svoju zlatožltú farbu používa ako náhradka bronzových farieb.

OLOVO

Olovo Pb, angl. názov lead, má rel. at. hm. 207,21, t.t. 327,4°C, t.v. 1613°C. V prírode sa nachádza v galenite PbS – sulfide olovnatom. Je to svetlosivý kov, s nádychom do modra, na čerstvom reze silne lesklý. Dá sa ohýbať a rýpať nechtom. Na papieri pri otieraní zanecháva sivé stopy. Je veľmi kujný. Zle vedie teplo i elektrinu. Pohlcuje rádioaktívne a rentgenové lúče. Po dlhšom čase stráca na vzduchu lesk a pokrýva sa tenkou vrstvičkou sivého oxidu. Pálením na vzduchu sa oxiduje na oxid olovnatý. V kyseline chlorovodíkovej a v zriedenej kyseline sírovej sa skoro nerozpúšťa, pretože na povrchu vytvorený chlorid alebo síran olovnatý bránia jeho rozpúšťanie. Zato sa dobre rozpúšťa v zriedenej kyseline dusičnej a horúcej koncentrovanej kyseline sírovej. Všetky rozpustné zlúčeniny olova sú prudko jedovaté. Pretože sa olovo za prítomnosti vzdušného kyslíka rozpúšťa organickými kyselinami (octovou), je zakázané pri výrobe hlinených nádob používať glazúry, v ktorých by olovo bolo voľné. Aj mäkká voda za prístupu vzduchu a oxidu uhličitého trocha rozpúšťa olovo a mení ho na hydroxid alebo hydroxiduhličitan olovnatý.

V prírode sa vyskytuje v rudách, ako je galenit - sulfid olovnatý, cerussit - uhličitan olovnatý, anglezit - síran olovnatý.

Olovo má v praxi široké použitie, lebo sa ľahko zlieva a obrába. Veľa olova sa spotrebuje v elektrotechnike, vyrábajú sa z neho broky, plomby, plech, vodovodné rúrky, dosky do akumulátorov, ochranný obal káblov a vyrába sa z neho rad zliatín - spájka (obsahuje 50 % cínu), literina (obsahuje olovo, antimón a cín), a ďalšie zliatiny.

Zo zlúčenín olova technický význam majú:
Chlorid olovnatý $PbCl_2$ sa používa na výrobu hydroxidchloridu olovnatého - veronskej žltej.
Dusičnan olovnatý $Pb(NO_3)_2$ sa pooužíva v lekárstve, ako oxidovadlo do hlavičiek zápaliek a vo farbiarstve.
Hydroxiduhličitan olovnatý $2PbCO_3.Pb(OH)_2$ je olovená beloba.
Oxid olovičitý PbO_2 pri zahriatí ľahko uvoľňuje kyslík, preto sa používa do hlavičiek zápaliek a v pyrotechnike. Tvorí sa pri nabíjaní akumulátorov na anódach.
Ortoolovičitan olovnatý Pb_2PbO_4 je mínium. Používa sa ako základná farba na železné predmety a pri výrobe skla.
Chroman olovnatý $PbCrO_4$ je farbivo chrómová žltá.

VÝROBA OLOVA

Surovinou na výrobu olova je galenit, ktorý sa v prírode vyskytuje spolu so sulfidmi iných kovov.

Ruda sa spolu s prísadami praží v etážových peciach, pričom olovo dáva oxid olovnatý podľa rovnice

$$2PbS + 3O_2 = 2PbO + 2SO_2.$$

Redukcia oxidu olovnatého na olovo sa robí v šachtových peciach. Pritom sa vylučujú aj kontaminujúce kovy, ktoré sa zhromažďujú v troske.

Olovo získané zo šachtových pecí sa prečisťuje tavením alebo elektrolýzou.

CHRÓM, MOLYBDÉN A VOLFRÁM

Chróm Cr, angl. názov chromium, má rel. at. hm. 52,01, t.t. 1615°C, t.v. 2200°C. Je to sivobiely kov, lesklý, veľmi tvrdý, ťažko taviteľný (nad 1800°C). Ani vzduch ani voda naň nepôsobia. V zriedenej kyseline chlorovodíkovej sa rozpúšťa, ale kyseline dusičnej odoláva. Používa sa do zliatín, v ktorých zvyšuje pevnosť, tvrdosť, ťažnosť i odolnosť voči zvýšenej

teplote a chemickým látkam. Potrebuje sa najmä na výrobu chrómovej ocele nichrómu (Fe + Ni + Cr – na odporové drôty) a stellitu (Cr + Co + W + C – na rýchlorezné nástroje).

Vyskytuje sa vo viacerých zlúčeninách v prírode, napríklad v chromite $Cr_2O_3.FeO$ – oxide chromito-železnatom. Z neho sa vyrába aluminotermicky.

Oxid chromitý Cr_2O_3 je chrómová zelená na farbenie skla a porcelánu.
Hydroxid chromitý $Cr(OH)_3$ je zelené minerálne farbivo.
Síran chromitý $Cr_2(SO_4)_3$ sa používa ako moridlo a na výrobu atramentov.
Kamenec chromito-draselný $KCr(SO_4)_2.12H_2O$ sa používa v garbiarstve na činenie koží.

Chroman draselný ***K_2CrO_4 sa používa na výrobu atramentov a vo fotografii.***

Chroman olovnatý $PbCrO_4$ je chrómová žltá.
Dichróman didraselný $K_2Cr_2O_7$ je oxidovadlo, používa sa vo fotografii, pri výrobe farbív a v garbiarstve.

Molybdén Mo, angl. názov molybdenum, má rel. at. hm. 95,95, t.t. 2620°C, t.v. 3700°C. Je to lesklý, tvrdý, striebrobiely, ťažko taviteľný, veľmi vzácny kov. Za chladu je krehký, v žiari kujný. Na vzduchu je stály. Rozpúšťa sa v kyseline dusičnej a sírovej. Kyseline chlorovodíkovej a fluorovodíkovej odoláva. Používa sa na výrobu molybdénovej ocele.

Vyskytuje sa v molybdenite MoS_2 – sulfide molybdeničitom. Z rudy sa získava pražením a redukciou alebo aluminotermicky.

Volfrám W, angl. názov tungsten, má rel. at. hm. 183,92, t.t. 3370°C, t.v. 5900°C. Je to biely kov, silne lesklý, kryštalický, ťažný a kujný. Na vzduchu pri normálnej teplote je stály, odoláva pôsobeniu zriedených kyselín. Pridáva sa do ocelí na zvýšenie ich tvrdosti. V elektrotechnike sa používa na výboru volfrámových vláken do žiaroviek (Osram).

V prírode sa vyskytuje vo volframite $FeWO_4.MnWO_4$ – volframane železnatom a manganatom, ktorý sprevádza rudy cínu. Vyrába sa aluminotermicky.

MANGÁN

Mangán Mn, angl. názov manganese, má rel. at. hm. 54,93, t.t. 1260°C, t.v. 1900°C. Je to kov oceľovo sivý s červenkastým nádychom. Je tvrdý a veľmi krehký. Na vlhkom vzduchu nie je stály. Snadno sa rozpúšťa v zriedených minerálnych kyselinách na mangánaté soli. Význam majú niektoré mangánové zliatiny so železom (zrkadlovina, feromangan), ktorým mangán dodáva pevnosť.

V prírode je mangán veľmi rozšírený, najčastejšie jako burel alebo pyrolusit MnO_2 – oxid manganičitý, braunit Mn_2O_3 – oxid manganitý, hausmanit Mn_3O_4 – oxid manganatomanganitý, dialogit $MnCO_3$ – uhličitan manganatý. Vyrába sa aluminotermicky.

Chlorid manganatý $MnCl_2$ sa používa v lekárstve a vo farbiarstve.
Síran manganatý $MnSO_4$ sa používa v lekársteve, sklárstve a farbiarstve.
Oxid manganičitý MnO_2 – burel – sa používa v sklárstve, v elektrotechnike (ako depolarizátor[6]).
Manganistan draselný $KMnO_4$ sa pre svoje oxidačné schopnosti využíva na bielenie hodvábu, bavlny, slamy, koží, na odfarbovanie voskov a tukov, ako dezinfekčný prostriedok, vo fotografii.

[6] Depolarizátory sú látky bohaté na kyslík, ktoré oxidujú vodík vylučujúci sa na katóde galvanického článku. Zabraňujú tak poklesu jeho elektromotorickej sily.

ŽELEZO

Železo Fe, angl. názov iron, má rel. at. hm. 55,85, šp. hm 7,86, t.t. 1535°C, t.v. 3000°C. Je to striebrobiely, mäkký kujný kov. Na vzduchu sa oxiduje za vzniku hydroxidu železitého Fe $(OH)_3$ – hrdze. Rozpúšťa sa najmä v zriedených kyselinách. Koncentrovaná kyselina sírová železo nerozpúšťa.

Železo je po hliníku najrozšírenejším kovom v prírode. Najvýznamnejšie železné rudy sú hematit – oxid železitý, magnetit – oxid železnato-železitý, limonit – hydroxidoxid železitý, siderit – uhličitan železnatý, pyrit – sulfid železitý, a chamosit – kremičitan železnato-hlinitý. Na výrobu železa je najmenej vhodný pyrit, lebo síra z neho zhoršuje kvalitu železa.

Chemicky čisté železo sa v praxi nepoužíva, lebo je príliš mäkké a ťažko taviteľné.

Železo sa najčastejšie vyrába redukciou zo železných rúd koksom vo vysokých peciach. Týmto postupom sa získa surové železo s obsahom uhlíka 2 až 5 %, malého množstva mangánu, kremíka, fosforu, síry a iných prvkov.

Zo zlúčenín železa majú technický význam:
Síran železnatý $FeSO_4.7H_2O$ je zelená skalica. Tvorí bledozelené, vo vode dobre rozpustné kryštáliky. Má antiseptické účinky. Používa sa na dezinfekciu, na odstraňovanie zápachov (s vápnom), na čistenie vody, impregnáciu dreva, na výrobu atramentov a ako moridlo vo farbiarstve.
Ferokyanid draselný $K_4[Fe(CN)_6]$ – žltá krvná soľ – používa sa pri výrobe výbušnín, pri výrobe ocele. Spolu s trojmocným železom dáva berlínskú modrú $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, resp. $KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$. Nie je jedovatý.
Ferikyanid draselný $K_3[Fe(CN)_6]$ - červená krvná soľ – je oxidovadlo používané vo farbiarstve. Je jedovatý.
Chlorid železitý $FeCl_3$ sú hnedožlté, hygroskopické, vo vode rozpustné kryštáliky. Používa sa pri leptaní kovov a ako moridlo vo farbiarstve.
Sulfid železnatý FeS je kovovo lesklá kryštalická látka. Používa sa na prípravu sulfánu.
Oxid železitý Fe_2O_3 je červený prášok, ktorý sa používa na leštenie kovov, skla a ako prísada do náterív.

VÝROBA ŽELEZA

Železo sa najčastejšie vyrába redukciou koksom zo železných rúd vo vysokých peciach. Vlastná redukcia železa z rudy prebieha vo vysokých peciach. (Vysoká pec dostala svoje pomenovanie od vysokých teplôt, ktoré v nej panujú, a nie od svojej výšky.)

Zdola sa vháňa horúci vzduch. Pri teplote 600 až 800°C sa koks zapaľuje. Teplota v hornej časti pece je 400°C, smerom nadol stúpa až na 1 500 až 1800°C. Zo spodu pece vyteká surové železo a troska, zhora uniká kychtový plyn. Ten sa pre svoj obsah oxidu uhoľnatého spaľuje v prúde vzduchu vo valcovitýách predhrievačoch vzduchu a uvoľneným teplom sa zohrieva vzduch dodávaný do vysokej pece. Keby sa do pece vháňal studený vzduch, mohla by pec vyhasnúť.

Vysoká pec pracuje nepretržite, aj 5 až 7 rokov.

Z koksu sa horením tvorí oxid uhoľnatý, ktorý spolu s uhlíkom redukujú železo. Vápenec sa pridáva do vysokej pece preto, lebo pri jeho tepelnom rozklade vzniká oxid vápenatý, ktorý znižuje teplotu topenia oxidov kremíka a hliníka ako nečistôt a tým znižuje spotrebu koksu. Súčasne neutralizuje kyslosť trosky a odstraňuje síru zo železa.

Na 1 t surového železa treba 2 až 3 t železnej rudy, 1 t koksu, 0,4 t vápenca, 3 až 6 t vzduchu a 60 až 70 m^3 vody.

Surové železo obsahuje veľa nečistôt - 3 až 10 %. Z toho uhlík tvorí 2 až 5 %, zvyšok je kremík, mangán, fosfor a síra. Surové železo je krehké, nie je kujné a môže sa použiť len na odlievanie. Preto sa ďalej spracúva. Skujňovaním - vzduchom alebo kyslíkom sa odstraňujú nečistoty a železo sa mení na oceľ. Skujňovanie sa robí vo vhodných zariadeniach (Siemens-Martinove pece, elektrické oblúkové pece, indukčné pece), kde sa zníži obsah uhlíka.

Oceľ s 0,5 až 1,5 % uhlíka je tvrdá oceľ, pod 0,5 % uhlíka má mäkká oceľ. Vlastnosti ocele sa upravujú prísadou iných prvkov, ktoré ovplyvnia jej mechanické a chemické vlastnosti.. Ako prísady sa používa nikel, chróm, mangán, vanád, molybdén, volfrám, titán a kremík.

KOBALT

Kobalt Co, angl. názov cobalt, má rel. at. hm. 58,94, t.t. 1480°C, t.v. 2900°C. Je to oceľovo sivý, načervenalý, lesklý, ťažný, kujný a magnetický kov. Na vzduchu i vo vode je stály. V minerálnych kyselinách sa rozpúšťa. Používa sa na výrobu rýchlorezných magnetických ocelí a na výrobu tzv. tvrdých kovov – stellitov. Zliatina kobaltu, chrómu a volfrámu sa používa na výrobu chirurgických nástrojov.

V prírode sa kobalt nachádza v kobaltových rudách, ktoré sprevádzajú niklové rudy – smaltin $Co(NiFe)As_2$ – arzenid kobaltu, kobaltin (CoNiFe)AsS – síroarzenid kobaltu. Vyrába sa žíhaním rúd a redukciou uhlíkom alebo aluminotermicky.

Oxid kobaltnatý CoO je čierny prášok, ktorý farbí sklo a porcelánové glazúry na modro.
Oxid kobaltitý Co_2O_3 je tmavohnedý, ***síran kobaltnatý*** $CoSO_4.7H_2O$ je červený, ale majú rovnaké použitie pri farbení skla na modro.
Dusičnan kobaltnatý $Co(NO_3)_2.6H_2O$ sa používa v lekárstve ako protijed pri otrave kyanovodíkom a pri výrobe minerálnych farbív.

NIKEL

Nikel Ni, angl. názov nickel, má rel. at. hm. 58,69, šp. hm. 8,9, t.t. 1452°C, t.v. 2900°C. Je to striebrobiely, tvrdý, pevný, ťažný a kujný kov, magnetický. Dá sa dobre leštiť. Na vzduchu i vo vode je stály. V minerálnych kyselinách sa rozpúšťa.

V prírode sa vyskytuje vo forme sulfidov, arzenidov a kremičitanov v rudách, ako je pentlandit - bronzovo sfarbený sulfid nikelnato-železnatý, a garnierit - zelený vodnatý kremičitan nikelnato-horečnatý.

Nikel sa používa ako zložka zliatín, najmä legovaných ocelí, na galvanické poniklovanie železných a medených predmetov. Veľmi dôležitá je zliatina so železom – niklová oceľ.

Práškový nikel sa používa ako katalyzátor napríklad pri stužovaní rastlinných olejov. Zlúčeniny niklu sú jedovaté.

Oxid nikelnatý NiO je sivozelený prášok. Používa sa na farbenie skla na žlto a ako katalyzátor pri stužovaní rastlinných olejov.
Síran nikelnatý $NiSO_4.7H_2O$ – niklová skalica – sú smaragdovo zelené, vo vode rozpustné kryštáliky. Používa sa pri galvanickom poniklovávaní, v galvanoplastike, na impregnovanie dreva a tkanín a ako moridlo vo farbiarstve.
Rovnaké použitie má i ***síran nikelnato-amonný*** $NiSO_4.(NH_2)_2SO_4.6H_2O$.

VÝROBA NIKLU

Pri výrobe niklu sa nikel z rudy premení najprv na sulfid tavením rudy s koksom, síranom vápenatým, pyritom alebo alkáliami v šachtovej peci. Vzniká kamienok, obsahujúci sulfid nikelnatý a sulfid železnatý, kde je 30 až 45 % niklu.

Kamienok sa v malých konvertoroch spracúva na koncentrovaný kamienok, ktorý obsahuje až 80 % niklu a 20 % síry. Ten sa drví a praží, až sa odstráni síra vo forme oxidu siričitého a aj nikel sa premení na oxid.

Oxid nikelnatý sa aglomeruje a drevným uhlím sa redukuje na kovový nikel. Nikel sa odlieva do anód, ktoré sa rafinujú elektrolýzou.

PLATINA, OSMIUM A IRÍDIUM

Platina Pt, angl. názov platinum, má rel. at. hm. 195,23, t.t. 1773,5°C, t.v. 4300°C. Je to biely kov, s nádychom do siva. Je lesklá, veľmi kujná a ťažná, pevná, v červenej žiare zvárateľná. Na vzduchu je stála. Odoláva mnohých chemickým činidlám. Rozpúšťa sa v lučavke kráľovskej., čiastočne v horúcej kyseline sírovej. Používa sa na výrobu šperkov, zrkadiel, v elektrotechnike a na platinovanie, aj ako katalyzátor.

Vyskytuje sa rýdza, ale znečistená.

Chloroplatnatan draselný K_2PtCl_4 sa používa vo fotografii na tónovanie.
Kyselina chlóroplatičitá H_2PtCl_6 sa používa ako elektrolyt pri galvanickom platinovaní, pri zdobení skla a vo fotografii.

Osmium Os, angl. názov osmium, má rel. at. hm. 190,2, t.t. 2700°C, t.v. nad 5300°C. Je to sivobiely kov, lesklý, veľmi tvrdý a krehký. Sprevádza platinu. Používa sa do zliatín s platinou a ako katalyzátor.

Oxid osmičelý OsO_4 sa používa v lekárstve.

Irídium Ir, angl. iridium, má rel. at. hm. 193,1, t.t. 2440°C, t.v. 4000°C. Sprevádza platinu a osmium. Je to najťažší kov, biely, lesklý, krehký, tvrdší ako platina. To sa využíva v zliatinách s platinou. Používa sa i v elektrotechnike.

VANÁD A TANTAL

Vanád V, angl. názov vanadium, má rel. at. hm. 50,95, t.t. 1715°C, t.v. 3000°C. Je to biely kryštalický kov, silného lesku, veľmi tvrdý, ale krehký. Ľahko sa rozpúšťa v kyseline dusičnej a v lučavke kráľovskej. Používa sa ako prísada do niektorých špeciálnych ocelí.

Tantal Ta, angl. názov tantalum, má rel. at. hm. 180,88, t.t. 2850°C, t.v. 4100°C. Je to biely kov s nádychom do siva. Podobá sa na platinu. Je lesklý, veľmi ťažký. Je veľmi kujný a jemne ťažný. Odoláva pôsobeniu kyselín. Používa sa na súčasti chirurgických nástrojov a v chemickom priemysle ako náhradka platiny.

TITÁN

Titán Ti, angl. názov titanium, má rel. at. hm. 47,90, t.t. 2000°C, t.v. nad 2800°C. Je to kov veľmi odolný voči korózii. Výborne vedie elektrinu. Používa sa ako prísada do ocele.

V prírode sa vyskytuje v zlúčeninách, ako je oxid titaničitý TiO_2 alebo zložité titaničitany. Sprevádzajú železné rudy.

Oxid titaničitý TiO_2 je titanová beloba.
Chlorid titaničitý $TiCl_4$ patrí medzi dymotvorné bojové látky.

TERMICKÁ DISOCIÁCIA OXIDOV, UHLIČITANOV, SULFIDOV A NITRIDOV KOVOV

Pri výrobe kovov z rúd dochádza k termickej disociácii oxidov, uhličitanov, sulfidov a nitridov kovov, ako najbežnejších zlúčenín v rudách. Ako príklad možno uviesť nasledovné rovnice:

$2NiO\ (s) \leftrightarrow 2Ni\ (s) + O_2\ (g)$

$CaCO_3\ (s) \leftrightarrow CaO\ (s) + CO_2\ (g)$

$2MnS\ (s) \leftrightarrow 2Mn\ (s) + S_2\ (g)$

$2TiN\ (s) \leftrightarrow 2Ti\ (s) + N_2\ (g)$

Priebeh reakcií zľava doprava znázorňuje termickú disociáciu uvedených zlúčenín – z látky v tuhej fáze vzniká iná látka v tuhej fáze a látka v plynnej fáze. V tomto smere je reakcia vždy endotermická.

V prípade zmesi oxidov kovov kov s vyššou afinitou ku kyslíku je schopný redukovať oxid kovu s nižšou afinitou ku kyslíku. Podľa klesajúcej afinity ku kyslíku možno zostaviť rad kovov v poradí:

$$Ca > Mg > Zr > Al > Ti > V > Si > Mn > Cr > W > Mo > Fe > Ni > Cu.$$

Jeho poznanie má význam pri deoxidácii kovov, zliatín a v redukčných procesoch.

Viacmocné oxidy kovov podliehajú postupnej termickej disociácii. Najmenej stabilné sú oxidy s najvyšším mocenstvom kovu.

$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$ $\quad t > 570°C$

$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe$ $\quad t < 570°C$

$SiO_2 \rightarrow SiO \rightarrow Si$ $\quad t > 1500°C$

$SiO_2 \rightarrow Si$ $\quad t < 1500°C$

$MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow MnO \rightarrow Mn$

$Cr_2O_3 \rightarrow CrO \rightarrow Cr$

$V_2O_5 \rightarrow V_2O_4 \rightarrow V_2O_3 \rightarrow V_2O_2 \rightarrow V$

$MoO_3 \rightarrow Mo_2O_5 \rightarrow MoO_2 \rightarrow Mo$

Sulfidy a nitridy kovov vykazujú podobné zákonitosti ako oxidy kovov. Kovy možno podľa afinity k síre a dusíku opäť zoradiť do radov:

Ce > Ca > Mg > Na > Al > Mn > Zn > Cu > Fe > Pb pre sulfidy
Zn > Ti > Al >Ta > Mg > Si > V >Cr > Fe pre nitridy.

Kovy v uhličitanoch kovov dávajú rad afinity oxidov kovov k CO_2:

SrO > CaO > MgO > FeO.

Ako konkrétny príklad termickej disociácie rudy možno uviesť termickú disociáciu dolomitu:

$$CaMg(CO_3)_2 \rightarrow CaCO_3\ (s) + MgO\ (s) + CO_2\ (g)$$
$$CaCO_3\ (s) \rightarrow CaO\ (s) + CO_2\ (g).$$

Pri termickej disociácii $FeCO_3$ dochádza k reakciám:

$$FeCO_3 \rightarrow FeO\ (s) + CO_2\ (g)$$
$$FeO\ (s) + CO_2\ (g) \rightarrow Fe_3O_4\ (s) + CO\ (g)$$
$$FeCO_3\ (s) \rightarrow FeO\ (s) + Fe_3O_4\ (s) + CO_2\ (g) + CO\ (g)$$

(stechiometria nie je vyznačená)

REDUKCIA OXIDOV KOVOV PLYNNÝMI ZMESAMI (NEPRIAMA REDUKCIA)

Na redukciu zmesí oxidov kovov sa najčastejšie používa CO (g), H_2 (g), čo sa dá znázorniť všeobecnou rovnicou:

$$MeO\ (s) + X\ (g) \leftrightarrow Me\ (s) + XO\ (g)$$

(Me = kov)

Platí to aj pre oxidy viacmocných kovov.

REDUKCIA OXIDOV KOVOV UHLÍKOM (PRIAMA REDUKCIA)

Redukcia oxidov kovov uhlíkom prebieha podľa vzťahu:

$$MeO\ (s) + C\ (s) \leftrightarrow Me\ (s) + CO\ (g)$$
$$2MeO\ (s) + C\ (s) \leftrightarrow 2Me\ (s) + CO_2\ (g)$$

INTERAKCIA TUHÝCH A ROZTAVENÝCH KOVOV S PLYNMI

Pri ohreve, tavení a odlievaní prichádzajú kovy a ich zliatiny do styku s plynmi atmosféry, použitej pri danom technologickom postupe. Môže nastať:

1. tvorba roztoku plynu v tuhom alebo kvapalnom kove,
2. tvorba rôznych chemických zlúčenín plynu s kovom a jeho zložkami,
3. tvorba disperzie plynu v kove (bublinky plynu).

Plyny sú málo rozpustné v kvapalnom a tuhom kove. Preto plyny v kovoch možno považovať za veľmi zriedené roztoky. Ak sa prekročí maximálna rozpustnosť plynu v kove, môžu vznikať rôzne chemické zlúčeniny plynu s kovom a jeho zložkami a bublinky plynu v kove. Bublinky plynu v kove vznikajú pri prudkom znížení rozpustnosti pri prechode kovu z kvapalnej do tuhej fázy.

Proces rozpúšťania plynu v kove prebieha nasledovne:

1. Adsorpcia molekúl plynu z atmosféry na medzifázové rozhranie atmosféra-kov, s teplotou rastie.
2. Disociácia dvojatómových molekúl plynu na atómy, spojená so spotrebou tepla.
3. Difúzia atómov plynu z medzifázového rozhrania do kovu, v kvapalnom skupenstve je rýchlejšia.
4. Chemická reakcia atómov plynu s kovom alebo jeho zložkami za vzniku zlúčenín (oxidy, hydridy, nitridy a iné zlúčeniny kovov), ktoré sa môžu rozpúšťať v kove.

Rozpustnosť plynu v kove závisí od:

1. parciálneho tlaku plynu v atmosfére,
2. teploty,
3. druhu plynu,
4. druhu kovu.

Z hľadiska vzájomných interakcií medzi plynom a kovom možno plyny rozdeliť do skupín:

1. skupina: vzácne plyny – He, Ne, Ar, Kr, Xe a Rn,
2. skupina: jednoduché dvojatómové plyny – O_2, H_2, N_2, Cl_2,
3. skupina: viacatómové oxidujúce plyny – H_2O, CO, CO_2, SO_2, NO,...
4. skupina: ďalšie viacatómové plyny – CH_4, H_2S, C_2H_2, NH_3,...

Plyny 1. skupiny sú pri všetkých teplotách voči kovom a zliatinám inertné. Preto sa niektoré (He, Ar) používajú ako ***ochranná atmosféra*** pri ohreve, tavení a odlievaní kovov i ako prostriedky na zníženie obsahu plynov v taveninách kovov.

Časť plynov 2. skupiny je v atmosfére a veľmi silne pôsobia na kovy a zliatiny. Najaktívnejší je kyslík, ktorý dáva oxidy. Dusík a vodík s niektorými kovmi dávajú roztoky, s inými stabilné zlúčeniny – nitridy, hydridy, pseudohydridy.

Plyny 3.skupiny sú schopné disociovať na povrchu kovu za vzniku atómov kyslíka, vodíka, síry, dusíka a podobne v závislosti od zloženia. Pri vysokých teplotách pôsobia ako oxidovadlá.

Plyny 4. skupiny za určitých podmienok sú schopné za určitých podmienok pri disociácii uvoľňovať uhlík a vodík (uhľovodíky), dusík a vodík (amoniak) a podobne. Jednotlivé prvky môžu s kovmi dávať roztoky alebo chemické zlúčeniny – karbidy, nitridy a podobne.

S plynmi atmosféry vstupujú do interakcií viac-menej všetky kovy a zliatiny. Kovy a zliatiny podľa náročnosti na opatrenia na zníženie množstva rozpustených plynov pri ohreve, tavení a odlievaní možno rozdeliť na skupiny:

1. skupina: nevyžadujú osobitné opatrenia – Fe, Sr, Al, Mg, Cu, Ni, Zn a iné. Ich ohrev, tavenie a odlievanie sa robí v atmosfére, ale prípadne sa používajú ochranné zásypy, krycie trosky a iné, aby sa znížil bezprostredný styk kovu a ňou.
2. skupina: vyžadujú si postup pre zníženom tlaku (vo vákuu) alebo v atmosfére inertného plynu – Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W, Be a ďalšie. Ich použitie v zliatinách kovov 1. skupiny vedie k zvýšeniu rozpustnosti plynov v zliatinách.

ROZPUSTNOSŤ KYSLÍKA V KOVOCH

Kyslík tvorí s väčšinou kovov stabilné chemické zlúčeniny – oxidy. Stabilita oxidu kovu závisí od afinity kovu ku kyslíku. Vplyv atmosferického kyslíka na jeho interakcie s kovom je tým väčší, čím väčší je rozdiel parciálneho tlaku kyslíka v atmosfére a disociačného tlaku oxidu pri určitej teplote. Tento rozdiel s rastúcou teplotou klesá. Na druhej strane však so zvyšovaním teploty sa oxidácia kovov na vzduchu nielen neznižuje, ale naopak zintenzívňuje v dôsledku vyššej difúznej schopnosti atómov kyslíka v kove.

Podľa charakteru interakcií s kyslíkom možno kovy rozdeliť na tri skupiny:

1. skupina: sú kovy, ktoré prakticky nerozpúšťajú kyslík ani v tuhom ani v kvapalnom stave. Interakcie medzi týmito kovmi a kyslíkom sú obmedzené na tvorbu vrstiev oxidov (blán) na povrchu tuhého alebo kvapalného kovu. Ide o kovy: Al, Mg, Zn, Sn, Pb, Cd a ďalšie. Možno ich taviť na vzduchu bez osobitnej atmosféry. V prípade, že vrstva oxidov nie je dostatočne pevná, treba použiť jednoduché ochranné prostriedky, krycie trosky a podobne.
2. skupina: sú kovy, ktoré v kvapalnom stave rozpúšťajú veľké množstvo kyslíka za vzniku roztoku. Pri tuhnutí takejto kyslíkom nasýtenej taveniny môže dochádzať buď ku kryštalizácii tuhého roztoku alebo k jej premene. Do tejto skupiny patrí Cu, Ni, Fe, Ag, Ti, V, Cr, Mo, W a niektoré ďalšie. Tieto kovy nemožno taviť a ohrievať bez ochrany, a to od jednoduchších metód (Cu, Ag – pod vrstvou drevného uhlia, Fe, Ni – pod vrstvou roztavenej trosky) až po náročné metódy, akými sú ohrev a tavenie vo vákuu alebo v atmosfére inertného plynu.
3. skupina: patria sem kovy, ktoré kyslík ani nerozpúšťajú, ani s ním nereagujú – Au, Pt, Hg. Ohrev a tavenie týchto kovov možno robiť v atmosfére obsahujúcej kyslík bez osobitných opatrení.

Charakter interakcie kovov s kyslíkom určuje rozsah ich znečistenia oxidmi a spôsobom ich rafinácie. Rozpustený kyslík (alebo oxidy) sa odstraňujú niektorým zo spôsobov deoxidácie tavenín, mechanicky rozptýlené nerozpustné oxidy – nekovové vmiešaniny – vyplávajú na hladinu taveniny.

ROZPUSTNOSŤ VODÍKA V KOVOCH

Vodík je jediným plynom schopným difundovať do kovov už pri bežnej teplote. Väčšina kovov rozpúšťa rozdielne množstvo vodíka v tuhom a kvapalnom stave. Táto rozpustnosť sa podľa druhu kovu buď so zvyšovaním teploty zvyšuje (endotermický proces) alebo znižuje. Podľa toho kovy možno rozdeliť na dve skupiny:

1. skupina: patrí sem Fe, Ni, Co a Cu, pri ktorých je rozpúšťanie vodíka endotermický proces. Kovy tejto skupiny sa vyznačujú relatívne nízkou rozpustnosťou vodíka, rastúcou so zvyšujúcou sa teplotou.
2. skupina: pri kovoch tejto skupiny - V, Ti, Zr, Nb, Sn a iné - je rozpúšťanie vodíka v nich exotermický dej. Tieto kovy sa vyznačujú veľmi vysokou rozpustnosťou vodíka. So zvyšovaním teploty sa rozpustnosť vodíka v týchto kovoch znižuje.

Hlavnými zdrojmi atomárneho vodíka pri ohreve a tavení kovov sú voda a uhľovodíky. Voda vo forme kvapaliny alebo vodnej pary sa môže vyskytovať v čerstvej vymurovke pece, adsorbovaná na povrchu vsádzkových materiálov a podobne. Vodná para disociuje na povrchu taveniny na atomárny kyslík a vodík. Uhľovodíky (napr. metán) sú prítomné v atmosfére plameňových pecí a pri určitých teplotách tiež disociujú na atómy.

Vplyv vodíka rozpusteného v kovoch na vlastnosti kovov je celkove nepriaznivý. Pri železe a jeho zliatinách – oceliach – znižuje hodnoty mechanických vlastností, predovšetkým húževnatosť. V tuhej oceli môže dochádzať k vzniku „vločiek“, čo sú vnútorné vady – mikrotrhliny so silne plasticky deformovaným okolím.

ROZPUSTNOSŤ DUSÍKA V KOVOCH

Dusík je vo vzťahu ku kovom a zliatinám menej aktívnym plynom ako kyslík a vodík. Stupeň disociácie molekúl dusíka je pri obvykle používaných teplotách pomerne malý (v dôsledku pevnosti väzby v molekule N_2) a preto je rozpustnosť dusíka vo väčšine kovov nízka.

S Cu, Ag, Au, Sn, Zn, Pb a niektorými ďalšími kovmi netvorí dusík v reálnych podmienkach tavenia ani roztoky, ani chemické zlúčeniny – nitridy. V Al sa dusík tiež nerozpúšťa, ale pri teplote okolo 900°C s ním tvorí stabilný nitrid AlN. Mg tvorí pri teplote topenia s dusíkom nitrid Mg_3N_2, ktorý znižuje koróznu odolnosť horčíka a jeho zliatín. Pre túto skupinu kovov nie je dusík výrazne škodlivý a ich ohrev a tavenie v atmosfére obsahujúcej dusík (teda i vzduch) nezhoršuje podstatne ich vlastnosti.

Kovy ako Ti, Cr, Mo, W, V, Mn, Fe v kvapalnom stave dusík rozpúšťajú. Pri tuhnutí takýchto tavenín sa tvoria ako tuhé roztoky kovu s dusíkom (obsah dusíka v nich je veľmi nízky), tak i rôzne chemické zlúčeniny – nitridy. Z toho vyplýva, že dusík je pre tieto kovy a ich zliatiny pri ohreve a najmä tavení škodlivý.

Rozpúšťanie dusíka v železe je endotermický proces. Jeho rozpustnosť v železe ovplyvňuje prítomnosť ďalších prvkov. Uhlík, kremík jeho rozpustnosť znižujú, vanád, chróm a mangán zvyšujú.

Vplyv dusíka na mechanické vlastnosti zliatín železa – ocelí – je veľký, najmä pri legovaných oceliach. Spôsobuje zníženie ťažnosti a vrypovej húževnatosti, zvyšuje tvrdosť a krehkosť ocelí. Je príčinou „starnutia“. Na druhej strane sa nasycovanie dusíkom využíva na zvýšenie tvrdosti povrchu oceľových výrobkov (nitridácia, nitrocementácia).

PODMIENKY VYLUČOVANIA BUBLÍN PLYNU Z TAVENÍN KOVOV

Pri fázovej premene kovu z kvapalného do tuhého stavu sa rozpustnosť plynov prudko znižuje. Určité množstvo rozpustených plynov sa pri tuhnutí taveniny vylučuje ako bubliny plynov. Jednotlivé bubliny sa pri vzájomnom styku môžu spájať do väčších, čím sa zvyšuje rýchlosť ich vyplávania na povrch. V dôsledku zvýšenia viskozity taveniny vyplávanie bublín sa môže sťažiť a preto môžu bubliny zostať uzavreté v tuhnúcom kove a spôsobovať vadu materiálu – bublinatosť. Podmienky rastu plynových bublín možno ovplyvniť pridaním povrchovo aktívnych látok do taveniny.

MOŽNOSTI ZNÍŽENIA ZDROJOV ROZPUSTENÝCH A VYLÚČENÝCH PLYNOV V KOVOCH A ZLIATINÁCH

Hlavnými zdrojmi plynov pri ohreve a tavení kovov sú pecná atmosféra, vsádzkové materiály a vymurovka pece. Prechod plynov z nich do kovu či zliatiny možno minimalizovať viacerými opatreniami:

1. čistením a predhrevom vsádzky kovu – vsádzku treba zbaviť vody, oleja, emulzií a produktov korózie predhriatím, otryskávaním, odmastením alebo i pretavením,
2. vysušením vymurovky pece, pániev, troskotvorných prísad, tavidel a rafinačných prostriedkov – zahriatím na 250 – 800°C, resp. pretavením materiálov,
3. použitím krycích trosiek pri tavení kovov – najmä v prípade neželezných kovov a zliatín (hliníka, horčíka a ich zliatín),
4. použitím prísadových prvkov, znižujúcich rozpustnosť daného plynu v tavenine základného kovu,
5. použitím ochranných a inertných atmosfér pri ohreve a tavení kovov a ich zliatín – tieto atmosféry musia mať čo najmenší obsah tých plynov, ktoré sa v danom kove môžu rozpúšťať,
6. použitím zníženého tlaku – ohrev a tavenie vo vakuu – znížením celkového tlaku zmesi plynov (napr. vzduchu) sa znižujú parciálne tlaky jednotlivých zložiek zmesi, teda aj plynov rozpustných v kove.

Znižovanie množstva plynov rozpustených v kove pri ohreve a tavení sa uskutočňuje pri taveninách kovov alebo pri fázovej premene taveniny do tuhej fázy, a to niektorou z týchto metód:

1. prefukovaním taveniny inertným plynom,
2. odplyňovaním udržiavaním taveniny v atmosfére inertného plynu,
3. odplyňovaním taveniny vo vákuu,
4. odplyňovaním taveniny dvojitým tavením („vymrazovaním“); táto metóda sa používa pri zliatinách hliníka a pri hliníkových bronzoch.

KORÓZIA KOVOV

Kovy, polotovary a výrobky z kovových materiálov sú vystavené pôsobeniu rôznych vplyvov – vzdušnej vlhkosti, rôznym nečistotám v atmosfére, ktoré ich môžu postupne

znehodnocovať. Tento samovoľne prebiehajúci proces znehodnocovania kovových materiálov pôsobením okolitého prostredia nazývame ***korózia.***

Korózia kovov má povahu chemickej alebo elektrochemickej reakcie, pri ktorej dochádza k oxidácii kovu na produkt korózie.

Chemická korózia prebieha v elektricky nevodivom prostredí, napríklad v prostredí suchých plynov (kyslíka, oxidu siričitého, sulfánu, chlóru, chlorovodíka, oxidov dusíka), alebo niektorých organických látok (ako je alkohol, benzín, benzén a iné). Pri chemickej korózii sa kov mení na soľ alebo inú zlúčeninu korodujúcej látky. Najznámejšie a najbežnejšie je pôsobenie vzdušného kyslíka na kovy. Jednotlivé kovy majú rôzny sklon k oxidácii kyslíkom a podľa ich stálosti voči nej ich môžeme rozdeliť na ***ušľachtilé*** (zlato, platina, striebro) a ***neušľachtilé*** (zinok, horčík, železo). Stálosť kovov môžeme posudzovať z ich umiestenia v elektrochemickom rade napätia – čím je prvok v rade viac naľavo (na začiatku), tým je reaktívnejší a menej stály, menej ušľachtilý, kovy na pravom konci radu (zlato, platina) sú najstálejšie, ušľachtilé. Ušľachtilé kovy sa oxidujú veľmi ťažko a preto sa môžu v prírode vyskytovať aj v rýdzej podobe. Naproti tomu neušľachtilé kovy sa oxidujú snadno a majú náchyľnosť na koróziu. Na ich povrchu vzniká vrstvička oxidu a strácajú preto lesk.

Rýchlosť chemických reakcií kovov s organickými zlúčeninami a agresívnymi plynmi sa zvyšuje s teplotou. Preto pri vysokých teplotách je najväčšie nebezpečie chemickej korózie, pričom vysoké teploty sú typické pre mnohé chemické operácie a procesy (napríklad amoniak sa vyrába syntézou z dusíka a vodíka pri 500 až 600°C, chlorovodík z chlóru a vodíka pri teplote 800°C).

Vo vlhkom prostredí prebieha ***elektrochemická korózia***. Na povrchu kovového predmetu vystaveného účinku ovzdušia sa vytvára kondenzáciou vzdušnej vodnej pary tenká vrstvička vody, v ktorej sú rozpustené látky zo vzduchu (CO_2, SO_2, oxidy dusíka, v zime i NaCl). Tak vzniká elektrolyt, ktorý s kovmi dáva elektródy. Tam, kde sú atómy jednoho kovu, prechádza z povrchu kovu do vrstvičky elektrolytu len malá časť iónov kovu, ustanovuje sa rovnováha medzi iónmi a atómami kovu a k ďalšej oxidácii kovu už nedochádza. Pretože však kovy bežne obsahujú prímesi, sú v povrchovej štruktúre kovového materiálu blízko seba atómy rôznych prvkov (kovov i nekovov) v styku s vrstvičkou elektrolytu. Vznikajú miestne elektrochemické články, v ktorých prebiehajú elektródové reakcie. Napríklad na povrchu technického železa dochádza k oxidácii atómov železa a železo sa rozpúšťa:

$$Fe\,(kov) = Fe^{2+}(roztok) + 2e^- \quad (= anóda).$$

Uvoľnené elektróny prechádzajú na čiastočky uhlíka v železe, na ktorých povrchu sa (v kyslom prostredí – ióny H_3O^+) kyslík redukuje na vodu:

$$O_2 + 4H_3O^+ + 4e^- = 6H_2O \quad (= katóda).$$

Ióny Fe^{2+} reagujú s iónmi OH^- na hydroxid železnatý $Fe(OH)_2$, ktorý sa oxiduje vzdušným kyslíkom na hydroxid železitý $Fe(OH)_3$, alebo na oxid-hydroxid železitý FeO(OH), čo sú hlavné zložky hrdze.

Produkty koróznych reakcií, ktoré sa vytvárajú na povrchu kovov, majú rôzny charakter a môžu výrazným spôsobom ovplyvniť ďalší priebeh korózie. Korózne produkty pevne lipnúce na povrchu kovu obvykle ďalší priebeh korózie spomaľujú (***pasivácia***), kým porézne, snadno sa rozpadávajúce korózne produkty majú nedostačujúce ochranné vlastnosti. To je aj prípad oxidu železitého (***hrdza***), ktorý takúto súvislú pevne lipnúcu vrstvu nevytvára, ale sa drobí, odpadáva, obnažuje povrch železa a umožňuje tak pokračovanie korózie.

Vznikajúce korózne produkty menia vzhľad povrchu kovu, môžu zhoršovať funkčné vlastnosti výrobku a znehodnocovať aj okolité prostredie. V dôsledku korózie sa zmenšuje hrúbka materiálu a znižujú sa hodnoty jeho mechanických vlastností, čo má za následok značné ekonomické straty. Z toho dôvodu sa ochrane pred koróziou venuje pozornosť.

Jednou z najdôležitejších súčastí ochrany proti korózii je povrchová úprava kovových materiálov.

PREDBEŽNÁ ÚPRAVA POVRCHOV KOVOV

Kovové polotovary, ako sú plechy, tvarované diely a odliatky, ale aj hotové výrobky môžu mať povrch znečistený koróznymi produktmi, mastnotou, prachom a podobne. Tieto nečistoty znesnadňujú alebo dokonca znemožňujú povrchové úpravy a znižujú ich akosť. Preto pred

každou povrchovou úpravou kovových materiálov, či už pred nanášaním náterov, kovových povlakov alebo pred chemickým farbením, je bezpodmienečne potrebné uvedené nečistoty z povrchu odstrániť. To sa dosahuje predbežnou úpravou povrchu kovu, a to mechanicky alebo chemicky, alebo kombináciou oboch postupov.

Mechanická predbežná úprava má za cieľ očistiť povrch od okují, hrdze, prípadne vytvorenie požadovanej drsnosti povrchu. Robí sa kartáčovaním (napríklad pomocou oceľových rotačných kartáčov, upevnených v ručnej elektrickej vŕtačke), oklepávaním, šmirgľovaním alebo pomocou škrabiek.

Chemická predbežná úprava spočíva v odmasťovaní a morení. Pri odmasťovaní sa povrch zbavuje mastnoty, napríklad zvyškov mazacích a konzervačných tukov, rezných emulzií, brúsnych a leštiacich pást, prachu a iných nečistôt. Morením sa odstraňujú z povrchu kovu prilnavé korózne produkty.

Odmasťovanie sa robí pomocou 2 až 10 % alkalických roztokov, často s prísadou emulgátorov a zmáčadiel. Odmasťuje sa 20 min. pri teplote 50 až 100°C podľa zloženia kúpeľa a stupňa znečistenia predmetu. Na prípravu kúpeľov pre odmasťovanie možno použiť rôzne komerčné prípravky, z ktorých viaceré majú aj pasivačný účinok. Obsahujú obvykle hydroxid sodný alebo uhličitan sodný a fosforečnany, prípadne i zmáčadlo. Odmastené predmety sa opláchnu najprv v teplej vode (50 až 80°C) a potom v studenej vode. Po opláchnutí nasleduje sušenie teplým vzduchom alebo vyutieranie handrou.

Predmety znečistené tukmi a olejmi možno odmastiť aj organickými rozpúšťadlami, napríklad horľavým benzínom alebo nehorľavými chlorovanými uhľovodíkmi.

Odmastený povrch musí byť dokonale zmáčavý, to znamená, že po opláchnutí vodou sa na čistom povrchu vytvára celistvý neporušený film. V miestach nedokonale odmastených sa celistvosť filmu porušuje, vytvárajú sa ostrovčeky alebo guľovité kvapôčky. V takom prípade treba odmasťovanie zopakovať.

Morenie sa uskutočňuje po odmastení povrchu a jeho cieľom je odstrániť pevne lipnúce okuje a korózne produkty. Kúpele na morenie obsahujú niektorú minerálnu kyselinu (pre hliník hydroxid sodný). Prirodzene, že pri príprave moriaceho kúpeľa treba ***liať kyselinu do vody*** a potom až pridávať ostatné zložky. Morenie sa uskutočňuje v nádobách odolných proti účinku moriaceho roztoku. Po morení sa predmety opláchnu najprv v studenej, potom v teplej vode, v neutralizačnom kúpeli (obsahuje uhličitan sodný alebo borax) a osušia sa. Priamo po opáchnutí teplou vodou možno predmety chemicky alebo galvanicky pokovovať.

ČISTENIE A LEŠTENIE KOVOV

Čistením sa leštením sa povrch predmetov zbavuje nečistôt, nánosov a koróznych produktov. Získame lesklý povrch a obnovíme vzhľad kovových predmetov. Na čistenie a leštenie sú k dispozícii viaceré komerčné prípravky.

Napríklad zlaté, strieborné a alpakové predmety sa čistia vatičkou napustenou kyselinou sírovou, alebo pastou obsahujúcou silikon.

CHEMICKÉ FARBENIE KOVOV

Chemické farbenie kovov sa zakladá na chemickej zmene povrchu kovu. Pritom sa vytvára tenká vrstvička, ktorá mení farbu kovu a chráni ho pred atmosferickými vplyvmi. Docieli sa súčasne zlepšenie vzhľadu kovového predmetu. Hrúbka sfarbených povrchových vrstiev vznikajúcich chemickým farbením je veľmi malá (stotiny až tisíciny μm) a preto je aj ich ochranný účinok malý.

Chemické farbenie kovových predmetov sa robí obvykle ich ponorením do vhodného kúpeľa. Rozmerné predmety sa natierajú štetcom alebo handrou. Pred farbením musia byť predmety dokonale očistené. Po farbení sa predmety oplachujú studenou vodou a sušia sa v prúde teplého vzduchu.

Charakter sfarbenia kovového predmetu závisí od zloženia kovu a od zloženia použitého kúpeľa. Sfarbené predmety treba chrániť proti korózii konzervačnými olejmi alebo transparentnými lakmi.

Príklady zloženia kúpeľov pre chemické farbenie kovov

Materiál	Farba	Zloženie kúpeľa		Teplota °C	Čas min.	Poznámka
oceľ	čiernohnedá	hydroxid sodný dusičnan sodný dusitan sodný voda destilovaná	700 g 25 g 25 g 1000 ml	140	5 – 20	impregnácia olejom alebo lakom
meď	zelená	chlorid amonný kyselina octová ľad. voda destilovaná	37 g 35 g 1000 ml	20		predmety sa natierajú až po dosiahnutie žiadaného odtieňa
striebro	bronzová	kyselina octová 30 % síran meďnatý chlorid amonný voda destilovaná	100 g 100 g 10 g 1000 ml	20	1 – 5	

DOČASNÁ OCHRANA KOVOV

Dočasná ochrana kovov proti korózii zahrnuje postupy, ktoré majú zabrániť korózii kovových výrobkov a zariadení počas výroby, pri ich skladovaní a preprave.

Krátkodobo chránime kovové predmety pred koróznymi vplyvmi okolitej atmosféry konzervačnými prostriedkami, ktoré vytvárajú na povrchu odstraniteľný film zabraňujúci prenikanie vzdušnej vlhkosti ku kovovému povrchu, ďalej pasiváciou a úpravou prostredia (vkladaním vysúšadiel do obalov, prídavkom inhibítorov korózie do prostredia a pod.).

Konzervačné prostriedky pre dočasnú ochranu sú látky, ktoré chránia ošetrený povrch proti korózii a ktoré sa dajú z chráneného povrchu ľahko odstrániť (zotretím, organickými rozpúšťadlami, odlúpnutím). Konzervačné prostriedky sa nanášajú na dobre očistené a vysušené predmety máčaním, striekaním alebo natieraním. Doba ponoru je 3 až 5 min. Po vybratí z kúpeľa sa predmety nechajú odkvapkať, alebo sa utrú suchou handrou.

Pri tejto príležitosti však treba upozorniť, že niektoré konzervačné prostriedky, najmä na báze ropných produktov, podliehajú časom zmenám, ktoré zhoršujú ich ochranné vlastnosti. Môžu v nich vznikať kyslé produkty, ktoré dokonca vyvolávajú koróziu.

Pasivačné a fosfatizačné prostriedky sa používajú na vytvorenie tenkej vrstvy na chránenom povrchu. Toto ochranné pôsobenie je však krátkodobé, lebo hrúbka ochranných vrstvičiek je veľmi malá. Pasivačné alebo fosfátové ochranné vrstvy vyrobíme ponorením dokonale očistených predmetov do zvolených vhodných kúpeľov.

Príklady zloženia kúpeľov pre pasiváciu a fosfatizáciu

Zloženie kúpeľa		**Pracovné podmienky**
dusitan sodný	200 g	pasivuje sa ponorením do kúpeľa 40 až 60°C teplého na 1 až 5 min.,
glycerol	10 g	používa sa na oceľ a liatinu, nie je vhodný na iné kovy
destilovaná voda	1000 ml	
fosforečnan železitý	5 g	ponorením do kúpeľa 95°C na 15 min. sa vytvorí fosfátová vrstva,
fosforečnan mangánatý	14 g	po opláchnutí vodou sa predmet ponorí do pasivačného roztoku
kyselina fosforečná konc.	6 g	teplého 80°C na 1 min., pasivačný roztok je 0,2 % dichroman draselný,
destilovaná voda	900 ml	postup je vhodný pre oceľ

BEZPRÚDOVÉ VYLUČOVANIE KOVOVÝCH POVLAKOV

Vylučovanie kovových povlakov bez použitia elektrického prúdu je jednoduchšie a menej nákladné ako elektrolytické pokovovanie. Nie sú treba zdroje jednosmerného prúdu, meracie prístroje a regulačné zariadenie.

Pokovovanie ponorom sa robí s cieľom získať povlak ušľachtilého kovu na menej ušľachtilom kove. K tomuto vylučovaniu dochádza v dôsledku rozdielu vylučovacích potenciálov, pričom ekvivalentné množstvo kovových iónov pokovovaného materiálu prechádza do roztoku. Získavajú sa tenké povlaky, ktoré majú malú odolnosť proti korózii.

Kontaktné pokovovanie prebieha podobne ako pokovovanie ponorom. Používa sa však pomocný kontakt s hliníkom alebo zinkom. Tieto kovy slúžia ako anóda a v priebehu procesu sa rozpúšťajú. Pri kontaktnom pokovovaní spojíme vodivo pokovovaný predmet s hliníkovým alebo zinkovým plechom a oboje ponoríme do pokovovacieho kúpeľa, ktorého zloženie je väčšinou rovnaké ako pri pokovovaní ponorom. Kontaktným pokovovaním sa získa povlak hrubší.

Chemické pokovovanie poskytuje najakostnejšie povlaky. Ich hrúbka môže presiahnúť 50 μm. Podstatou procesu je vylučovanie kovového povlaku redukciou zlúčeniny kovu vhodnou reagenciou. Redukcia prebieha len na povrchu predmetu a vzhľad takto vylúčených povlakov je podstatne lepší jako vzhľad povlakov získaných pri kontaktnom pokovovaní alebo pokovovaní ponorom.

Bez použitia elektrického prúdu možno vylučovať povlaky z cínu, kadmia, kobaltu, medi, niklu, paládia, striebra, zlata, chrómu, železa a niektorých zliatín.

Pri bezprúdovom pokovovaní postupujeme podľa týchto bodov:

- odmastenie,
- opláchnutie,
- dekapovanie (slabé morenie),
- opláchnutie,
- pokovenie,

- opláchnutie,
- sušenie.

Po každej operácii sa predmet oplachuje čistou vodou. Na dekapovanie sa používa 10 až 15 % kyselina chlorovodíková alebo 10 až 20 % kyselina sírová. Doba dekapovania je 1 až 2 min.

Príklady zloženie kúpeľov pre bezprúdové vylučovanie kovových povlakov

Proces pokovovania	Podkladový metariál	Zloženie kúpeľa a pracovné podmienky
niklovanie	hliník	12 g síranu nikelnatého, 30 g chloridu amonného, destilovaná voda do 1000 ml, kúpeľ teplý 100°C, doba ponoru 3 až 5 h
medenie	železo, oceľ	20 g síranu meďnatého, 20 ml kyseliny sírovej koncentrovanej, v 1000 ml destilovanej vody, kúpeľ pri normálnej teplote, doba ponoru 20 až 30 s.

TRVALEJŠIA OCHRANA POVRCHOV KOVOV PRED KORÓZIOU

Odolnosť proti korózii sa zvyšuje takou povrchovou úpravou kovu, ktorou sa dôslednejšie a dlhodobejšie zamedzí jeho styk s korodujúcim prostredím. Povrchové úpravy pre tvalejšiu ochranu kovov pred koróziou môžu byť mechanické, chemické a elektrochemické.

Mechanické povrchové úpravy môžu spočívať v mechanickom nanášaní kovových povlakov a nekovových povlakov.

Kovové povlaky sa mechanicky nanášajú plátovaním, ponáraním a striekaním. Pri ***plátovaní*** sa nekorodujúci kov nalisuje alebo navalcuje na materiál podliehajúci korózii. V chemickom priemysle sa používa plátovanie niklom, chrómniklovou oceľou alebo olovom. Ochranná vrstva sa získa aj ***ponorením*** do roztaveného ochranného kovu, napríklad cínu, zinku alebo olova. Pozinkováva sa napríklad železný plech na pokrývanie budov, drôtené pletivo na ohrady, kúpacie vane a iné. Nevýhodou zinku je, že sa dobre rozpúšťa už aj v slabých organických kyselinách, preto ho nemožno používať na pokovovanie predmetov, ktoré prichádzajú do styku s potravinami (je jedovatý). Pri pokovovaní ***postrekom*** (sopovanie) sa roztavený kov nanáša na povrch výrobku striekacou pištoľou. Získaná vrstva býva porézna a používa sa predovšetkým ako podklad pre ďalší ochranný náter. Striekaním sa nanáša najmä zinok a hliník.

Najbežnejšou formou mechanického nanášania nekovových povlakov je ***natretie povrchu*** kovu ochranným náterom, ktorý zabráni prístupu vzduchu a vzdušnej vlhkosti k povrchu kovu. Je to najrozšírenejší spôsob antikoróznej ochrany. Napríklad železné predmety a konštrukcie sa najprv natrú míniom ako základnou farbou a potom vrstvou laku. V súčasnosti nadobúdajú stále väčší význam povlaky z plastických látok a gumy, ktoré sú vhodné najmä na ochranu vnútorných stien nádrží. Inou formou ochrany povrchu kovu pred koróziou nanesením nekovového povlaku je ***smaltovanie*** (emailovanie) - pokrytie povrchu kovu ľahko taviteľnou, rôzne sfarbenou sklovinou.

Chemická ochrana proti korózii spočíva v nasýtení povrchu kovu rôznymi prvkami. Vzniknutá vrstva je odolnejšia proti korózii ako pôvodný kov. Podľa toho, ktorý prvok vstupuje do povrchu kovu, ide o fosfátovanie, nitridovanie, alitovanie a ďalšie. Pri ***fosfátovaní*** sa kovový predmet, vopred zbavený nečistôt a hrdze, ponorí do roztoku zmesi dihydrogenfosforečnanu železnatého a kyseliny fosforečnej. Na jeho povrchu vzniká nerozpustná, dobre držiaca vrstvička hydrogenfosforečnanu a fosforečnanu železnatého, hrubá 0,01 až 0,005 mm. ***Nitridovanie*** je nasycovanie povrchu kovov (najmä ocele) dusíkom. Zakladá sa na schopnosti železa viazať na seba pri vysokej teplote dusík a tvoriť s ním nitridy, ktoré dodávajú povrchu ocele vysokú tvrdosť a odolnosť proti korózii. Nitriduje sa pri teplote 480 až 650°C v prúde plynného amoniaku, ktorý sa rozkladá a uvoľnený dusík sa viaže v povrchovej vrstve ocele. Pri ***alitovaní*** sa povrch výrobku nasycuje hliníkom. Zahrieva sa s práškovitou zmesou ferohliníka, oxidu hlinitého a salmiaku (chlorid amonný) pri teplote 1100°C. Alitovaním sa chránia súčiastky vystavené účinkom vysokých teplôt (rošty, pece a iné).

Používa sa aj ***pasivácia*** ponorením kovu do koncentrovanej kyseliny, napríklad železo sa ponorí do koncentrovanej kyseliny dusičnej, pričom sa potiahne vrstvou oxidu, ktorý ho ochráni pred ďalšou oxidáciou.

Jednou z možností ochrany pred koróziou je aj ***príprava zliatín***, napríklad chrómová oceľ dobre odoláva korózii.

Elektrochemická úprava povrchov – galvanické pokovovanie sa robí elektrolýzou vodných roztokov príslušných solí kovov, ktoré odolávajú korózii (nikel. chróm, striebro, zlato).

ORGANICKÁ CHÉMIA

ZÁKLADY ORGANICKEJ CHÉMIE

Organická chémia sa zaoberá zložením, štruktúrou, vlastnosťami a chemickými reakciami organických zlúčenín. Organické zlúčeniny sú zlúčeniny uhlíka a vodíka a prípadne menšieho súboru ďalších prvkvov, konkrétne kyslíka, dusíka, síry, fosforu a

halových prvkov. Atómy uhlíka v organických zlúčeninách tvoria reťazce, a to rovné, rozvetvené a cyklické.

Pôvodne sa za organické látky považovali len prírodné látky vyskytujúce sa v organizmoch a ich zvyškoch. Keď v roku 1824 Friedrich WOHLER (1800 až 1882) pripravil kyselinu oxalovú z dikyanidu a v roku 1828 močovinu z kyanatanu amonného:

$$NH_4OCN \rightarrow (NH_4)_2CO$$

táto definícia stratila platnosť. Friedrich WOHLER sa považuje za zakladateľa organickej chémie, ale objavil aj berýlium a hliník.

VLASTNOSTI UHLÍKA

A. M. BUTLEROV v roku 1861 zaviedol pojem štruktúra organických zlúčenín. Jeho štruktúrna teória má nasledovné základné postuláty:

1) atóm uhlíka je v organických zlúčeninách štvorväzbový,
2) všetky jednoduché väzby uhlíka sú rovnocenné,
3) atómy uhlíka majú schopnosť vytvárať stabilné reťazce otvorené rovné a rozvetvené, a uzavreté; viažu sa v nich navzájom jednoduchými, dvojitými a trojitými väzbami,
4) vlastnosti organických látok závisia od zloženia, ale aj od ich štruktúry.

Vďaka tomu je možná existencia veľkého množstva organických zlúčenín. Štvorväzbovosť atómu uhlíka je daná hybridizáciou jeho orbitálov[7].

Atómové orbitály môžu totiž podliehať hybridizácii, a to tak, aby mali rovnakú energiu a boli prispôsobené geometrii molekuly zlúčeniny.

Hybridizácia sp je lineárna alebo diagonálna – väzby zvierajú uhol 180°C. Napríklad:

	1s	2s	2p			
Be – základný stav	↑↓	↑↓				$1s^2\ 2s^2$
- hybrid	↑↓	↑	↑			
BeH_2	↑↓	↑↓	↑↓			
		H	H			

Hybridizácia sp^2 je trigonálna – väzby zvierajú uhol 120°C. Napríklad:

B - základný stav		↑↓	↑↓	↑		$1s^2\ 2s^2\ 2p^1$
- hybrid	↑↓	↑	↑	↑		
BF_3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓		
		F	F	F		

Hybridizácia sp^3 je štvorstenová – väzby zvierajú uhol 109°28´. Napríklad:

C – základný stav		↑↓	↑↓	↑	↑	$1s^2\ 2s^2\ 2p^2$
- vzbudený stav		↑↓	↑	↑	↑	↑
- hybridizácia sp		↑↓		↑	↑	2 e^- bezo zmeny
				↑	↑	2 e^- hybridizované

[7] Energetický stav atómu, ako už bolo opísané predtým, charakterizujú ***kvantové čísla.*** Sú štyri – hlavné, vedľajšie, magnetické a spinové. ***Hlavné kvantové čísla*** n = 1, 2, 3 …∞ udávajú energiu elektrónu v atóme. ***Vedľajšie kvantové číslo*** l (el) = (n – 1) = 0, 1, 2, ..(∞ - 1), a aby sa to neplietlo s vyjadrením hlavného kvantového čísla, zaviedli sa písmená s, p, d, f, ….***Magnetické kvantové číslo*** má hodnotu –l (el) až +l, napr. pre l = 2 má hodnoty –2, -1, 0, +1, +2. ***Spinové kvantové číslo*** udáva smer rotácie elektrónu.
Elektróny s tým istým n, napr. 2s, 2p, tvoria ***elektrónovú vrstvu***, označuje sa K, L, M, N, O, P, Q podľa rastúceho n. Elektróny s tým istým n a l (el) tvoria ***podvrstvu***, napr. 3d alebo 4s a sú na rovnakej energetickej hladine.
Každý ***orbitál*** charakterizovaný tromi kvantovými číslami môže byť obsadený len dvomi elektrónmi, ktoré sa odlišujú spinovým kvantovým číslom. Elektróny sa postupne dopĺňajú tak, aby sústava mala čo najnižšiu energiu. Orbitály s rovnakou energiou (degenerované) sa obsadzujú najprv len po jednom elektróne a ich spinové kvantové čísla sú rovnaké.

- hybridizácia sp^2	↑↓	↑				$1e^-$ bezo zmeny
			↑	↑	↑	3 e^- hybridizované
- hybridizácia sp^3	↑↓	↑	↑	↑	↑	4 e^- hybridizované
CH_4	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	
		H	H	H	H	

Preto môže vzniknúť napríklad metán CH_4. Keďže atóm uhlíka je štvorväzbový, nemá tendenciu elektróny viazať ani uvoľňovať, preto sú väzby v metáne stabilné. Väzby na uhlíku smerujú do rohov štvorstena, lebo elektróny sa navzájom odpudzujú a tak sa dosahuje najstabilnejší stav. Zvierajú uhol 109°28´.

Prekryvom orbitálov uhlíka s orbitálmi iných atómov uhlíka alebo atómov iných prvkov vznikajú väzby.

Jednoduchá väzba medzi atómami uhlíka má dĺžku 0,154 nm a označuje sa δ. Je na fiktívnej spojnici jadier atómov.

Dvojitá väzba medzi atómami uhlíka je tvorená 1 x δ väzbou a 1 x π väzbou, ktorá leží v rovine spojnice jadier atómov. Má dĺžku 0,134 nm. Ak sú v molekule organickej zlúčeniny dve dvojité väzby a sú od seba oddelené jednou jednoduchou väzbou, ide o ***konjugované dvojité väzby***. Ak je medzi nimi viac jednoduchých väzieb, hovorí sa o ***izolovaných dvojitých väzbách***.

Trojitá väzba medzi atómami uhlíka je tvorená 1 x δ väzbou a 2 x π väzbami, ktoré ležia v rovinách navzájom kolmých (pre odpudzovanie sa elektrónov) k spojnici jadier atómov.

Prekrývaním atómových orbitálov, kedy dva atómy vzájomne poskytujú každý po jednom elektróne do spoločnej väzby, vznikajú ***kovalentné väzby***. Sú to napríklad väzby C-C, C-H a iné. Jestvujú však i ***polárne väzby***, keď sú kovalentne nadviazané dva atómy s nerovnakou elektronegativitou (afinitou k elektrónom). Potom je väzba posunutá smerom k elektronegatívnejšiemu z nich a vznikajú ***čiastkové elektrické náboje***. Môže sa to týkať δ- i π-väzieb. Napríklad:

$$\overset{\delta^+}{CH_3} - \overset{\delta^-}{CH_2} \rightarrow O \leftarrow \overset{\delta^+}{H}$$

$$CH_3 - \overset{\delta^+}{C} \equiv \overset{\delta^-}{N}$$

Krajným prípadom polárnej väzby je ***iónová väzba***, kedy dôjde k takým posunom elektrónov, že zúčastnené atómy nesú celé náboje (jeden z nich celkom stratil, druhý si celkom prisvojil elektrón). Napríklad:

$$CH_3 - CH_2 - O^- \ K^+.$$

VAZNOSŤ PRVKOV V ORGANICKÝCH ZLÚČENINÁCH

Väznosť je číslo udávajúce počet kovalentných väzieb, ktorými môže byť atóm v molekule nadviazaný:

Prvok	Väznosť
C	4
N	3
S	2
O	2
H	1
X (halogenidy)	1

Ak väznosť atómu prevyšuje jeho charakteristickú väznosť, tento atóm má kladný elektrický náboj, napríklad NH_4^+, H_3O^+.

VZÁJOMNÝ VPLYV ATÓMOV V MOLEKULÁCH ORGANICKÝCH ZLÚČENÍN

V prípade polárnej väzby, kedy dochádza ku vzniku čiastkových nábojov, sa presun elektrónového páru δ-väzby medzi dvomi atómami prejaví aj na ďalších susediacich väzbách. Dochádza k následnej polarizácii ďalších väzieb, prirodzene stále slabšej (maximálne cez 4 δ-väzby). Napríklad

$$\overset{\delta_3^+}{CH_3} - \overset{\delta_2^+}{CH_2} - \overset{\delta_1^+}{CH_2} - \overset{\delta^-}{CH_2} \rightarrow Cl,$$

pričom $\delta_3^+ < \delta_2^+ < \delta_1^+$.

Tento jav sa nazýva ***indukčný efekt***.

Atómy, ktoré sú elektronegatívnejšie a priťahujú k sebe elektróny, sú ***elektrónakceptory*** a vyvolávajú ***záporný indukčný efekt*** (-I-efekt). Atómy, ktoré strácajú väzbové elektróny, sú ***elektróndonory*** a vyvolávajú ***kladný indukčný efekt*** (+I-efekt).

Príklady atómov a skupín, ktoré sú elektrónakceptory a vyvolávajú záporný indukčný efekt (-I-efekt) : -F, -Cl, -Br, -I, $-NO_2$, -COOH, -CO-R, -CN.

Príklady atómov a skupín, ktoré sú elektróndonormi a vyvolávajú kladný indukčný efekt (+I-efekt): -H, $-CH_3$, -Li, $-O^-$, $-S^-$.

Zlúčeniny s násobnými väzbami sa ľahšie polarizujú. Zúčastňujú sa pri tom aj π-väzby. Vtedy ide o ***mezomérny efekt***.

Kladný mezomérny efekt (+M-efekt) robia atómy alebo skupiny, ktoré odtláčajú elektróny (elektróndonory). ***Záporný mezomérny efekt*** (-M-efekt) robia atómy alebo skupiny, ktoré priťahujú elektróny (elektrónakceptory).

+M-efekt: $-NH_2$, -OH, -SH, -O-R, -S-R, -F, -Cl, -Br, -I.
-M-efekt: -CH=O, -CO-R, -COOH, -CN, $-NO_2$.

Schéma +M-efektu:

$$\ldots\overset{-}{\underset{-}{X}} - \vec{C} = \vec{C} -$$
$$\qquad\quad\;\; | \qquad\;\; |$$

Nech sa atóm uhlíka, ktorý je súčasťou konjugovaného systému, viaže s atómom s voľným elektrónovým párom (X). Potom sa tento voľný elektrónový pár snaží vstúpiť do konjugácie, čím sa zvyšuje elektrónová hustota väzby C – X a jej pevnosť. Vyvolá posun π-elektrónov a vznik čiastkových záporných nábojov na ďalších atómoch uhlíka v konjugovanom systéme.

$$H_2\overset{\delta^-\leftarrow}{C} = CH - \overset{\leftarrow -}{X}$$

Schéma –M-efektu:

$$- C = \vec{C} - C = \vec{X}$$
$$\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\quad Y$$

Nech je na atóm uhlíka, ktorý nesie násobnú väzbu, nadviazaný atóm s čiastkovým kladným nábojom ($Y^{\delta+}$). V dôsledku toho odčerpáva atóm Y elektróny zo systému, znižuje elektrónovú hustotu a vytvára čiastkové kladné náboje v reťazci.

$$H_2\overset{\delta^+}{C} = \overset{\rightarrow}{CH} - \overset{\delta^-}{Y}$$

Veľkosť mezomérneho efektu závisí od veľkosti náboja a vplyvu elektronegativity.

Mezomérny efekt sa volá aj ***rezonančný***. To preto, že elektrónové posuny možno namiesto šipkami znázorniť rezonančnými štruktúrami.

$$CH_2 = CH - Cl \quad \leftrightarrow \quad \overset{-}{\underset{-}{C}}H_2 - CH = \overset{-}{\underset{-}{Cl}}^{+}$$

vinylchlorid

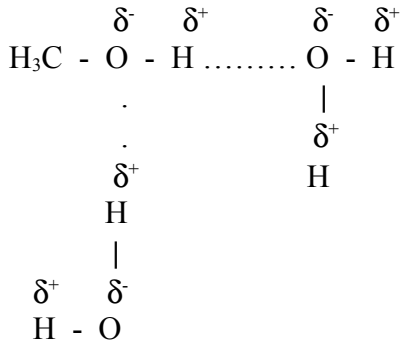
VODÍKOVÁ VAZBA

Vodíková väzba sa vyskytuje v zlúčeninách, kde je vodík viazaný kovalentnou väzbou na veľmi elektronegatívny atóm. Čiastkové náboje, ktoré vzniknú na atómoch silne polarizovanej väzby, môžu spôsobiť vznik osobitného typu väzby, ktorou sa kladný vodík viaže k elektronegatívnemu atómu ďalšej molekuly.

$$H_3C - \overset{\delta^-}{O} - \overset{\delta^+}{H} \ldots\ldots \overset{\delta^-}{O} - CH_3$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad \overset{\delta^+}{H}$$

metanol metanol

Vodíkový mostík je slabší ako kovalentná väzba. Vďaka vodíkovým mostíkom sú viaceré organické zlúčeniny rozpustné vo vode.



REAKCIE V ORGANICKEJ CHÉMII

Reakcie v organickej chémii sa riadia rovnakými zákonmi ako reakcie anorganických zlúčenín. Sú však pomalšie, lebo v organických zlúčeninách prevládajú kovalentné väzby.

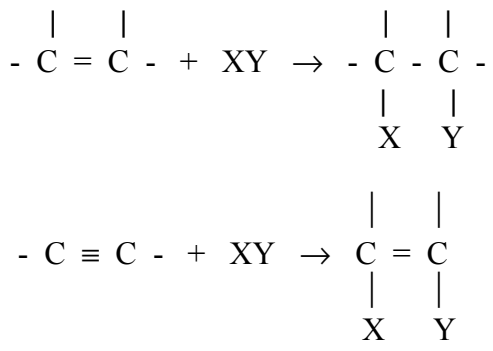
Typy reakcií:

1) štiepenie väzieb: a) homolytické – každý zúčastenený atóm si ponechá jeden elektrón a vzniknú radikály (častice s nespáreným elektrónom),
   b) heterolytické – pár elektrónov zostane u jednoho atómu a vznikajú ióny – kladný katión, záporný anión.
2) činidlá – sú látky vzniknuté z reaktantov, ktoré iniciujú priebeh reakcie:
   a) homolytické – skladajú sa z radikálov, ktoré ale jestvujú veľmi krátko,
   b) heterolytické – skladajú sa z častíc s rozdielnou elektronegativitou. Rozdeľujú sa na:
      ba) nukleofilné – majú voľné elektrónové páry, napr. $\overline{I}$, $\overline{N}H_3$,
      bb) elektrofilné – majú nedostatok elektrónov, napr. Br^+, H_3O^+.

Pri reakciách sa viažu na miesta v molekule s opačným nábojom.

Reakcie:

1) adícia – pripojenie, dochádza k zmene dvojitej väzby na jednoduchú alebo trojitej na dvojitú. Prebieha teda u nenasýtených zlúčenín a nevzniká pri nich vedľajší produkt.



2) eliminácia – odštiepenie, opak adície, dochádza k vzniku molekúl s násobnými väzbami a odštiepuje sa jednoduchá látka.

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH \rightarrow CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

3) substitúcia – zámena, nahradenie atómu alebo skupiny za iný atóm alebo inú skupinu.

$$C - X + Y \rightarrow C - Y + X$$

4) prešmyk – presun elektrónov v rámci jednej molekuly za vzniku stabilnejších zlúčenín.

$$CH_2{=}CH\text{-}OH \rightarrow CH_3\text{-}CHO \quad \text{- sú izoméry}$$

5) oxidácia a redukcia – pri oxidácii molekula stráca vodík alebo prijíma kyslík, halogén a podobne, pri redukcii molekula prijíma vodík.

Oxidácia: $CH_3\text{-}CH_2OH \xrightarrow{-H_2} CH_3\text{-}CHO \xrightarrow{+1/2\,O_2} CH_3\text{-}COOH$

Uvedené reakcie možno podľa charakteru činidla, ktoré zahajuje reakciu, deliť napríklad nasledovne: - adícia radikálová
adícia elektrofilná
adícia nukleofilná
- substitúcia radikálová
atď.

Podľa konkrétneho priebehu možno hovoriť o:
hydrogenácii
dehydrogenácii
hydratácii
dehydratácii
halogenácii
nitrácii
sulfonácii, atď.
alebo o: prenose protónov
oxidácii
redukcii
polymerácii
polykondenzácii, atď.

Reakcie, ktorých rýchlosť závisí od jednej z východiskovýcxh látok, sú ***monomolekulové***, ak od dvoch, sú ***bimolekulové***.

FORMÁLNY NÁBOJ

Väčšina prvkov tvoriacich organické molekuly patrí do druhej periódy. Preto ich najstabilnejším elektrónovým usporiadaním je elektrónový oktet.

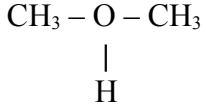
Vo vzorcoch organických zlúčenín niekedy vyznačujeme aj voľné elektrónové páry. Napríklad:

$$CH_3 - \ddot{N}H - CH_3, \qquad CH_3 - CH_2 - \ddot{Br}|, \qquad CH_3 - \ddot{O} - H$$

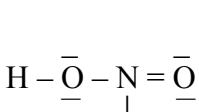
↑	↑	↑
má 5 valenčných elektrónov	má 7 valenčných elektrónov	má 6 valenčných elektrónov

Formálny náboj je rozdiel medzi počtom valenčných elektrónov neutrálneho atómu a skutočným počtom elektrónov na valenčnej sfére. Ten sa určí tak, že z každej väzby

vychádzajúcej z atómu sa počíta jeden elektrón a voľné páry ako dva elektróny. Napríklad:

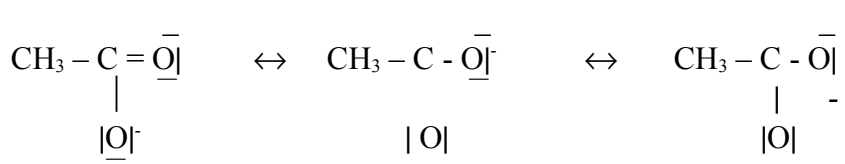


O má 6 valenčných elektrónov.
V molekule má 3 + 2 = 5 elektrónov ⇒ +1



N má 5 valenčných elektrónov, O 6.
V molekule má 4 elektróny ⇒ +1
O s dvojitou väzbou má 6 elektrónov ⇒ 0
O s jednoduchou väzbou má 7 elektrónov ⇒ -1

Niekedy dochádza k delokalizácii náboja.



Bežným príkladom je benzén (ktorý sa preto píše s krúžkom v jadre).

KYSELINY A ZÁSADY V ORGANICKEJ CHÉMII

Organické látky obsahujú vodík, ktorý môže byť nadviazaný na elektronegatívnejší atóm, a ten stiahne elektróny väzby k sebe a uvoľní sa protón H^+. Látky, ktoré uvoľňujú protóny, sú *kyseliny*. Látky, ktoré protóny prijímajú, sú *zásady*.

Reakcie disociácie sú rovnovážne a sú charakterizované ***rovnovážnou konštantou*** K_a (a - asociácia):

$$HA \overset{K_a}{\leftrightarrow} H^+ + A^-$$

V praxi sa používa $pK_a = -\log K_a$.
Čím je hodnota pK_a menšia, tým je kyselina silnejšia, napríklad:

kyselina	**zásada**	**pK_a**
etán CH_3-CH_3	CH_3-CH_2^-	48,0
NH_3	NH_2^-	33,0
etín HC≡CH	HC≡C^-	25,0
H_2O	OH^-	15,7
CH_3-COOH	CH_3-COO^-	4,76
HCl	Cl^-	-7,0
HI	I^-	-9,0

Z uvedených látok je etán najslabšia kyselina, ale najsilnejšia zásada. HI najsilnejšia kyselina a najslabšia zásada. Príklad:

$$CH_3\text{-}COOH + NaI \leftrightarrow CH_3\text{-}COO^-Na^+ + HI$$

CH_3-COOH je slabšia kyselina ako HI a I^- je slabšia zásada ako CH_3-COO^-. Potom zásaditosť I^- nestačí na odštiepenie H^+ z CH_3-COOH, ale pritom silná kyselina HI odovzdá H^+ aniónu CH_3-COO^-. Rovnováha je posunutá vľavo.

IZOMÉRIA

Izoméria je jav, že dve alebo viacero látok, ktorých molekuly sú zložené z rovnakého počtu zúčastnených prvkov, nemajú rovnakú štruktúru. Inak povedané, izoméry majú rovnaké sumárne vzorce, ale odlišné konštitučné vzorce. To sú ***konštitučné izoméry***.

Napríklad: C_3H_9N CH_3-CH_2-CH_2-NH_2 CH_3-CH-NH_2 CH_3-N-CH_3

CH_3-CH_2-NH-CH_3 | | | |

CH_3 CH_3

Osobitný typ izoméria je ***tautoméria***. Ide o izoméry, ktoré sa odlišujú polohou vodíka:

$$CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} = O \quad \leftrightarrow \quad CH_2 = \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} - OH$$

Iný typ je ***mezoméria.*** Mezoméry vyjadrujú krajné elektrónové usporiadanie v molekule. Ako príklad poslúži benzén.

Stereoizoméria je priestorová izoméria. Stereoizoméry sa odlišujú usporiadaním jednotlivých atómov v priestore.

Skupiny v alkánoch sú spojené jednoduchou väzbou. Rotáciou okolo tejto väzby sa získajú rôzne ***konformačné izoméry*** (konforméry):

1,2-dichlóretán

$$\begin{array}{c} Cl \\ | \\ H - C - H \\ | \\ H - C - H \\ | \\ Cl \end{array} \qquad \begin{array}{c} H \\ | \\ H - C - Cl \\ | \\ H - C - H \\ | \\ Cl \end{array} \qquad \begin{array}{c} H \\ | \\ Cl - C - H \\ | \\ H - C - H \\ | \\ Cl \end{array}$$

Došlo k rotácii okolo jednej jednoduchej väzby δ.

Konfiguračné izoméry sú priestorové izoméry, ktoré nesúvisia s rotáciou okolo δ-väzby. Napríklad:

$$\begin{array}{c} HOOC \quad COOH \\ H \\ | \quad | \\ C = C \\ | \quad | \\ H \quad H \end{array} \quad \leftrightarrow \quad \begin{array}{c} HOOC \\ | \quad | \\ C = C \\ | \quad | \\ H \quad COOH \end{array}$$

cis-izomér trans-izomér

kyselina maleínová, t.t. 130°C kyselina fumárová, t.t. 287°C

Niektoré nesymetrické molekuly organických látok sú ***optické izoméry***. Ide o predmet a jeho obraz v zrkadle. Žiadnym otáčaním v priestore sa nedajú zjednotiť.

```
   OH                  |                OH
    |                  |                 |
I – C – F              |            F – C – I
    |                  |                 |
    H                  |                 H
   (+)        enantioméry             (-)
```

majú rovnaké vlastnosti, okrem optickej otáčivosti

Zmes enantiomérov je ***racemát***.

Optická aktivita je dôsledok prítomnosti aktívneho ***chirálneho centra (asymetrického uhlíka).*** Okrem uhlíka môže byť stereogénnym centrom aj atóm dusíka.

```
   CH3                          CH3
    |                            |
H – C*- OH                   H – C – H
    |                            |
   COOH                         COOH
```

kyselina mliečna	kyselina propánová (propionová)
má chirálne centrum,	nemá chirálne centrum,
nie je symetrická ◀	je symetrická

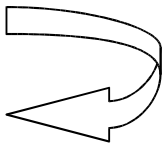
Na opis konfigurácie sa používa ***R-S-systém*** (podľa CAHNA-INGOLDA-PRELOGA).
Postup:

1. nájde sa chirálne centrum a na ňom štyri substituenty
2. určí sa poradie substituentov – prednosť má atóm s vyšším protónovým číslom
3. molekula sa prepíše tak, aby sme na ňu pozerali v smere chirálny uhlík – substituent s najnižšou prioritou
4. otáča sa okolo väzby s najnižšou prioritou v smere od substituenta s vyššou prioritou k nižšej
5. ak sa otáča doprava (v smere hodinkových ručičiek), absolútna konfigurácia je R (rectus = pravý), ak doľava, je S (sinister = ľavý).

```
   OH
    |
H – C – I
    |
    F
```

I > F > OH > H
1 2 3 4

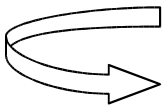
```
   OH3
    |
H4 – C – I1
    |
    F2
```

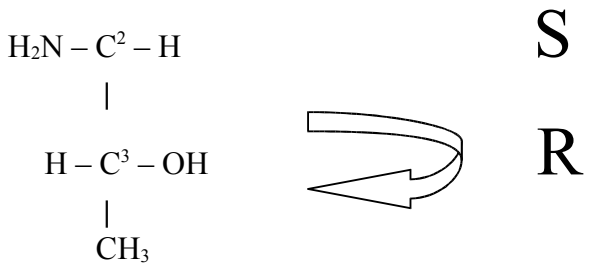


R

Tento postup sa uplatňuje aj v prípade viacerých chirálnych centier. Chirálne uhlíky sa očíslujú a ich konfigurácia sa uvádza v poradí ich čísiel.

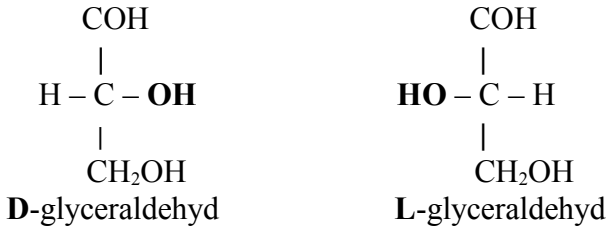
```
COOH
 |
```





2S, 3R-(názov zlúčeniny)

Predtým a ešte i dosiaľ sa používa aj vyjadrenie ***relatívnej konfigurácie***. Ako štandard sa používa ***D-*** a ***L-glyceraldehyd***.



UHĽOVODÍKY

Uhľovodíky sú zlúčeniny uhlíka a vodíka.

Uhľovodíky – acyklické – nasýtené – alkány

- nenasýtené – alkény
- alkíny
- cyklické – alicyklické – nasýtené – cykloalkány
- nenasýtené – cykloalkény
- cykloalkíny
- aromatické – arény.

Uhlík v alkánoch – hybridizácia sp^3 – jednoduché väzby
- hybridizácia sp – dvojité väzby
- hybridizácia sp^2 – trojité väzby

Zdroje uhľovodíkov v prírode:
- zemný plyn
- uhlie
- ropa.

ALKÁNY

Alkány sú stále zlúčeniny. Preto dostali aj názov parafíny (parum = málo, affinis = zlúčivý). V ich molekule môže byť uhlíkový reťazec rovný alebo rozvetvený. Sú v nich len jednoduché väzby. Tvoria homologický rad s homologickým prírastkom CH_2. Majú všeobecný vzorec C_nH_{2a+2}.

Prehľad prvých šiestich alkánov homologického radu:
Metán CH_4, bahenný plyn, angl. názov methane, methyl hydride, hydrogen bicarbide, má rel. mol. hm. 16,03, je to bezfarebný plyn, t.t. –184°C, t.v. –161,5°C, ľahší ako vzduch, horľavý, rozpustný v alkohole.
Etán CH_3-CH_3, angl. názov ethane, bimethyl, methyl methane, dimethyl, má rel. mol. hm. 30,05, je to bezfarebný plyn, t.t. –72°C, t.v. –88,3°C, horľavý, rozpustný v alkohole.
Propán CH_3-CH_2-CH_3, angl. názov propane, dimethyl methane, propyl hydride, má rel. mol. hm. 44,06, je to bezfarebný plyn, t.t. –189,9°C, t.v. –44,5°C, horľavý, rozpustný v alkohole.
Bután CH_3-$(CH_2)_2$-CH_3, angl. názov butane, methyl-ethyl methane, má rel. mol. hm. 58,08. Je to bezfarebný plyn, t.t. –135°C, t.v. –0,3°C, horľavý, rozpustný v alkohole.
Pentán CH_3-$(CH_2)_3$-CH_3, angl. názov pentane, amyl hydride, má rel. mol. hm. 72,09, je to bezfarebná kvapalina, horľavá, šp. hm. 0,6263, t.t. –131,5°C, t.v. 36,2°C, rozpustný v alkohole.
Hexán CH_3-$(CH_2)_4$-CH_3, angl. názov hexane, caproyl hydride, hexyl hydride, má rel. hm. 86,11, je to bezfarebná kvapalina, šp. hm. 0,66, t.t. –94,3°C, t.v. 69°C, rozpustný v alkohole.
Kvapalné alkány sú zložkami kvapalných palív, tuhé sú zložkami parafínu a mazacích olejov.

Alkány sa pripravujú a vyrábajú:
1. katalytickou hydrogenáciou nenasýtených uhľovodíkov
2. z alkylhalogenidov reakciou s kovom:

$$2R\text{-}X + Zn + 2H^+ \rightarrow 2R\text{-}H + Zn^{2+} + 2X^-$$

3. dekarboxyláciou karboxylových kyselín:

$$R\text{-}COONa + NaOH \rightarrow R\text{-}R + Na_2CO_3$$

Z chemických vlastností treba pripomenúť, že majú len jednoduché väzby v molekulách

a dávajú radikálové reakcie. Pri ich oxidácii kyslíkom sa uvoľňuje veľa tepla (preto sa používajú aj v spaľovacích motoroch ako palivo):

$$C_5H_{12} + 8O_2 \rightarrow 5CO_2 + 6H_2O \qquad \Delta H = -3573\ kJ.mol^{-1}$$

Radikálové substitúcie pozostávajú z iniciácie, propagácie a terminácie.

$$X\text{-}X \rightarrow X^\circ + X^\circ \quad = \text{iniciácia}$$
$$X^\circ + R\text{-}H \rightarrow R^\circ + H\text{-}X \quad = \text{propagácia}$$
$$R^\circ + X^\circ \rightarrow R\text{-}X \quad = \text{terminácie}$$
$$R^\circ + R^\circ \rightarrow R\text{-}R$$
$$X^\circ + X^\circ \rightarrow X\text{-}X$$

Halogenácia alkánov má význam pre priemyslovú prax (výroba plastov).

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$$

Alkány sa dajú aj nitrovať.

$$CH_4 + HNO_3 \rightarrow CH_3\text{-}NO_2 + H_2O$$

Sulfochlorácia má význam pre prípravu alkánsulfónových kyselín pre výrobu detergentov.

$$CH_4 + SO_2 + Cl_2 \rightarrow CH_3\text{-}SO_2Cl + HCl$$

Metylsulfonylchlorid

Formou eliminácie alkánov je dehydrogenácia a termolýza.

$$R\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \xrightarrow{-H_2} R\text{-}CH{=}CH_2$$

$$C_{12}H_{26} \xrightarrow{t} C_6H_{14} + C_6H_{12}$$

alkán alkén

V molekule alkánu môže dôjsť aj k prešmyku za vzniku izoméru.

$$\text{n-oktán} \rightarrow \begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ | \qquad\ \ | \\ CH_3\text{-}C\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

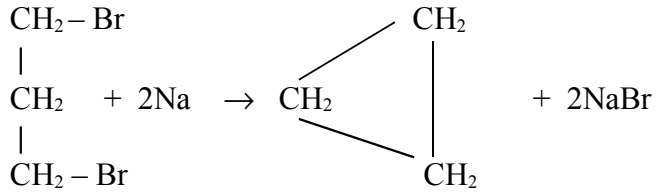
izooktán

CYKLOALKÁNY

Cykloalkány majú všeobecný vzorec C_nH_{2n-2}. Stále sú cykloalkány od C_5 (kvôli uhlu väzby C-C). Môžu byť mono-, di- i viaccykloalkány.

Cykloalkány sa pripravujú a vyrábajú:

- destiláciou ropy,
- katalytickou hydrogenáciou aromatických uhľovodíkov alebo nenasýtených cyklických uhľovodíkov,
- Wurtzovou syntézou z dihalogénalkánov



Najznámejší cykloalkán je ***cyklohexán***, kvapalina o t.v. 80°C, používaná pri výrobe chemických vláken.

ALKÉNY

Alkény sú uhľovodíky najmenej s jednou dvojitou väzbou na rovnom uhlíkovom reťazci. Dvojitá väzba je kratšia ako jednoduchá, pričom nie je možná rotácia okolo nej, preto vznikajú stereoizoméry cis- a trans-. Majú všeobecný vzorec C_nH_{2n}. Vyskytujú sa v rope.

Vyrábajú a pripravujú sa:

1. z alkylhalogenidov odštiepením halogénvodíka

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}Cl + KOH \rightarrow CH_2 = CH_2 + KCl + H_2O$$

2. z 1,2-dihalogénalkánov eliminácou halogénu

$$CH_2Cl - CH_2Cl + Zn \rightarrow CH_2 = CH_2 + ZnCl_2$$

3. z alkoholov eliminácou vody za účasti kyseliny sírovej

$$CH_3 - CH_2OH \rightarrow CH_2 = CH_2 + H_2O$$

Alkény sa vlastnosťami podobajú alkánom. Sú malo rozpustné vo vode. Sú reaktívnejšie (pre dvojitú väzbu) a preto dávajú i adičné a polymeračné reakcie. V mieste dvojitej väzby sa môžu rozštiepiť.

Adícia môže byť radikálová alebo elektrofilná. Elektrofilná adícia prebieha takto:

$$CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3 \xrightarrow{H^+} CH_3\text{-}CH_2\text{-}C^+H\text{-}CH_3 \quad \text{(elektrónová medzera)}$$

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}C^+H\text{-}CH_3 + Br^- \rightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CHBr\text{-}CH_3$$

Polymerácia, veľmi dôležitá pre výrobu plastov, prebieha nasledovne:

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{H^+} CH_3\text{-}CH_2^+ \rightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}C^+H_2 \xrightarrow{CH_2=CH_2} \text{reťazec sa predlžuje}$$

Oxidáciou alkénov vznikajú rôzne produkty:

$$CH_2{=}CH\text{-}CH_3 + 1/2O_2 \rightarrow \underset{\text{propylénoxid}}{\overset{O}{\triangle}}$$

propylén

$$+ O_2 \rightarrow \underset{\text{formaldehyd}}{HCHO} + \underset{\text{acetaldehyd}}{CH_3\text{-}CHO}$$

$$+ O_2 \rightarrow \underset{\text{propylénglykol}}{CH_2OH\text{-}CH_2OH\text{-}CH_3}$$

$$+ 2O_2 \rightarrow \underset{\text{kyselina mravčia}}{HCOOH} + \underset{\text{kyselina octová}}{CH_3\text{-}COOH}$$

Veľmi dôležité sú diény, najmä konjugované, ktoré polymerujú a pri adícii poskytujú dva rôzne produkty – izoméry, napríklad:

$$CH_2{=}CH\text{-}CH{=}CH_2 + H^+ \rightarrow [CH_2{=}CH\text{-}C^+H\text{-}CH_3 \leftrightarrow C^+H_2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3] \xrightarrow{Br^-}$$
$$\rightarrow CH_2{=}CH\text{-}CHBr\text{-}CH_3 + CH_2Br\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3$$

Etylén $CH_2{=}CH_2$, angl. názov ethylene, ethene, elayl, etherin, má rel. mol. hm. 28,03. Je to bezfarebný plyn o šp. hm. 0,565, t.t. –169,4°C, t.v. –103,9°C. Je rozpustný vo vode a v alkohole.
Propylén $CH_2{=}CH\text{-}CH_3$, angl. názov propene, propylene, methyl ethylene, má rel. mol. hm. 42,05. Je to bezfarebný plyn o t.t. –185,2°C, t.v. –47°C. Je rozpustný vo vode a v alkohole.
Z konjugovaných diénov má mimoriadny význam ***izoprén*** (2-metylbutadién), stavebná jednotka kaučuku.

$$CH_2{=}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}\text{-}CH{=}CH_2$$

ALKÍNY

Alkíny obsahujú v molekule najmenej jednu trojitú väzbu. Majú všeobecný vzorec C_nH_{2n-2}. Vďaka násobnej väzbe môžu dávať radikálové i elektrofilné adície – vzniká najprv alkén a až potom alkán. Podliehajú i nukleofilnej adícii.Vodíky na uhlíkoch s trojitou väzbou možno nahradiť kovmi za vzniku solí – karbidov. Karbidy od etínu (acetylénu) sú acetylidy.

Príklad nukleofilnej adície:

$$HC{\equiv}CH + H_2O \rightarrow \underset{\text{vinylalkohol, enolforma, nestály}}{(CH_2{=}CHOH)} \rightarrow \underset{\text{acetaldehyd, ketoforma}}{CH_3\text{-}CHO}$$

$$\xleftrightarrow{\text{tautoméry}}$$

Najdôležitejší alkín je ***acetylén*** HC≡CH, angl. názov ethine, ethyne. Má rel. mol. hm. 26,02. Je to bezfarebný horľavý plyn, t.t. –181,8°C, t.v. –88,5°C. Rozpúšťa sa vo vode a v alkohole. Vyrába sa pyrolýzou metánu alebo z acetylidu vápenatého (karbidu vápenatého) reakciou s vodou. Je základom acetylénovej chémie.

ARÉNY

Arény sú benzén a uhľovodíky od neho odvodené. Sú cyklické a všetky atómy tohto cyklu ležia v rovine. Nad a pod touto rovinou je 6 valenčných elektrónov – delokalizovaný systém. V benzéne je 6 uhlíkových atómov. Každý má 4 elektróny, to je spolu 24 elektrónov. Z nich 6 viaže vodíky, zvyšných 18 sa delí na 3 x 6, ktoré sú v troch rovinách po 6. Nad a pod rovinou cyklu sú π-väzby.

Všetky väzby C-C v benzéne sú rovnocenné, preto benzén nie je pravá nenasýtená zlúčenina. Sú dlhé 0,139 nm, čo je menej ako je dĺžka väzby C-C v alkánoch (0,154), ale viac ako dĺžka dvojitej väzby C=C (0,134). Svedčí o tom, i to, že benzén za normálnych podmienok nepodlieha adícii.

Arény sú: - monocyklické – benzén a jeho deriváty,
- polycyklické - s jadrami kondenzovanými - naftalén
- antracén, fenantrén
- s jadrami izolovanými – difenyl.

Arény sa vyskytujú v niektorých druhoch ropy a v čiernouholnom dechte. Získavajú sa z nich frakčnou destiláciou.

Pripravujú a vyrábajú sa:
- z halogénderivátov náhradou halogénu
- reakciou arénu s alkylchloridom
- dekarboxyláciou aromatických kyselín.

Sú to kvapaliny a tuhé látky, nerozpustné vo vode, ale rozpustné v organických rozpúšťadlách. Niektoré z nich sú kancerogény. Zapálené horia čadivým plameňom. Sú menej reaktívne ako nenasýtené uhľovodíky.

Z reakcií treba spomenúť adície, substitúcie a oxidácie. Z adícií je dôležitá chlorácia – radikálová adícia po iniciácii uv-žiarením (tak sa vyrába insekticíd gamexan, čo je 1,2,3,4,5,6-hexachlórcyklohexán), a hydrogenácia za zvýšeného tlaku a teploty za prítomnosti katalyzátora. Substitúcie sú elektrofilné, ak sú dve, sú možnosti o-, m- a p-. Alkyláciou sa vnáša alkyl, halogenáciou halogén, nitráciou nitroskupina a kyselinou sírovou sa arény sulfonujú za vzniku sulfonových kyselín. Oxidácie môžu byť na jadre alebo na vedľajšom reťazci (tie bežia prednostne).

Z arénov sú najvýznamnejšie:
Benzén C_6H_6, angl. názov benzene, benzol, phene, cyclohexatriene, phenyl hydride, coal naphta, sa získava z dechtu. Má rel. mol. hm. 78,05, má t.t. 5,48°C, t.v. 80,08°C. Je to bezfarebná kvapalina, ľahšia ako voda. Vo vode sa nerozpúšťa, rozpúšťa sa v alkohole. Má typický zápach. Je jedovatý. Horí, so vzduchom dáva výbušnú zmes. Je dôležitým organickým rozpúšťadlom a surovinou na výrobu farbív.
Toluén $C_6H_5CH_3$, angl. názov toluene, methylbenzene, toluol, phenylmethane, má rel. mol. hm. 92,06, je bezfarebná kvapalina, ktorá má podobné vlastnosti ako benzén, t.t. –95°C, t.v. 110,08°C. Rozpúšťa sa v alkohole. Používa sa na výrobu syntetických sladidiel (sacharín), liečív, farbív, kyseliny benzoovej, trinitrotoluénu a ďalších organických látok.
Etylbenzén $C_6H_5C_2H_5$, angl. názov ethyl benzene, phenyl ethane, je izomérom xylénov. Je to bezfarebná kvapalina. Má rel. mol. hm 106,08, t.t.-93,9°C, t.t. 136,15°C. Rozpúšťa sa vo vode a v alkohole. Dehydrogenáciou dáva ***styrén*** (vinylbenzén), z ktorého sa získava polystyrén.

DERIVÁTY UHĽOVODÍKOV

Deriváty uhľovodíkov majú jeden alebo viac atómov vodíka v molekule nahradených atómom iného prvku alebo skupinou. Podľa substituenta sa rozlišujú deriváty:

- halogénové – substituentom je atóm chlóru, brómu, jódu alebo fluóru
- dusíkové – nitrozlúčeniny – majú skupinu $–NO_2$
  - amíny – primárne – majú skupinu $–NH_2$
    - sekundárne – majú skupinu –NH-
    - terciárne – majú skupinu –N –
      |
  - azozlúčeniny – majú skupinu –N=N-
  - nitrily – majú skupinu -C≡N
  - diazozlúčeniny – majú skupinu $–N^+=N-$
- kyslíkové a sírne – hydroxyzlúčeniny – majú skupinu –OH
  - étery – majú skupinu –O-
  - aldehydy – majú skupinu –CHO
  - ketóny – majú skupinu –C=O
  - karboxylové kyseliny a ich deriváty – majú skupinu –COOH.

HALOGÉNDERIVÁTY UHĽOVODÍKOV

Halogénderiváty uhľovodíkov majú v molekule jeden atóm vodíka nahradený atómom halogénu.

Pripravujú sa:
- halogenáciou nasýtených uhľovodíkov,
- halogenáciou nenasýtených uhľovodíkov alebo adíciou halogénvodíka,
- halogenáciou aromatického uhľovodíka.

Halogénderiváty ľahších uhľovodíkov sú plyny, ťažších sú kvapaliny a tuhé látky. Nerozpúšťajú sa vo vode a sú ťažšie ako voda. Majú charakteristický zápach. Vďaka polárnej
väzbe sú veľmi reaktívne.

Ich reakcie sú väčšinou nukleofilné substitúcie. Tak môžu dávať alkoholy (s $–OH^-$), étery (s $–R-CH_2-O^-$), kyanidy (s CN^-), tioly (s $–SH^-$) a iné látky.

Z halogénderivátov uhľovodíkov majú technický význam:
Metylchlorid CH_3-Cl je metylačné činidlo a chladivo.
Chloroform CH-Cl_3 je rozpúšťadlo tukov a narkotikum.
Tetrachlórmetán CCl_4 je hasivo a rozpúšťadlo.
Vinylchlorid CH_2=CH-Cl je kancerogénny plyn, monomér PVC.
Hexachlórcyklohexán $C_6H_6Cl_6$ je insekticíd.
Dichlórdifluórmetán CCl_2F_2 je freón – hasivo, chladivo, rozprašovací plyn.
Chloroprén – 2-chlór-1,3-butadién – je monomér syntetického kaučuku.
Tetrafluóretylén $F_2C=CF_2$ je monomér teflonu.

DUSÍKOVÉ DERIVÁTY UHĽOVODÍKOV

V tomto prípade sa atóm dusíka nadväzuje priamo na atóm uhlíka. Dusíkových derivátov uhľovodíkov je veľmi veľa, niektoré sú jednoduché, iné zložité, až makromolekuly.

NITROZLÚČENINY

Majú v molekule jednu alebo viac nitroskupín $–NO_2$ nadviazaných na atóm uhlíka reťazca. Podľa počtu nitroskupín sa rozdeľujú na mono-, di-, tri- …x-nitrozlúčeniny. Podľa umiestnenia nitroskupiny sa rozdeľujú na primárne, sekundárne a terciárne.

$R-CH_2-NO_2$ $R_1-CH-NO_2$ R_1-C-NO_2
R_2 ∕ R_2 ∕ |

R_3

Podľa typu uhľovodíka rozlišujeme nitroparafíny a nitroarény.

Nitrozlúčeniny sa pripravujú:

- nitráciou so zriedenou HNO_3 (radikálová substitúcia) pri 400°C
- pôsobením dusitanu (alkalického alebo strieborného) na alkylhalogenid
- aromatické nitráciou pomocou nitračnej zmesi HNO_3 a H_2SO_4 (elektrofilná substitúcia).

Nitrozlúčeniny sú kvapaliny alebo tuhé látky, majúce príjemnú vôňu. Sú nerozpustné vo vode a jedovaté.

Z reakcií treba spomenúť, že sa ľahko redukujú až na aminozlúčeniny.

Technický význam majú:
Nitrometán a ***nitroetán*** sa používajú ako rozpúšťadlá.
Nitrobenzén je žltý olejček, horkomandľovej vône. Používa sa na výrobu anilínu.
TNT – trinitrotoluén sú žlté kryštáliky. Je to výbušnina.
Kyselina pikrová – 2,4,6-trinitrofenol – je žltá tuhá látka, vo vode rozpustná. Je trhavina.

AMÍNY

Možno si ich predstaviť ako náhradu vodíkov v amoniaku uhľovodíkovými zvyškami. Môžu byť primárne, sekundárne a terciárne. Dávajú i kvartérne amóniové soli typu $[(R)_4N]^+ X^-$. Podľa počtu aminoskupín môžu byť mono-, diamíny,…až polyamíny.

Pripravujú sa: - pôsobením alkylhalogenidov na amoniak,
- redukciou nitrozlúčenín (najmä aromatické amíny).

Krátkoreťazcové amíny sú plyny so štipľavým zápachom, podobným amoniaku. Sú rozpustné vo vode, vďaka možnosti tvorby vodíkových mostíkov. S dĺžkou reťazca sa mení skupenstvo na kvapalné a mení sa i rozpustnosť vo vode.

Chemické vlastnosti sú dané prítomnosťou aminoskupiny. Dusík v nej má voľný elektrónový pár, čo robí zásaditý charakter amínov – schopnosť viazať protón. Preto amíny s kyselinami dávajú soli. Aminoskupina na benzénovom jadre je menej zásaditá, lebo voľný elektrónový pár dusíka sa ťahá do jadra vďaka +M-efektu.

Pri oxidácii amínov vznikajú rôzne zlúčeniny.

Primárne aromatické amíny reagujú s dusitanmi alkalických kovov v kyslom prostredí už pri teplote 0°C (diazotácia) za vzniku veľmi reaktívnych diazóniových solí, napríklad typu $[C_6H_5\text{-}N^+\equiv N]\ Cl^-$. Sekundárne amíny s kyselinou dusitou dávajú nitrozoamíny. Terciárne alkylamíny s kyselinou dusitou nereagujú, ale terciárne arylamíny sa nitrózujú:

$$C_6H_5\text{-}N(CH_3)\text{-}CH_3 \rightarrow O{=}N\text{-}C_6H_5\text{-}N(CH_3)\text{-}CH_3$$

N,N-dimetylanilín p-nitrózo-N,N-dimetylanilín

Spomedzi amínov technický význam majú:
Metylamín, dimetylamín a ***trimetylamín*** vznikajú rozkladom proteínov. Používajú sa na výrobu liekov.
Putrescín (1,4-butándiamín) a ***kadaverín*** (1,5-pentándiamín) vznikajú rozkladom proteínov.
Hexametyléndiamín (1,6-hexándiamín) sa používa pri výrobe chemických vláken (silon, nylon).
Anilín (fenylamín) je zložkou indiga. Nachádza sa v čiernouhoľnom dechte. Je základnou surovinou organických výrob.

KYSLÍKOVÉ DERIVÁTY UHĽOVODÍKOV A ICH SÍROVÉ OBDOBY

HYDROXYZLÚČENINY

Odvodzujú sa náhradou jednoho alebo viacerých atómov vodíka v molekule uhľovodíka skupinami –OH alebo –SH. Patria medzi ne alkoholy a fenoly, tioalkoholy a tiofenoly.

ALKOHOLY

Alkoholy podľa počtu –OH skupín sa delia na jedno- dvoj- a viacsýtne. Dvoj- a viacsýtne alkoholy sú nestále. Oštiepujú vodu a dávajú karbonylové zlúčeniny alebo karboxylové kyseliny. Na jednom uhlíku býva viac –OH skupín len výnimočne. Rovnako skupina –OH na izolovanej dvojitej väzbe nemôže zostať trvale.

$$-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{|}{}}{C}}-OH \xrightarrow[-H_2O]{} -\underset{|}{C}=O\,, \quad -\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-OH \rightarrow -\underset{\underset{OH}{|}}{C}=O$$

Podľa charakteru uhlíka sa alkoholy delia na primárne, sekundárne a terciárne.

$$R-CH_2-OH \qquad R_1-\overset{\overset{R_2}{|}}{CH}-OH \qquad R_2-\overset{\overset{R_1}{|}}{\underset{\underset{R_3}{|}}{C}}-OH$$

Názvy alkoholov sa tvoria príponou –ol k názvu uhľovodíka, alebo majú triválne názvy, alebo sa utvorí systémový názov.

V prírode sa alkoholy vyskytujú voľné alebo viazané v esteroch.

Alkoholy sa pripravujú:

1. kvasením sacharidov
2. oxidáciou uhľovodíkov $CH_3-(CH_2)_n-CH_3 + 1/2O_2 \rightarrow CH_3-(CH_2)_n-CH_2OH$
3. adíciou vody na nenasýtené uhľovodíky $CH_2=CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3-CH_2OH$
4. hydrolýzou esterov $R_1-COOR_2 + H_2O \rightarrow R_1-COOH + R_2-OH$
5. redukciou aldehydov, ketónov, karboxylových kyselín a esterov karboxylových kyselín vodíkom $CH_3-CH_2-CHO + H_2 \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2OH$
6. z halogénderivátov uhľovodíkov pôsobením roztokov alkalických hydroxidov alebo hydroxidu strieborného. $CH_3-I + AgOH \rightarrow CH_3-OH + AgI$

Prvé tri alkoholy homologického radu sú kvapaliny s typickou vôňou. Vďaka tvorbe vodíkových mostíkov sú rozpustné vo vode. Okrem metanolu dávajú azeotropické zmesi. Sú rozpustné v organických rozpúšťadlách. Ďalšie členy homologického radu majú klesajúcu rozpustnosť vo vode. V organických rozpúšťadlách sú rozpustné. Teplota varu alkoholov rastie s počtom uhlíkov. Sú to bezfarebné látky, ľahšie ako voda a toxické.

Väzba v skupine –OH je polárna – kyslík je mierne zásaditý, vodík mierne kyslý. Preto sú alkoholy amfoterné. S kyselinami alkoholy dávajú estery. Vodík hydroxylu možno nahradiť kovom. Pri oxidácii primárne alkoholy dávajú postupne aldehydy a karboxylové kyseliny. Sekundárne alkoholy sa oxidujú na ketóny. Terciárne alkoholy sa neoxidujú. Tioalkoholy dávajú disulfidy:

$$2R-SH \rightarrow R-S-S-R$$

Alkoholová funkčná skupina sa dá eliminovať. Pri dehydratácii jednosýtnych alkoholov podľa reakčných podmienok vznikajú estery, étery alebo alkény. Pôsobením halogénvodíkových kyselín vznikajú halogénderiváty uhľovodíkov:

$$CH_3-CH_2OH + HBr \rightarrow CH_3CH_2Br + H_2O$$

Metanol je jedovatý, má t.v. 65°C.
Etanol je tiež jedovatý. Smrteľná dávka je 6 až 8 $g.kg^{-1}$. To znamená, že pre 70 kg človeka je to 490 g etanolu 100 %. To je 1 L vodky, 4,5 L vína alebo 14 L piva 12°.
Glycerol je 1,2,3-propántriol. Je zložkou lipidov. Vyskytuje sa v potravinách. Používa sa v kozmetike. Nitráciou sa pripravuje glyceroltrinitrát (nitroglycerín). Je to výbušnina.
Etylénglykol je jedovatý. Mieša sa s vodou. Je zložkou nemrznúcich kvapalín.

FENOLY

Fenoly sú hydroxyderiváty benzénu a jeho derivátov. Môžu byť jedno- a viacsýtne.

Fenol má jednu –OH skupinu. Fenol s dvomi –OH skupinami v polohe o- je pyrokatechol, v polohe m- rezorcinol a v polohe p- hydrochinon. Fenol s tromi –OH skupinami v polohe 1,2,3- je pyrogalol, v polohe 1,2,4- hydroxyhydrochinon a v polohe 1,3,5- je floroglucinol.

Hydroxyderiváty toluénu sú krezoly. Skupina –OH môže byť v polohe o-, m- alebo p-.

Fenoly sa vyskytujú v dechtoch a v živej prírode. Pripravujú sa frakčnou destiláciou dechtu alebo alkalickým tavením solí arylsulfokyselín.

$$C_6H_5\text{-}SO_3Na + NaOH \rightarrow C_6H_5\text{-}OH + Na_2SO_4$$

Fenoly sú tuhé látky alebo kvapaliny. Zapáchajú. Vo vode sú málo rozpustné. Dobre sú rozpustné v éteri a v etanole. Čisté sú bezfarebné, navzduchu červenajú až hnednú.

Vykazujú +M-efekt, preto sú kyslejšie ako alkoholy. Skupina –OH umožňuje elektrofilné substitúcie na jadre, u benzénu v polohe o-, m- a p-. Vodík hydroxylu môže reagovať s hydroxidom za vzniku fenolátu.

$$C_6H_5\text{-}OH + NaOH \rightarrow C_6H_5\text{-}ONa + H_2O$$

Fenoly sa dajú nitrovať, halogenovať, sulfonovať i hydrogenovať. Skupina –OH sa môže i oxidovať. Fenoly s jednou –OH skupinou sú voči oxidácii pomerne stále. Fenoly s dvomi -OH skupinami v polohe o- a p- sa oxidujú za porušenia aromatického kruhu na nenasýtené ketóny – chinóny, ktoré sú farebné.

$$C_6H_5\text{-}OH \rightarrow HO\text{-}C_6H_4\text{-}OH \rightarrow O{=}C_6H_4{=}O$$

O -H_2

fenol hydrochinon 1,4-benzochinon

Fenol sú bezfarebné kryštáliky. Dáva polyméry. Používa sa ako antiseptikum.
Krezoly sú z dechtu. Používajú sa na impregnáciu dreva a na výrobu plastov.
Pyrokatechol a ***hydrochinon*** sa používajú ako vývojka.
Rezorcinol sa používa v kožnom lekárstve.

ÉTERY

Étery vznikajú náhradou atómu vodíka v hydroxylovej skupine v alkoholoch a fenoloch alkylom alebo arylom, prípadne ich možno odvodiť náhradením atómov vodíka v molekule vody alkylmi. Môžu byť jednoduché – alkyly sú rovnaké, alebo zmiešané – alkyly sú rôzne.

Ich názvy sa tvoria pridaním koncovky –éter k zvyškom uhľovodíkov, podľa pravidiel tvorby systémových názvov, alebo majú triviálne názvy (napríklad fenylmetyléter je anizol).

Pripravujú sa dehydratáciou alkoholov pomocou kyseliny sírovej alebo z alkylhalogenidov alebo arylhalogenidov, alkoholátov alebo fenolátov.

$$2C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5\text{-}O\text{-}C_2H_5$$

$$CH_3\text{-}I + C_2H_5\text{-}ONa \rightarrow CH_3\text{-}O\text{-}C_2H_5 + NaI$$

Étery netvoria vodíkové mostíky, preto majú nízke teploty varu (etanol 78°C, dimetyléter –24°C = sú izoméry). Nemiešajú sa s vodou, rozpúšťajú sa v organických rozpúšťadlách a samé sú rozpúšťadlami. Prchajú a so vzduchom vybuchujú.

Dietyléter - éter - má narkotické účinky. Používa sa ako rozpúšťadlo. Má t.v. 34,6°C.
Etylénoxid – cyklický éter – je reaktívny plyn. Používa sa na výrobu etylénglykolu a polyamidov.
Tiofén je sírny cyklický éter.

TIOALKOHOLY A SULFIDY

Tioalkoholy majú –SH skupinu na uhlíku. Sú silnejšie kyseliny ako alkoholy. Dávajú tioláty.

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}SH + NaOH \rightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}SNa + H_2O$$

Pripravujú sa nukleofilnou substitúciou z halogénderivátov.

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}Cl + NaSH \rightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}SH + NaCl$$

Tioalkoholy zapáchajú, preto sa pridávajú do plynu ako značkovače úniku.
Oxidujú sa na disulfidy. Disulfidový mostík stabilizuje reťazec proteínov. Disulfidy sa dajú redukovať nazad.

$$2R\text{-}SH \xrightarrow{Br_2} R\text{–}S\text{–}S\text{-}R$$

KARBONYLOVÉ ZLÚČENINY

Karbonylové zlúčeniny majú jednu alebo viac karbonylových (oxo-) skupín –C(=O)–. Patria k nim aldehydy, ketóny, chinóny a karboxylové kyseliny a ich deriváty.

Aldehydy majú funkčnú skupinu –C(=O)–H. V názve majú koncovku –al. Ich názvy môžu pochádzať aj z príslušnej kyseliny, alebo mať koncovku karbaldehyd (formaldehyd = metanal, acetaldehyd = etanal, benzaldehyd = benzénkarbaldehyd).

Ketóny majú funkčnú skupinu –C(=O)–. V názve majú koncovku –ón alebo –kетón (dimetylketón = acetón).

Chinóny sa odvodzujú od dihydroaromatických zlúčenín nahradením metylénových skupín karbonylovými skupinami. Sú to cyklické diketóny. V ich názve je slovo –chinón pridané k skrátenému názvu arénu (antrachinón, benzochinón). V prírode sa vyskytujú v rastlinách i v živočíchoch. Napríklad aldehydy vo vonných látkach, ketóny sú hormóny, atď.

Aldehydy a ketóny sa pripravujú:

- oxidáciou uhľovodíkov pri vyššej teplote
- oxidáciou alkoholov (z primárnych vznikajú aldehydy – alkohol dehydrogenans, zo sekundárnych ketóny)
- adíciou vody na etíny $HC{\equiv}CH + H_2O \rightarrow H_2C{=}CH\text{-}OH$
  $H_2C{=}CH\text{-}OH \rightarrow H_3C\text{-}CHO$
- tepelným rozkladom solí karboxylových kyselín
  $(CH_3\text{-}COO)_2Ca \rightarrow CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 + CaCO_3$
- chinóny oxidáciou dvojsýtnych fenolov.

Alkoholy a ketóny tvoria homologické rady. Podľa veľkosti molekuly sa menia niektoré ich vlastnosti. Nižšie sú kvapaliny, vyššie tuhé látky. Formaldehyd je plyn. Teploty varu majú nižšie ako alkoholy, lebo netvoria vodíkové mostíky. Väzba na karbonyle je polarizovaná, preto teploty varu sú vyššie ako u príslušných uhľovodíkov (metán –161,7°C, formaldehyd –20,8°C, metanol 64,7°C). Nižšie sa rozpúšťajú vo vode, vyššie nie. Rozpúšťajú sa v éteri a alkohole. Nižšie majú štipľavý zápach, vyššie príjemnú vôňu.

Reakcie podmieňuje ich karbonyl: $-\overset{\delta^+}{C} = \overset{\delta^-}{O}$

Väčšina reakcií na uhlíku karbonylu je nukleofilná adícia, menej elektrofilná, zriedkavo aj radikálová. Uplatňuje sa –M-efekt na uhlíky v susedstve karbonylu, ktorých vodíky sú veľmi reaktívne, preto aldehydy a ketony reagujú s karbonylovou skupinou druhej molekuly a vznikajú aldoly (aldehyd + alkohol). Táto reakcia sa nazýva aldolizácia (aldolová kondenzácia).

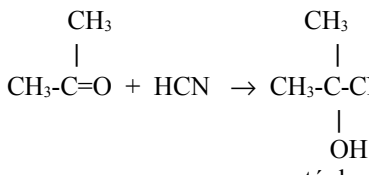
Aromatické oxozlúčeniny dávajú reakcie typické pre aromatické jadro. Pri týchto substitučných reakciách vystupuje karbonylová skupina ako substituent II. triedy a usmerňuje ďalšie substituenty pôsobením –M-efektu do polohy m-. Dôležitá je predovšetkým oxidácia a redukcia aldehydového karbonylu.

Adíciou alkoholov vznikajú poloacetály alebo acetály:

$CH_3\text{-}CHO + HO\text{-}C_2H_5 \leftrightarrow CH_3\text{-}CHOH\text{-}O\text{-}C_2H_5$ poloacetál
etylacetál acetaldehydu

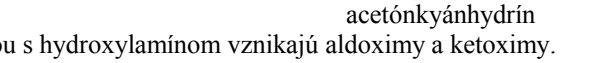
$CH_3\text{-}CHO + 2HO\text{-}C_2H_5 \leftrightarrow CH_3\text{-}CH(O\text{-}C_2H_5)_2$ acetál
dietylacetál acetaldehydu

Adíciou kyanovodíka vznikajú kyánhydríny a ich hydrolýzou 2-hydroxykyseliny.



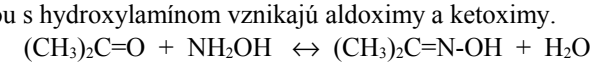
acetónkyánhydrín

Kondenzáciou s hydroxylamínom vznikajú aldoximy a ketoximy.



acetónoxim

Kondenzáciou s hydrazínom vznikajú hydrazóny.



benzaldehyd fenylhydrazín fenylhydrazón benzaldehydu

Oxidáciou aldehydov vznikajú karboxylové kyseliny. Redukciou aldehydov vznikajú primárne alkoholy, redukciou ketónov sekundárne alkoholy.

Osobitnou oxidoredukčnou reakciou je Cannizarova reakcia – ak aldehyd nemá na uhlíku susediacom s karbonylovou skupinou žiadny atóm vodíka, pôsobením koncentrovaného alkalického hydroxidu jedna molekula aldehydu dáva alkalickú soľ kyseliny, druhá alkohol.

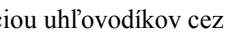
Formaldehyd je plyn štipľavého zápachu. 40 % roztok formaldehydu je formalín. Používa sa na konzerváciu mŕtvol a na výrobu fenolformaldehydových živíc.
Benzaldehyd je kvapalina horkomandľovej vône. Používa sa na výrobu farbív a voňaviek.
Acetón sa vyparuje a so vzduchom dáva výbušnú zmes. Rozpúšťa sa vo vode. Je rozpúšťadlom.

Karboxylové kyseliny majú jednu alebo viac skupín –COOH (karboxyl = karbonyl + hydroxyl). Podľa počtu karboxylových skupín sú jedno- a viacsýtne. Podľa uhľovodíka, z ktorého sú odvodené, môžu byť alifatické acyklické a cyklické, nasýtené alebo nenasýtené, a aromatické. Majú triviálne názvy (kyselina mravčia), alebo systémové názvy s koncovkou –ová (kyselina metánová), alebo názvy pozostávajúce z názvu uhľovodíka a koncovky -karboxylová kyselina (kyselina benzénkarboxylová). Odtrhnutím skupiny –OH z karboxylu vzniká radikál acyl-, ktorý má koncovku –yl, -oyl alebo karboxyl.

Karboxylové kyseliny sa vyskytujú voľné v prírode pomerne málo. Častejšie sú ich soli a estery.

Pripravujú sa:

- oxidáciou uhľovodíkov cez alkoholy
- kyslou alebo alkalickou hydrolýzou esterov
- vytesnením silnejšou kyselínou zo solí
- hydrolýzou nitrilov kyselín



Nižšie alifatické nasýtené karboxylové kyseliny sú kvapaliny prenikavého zápachu, od C_{10} sú tuhé látky. Dikarboxylové a aromatické kyseliny sú kryštalické látky. Majú vysoké teploty varu, lebo dávajú i medzi sebou vodíkové mostíky. Pri teplote varu jestvujú už len ako diméry. S dĺžkou reťazca klesá ich rozpustnosť vo vode.

Chemické vlastnosti určuje karboxylová skupina, ktoré je kyslá, lebo ľahko odštiepuje protón. Vzniknutý anión je stabilizovaný delokalizáciou π-elektrónov. Má –I-efekt vďaka čiastkovému náboju na uhlíku karboxylu, lebo tento ťahá elektróny cez kyslík od vodíka. Sila kyseliny závisí od zvyšku kyseliny. Z nasýtených alifatických karboxylových kyselín najsilnejšia je kyselina mravčia vplyvom +I-efektu alkylu. Nenasýtené a aromatické kyseliny sú o niečo silnejšie ako nasýtené v dôsledku pôsobenia M-efektu. Dikarboxylové kyseliny sú silnejšie ako monokarboxylové. V porovnaní s minerálnymi kyselinami sú karboxylové kyseliny slabšie.

Pri reakciách sa môže uplatniť karboxylová skupina alebo uhľovodíkový zvyšok.

Z reakcií karboxylovej skupiny je dôležitá:

- neutralizácia
- náhrada vodíka karboxylu pri reakcii s kovom, oxidmi kovov alebo soľou inej kyseliny – vzniknuté soli ľahko hydrolyzujú a ich vodné roztoky sú zásadité

- esterifikácia
- náhrada –OH karboxylu halogénom za účasti PCl_3, PCl_5 alebo $SOCl_2$
- vznik anhydridov zahrievaním
- dekarboxylácia odštiepením CO_2
- redukcia, ale tá prebieha obťažne, až na primárne alkoholy.

Z reakcií uhľovodíkového zvyšku je dôležitá:

- halogenácia nasýtených kyselín na α-uhlíku
- nenasýtené kyseliny reagujú ako nenasýtené zlúčeniny (adícia sa riadi Markovnikovým pravidlom – nukleofilná časť adovanej molekuly sa pripája k tomu uhlíku násobnej väzby, ktorý má menej vodíkov – neplatí pre Br)
- aromatické kyseliny substituujú do polohy m-, lebo karboxyl je substuent II. triedy a usmerňuje substituenta do polohy m-.

Kyselina mravčia sa nachádza v tele mravcov, komárov, v prhľave. Je to bezfarebná kvapalina štipľavého zápachu. Rozpúšťa sa vo vode i v etanole. Má redukčné vlastnosti. Používa sa v textilnom priemysle, v garbiarstve, na zrážanie latexu a prípravu esterov.
Kyselina octová sa nachádza vo svaloch, pote, moči. Vyrába sa kvasením. Je to bezfarebná kvapalina ostrého zápachu. Pri 16,6°C tuhne a podobá sa ľadu (ľadová kyselina octová). Je rozpustná vo vode i v etanole. Používa sa na prípravu jedál (8 %), na výrobu liečív, farbív, chemických vláken a octanov.
Kyselina oxalová je dvojsýtna. Nachádza sa v rastlinách. Je to biela kryštalická látka, rozpustná vo vode. Používa sa v textilnom priemysle a pri výrobe farbív.
Kyselina adipová je surovinou na výrobu nylonu.
Kyselina akrylová a ***metakrylová*** sa používajú na výrobu polymérov.
Kyselina benzoová sa vyskytuje v živiciach (benzoe). Sú to biele kryštáliky, málo rozpustné vo vode, dobre v alkohole a v éteri. Má antiseptické a antioxidačné účinky. Používa sa na konzervovanie potravín, dezinfekciu a v rôznych chemických výrobách.

DERIVÁTY KARBOXYLOVÝCH KYSELÍN

Medzi deriváty karboxylových kyselín sa zaraďujú:

- substitučné deriváty
- funkčné deriváty
- organické deriváty anorganických kyselín.

SUBSTITUČNÉ DERIVÁTY KARBOXYLOVÝCH KYSELÍN

Okrem karboxylovej skupiny –COOH majú ešte ďalšiu funkčnú skupinu, potom sú to:

- halogénkyseliny
- aminokyseliny
- hydroxykyseliny
- ketokyseliny
- ďalšie substitučné deriváty karboxylových kyselín.

Poloha substituenta sa označuje číslom príslušného uhlíka, pričom karboxyl má číslo 1, alebo gréckymi písmenami, pričom prvý uhlík vedľa karboxylu sa označuje ako α.

Substitučné deriváty karboxylových kyselín sú v prírode veľmi časté.

Halogénkyseliny obsahujú aspoň jeden atóm halogénu v molekule. Okrem kyseliny fluóroctovej sa v prírode nevyskytujú. Pripravujú sa halogenáciou karboxylových kyselín alebo adíciou halogénvodíka na nenasýtenú karboxylovú kyselinu (vtedy neplatí Markovnikovo pravidlo, preto sa halogén viaže na uhlík vzdialenejší od karboxylu). Halogén priťahovaním elektrónov zvýši kyslosť kyseliny, a to čím viac halogénov v molekule je, čím sú elektronegatívnejšie a čím sú bližšie ku karboxylu. Vyvolávajú –I-efekt na karboxyl. Ale napriek zvýšenej kyslosti si funkčné skupiny zachovávajú svoje vlastnosti a kyseliny dáavajú estery i soli. Halogén možno nahradiť inou skupinou.

Z reakcií halogénkyselín treba uviesť hydrolýzu, ktorou vznikajú hydroxykyseliny, s amoniakom vznikajú aminokyseliny, odštiepením halogénu nenasýtené kyseliny. Halogén na benzénovom jadre aromatických halogénkyselín je málo reaktívny.

Kyselina trichlóroctová je najsilnejšia organická kyselina.

Hydroxykyseliny okrem karboxylovej skupiny –COOH majú aspoň jednu hydroxylovú skupinu –OH. V prírode sa vyskytujú voľné i viazané. Pripravujú sa z aldehydov a ketónov kyánhydrínovou syntézou a následnou hydrolýzou, hydrolýzou halogénkarboxylových kyselín alebo ich solí, adíciou vody na nenasýtené karboxylové kyseliny alebo čiastočnou oxidáciou viacsýtnych alkoholov.

Hydroxykyseliny sú kyslejšie ako ich kyseliny, ale menej ako halogénkyseliny. Správajú sa ako kyseliny i ako alkoholy. Okrem toho dehydratáciou dávajú intramolekulové estery – laktóny. Najstálejšie laktóny sú 5- a 6-článkové.

Kyselina mliečna (kyselina 2-hydroxypropionová, kyselina 2-hydroxypropánová) vzniká skvasovaním sacharidov i vo svaloch pri svalovej rpráci. Je opticky aktívna. Má aspoň jeden asymetrický uhlík.
Kyselina jablčná (kyselina hydroxybutándiová) je najrozšírenejšia rastlinná kyselina.
Kyselina citrónová (kyselina 2-hydroxypropán-1,2,3-trikarboxylová) sa vyskytuje v ovocí. Vyrába sa fermentáciou. Používa sa ako konzervovadlo, na spomalenie tuhnutia betónu, na zabránenie zrážania krvi.
Kyselina vínna (kyselina α,α'-dihydroxyjantárová) má dva asymetrické uhlíky, takže má 4 izoméry. V prírode sa vyskytuje len L-(+) a racemát. Vyskytuje v ovocí. Používa sa ako moridlo, do práškov do pečiva, do nealkoholických nápojov a šumienok.
Kyselina salicylová (kyselina o.-hydroxybenzoová) sa vyskytuje v prírode voľná i viazaná. Okrem iného sa používa na výrobu liekov (aspirín, acylpyrín, kyselina p-aminosalicylová = PAS - liek proti tuberkulóze).

Ketokyseliny majú v molekule okrem karboxylovej skupiny –COOH i ketoskupinu –C(=O)–.

Kyselina pyrohroznová je významný medziprodukt metabolizmu buniek.

Aminokyseliny obsahujú v molekule okrem karboxylovej skupiny –COOH i jednu alebo viac aminoskupín $–NH_2$. Sú zložkami proteínov. Pripravujú sa hydrolýzou proteínov a peptidov, pôsobením amoniaku na halogénkyseliny alebo redukciou nitrokyselín, najmä aromatických. Sú to bezfarebné kryštalické látky, rozpustné vo vode. Medzi sebou dávajú peptidovú väzbu –CO-NH- za vzniku di- až polypeptidov. Pre živú prírodu majú význam α-aminokyseliny.

FUNKČNÉ DERIVÁTY KARBOXYLOVÝCH KYSELÍN

Funkčné deriváty karboxylových kyselín vznikajú náhradou –OH skupiny karboxylu inou skupinou alebo atómom:

- halogény dávajú halogenidy
- aminoskupina dáva amidy
- skupina –OR dáva estery
- skupina –OCOR´ dáva anhydridy.

Po odtrhnutí skupiny –OH z karboxylu vzniká radikál acyl-.

Funkčné deriváty karboxylových kyselín sú kvapaliny a tuhé látky, podľa druhu substituenta veľmi reaktívne. Estery majú príjemnú vôňu.

Halogenidy slúžia ako acylačné reagencie. Napríklad benzoylbromid vovádza benzoylovú skupinu, acetylchlorid acetylovú, atď. Acylačné reakcie prebiehajú v mierne alkalickom prostredí.

Amidy vznikajú z halogendidov, esterov a anhydridov kyselín pôsobením amoniaku. Nie sú zásadité. S alkalickým halogénom, napr. s chlórnanom sodným dávajú amidy kyselín amíny o jeden uhlík kratšie (Hofmannovo odbúranie amidov kyselín).

$$\underset{\text{benzamid}}{C_6H_5\text{-}CO\text{-}NH_2} + NaOCl \rightarrow \underset{\substack{\text{aminobenzén}\\ \text{anilín}}}{C_6H_5\text{-}NH_2} + CO_2 + NaCl$$

Estery vznikajú esterifikáciou z alkoholu a kyseliny (opak je hydrolýza). Sú to voňavé látky, ktoré sa používajú ako esencie (mravčan etylový = rumová esencia, octan izoamylnatý = hrušková esencia).

Anhydridy sa pripravujú z kyselín, ich solí alebo halogenidov. S vodou hydrolyzujú späť na kyseliny. S alkoholmi dávajú estery, s amoniakom amidy.

ORGANICKÉ DERIVÁTY ANORGANICKÝCH KYSELÍN

Jestvuje rad organických derivátov anorganických kyselín, ktoré majú technický význam.

Od ***kyseliny uhličitej*** je to:
- ***dichlorid*** (fosgén), reaktívny, bezfarebný dusivý plyn $O{=}CCl_2$ - bojová chemická látka
- ***tiomočovina*** $S{=}C(OH)_2$ – výroba plastov, liečív
- ***močovina*** $O{=}C(NH_2)_2$ - hnojivo

Od ***kyseliny sírovej*** je to:
- ***kyselina alkylsulfónová*** alkyl-SO_3H
- ***kyselina arylsulfónová*** aryl-SO_3H
  sú to kryštalické látky, rozpustné vo vode, silné kyseliny, používajú sa na výrobu farbív a detergentov
  - ***kyselina p-aminobenzénsulfónová*** = kyselina sulfanilová a jej amid sulfanilamid sú základom liečív sulfonamidov, vyrábajú sa z nich aj farbivá

Od ***kyseliny dusičnej*** je to:
- ***glycerolnitrát*** (nitroglycerín) – ester glycerolu a HNO_3, výbušnina

Od ***kyseliny fosforečnej*** je to:
- ***nukleozidfosfáty*** sú významné látky buniek (DNA, RNA, prenášače metabolickej energie).

HETEROCYKLICKÉ ZLÚČENINY

Heterocyklické zlúčeniny majú v molekule heteroatóm – O, S alebo N. Delia sa na 5- a 6-článkové a kondenzované. Majú väčšinou triviálne a polotriviálne názvy. Pri číslovaní v názve heteroatóm má najnižšie číslo. Ak sú dva rôzne heteroatómy v molekule, poradie je O – S – N.

5-článkové heterocykly s jedným heteroatómom sú: s O furán, so S tiofén, s N pyrol. Vyskytujú sa v dechte.

5-článkové heterocykly s dvomi heteroatómami sú: N + N podľa polohy je to pyrazol (1,2) alebo imidazol (1,3), N + S je tiazol (1,3).

Kondenzované 5-článkové heterocykly: pyrol pripojený k benzénu je benzpyrol (indol).

6-článkové heterocykly s jedným heteroatómom: N obsahuje pyridín.

6-článkové heterocykly s dvomi heteroatómami: 1,3-N, 4-O je uracil, 1,3-N, 2-O, 4-NH_2 je cytozín, 1,3-N, 2,4-O , 5-CH_3 je tymín (metyluracil).

Kondenzované 6-.článkové heterocykly: pyridín pripojený k benzénu je chinolín.

Jestvujú i kondenzované heterocykly k heterocyklom.

ORGANOKOVOVÉ ZLÚČENINY

Organokovové zlúčeniny obsahujú väzbu C-kov. Táto väzba je polarizovaná, lebo na uhlíku je kladný čiastkový náboj (+I-efekt). Sú to napríklad $(CH_3)_2Hg$ dimetylortuť, $(C_2H_5)_4Pb$ tetraetylolovo, a ďalšie. Sú to toxické látky. Niektoré z nich sa pridávajú do benzínu na zvýšenie oktánového čísla, používajú sa ako katalyzátory a na organické syntézy pre svoju reaktívnosť.

Osobitným typom organokovových zlúčenín sú Grignardove činidlá typu R-Mg-X, ktoré sú dôležité pre organické syntézy, lebo dokážu vnášať do molekúl alkyly.

ORGANOKREMIČITÉ ZLÚČENINY

Kremík sa mnohými vlastnosťami podobá uhlíku. Tvorí napríklad tiež homologický rad zlúčenín kremíka a vodíka. Prvým členom je ***silán*** SiH_4.

Silány sú reaktívnejšie ako alkány a menej stále. Reagujú s vodou za vzniku oxidu kremičitého a vodíka.

Obdobami alkoholov sú ***silanoly*** R_3SiOH**,** ***silándioly*** $R_2Si(OH)_2$ a ***silántrioly*** $RSi(OH)_3$. Sú nestále, vstupujú do kondenzačných reakcií, pričom sa odštiepuje voda a vznikajú ***siloxány*** a ***polysiloxány*** (silikóny).

Silikóny sú polyméry so skupinou $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-$. Sú hydrofóbne, tepelne stále. Nevedú elektrický prúd. Používajú sa na výrobu náterových hmôt, mazacie oleje, elektroizolačné materiály, silikónové kaučuky (polymetylsiloxány).

SUROVINY PRE CHEMICKÉ VÝROBY

Základom každej chemickej výroby sú vhodné suroviny. Suroviny možno triediť podľa rôznych kritérií.

Podľa ***pôvodu*** suroviny pre chemické výroby rozdeľujeme na:

- prírodné – získavajú sa z neživej a živej prírody, sú to rudy, horniny, minerály, čisté prvky, uhlie, ropa, drevo, kože, rastliny, živočíšne tuky a iné,
- syntetické – sú to produkty iných chemických výrob, ako sú minerálne kyseliny, technické plyny, monoméry plastov a chemických vláken, anilín, etín a iné.

Podľa ***druhu*** suroviny pre chemické výroby rozdeľujeme na:

- rudné suroviny – spracúvajú sa v metalurgickom priemysle,
- fosilné suroviny – uhlie, ropa a zemný plyn sú základné suroviny pre energetiku, dopravu a chemický priemysel,
- nerastné suroviny – síra, fosforečnany, draselné soli, silikáty, vápence a iné pre výrobu maltovín, skla, žiaruvzdorných materiálov a iných priemyselných výrobkov,
- rastlinné suroviny – drevo, celulózové materiály, bavlna,
- živočíšne suroviny – mäso, koža, vlna, prírodný hodváb.

Podľa ***času vzniku*** suroviny pre chemické výroby rozdeľujeme na:

- fosilné suroviny – uhlie, ropa, zemný plyn,
- recentné suroviny – drevo, zemiaky, mäso, vlna.

Podľa ***druhu chemickej výroby*** sa suroviny rozdeľujú na:

- suroviny pre anorganické výroby,
- suroviny pre organické výroby.

Takmer všetky suroviny obsahujú rozličné prímesi, ktoré obyčajne sťažujú alebo aj znemožňujú riadny priebeh výrobného procesu. Preto sa suroviny, skôr než sa začnú výrobne spracúvať, podrobia potrebným úpravám, po ktorých ich zloženie a vlastnosti už budú vyhovovať požiadavkám technologického postupu.

ZÁKLADNÉ SUROVINY PRE ORGANICKÉ VÝROBY

Základné suroviny pre organické výroby sú predovšetkým zemný plyn, ropa a uhlie z prírodných fosilných surovín, etín, anilín a ďalšie výrobky chemického priemyslu zo syntetických surovín, drevo, vlna, živočíšne tkanivá a rastlinné pletivá z recentných prírodných surovín, tuky, proteíny, farbivá, vitamíny, sacharidy a ďalšie látky z organizmov zo syntetických recentných surovín.

PALIVÁ

Palivá sú látky, premenou ktorých sa získava tepelná energia. Táto premena je horenie paliva. Horenie je rýchle prebiehajúca chemická reakcia spojená s uvoľnením svetla a tepla. Vo väčšine prípadov ide o chemickú reakciu uhlíka, vodíka, síry a prípadne aj iných prvkov paliva s kyslíkom za vzniku príslušných oxidov, tepla a svetla.

Palivá sa v prírode hojne vyskytujú, a to buď na povrchu zeme, alebo v rôznej hĺbke pod jej povrchom (od niekoľko desiatok do niekoľko sto metrov). Podľa druhu a výskytu sa palivá získavajú rôznym spôsobom a pred spaľovaním sa prípadne upravujú.

Palivá vznikli v podstate rozkladom veľkého množstva dávnovekých rastlín alebo živočíchov, ktoré pre svoj život nevyhnutne potrebovali slnečnú energiu, a preto v nich možno vidieť akoby uloženú a využiteľnú zásobu slnečnej energie (okrem jadrového paliva).

Tepelný výkon palív sa vyjadruje výhrevnosťou. ***Výhrevnosť*** udáva množstvo tepla v kJ, ktoré sa uvoľní spálením 1 kg tuhého alebo kvapalného paliva alebo pri spálení 1 m^3 plynného paliva. Rôzne druhy palív majú rozličnú výhrevnosť.

Orientačné hodnoty výhrevnosti niektorých druhov palív

Druh paliva	**Výhrevnosť ($kJ.kg^{-1}$)**	**Druh paliva**	**Výhrevnosť ($kJ.kg^{-1}$, $kJ.m^{-3}$)**
antracit	1810	ropa	2380
čierne uhlie	1740	benzín	2750
hnedé uhlie	1130	petrolej	2380
rašelina	880	vykurovací olej	2270
drevo	890	svietiplyn	1070
koks	1650	zemný plyn	2750
		generátorový plyn	310
		vodný plyn	600

Palivá možno rozdeliť ***podľa pôvodu*** na: - prírodné,
- upravené.

Podľa skupenstva možno palivá rozdeliť na: - tuhé,
- kvapalné,
- plynné.

TUHÉ PALIVÁ

Tuhé palivá sú:
- prírodné
  - antracit
  - čierne uhlie
  - hnedé uhlie
  - lignit
  - rašelina
- upravené
  - koks
  - polokoks

- drevné uhlie.

Tuhé palivá sa spaľujú priamo na rôzne upravených roštoch alebo vo forme prášku v špeciálnych peciach. Je to však nehospodárne, lebo vhodnou úpravou sa môžu z nich vyrobiť energeticky hodnotné palivá a pritom získať ešte ďalšie produkty, ktoré sú cennými surovinami pre chemické výroby.

Jedným zo spôsobov úpravy tuhých palív je ***karbonizácia*** (pozri výrobu koksu), ďalším je ***splynovanie v generátoroch.***

Generátory sú špeciálne upravené pece, v ktorých sa dúcha na rozžeravené palivo vzduch, pričom vzniká ***generátorový plyn***, alebo vodná para, a vtedy vzniká ***vodný plyn***. Ak sa vháňa para aj vzduch, vzniká ***zmiešaný plyn***. Splynovaním dreva vzniká ***drevný plyn***.

Tuhé palivá sa môžu aj ***skvapalňovať***, a to pôsobením vodíka na jemnú kašu uhlia a oleja za prítomnnosti katalyzátorov, pod tlakom asi 20 MPa pri teplote asi 450°C. To je ***priama hydrogenácia***, pri ktorej sa zlučuje vodík s uhlíkom za vzniku zmesi uhľovodíkov. Plynné uhľovodíky možno používať na vykurovanie, kvapalné sa spracúvajú na benzín, motorovú naftu a mazadlá. Pri ***nepriamej hydrogenácii*** sa najprv z tuhých palív najprv vyrobí vodný plyn a ten sa za prítomnosti katalyzátorov premení na zmes uhľovodíkov, ktoré sa spracujú podobne ako produkty priamej hydrogenácie.

PLYNNÉ PALIVÁ

Prírodným plynným palivom je zemný plyn, upravené plynné palivá sú svietiplyn a generátorové plyny.

Zemný plyn je zmesou plynných uhľovodíkov (metán, etán, propán, bután a iné), vodíka, oxidu uhoľnatého, oxidu uhličitého, vodnej pary a prípadne stôp iných plynov (hélium a iné). Spaľnou zložkou sú uhľovodíky, oxid uhoľnatý a vodík. V prírode sa vyskytuje nad vrstvou ropy v ropných ložiskách alebo v samostatných ložiskách. Má vysokú výhrevnosť, nedáva žiadne exhaláty oxidov síry a má najnižšie exhalácie oxidu uhličitého na jednotku výhrevnosti. Používa sa ako vykurovací plyn, pri výrobe elektrickej energie v paroplynovom cykle a v palivových článkoch (85 % účinnosť), ako motorové palivo a ako významná chemická surovina na výrobu syntetickej ropy, metanolu, sadzí, kyanovodíka, etínu, sírouhlíka, amoniaku a ďalších petrochemických produktov. Jeho pyrolýzou vodnou parou za katalytického pôsobenia kovov (Ni, Co) vzniká pri teplote 700°C ***syntézny plyn*** – zmes vodíka a oxidu uhoľnatého.

Svietiplyn vzniká pri karbonizácii uhlia. Pozostáva z tých istých zložiek ako zemný plyn, ale v inom pomere.

Generátorové plyny sa vyrábajú splynovaním tuhých palív v generátoroch. Hlavnou spaľnou zložkou generátorového plynu je oxid uhoľnatý, vodného plynu oxid uhoľnatý a vodík. Spaľujú sa vo vhodne upravených horákoch.

KOKS

Koks je výrobok vyrobený z čierneho uhlia jeho tepelnou úpravou bez prístupu vzduchu - ***karbonizáciou***.

Rozlišuje sa nízkotepelná karbonizácia pri teplotách 500 až 600°C a vysokotepelná karbonizácia pri teplotách 900 až 1 400°C.

Hlavným produktom nízkotepelnej karbonizácie hnedého uhlia je neprehriaty decht, obsahujúci uhľovodíky, z ktorých sa hydrogenáciou získava syntetický benzín. Ako vedľajší produkt je hnedouhoľný polokoks a vykurovací plyn (svietiplyn).

Vysokotepelnou karbonizáciou sa spracúva čierne uhlie, a to buď na výrobu koksu (koksárne) alebo na výrobu plynu (plynárne). Plynárenská výroba ustúpila do pozadia nahradením svietiplynu zemným plynom.

Karbonizácia je rozklad teplom za neprístupu vzduchu. Uhlie sa zohrieva v komorách v uzatvorenom piestore a postupne sa rozkladá. Pri nižšej teplote uniká voda, pri teplote okolo 200°C sa z uhlia uvoľňujú plyny ako oxid uhličitý, metán a vodík. Vlastný tepelný rozklad sprevádza uvoľňovanie plynov a dechtových pár. Do teploty 450°C prevláda metán a jeho homológy. Od 700°C uniká veľa vodíka. Kyslík z paliva prechádza na oxid uhoľnatý a fenol. Síra sa premení na sulfán a organické sírne zlúčeniny, ale väčšina z nej zostáva v kokse. Z dusíka vzniká amoniak, kyánové zlúčeniny a pyridín, časť dusíka sa uvoľňuje ako elementárny dusík. Karbonizačný zvyšok – koks obsahuje najviac uhlíka a malé množstvo dechtu.

Koks je dôležitým tuhým palivom. Používa sa najmä v metalurgii.

VÝROBA KOKSU

Koks sa vyrába z čierneho uhlia karbonizáciou v koksárenských peciach.

Koksovanie prebieha v komorách 14 m dlhých, 6 m vysokých a 40 cm širokých. Do komory vojde asi 20 t uhlia. Koksovacie komory sa striedajú s vykurovacími, ktoré vyhrieva plyn. Spaľuje sa v nich menej hodnotný plyn, získaný na začiatku a na konci karbonizácie, alebo generátorový plyn. Komory sa zostavujú do batérií, obykle s asi 70 komorami, pričom v jednej koksovni môže byť aj niekoľko takýchto batérií. Komory sa plnia uhlím nasýpaným zhora alebo zosúvaním blokov, v ktorých je natlačené uhlie. Komory zhora plní stroj, ktorý sa pohybuje po hornej plošine batérie. Má takú dĺžku ako komora a toľko výsypiek, koľko má komora plniacich otvorov. Uhlia padá do komory svojou hmotnosťou. Po naplnení komory sa plniace otvory uzavrú liatinovými žiaruvzdornými vekami a utesnia sa ílom.

Uhlie, ktoré sa pri karbonizácii menej rozpína, sa vopred formuje v stláčacom stroji, ktorý sa pohybuje na úrovni terénu a môže sa postaviť pred ktorúkoľvek komoru. Má zariadenie aj na vytláčanie koksu. Po natlačení uhlia sa bočné steny formy rozostúpia a celý uhoľný blok aj s dnom sa vsunie do komory. Dno sa vytiahne a na komoru sa nasadia žiaruvzdorné oceľové dvere a utesnia sa ílom.

Karbonizácia trvá asi 15 až 20 hodín a po jej skončení sa rozžeravený koks vytláča strojom. Komora je v smere vytláčania o niekoľko cm rozšírená.

Rozžeravený koks po skončení karbonizácie padá do vagóna s roštom a dopraví sa pod chladiacu vežu. Tu sa 1 až 2 min chladí vodnou sprchou. Žiadne teplo sa z neho neakumuluje, lebo aj chladiaca voda sa vyparí a unikne. Až 80 % využiteľného tepla koksu sa dá ale zachytiť pri suchom hasení, kedy sa rozžeravený koks odvezie do žiaruvzdornej a plynotesnej komory, kde cezeň cirkuluje dusík a ten potom zohrieva parný kotol.

Karbonizačné plyny sa z komôr odvádzajú potrubím až na mierne naklonený uzavretý žľab, kde sa rozprašuje studená voda a plyny sa ochladia na 90 až 60°C. Skondenzuje tu všetka voda a najväčší podiel dechtových pár a naftalénu.

Podľa spôsobu a podmienok vedenia karbonizácie sa získavajú v rôznom pomere a sčasti s odlišným zložením tri základné produkty - koks, koksárenský plyn a chemické produkty.

Vyrábajú sa štyri druhy koksu - vysokopecný, zlievárenský, kusový a drobný.

Vysokopecný koks je hlavným výrobkom koksární. Vyrába sa pri teplotách 1 300 až 1 350°C. Používa sa pri výrobe surového železa. Máva zrnitosť 40 až 80 mm.

Zlievárenský koks sa vyrába pri teplotách 1 200 až 1 250°C a používa sa v zlievárňach pri výrobe zliatín. Máva zrnitosť 60 až 90 i viac mm.

Kusový koks je vlastnosťami rovnaký ako zlievárenský koks, ale má zrnitosť nad 80 mm.

Drobný koks sa používa ako palivo v generátoroch na výrobu plynu, na výrobu karbidu vápenatého a na vykurovanie v domácnostiach.

Koksárenský plyn - svietiplyn - sa používa ako palivo v priemysle a ako surovina v chemickom priemysle na výrobu vodíka pre syntézu amoniaku. Odchádza z koksárenských pecí ako ***surový koksárenský plyn (karbonizačné plyny).***

Karbonizačné plyny sa starostlivo čistia. Zvyšky naftalénu a amoniaku sa odstránia vo vodnej práčke, zachytenie sulfánu sa robí adsorpciou v adsorbéroch naplnených aktívnym uhlím, vypieranie benzénu pracím olejom alebo adsorpciou. Zostáva bezfarebný koksárenský plyn, so šp.hm. 0,490 až 0,560, obsahujúci 53 až 58 % vodíka, 23 až 28 % metánu, 6 až 8 % oxidu uhoľnatého, 3 až 8 % dusíka, 2 až 4 % oxidu uhličitého, 2 až 3 % uhľovodíkov a 0,4 až 0,8 % kyslíka. Má výhrevnosť 16 až 17 $MJ.m^{-3}$.

Významnými produktmi karbonizácie uhlia sú ***chemické produkty***.

Amoniak sa tvorí pri teplotách 600 až 800°C, ale pri vyšších teplotách sa v závislosti od obsahu vody časť amoniaku rozkladá. Prchavé zložky surového koksárenského plynu obsahujú veľa vodných pár. Voda pochádza z vlhkého uhlia a tvorí sa aj pri chemických premenách počas karbonizácie (pyrogenetická voda).

Veľmi cenným chemickým produktom karbonizácie uhlia je ***decht***. Získaný decht je zložitá zmes cyklických uhľovodíkov a iných cyklických zlúčenín

<u>Zloženie frakcií dechtu</u>

Dechtová frakcia	Teplota varu °C	Podiel v %	Zloženie
Ľahký olej	170 - 180	2 – 4	benzén a jeho homológy, fenoly, naftalén, pyridínové zásady
Stredný olej	240 – 245	10 – 12	naftalén, fenoly, pyridínové zásady
Ťažký olej	270 – 275	8 - 10	naftalén, fenoly, antracén
Antracénový olej	300 – 400	18 - 25	antracén, acenaftén, fluorén, fenantrén, akridén, karbazol
Dechtová smola	tuhý zvyšok	50 - 60	dechtová smola, voľný uhlík

Decht sa najpr odvodní zohriatím na 110°C a rozdestiluje sa na frakcie frakčnou destiláciou. V rúrkovej peci sa decht premení na pary a tie sa vedú do frakčnej kolóny, kde sa rozdelia podľa teploty varu na frakcie.

Ľahký olej sa ďalej frakcionuje na surový benzén, surový toluén a niekoľko ďalších frakcií (majú spoločný názov solventnafta). Destilačný zvyšok sú fenoly, naftalén a iné látky. Jednotlivé frakcie sa ďalej rafinujú a rozdeľujú.

Stredný olej sa tiež rozfrakcionuje, ale prvá frakcia sa vráti do ľahkého oleja, z druhej sa získavajú fenoly a naftalén, tretia sa pridáva do ťažkého oleja.

Ťažký olej sa delí na nasledovné frakcie – prvá obsahuje fenoly, ďalšie naftalén. Frakcie získané v rozmedzí 270 až 280°C sa používajú na impregnáciu dreva, ako vykurovací olej, v práčkach.

Z ***antracénového oleja*** po ochladení vykryštaluje naftalén. Zvyšok sa využíva rovnako ako ťažký olej.

Dechtová smola môže byť mäkká (mäkne pri 40°C), polotvrdá (mäkne pri 75°C) a tvrdá (mäkne až pri 75 až 100°C). Mäkká smola sa používa na úpravu ciest, nátery na železo, ako izolácia (pokrývacia lepenka). Polotvrdá a tvrdá smola sú spojivami pri briketovaní uhlia, pri výrobe uhlíkových elektród a ako izolačná látka.

Zo 100 kg čierneho uhlia sa získa 70 kg koksu, 3,5 kg dechtu a 12 až 13 kg plynu, čo je 30 až 34 m^3, zvyšok je amoniaková voda, z ktorej možno vyrobiť 1,2 kg síranu amonného. Alebo vyjadrené v % podľa iného zdroja, pri karbonizácii suchý koks tvorí 74 až 78 % produktu, koksárenský plyn 15 až 17 %, bezvodý surový decht 3,2 až 3,8 %, pyrogenetická voda 2 až 5

%, benzén 0,9 až 1,2 %, amoniak 0,2 až 0,32 %, naftalén 0,03 až 0,06 %, sulfán 0,2 až 0,3 %, fenoly 0,11 až 0,18 %, pyridín 0,04 až 0,08 %.

ROPA

Ropa je zmes uhľovodíkov a minoritných sprievodných kontaminujúcich látok (voda, soľ, piesok a iné). Je to jedna z najdôležitejších priemyselných surovín. Vznikla pravdepodobne karbonizáciou živočíšnych tiel a planktonu. Je to hustá kvapalina (h = 0,85 $g.cm^{-3}$), má osobitý zápach. Podľa charakteristického zloženia uhľovodíkov sa rozlišujú ropy alkánové, nafténové, aromatické a zmiešané.

Ropa sa spracúva vo veľkokapacitných závodoch, pričom ide o oddelenie, získanie a ďalšie spracovanie jej zložiek.

SPRACOVANIE ROPY

Základným spôsobom získavania zložiek z ropy je jej frakčná destilácia. Pri tom sa ropa rozdelí na jednotlivé frakcie. Primárne frakcie ropy sú benzíny, petrolej, plynové oleje a mazut. Jednotlivé frakcie sa ďalej osobitne spracúvajú na produkty, ako sú benzíny, petroleje, motorová nafta, vykurovacie oleje. Mazut sa používa ako ťažký vykurovací olej, alebo sa vákuovou destiláciou rozfrakcionuje na plynový olej, viskózne oleje a asfalt.

Pri frakčnej destilácii ropy sa najprv ropa zbaví vody, potom sa predhreje vo výmenníku tepla a v rúrkovej peci sa premení na pary. Pary sa vedú zdola do 30 m vysokej frakčnej kolóny, ktorá má niekoľko desiatok priehradok s klobúčikmi. Pary sa v kolóne rozdelia podľa teploty varu a skondenzujú. Kondenzát prepadá cez priehradky na nižšie. Pritom zospodu idú pary uhľovodíkov s nižšou teplotou varu a tak dochádza k opakovanej destilácii – rektifikácii. Z jednotlivých etáží sa odoberajú frakcie, ale časť sa vždy vracia do najvyššej priehradky príslušného úseku kolóny jako reflux (späťný tok).

V súčasnosti sa robí dvojstupňová frakčná destilácia ropy. Pracuje sa s dvomi rúrkovými pecami a dvomi kolónami - atmosférickou a vákuovou. Ropa sa zohreje len na 280°C, čím sa odparia len ľahké podiely, ktoré sa v prvej kolóne rozdelia na frakcie benzínovú, petrolejovú a plynový olej. Destilačný zvyšok z atmosférickej kolóny sa prečerpá do druhej rúrkovej pece, kde sa pri zníženom tlaku zahreje na 400°C. Vzniknuté pary sa rozdelia na plynový olej, štyri olejové frakcie a zvyšok.

Benzínová frakcia sa rektifikuje na letecký benzín, motorový benzín, extrakčný benzín, rozpúšťací benzín a lakový benzín. Aj tieto frakcie sa ďalej rafinujú, odstraňuje sa z nich síra a preperú sa vodou.

Petrolejová frakcia sa odparafínuje vymrazením a filtráciou na kalolisoch, kde sa parafíny zachytia. Rafinuje sa kyselinou sírovou, pričom sa odstránia nenasýtené uhľovodíky (dávajú výrobku tmavšiu farbu, zápach a vypadávajú ako živice) vo forme kalu. Rafinácia sa robí v agitéroch, čo sú veľké zvislé oceľové valce s kužeľovitým dnom a kyselinovzdornou vymurovkou, so zariadením na miešanie a vyhrievanie parou. Kal sa oddelí, rafinát sa zneutralizuje lúhom a preperie vodou.

Olejové frakcie sa odparafínujú vymrazením a filtráciou na kalolisoch alebo pomocou rozpúšťadiel (používa sa napr. metyletylketón, zmes acetónu a benzénu – postup je taký, že sa zmes olejovej frakcie a rozpúšťadla ochladí na –15 až –30°C a vylúčený parafín sa oddelí na rotačných vákuových filtroch alebo odstredením, rozpúšťadlo sa potom oddestiluje a znovu použije). Ak sú oleje z takej ropy, ktorá obsahuje i asfalt, musia sa zbaviť aj jeho. Asfalt sa vyzráža po zriedení oleja propánom, odfiltruje sa a propán sa oddestiluje. Oleje sa niekedy rafinujú aj s kyselinou sírovou alebo selektívne extrakciou nepotrebných zložiek vhodnými rozpúšťadlami (napr. bezvodý krezol, fenol a krezol s propánom, a iné). Extrakcia je protiprúdová, tlaková. Extrakt sa oddeľuje odstredením. Rozpúšťadlá sa oddestilujú a vracajú na nové použitie. Oleje sa môžu rafinovať aj práškovaním, a to tak, že olej sa po zahriatí mieša s adsorpčnými hlinkami. Olej sa nechá ustáť a prefiltruje sa. Do olejov sa pridávajú aditíva, napr. izobutylén (znižuje teplotu topenia a zlepšuje viskozitu pri vyšších teplotách), grafit (do olejov pre ložiská)

a iné (na zníženie penivosti, antikorózne, na odstránenie uhlíka a iné). Aditivované oleje nemožno miešať s neaditivovanými.

Parafín sa získava vymrazovaním olejových frakcií. Po separácii v kalolisoch obsahuje až 40 % oleja, ktorý sa oddeľuje opakovanou kryštalizáciou a kalolisovaním. Získajú sa šupiny parafínov, z ktorých sa oddelia zvyšky oleja „potením“ vo veľkých komorách, kde je parafín uložený na sitách. Pri zvyšovaní teploty najprv odteká olej a mäkký parafín a na sitách zostáva tvrdý parafín. Mäkký parafín sa taví pri 38 až 40°C, tvrdý pri 60 až 62°C. Cerezín je druh parafínu, získaný extrakciou rozpúšťadlami.

Petrolátum je masťovitá látka, ktorá sa získava po oddestilovaní rozpúšťadla a po rafinácii olejov z niektorých druhov ropy. Používa sa na prípravu vazelín.

Mazut je zvyšok po atmosférickej destilácii ropy. Má výhrevnosť 37 700 $kJ.kg^{-1}$. Používa sa na vykurovanie, alebo sa vo vákuovej kolóne spracúva na mazacie oleje.

Asfalt je zvyšok po vákuovej destilácii ropy.

S cieľom získať z ropy väčší podiel ľahších frakcií sa príslušné frakcie vyšších uhľovodíkov krakovaním štiepia pri teplotách 500 až 1000°C na benzíny a iné produkty z nižších uhľovodíkov. Vznikajú pri tom aj nízkomolekulové plynné uhľovodíky.

Pri krakovaní do 500°C sa tvoria kvapalné alkány, do 700°C plynné uhľovodíky, okolo 900°C cyklické uhľovodíky a nad 1000°C sa tvorí metán, vodík a uhlík. Pri krakovaní sa používajú katalyzátory a vyšší tlak.

Reformovanie je katalytické krakovanie za účasti platiny na oxide hlinitom. Pri teplotách 500 až 550°C a tlaku 5 MPa vznikajú cyklické uhľovodíky (benzén a jeho homológy).

Reverzia je spôsob využitia katalyzátora na premenu krakových plynov na motorový benzín. Katalyzátorom v tomto prípade je rozsievková zemina aktivovaná kyselinou fosforečnou.

S cieľom získať petrochemické suroviny sa aj benzíny, petroleje a plynové oleje štiepia pyrolýzou pri teplotách 700 až 850°C za vzniku plynných uhľovodíkov (býva ich asi 70 %, z toho 25 až 30 % pripadá na etylén a 14 až 15 % na propylén), uhľovodíkov C_4 (11 až 12 % produktu, patrí sem bután, butén, butadién, izobutylén), uhľovodíkov C_5, C_{6-9} (asi 30 % produktu, je to pyrolýzny benzín) a zvyšok je pyrolýzny olej.

CHEMICKÉ REAKCIE V SPAĽOVACÍCH MOTOROCH

V jednoduchých spaľovacích motoroch sa do valca motora nasáva zmes benzínu a vzduchu. Zmes sa stlačí piestom, pričom sa veľmi zohreje. Zohriata zmes sa zapáli iskrou zo zapaľovacej sviečky. Spálením vznikajú plyny, ktorých objem je oveľa väčší ako objem stlačenej východiskovej zmesi. Tlak vo valci sa veľmi zväčší a tlačí na piest. Počas rovnomerného horenia stúpa tlak prudko, ale nie nárazom. Piest klesá pomerne mäkko.

Počas horenia benzínu vznikajú okrem oxidu uhličitého a vody aj ďalšie látky, ako je oxid uhoľnatý, sú tu i nespálené uhľovodíky alebo pozmenené uhľovodíky, časť dusíka sa zoxiduje na oxidy dusíka. To všetko sú výfukové plyny, ktroré znečisťujú životné prostredie.

Stlačením zmesi benzín-vzduch sa uvoľňuje teplo. Teplom sa môže zmes samovznietiť a explodovať ešte pred zapálením iskrou. Na piest sa predčasne vyvinie silný tlak, ktorý brzdí stúpanie piestu. Vzniká nárazová vlna, ktorú vnímame ako ***klepanie motora***. Nesprávny chod motora znižuje jeho výkon a zvyšuje jeho opotrebovanie. Klepanie motora súvisí so zložením benzínu. Palivá, ktoré sa používajú v spaľovacích motoroch, obsahujú až 150 rôznych uhľovodíkov. Klepanie motora vyvolávajú najmä uhľovodíky s rovnými reťazcami, napr. alkány, pretože vsplanú pri nízkej teplote. Predstaviteľom takejto nevhodnej pohonnej látky je napríklad heptán. Čím je molekula uhľovodíka rozvetvenejšia, tým menej spôsobuje klepanie motora. Z tohoto hľadiska je vynikajúcim palivom 2,2,4-trimetylpentán (izooktán).

Na porovnanie vlastností benzínov sa používajú tzv. ***oktánové čísla***. Heptán má oktánové číslo 0, izooktán 100. Podľa tejto stupnice má benzín s oktánovým číslom 95 také palivové vlastnosti ako zmes 95 % izooktánu a 5 %

heptánu. Benzín je tým kvalitnejší a odolnejší proti samozapaľovaniu, čím je vyššie jeho oktánové číslo. Použitie konkrétneho benzínu závisí od konštrukcie motora a odporúčania výrobcu.

Počas destilácie ropy sa získavajú hlavne benzínové frakcie s nízkym oktánovým číslom, ktoré obsahujú najmä alkány s nerozvetveným reťazcom. Zvýšenie oktánového čísla možno dosiahnuť ***reformovaním benzínu*** – alkány s nerozvetveným reťazcom sa pri teplote asi 500°C v prítomnosti platinového katalyzátora menia na uhľovodíky s rozvetveným alebo uzavretým reťazcom.

Oktánové číslo reformovaného benzínu sa ešte zvyšovalo pridávaním organických zlúčenín olova (tetraetylolovo). V súčasnosti je tendencia používať bezolovnaté benzíny a oktánové číslo upravovať prídavkom iných látok.

MAZADLÁ

Mazadlá sú látky, ktorých úlohou je zmenšovať trenie v dotykových miestach dvoch navzájom sa pohybujúcich telies. Na mazadlá sa však kladú aj ďalšie požiadavky, a to zabezpečiť odvod tepla, pôsobiť ako tesniaci činiteľ, zbavovať trecie plochy nečistôt a chrániť kovové plochy pred koróziou. Niektoré špeciálne druhy mazadiel musia spĺňať ešte dodatočné požiadavky – musia pôsobiť ako elektroizolačný činiteľ, ako zmäkčovadlo plastov, vykonávať funkciu prostredníka pre prenos sily, tlmiť nárazy a iné.

Mazadlá sa podľa skupenstva delia na plynné, kvapalné (mazacie oleje), konzistentné (plastické mazadlá) a tuhé (grafit, molybdénsulfid). Asi 95 % spotreby mazadiel pripadá na kvapalné, 5 % na plastické mazadlá a len 0,1 % na tuhé mazadlá.

KVAPALNÉ MAZADLÁ

Kvapalné mazadlá rozdeľujeme na oleje mazacie a špeciálne.

Pri rozdeľovaní ***mazacích olejov*** podľa druhov vychádzame z toho, pre ktorý typ stroja, strojovú časť alebo zariadenie je olej určený, za akých podmienok pracuje. Ďalej jestvujú oleje, ktoré sú určené pre špeciálne použitie, napríklad textilné oleje, elektroizolačné, kaliace a ďalšie.

Mazacie oleje sú tvorené zmesou základného, väčšinou ropného oleja, a zošľachťujúcich prísad, ktoré udeľujú výrobku konečné vlastnosti. Voľba prísad záleží na použití oleja. Rozoznávame tieto hlavné druhy prísad:

- antioxidanty – spomaľujú starnutie olejov vplyvom okysličovania,
- detergenty a disperzanty – zabezpečujú čistotu funkčných častí stroja,
- zlepšovače viskozitného indexu – vyrovnávajú pokles viskozity oleja s teplotou,
- depresanty – znižujú bod tuhnutia,
- antikorodanty – zabraňujú vzniku korózie na mazaných miestach,
- vysokotlaké prísady – umožňujú mazanie za vysokých tlakov,
- protipenivé prísady – zabraňujú peneniu oleja,
- ďalšie špeciálne prísady.

Motorové oleje sa delia na:

- oleje pre štvortaktné spaľovacie motory,
- oleje pre dvojtaktné spaľovacie motory,
- oleje pre rotačné benzínové motory,

- oleje pre naftové lodné motory,
- oleje pre naftové dráhové motory
- oleje pre zábeh motorov
- oleje pre letecké piestové motory,
- oleje pre motory prúdových lietadiel.

Od motorových olejov sa vyžaduje, aby:
- mali výbornú mazaciu schopnosť, a to i za teplôt presahujúcich 250°C,
- boli dostatočne kvapalné za nízkych teplôt, aj značne pod 0°C,
- boli dostatočne viskózne v celej oblasti pracovných teplôt,
- mali dostatočnú tepelnú a oxidačnú stálosť a odolnosť proti produktom nedokonalého spálenia paliva a proti tvorbe väčších množstiev nežiadúcich úsadov a karbonov,
- mali odolnosť proti tvorbe koróznych kyslých kalov,
- odvádzali teplo, ktoré vzniká pri chode motora, na chladiace plochy,
- neutralizovali kyslé korozívne splodiny,
- zabránili usadzovaniu produktov termooxidačných reakcií (úsadov) na plohách omývaných olejom,
- konzervovali plochy v dobe pokoja motora.

Voľba oleja pre určitý typ motora sa riadi predovšetkým nárokom motora na jeho viskozitu a tepelnú závislosť viskozity. Na uľahčenie voľby vhodného oleja pre daný motor podľa viskozity bolo zavedené americkou Society of Automobile Engineers (SAE) triedenie motorových olejov do SAE tried podľa hraničných viskozít pri –17,8° C, resp. pri 98,9°C.

Klasifikácia SAE delí jednostupňové (monogradové) oleje na zimné a letné. Zimné sa označujú číselným údajom a písmenom W (0W až 25W). Čím nižšia je hodnota číslice pred písmenom W, tým nižšie sú hodnoty teplôt, pri ktorých možno olej použiť. Medzná hodnota čerpateľnosti olejov jednotlivých tried je stanovená takto: 0W do - 35°C, 5W do –30°C, 10W do –25°C, 15W do –20°C, 20W do –15°C, 25W do –10°C.

Letné oleje sa označujú číselným údajom 20 až 50. Pre jednotlivé triedy sú stanovené medzné hodnoty viskozity pri 100°C. Pre naše klimatické podmienky sú najvhodnejšie oleje viskozitnej hodnoty SAE 30 až 40. Použitie olejov odpovedajúcich len jednej viskozitnej triede SAE (jednostupňových olejov) sa dnes obmedzuje na motory s konštantnými pracovnými podmienkami, napr. na motory stacionárne, a u cestných vozidiel na vozidlá s veľkým počtom kilometrov s častými výmenami.

U benzínových i naftových motorov osobných áut sa uplatňujú dvojčíselné oleje, tzv. oleje viacstupňové (multigradové) – celosezónne. Viacstupňové oleje prekrývajú dve až päť viskozitných tried SAE. Pre benzínové motory sa používajú najmä oleje 10 – 15W/30 – 50. Treba sa však riadiť pokynmi výrobcu.

Miera schopnosti oleja odolávať nepriaznivým vplyvom v motoroch rôznych typov, pracujúcich v odlišných podmienkach a s rôznymi palivami, zneškodňovať účinok splodín spálenia paliva i pri jeho starnutí i účinok cudzích nečistôt sa vyjadruje výkonovou charakteristikou motorového oleja. Podľa výkonovej charakteristiky sa motorové oleje rozdeľujú do tried. Túto klasifikáciu API vypracovali ASTM a SAE. Podľa nej sa motorové oleje pre spaľovacie motory delia do tried SA až SG. SA sú oleje pre najmiernejšie prevádzkové podmienky, SG pre najťažšie. Pre motorové oleje pre dieselové motory sú triedy CA až CE.

Prevodové oleje sú oleje určené na mazanie ozubených súkolí, teda ozubených kolies, ktorých zuby sú v stálom zábere a prenášajú krútiaci moment z jednoho hriadeľa na druhý. Tieto oleje musia zmierňovať opotrebenie povrchu zubov a zabraňovať ich poškodeniu, mazať ložiská, odvádzať teplo trenia, chrániť povrch zubov a ložísk pred koróziopu a hrdzavením počas prevádzky i v čase pokoja, zmenšovať hlučnosť a chvenie súkolí, tlmiť nárazy medzi zubami a odplavovať nežiadúcu nečistotu. Prevodové oleje sa delia na automobilové, letecké, viacúčelové, traktorové a priemyslové. Tieto oleje pracujú za vysokých tlakov, ktoré vznikajú

pri zábere zubov v súkolí. Ide väčšinou o oleje s vyššou viskozitou (v porovnaní s motorovými olejmi) a s prídavkom špeciálnych vysokotlakých prísad.

Automobilové prevodové oleje sú určené najmä na mazanie prevodového zariadenia hnacej nápravy (rozvodovky) a rýchlostnej skrine s ručným radením (prevodovky) motorových vozidiel. Rozoznávame štyri základné druhy prevodov s rôznymi nárokmi na olej – čelné, kužeľové, šnekové a hypoidné. Aj prevodové oleje sa klasifikujú podľa SAE a zaraďujú do tried.

Oleje pre hydrodynamické prevody sú určené pre automatické prevodovky cestných a koľajových vozidiel. Automatická prevodovka zabezpečuje mäkký rozbeh a plynulé samočinné nastavenie počtu obrátok podľa zaťaženia, čím sa zvyšuje mechanická účinnosť hnacieho motora a predlžuje sa životnosť zariadenia, ale mierne sa zvyšuje spotreba paliva. Oleje pre hydrodynamické prevody slúžia ako pohonné médium na prenos sily, ako hydraulické médium v regulačnom mechanizme, ako mazadlo prevodov, kotúčov spojok a ložísk a ako prenášač tepla.

Hydraulické oleje (kvapaliny) sa používajú v hydraulických prevodoch, u ktorých sa na základe zákonov hydrauliky používajú tieto kvapaliny na prenos a reguláciu sily, všade tam, kde je potrebné znásobenie tlaku alebo kde sa vyžaduje presná regulácia. Tieto kvapaliny musia plniť i funkciu mazaciu, odvádzať vznikajúce teplo a chrániť vnútorné časti sústavy pred koróziou.

Ložiskové oleje sa rozdeľujú na oleje pre krátkodobé mazacie sústavy (pre kvapkacie a knotové maznice) a oleje pre dlhodobé a zvlášť obehové mazanie. Základnou vlastnosťou ložiskových olejov je viskozita.

Mazivá pre obrábanie a tvárnenie kovov sa používajú v celom rade technológií. Majú funkciu mazadla i chladiaceho prostriedku. Delia sa na rezné oleje a emulgačné oleje. Rezné oleje sa vyrábajú vo viacerých modifikáciach pre použitie na sústruhoch, na frézach, brúskach, závitníkoch a iných zariadeniach. Emulgačné oleje sa vyrábajú pre bežné obrábacie operácie, pre valcovanie plechov za studena a brúsenie, pre tvárnenie a ďalšie špeciálne technologické operácie.

Špeciálne oleje *sú oleje elektroizolačné, vazelínové, konzervačné, tlmičové, oleje na uvoľňovanie hrdze a iné.*

Vazelínové oleje sú v podstate neutrálne zmesi čistých kvapalných uhľovodíkov vrúcich pri teplote nad 360°C bez obsahu aromátov a heterocyklickýxh zlúčenín. Podľa hĺbky rafinácie sa delia na medicinálne a technické. Používajú sa i v kozmetike a farmácii.

Konzervačné oleje a vazelíny slúžia ako prostriedky na dočasnú ochranu povrchov pred atmosferickou koróziou. Konzervačné oleje vytvárajú na povrchu kovov tenkú olejovú vrstvu a sú určené pre krátkodobú ochranu. Konzervačné vazelíny tvoria na povrchu kovov mäkkší hrubší film a sú určené na dlhodobú konzerváciu.

Pre náplň tlmičov sa používajú prevažne ropné oleje o viskozite 20 až 100 $mm^2.s^{-1}$ pri 20°C.

Olej na odstraňovanie hrdze sa používa na uvoľnenie zhrdzavených skrutiek. Vyznačuje sa nízkou hodnotou viskozity 3,9 $mm^2.s^{-1}$ a bodom vsplanutia 60°C.

PLASTICKÉ MAZADLÁ

Plastické mazadlá sa používajú oveľa menej ako mazacie oleje. V niektorých oblastiach je však použitie plastických mazadiel vhodnejšie alebo nevyhnutné, a to:

- v podmienkach nepriaznivých pre hydrodynamický režim, pri vysokých teplotách a tlakoch, pri malých rýchlostiach,
- v prípade, že treba vylúčiť odstrek z ložiska (textil),

- pri extrémnych zmenách teploty (letectvo, kozmonautika),
- v prípade, že treba zabezpečiť mazanie na dlhší čas bez dozoru (neprístupné ložiská, nebezpečné stroje, jadrové reaktory, rakety),
- v prípade, že treba ložiská chrániť pred vodou, rozpúšťadlami, prachom, nečistotou a agresívnymi chemikáliami,
- v prípade, že mazivo má zostať na čape aj v odbobí, keď je stroj v pokoji, a že má strojné časti tak isto konzervovať.

Plastické mazadlá sú vlastne oleje (až 90 %) zahustené vhodným zahusťovadlom. Ich vlastnosti sa ďalej upravujú prídavkom prísad.

Plastické mazadlá bývajú lítne, vápenaté, sodnohlinité, na báze hlinitých mydiel s prísadou latexu, s prídavkom sulfidu molybdeničitého, a iné.

TENZIDY

Tenzidy sú chemické zlúčeniny znižujúce povrchové napätie na fázovom rozhraní. Stabilizujú alebo rušia disperzné systémy, ovplyvňujú povrchové vlastnosti materiálov.

Tenzidy sa využívajú v čistiacich a pracích prostriedkoch, v textilnom priemysle, pri výrobe plastov, pri spracovaní ropy, pri čistení technologických zariadení, pri spracovaní koží, v poľnohospodárstve ako dispergačné látky, ako flotačné prísady, v potravinárskom priemysle, pri výrobe liečív, v kozmetike.

Tenzidy majú hydrofóbnu skupinu ako nepolárnu časť molekuly a hydrofilnú skupinu ako polárnu časť molekuly.

Tenzidy sa obvykle delia podľa hydrofilnej skupiny molekuly na:

- aniónové - vo vodnom prostredí majú záporne nabitý organický ión, katiónom je kov, napríklad alkylbenzénsulfónany, soli vyšších mastných kyselín (mydlá), a iné
- katiónové - vo vodnom prostredí majú kladne nabitý organický ión, aniónom je anorganická zložka, napríklad kvartérne amóniové soli, a iné
- neiónové - vo vodnom prostredí síce nedisociujú, ale vďaka svojmu zloženiu sa rozpúšťajú vo vode, napríklad alkylpolyglykolétery, a iné
- amfolytické - majú dve i viac zásaditých a kyslých skupín v molekule, ktoré disociujú podľa aktuálneho pH vodného roztoku, napríklad betaíny.

VÝROBA TENZIDOV

Výroba tenzidov závisí od druhu tenzidu. Podľa toho sa využíva príslušný technologický postup. Najjednoduchší príklad je varenie mydla.

Podľa toxicity sa tenzidy niekedy delia na:

- vysoko toxické - to sú napríklad katiónové tenzidy na báze alkylpyridínov a alkyltrimetylamóniových zlúčenín, neiónové tenzidy etoxylované mastné amíny a kondenzáty C_{12-14} alkoholov s etylénoxidom, aniónové tenzidy alkylbenzénsulfónany s alifatickým reťazcom C_{12-14} a aryl-

alkylsulfónany

- veľmi toxické - sem patrí veľká skupina tenzidov, sú to napríklad neiónové tenzidy kondenzáty etylénoxidu, alkylfenolov, etoxylované mastné alkoholy, aniónové tenzidy laurylsíran sodný, cetylsíran sodný, zmesi sulfátovaných mastných alkoholov s pyridínovými bázami a zmesi alkylbenzénsulfónanov s alkylsíranmi

- toxické - to sú napríklad neiónové tenzidy kondenzáty kyseliny stearovej a olejovej s etylénoxidom, kondenzáty ricínového oleja s etylénoxidom

- mierne toxické - sú to napríklad niektoré tenzidy na báze poyetylénoxidu.

POLYMÉRY

Polyméry sú makromolekuly poskladané z monomérov. Počet monomérov v molekule polyméru závisí od druhu polyméru a môže dosahovať aj státisíce.

Použitie polymérov je v rôznych formách aplikácie veľmi široké vo všetkých výrobných odvetviach a ich výroba aj spotreba sa stále zvyšuje.

Polyméry možno zaradiť do rôznych skupín podľa určitých vlastností.

Podľa ***pôvodu*** sú polyméry prírodné (makromolekuly vyskytujúce sa v bunkách), polosyntetické (vyrobené z prírodných polymérov) a syntetické (vyrobené zo syntetických monomérov).

Podľa ***chemického zloženia*** sú polyméry anorganické (obsahujú len anorganické látky), organické (obsahujú len organické látky) a organokovové (obsahujú organické látky a kovy).

Podľa ***tvaru molekuly*** sú polyméry lineárne (monoméry sa viažu v jednom smere), sieťované (monoméry sa viažu rozvetvene v dvoch smeroch) a priestorové (monoméry sa viažu rozvetvene do priestoru).

Podľa ***zastúpenia monomérov*** sú polyméry homopolyméry (polymér pozostáva z jednoho druhu monoméru), kopolyméry (polymér pozostáva z viacerých druhov monomérov) a heteropolyméry (obsahujú v hlavnom reťazci aj iné ako uhlíkové atómy).

Podľa ***zmien pri zvýšenej teplote*** sa rozoznávajú plastoméry alebo termoplasty (pri zvýšení teploty vždy zmäknú, po ochladení vždy stuhnú) a duroméry alebo termosety (pri zvýšení teploty sa stávajú plastické, ale vytvrdzujú sa v novom tvare a už sa potom netavia).

Podľa ***spôsobu výroby*** sú polyméry vyrobené polymerizáciou (jednotky monomérov sa viažu postupne za sebou), polykondenzáciou (pri polymerizácii sa odštiepujú jednoduché látky), a polyadíciou (polymerizujú viacfunkčné monoméry).

Polymerácia je chemická reakcia adičnej povahy, pri ktorej sa monoméry spájajú do molekuly polyméru. Polymerácii podliehajú organické zlúčeniny s dvojitou alebo trojitou väzbou medzi susednými uhlíkmi, s väzbou -C=N-, s karboxylovou skupinou a podobne. Polymerovať môžu i cyklické zlúčeniny, ktoré nemajú dvojité väzby, lebo po otvorení kruhu sú ich koncové skupiny aktívne. Najľahšie podliehajú polymerácii 3- a 4-členné cyklické zlúčeniny.

Niektoré monoméry môžu za určitých podmienok polymerovať samovoľne. V takom prípade sa musí pridať retardér alebo inhibítor polymerácie, ktorý zabráni vzniku polyméru napríklad pri skladovaní monoméru. Pred polymeráciou sa musia retardéry odstrániť (vypieraním, destiláciou a podobne). Polymerácia začína iniciáciou, aktiváciou monoméru. Potom nasleduje narastanie reťazca a ukončenie, terminácia polymerácie.

Polymeračné reakcie sú exotermné. Uvoľňované teplo treba odvádzať, lebo by mohlo dôjsť až k explózii.

Polymeráciou pri nižšej teplote vznikajú rovnorodé polyméry s vysokou relatívnou molekulovou hmotnosťou. Pri vyššej teplote vznikajú obyčajne nerovnorodé polyméry s nižším polymeračným stupňom. Polymeračný stupeň n je pomer relatívnej molekulovej hmotnosti polyméru M a monoméru m:

$$n = M/m.$$

Polymerácia začína privedením aktivačnej energie (96,2 až 108,8 $kJ.mol^{-1}$). Aktiváciu monoméru možno zabezpečiť teplom, svetlom, ionizačným žiarením, výbojom, iniciátormi alebo katalyzátormi.

Polymerácia pomocou iniciátorov je radikálová, pomocou katalyzátorov iónová.

Stavba makromolekuly pri polymerácii môže byť usmernená tak, že vznikajú stereoskopické polyméry, ktorých bočné reťazce alebo skupiny sú pozdĺž reťazca polyméru určitým spôsobom orientované. Rozlišuje sa štruktúra ***izotaktická*** – všetky skupiny sú na jednej strane reťazca, ***syndiotaktická*** – skupiny sa pravidelne striedajú po oboch stranách, a ***ataktická*** – skupiny sú nepravidelne rozložené pozdĺž reťazca. Podľa spôsobu je polymerácia bloková, perličková, emulzná, v roztoku a kanálová. Pri ***blokovej polymerácii*** sa forma naplní monomérom a katalyzátorom. Zle sa z celého objemu odvádza teplo, preto výrobok je nerovnorodý a s veľkým vnútorným napätím (príčina praskania tabúľ organického skla). ***Perličková polymerácia*** (suspenzná) je ako bloková, ale po malých objemoch. Monomér a iniciátor sa rozptýlia vo vode na drobné guľôčky. Tie sa v roztoku udržiavajú pomocou stabilizátorov. Reakčné teplo sa odvádza lepšie. ***Emulzná polymerácia*** je najvýznamnejšia. Monomér sa jemne rozptýli vo vode za pomoci emulgátora (mydlá, sulfónované vyššie alkoholy) a stabilizátora (glej). Polymér sa vyzráža vhodným elektrolytom vo forme jemného prášku. Pri ***polymerácii v roztoku*** sa v rozpúšťadle rozpustí len monomér, takže polymér sa vyzráža alebo priamo rozpustí v inom rozpúšťadle. ***Kanálová polymerácia*** spočíva v tom, že monomér vyplní medzimolekulové kanáliky niektorých kryštalických látok, napríklad močoviny. Pridaním iniciátora začína polymerácia vovnútri kryštálovej štruktúry, takže tvoriaci sa polymér je kryštalický a rovnorodý. Polymér sa izoluje rozpúšťaním kryštalickej látky vo vode.

Polykondenzácii podliehajú len bifunkčné a multifunkčné zlúčeniny. Polykondenzácia prebieha pomalšie ako polymerácia. Je stupňovitá a produkty sa dajú vo vhodnom okamihu izolovať.

Polyadícia je stupňovitá odičná polymerácia. Vedľajší produkt pri nej nevzniká. Polyadíciou formaldehydu vzniká paraformaldehyd. Produktom polyadícií je i polyetylénoxid, polyuretány, polymočoviny.

Vlastnosti polymérov sú dané stupňom polymerácie, štruktúrou a tvarom. ***Lineárne polyméry*** zahrievaním mäknú a dajú sa formovať, ochladením tuhnú a toto možno opakovať – sú ***termoplasty***. Možno ich spracovať na fólie a vlákna, možno ich spriadať (napríklad polyetylén, polyamidy silon a nylon). ***Priestorovo usporiadané polyméry*** – lineárne reťazce sú spojené mostíkmi, napríklad vo vulkanizovanom kaučuku mostík tvorí síra:

$$\begin{array}{l} \quad\;\; S \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad S \\ ...\text{-}CH - CH_2 - CH_2 - CH - CH - ... \\ \qquad\quad S \qquad\qquad\qquad\quad S \\ ...\text{-}CH - CH - \;\; CH_2 - CH_2 - CH - ... \\ \quad\;\; S \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad S \end{array}$$

Teplom sa vytvrdzujú - sú prechodne plastické, ochladením tuhnú, ale tvar už nemenia, sú ***termosety.*** Patrí sem bakelit (fenolformaldehydový polymér). ***Sieťovaním makromolekúl*** sa zvyšuje pevnosť, znižuje rozpustnosť v organických rozpúšťadlách. Syntetické polyméry majú malú hustotu, nevedú elektrinu ani teplo. Možno ich spracovať lisovaním a vstrekovaním do foriem. Výlisky sa dajú opracovať sústružením, vŕtaním. Niektoré znášajú vyššie teploty (teflon). Viaceré vzdorujú kyselinám a lúhom (polyetylén, teflon, PVC), iné nie (polyamidy silon a nylon, deriváty celulózy).

Mechanické vlastnosti polymérov závisia od stupňa polymerácie a teploty. Pohybujú sa od vlastností skla (vysoký polymeračný stupeň, teplota –10°C) cez pružné látky (stredný polymeračný stupeň a normálna teplota) a viskózne kvapaliny (nízky polymeračný stupeň, teplota 120°C) až po veľmi pevné látky (sklolamináty, polystyrén, organické sklo, PVC).

Nevýhodné vlastnosti polymérov sú mäkkosť a napučiavanie, alebo naopak nenasiakavosť, horľavosť a rozklad na toxické splodiny.

Vlastnosti polymérov ovplyvňujú aj medzimolekulové väzby a sily, napríklad v polyamidoch sa medzi molekulami uplatňujú vodíkové mostíky, preto sú pevné, vláknotvorné (silonové šnúry), rozpustné v kyselinách, nerozpustné v polárnych rozpúšťadlách, napučiavajú vo vode a majú pomerne nevysokú teplotu topenia (nylon 256°C – preto sa silonové textílie musia hladiť pri nižších teplotách).

VÝROBA POLYMÉROV

Sortiment vyrábaných polymérov je široký a každý z nich sa vyrába podľa príslušného výrobného postupu.

V zásade však ide o získanie monoméru a jeho následná polymerizácia. Ďalšou etapou je finálne spracovanie polyméru.

Zložkami plastov okrem polymérov sú plnivá (rôzne látky na úpravu materiálu, ale aj na náhradu) a prísady (farbivá, mastivá, zmäkčovadlá, stabilizátory).

Tvárnenie plastov sa robí:

- lisovaním vo formách - lisovaním sa spracúvajú termosety – do formy sa dajú granule lisovacej hmoty, pôsobí sa teplom a tlakom; takýmto spôsobom sa vyrábajú poháriky, taniere, šálky, púzdra, dosky z vrstveného papiera
- vstrekovaním do formy – do formy sa vstrekuje kvapalná plastická hmota; takýmto postupom sa vyrábajú hračky, koberce, fľaše
- vytláčaním – vo vytláčacom závitkovom stroji cez vytláčaciu hlavu do chladiacej vody; takto sa vyrábajú rúrky, hadice, tyče, lišty, fólie
- valcovaním – medzi vyhrievanými oceľovými valcami; tak sa vyrábajú fólie bez i s povrchovou úpravou
- nanášaním – na podklad sa nanáša plast v kvapalnom, pastovitom i práškovitom stave, podkladom býva textil, papier, kov; takto sa vyrábajú obaly, krytiny, nepremokavé tkaniny, plastické kože
- liatím – plast rozpustený v rozpúšťadle sa leje na bubon alebo pás za vzniku filmu; takým postupom a vyrábajú filmy, obalový materiál, zváraná konfekcia.

Tvarovanie plastov, konkrétne termoplastov, sa robí pri teplote zmäknutia:

- ťahaním
- preťahovaním
- fúkaním do tvárnice.

Spájanie plastov sa robí:

- lepením – roztokmi polymérov a kaučukov
- zváraním – horúcim plynom, impulzným ohrevom, vysokofrekvenčným zváraním.

Obrábanie plastov sa robí bežnými spôsobmi ako pri dreve a kovoch, ale plasty sa musia chladiť, aby sa nedeformovali alebo nemenili zahrievaním tvar.

POLYMÉRY VYRÁBANÉ POLYMERIZÁCIOU

Polyetylén – známy pod niekoľkými obchodnými názvami, ako je Bralén, Polytén, Hostalén. Je to polopriesvitná biela látka bez zápachu, na ohmat mastná, pevná, ohybná a húževnatá. Odoláva vode, väčšine kyselín, lúhom a olejom.

Vyrába sa z etylénu z ropy. Pre symetrickú stavbu molekuly etylén ťažko polymeruje. Treba použiť tlak 100 až 300 MPa. Vlastná polymerácia sa robí v zvislých, vlnovito poprehýbaných rúrach v reaktore. Kolená rúrok sa dajú odnímať, aby sa dali odstraňovať vznikajúce sadze z etylénu čiastočným krakovaním. Pri teplote asi 200°C vzniká polymér s dobrými vlastnosťami a polymeračným stupňom 600 až 700. Pri tlaku 50 MPa a aktiváciou chloridom hlinitým vznikajú kvapalné polyméry, používané ako mazadlá na stroje.

Nízkotlakou polymeráciou za katalýzy chloridom titaničitým a trietylhliníkom sa získavajú dobré polyméry, ale tie časom strácajú pružnosť a húževnatosť, lebo dochádza k premene amorfného polyméru na kryštalický.

Vyrábajú sa z neho fľaše, vyfukovaný tovar, sudy, kanistry, koše, umývadlá, hračky, obaly, športové potreby, textilné vlákna, injekčné striekačky a iné.

Polypropylén – možno sa s ním stretnúť aj pod názvom Moplen. Vyrába sa z propylénu nízkotlakovou polymeráciou za katalýzy chloridom titaničitým a trialkylhliníkom (podľa Zieglera). Býva izotaktický, syndiotaktický i ataktický. Má podobné vlastnosti ako polyetylén, ale má vyššiu teplotu mäknutia. Je pevný a je najľahším plastom (h = 0,9 kg.m^3).

Polyizobutylén – má obchodné meno Vittanex, používa sa na výrobu koženky.

Polytetrafluóretylén – veľmi známy pod menom Teflon a Flexon. Je biely, hladký, pevný a húževnatý. Svoje vlastnosti si udržiava v rozmedzí teplôt od –200 až do +250°C. Je odolný voči kyselinám (horúcej HNO_3) a lúhom, dokonca i voči lúčavke kráľovskej. Poškodzuje ho však plynný fluór a tavenie so sodíkom. Pripravuje sa suspenznou polymeráciou. Používa sa v chemickom priemysle a elektrotechnike ako izolačný materiál, na výrobu kuchynského riadu. Má dobré mechanické vlastnosti, dobre sa ohýba, ale je pevný, preto sa z neho robia tesnenia, samomazacie ložiská, ochranné odevy, hadice. Používa sa v letectve a raketovej technike.

Polychlórtrifluóretylén – známy pod menom Teflex, je látka podobná teflonu.

Polyvinylchlorid – PVC – biela termoplastická látka. Mäkne pri 80°C. Je odolný voči kyselinám i lúhom. Monomér vinylchlorid na jeho výrobu sa pripravuje adíciou chlóru na etylén alebo termickou dechlóráciou dichlóretánu. Vinylchlorid je za normálnych podmienok plyn (t.v. –13,9°C). Jeho polymerácia beží ľahko. Uskutočňuje sa v uzavretých duplikátoroch alebo v nepretržite pracujúcich vodorovne uložených reaktoroch. Iniciátorom býva dibenzoylperoxid alebo peroxosíran draselný. Využíva sa aj perličková polymerácia. PVC získaný emulznou polymeráciou je biely, práškovitý, získaný suspenznou polymeráciou bezfarebný a priesvitný. Pri 150°C zmäkne a dá sa tvarovať. Pred spracovaním sa plastifikuje premiesaním s plnidlami a farbivami. Získané cesto sa vyťahuje do rúrok alebo sa z neho valcujú dosky.

PVC s nižším polymeračným stupňom sa rozpúšťa v acetóne a používa sa ako lepidlo a pri výrobe lakov. PVC s vyšším polymeračným stupňom sa spracúva bez zmäkčovadiel na tvrdé výrobky – Novodur, Vinidur – ako sú rúrky, tyče, vodovodné potrubie, uzávery fliaš, podlahové krytiny. Novodur sa pri 140°C stáva tvárlivý, dá sa ohýbať a v prúde teplého vzduchu i zvárať. Pri teplote nad 60°C stráca pevnosť, na mraze je krehký. Výrobky z tohto PVC sa dajú dobre opracúvať a preto sa môžu použiť ako náhradka kovov, na izoláciu káblov. So zmäkčovadlami (ako je dioktylftalát alebo trikrezylfosfát) sa PVC spracúva na elastické výrobky – Novoplast, Igelit – robia sa z neho fólie, vlákna, struny, plášte do dažďa, obrusy, hadice, koženka (po nanesení na textil). Ťažšie sa rozpúšťa v acetóne, ale je samozhášajúci (uvoľnený chlór hasí plameň, preto sa z penového PVC robia izolačné dosky). Je málo odolný voči teplote – nad 45°C sa deformuje, v mraze je krehký. Dobre sa lepí Omacolom (roztok PVC v cyklohexáne). Kopolymér PVC s vinylidénchloridom je Saran a podobne ako kopolymér s akrylonitrilom sa používa na výrobu vláken.

Polymetylmetakrylát je známy ako plexisklo. Prepúšťa 90 % svetla a 75 % uv-lúčov. Je stály voči vode, kyselinám, lúhom, benzínu a oleju. Rozpúšťa sa v chloroforme, benzéne a cyklohexanóne (nimi sa i lepí) Mäkne

pri 130 až 150°C. Vyrábajú sa z neho kryty kabín lietadiel, áut, optické šošovky, panely, platne, dekoratívne predmety, zubné protézy (Dentakryl).

Je to polymér metylmetakrylátu, čo je bezfarebná číra kvapalina charakteristického zápachu. Pripravuje sa z acetónu a HCN. Vzniká acetokyánhydrín, ktorý sa dehydratuje za účasti kyseliny sírovej a metanolom sa esterifikuje na metylmetakrylát. Jeho polymerácia sa robí v dvoch stupňoch. Prvý sa robí v nerezovom kotli, kde sa k monoméru pridá ako iniciátor dibenzoylperoxid, ako zvláčňovadlo dibutylftalát a stearín, ktorý zabraňuje jeho prilipnutiu na steny foriem. Polymerácia sa dokončí vo formách. Formy sú dvojica tabúľ z kremičitého skla. Naplnené formy sa vložia do sušiacej komory teplej 35°C. Po stuhnutí predpolyméru sa formy prenesú do bazénu s vodou, kde sa teplota zvyšuje, čo prospieva k urýchleniu polymerácie. Voda súčasne odoberá reakčné teplo.

Polystyrén sa vyrába zo styrénu. Je to sklovito priehľadná látka, nerozpustná vo vode, alkohole, kyselinách, lúhoch, ale rozpustná v aromatických uhľovodíkoch, ketónoch, esteroch, chlórovaných uhľovodíkoch. Vodu nenasiakuje. Je dobrým izolátorom elektriny. Je horľavý, pričom jeho pary so vzduchom sú výbušné. Je tepelne odolný do teploty 65 až 75°C, pri 140°C sa stáva plastický a dá sa tvarovať. Používa sa na výrobu náterových hmôt, elektrotechnických súčiastok, laminátov, obalov, galanterného a spotrebného tovaru. Lepí sa epoxidovými lepidlami.

Polyvinylacetát je priehľadná bezfarebná hmota. Vyrábajú sa z neho emulzné náterové hmoty a latexové farby, lepidlá s priľnavosťou na pokožku (Bakol). Používa sa na lepenie papiera, textilu, obkladačiek, koží.

Polyakrylonitril je známy pod menom Orlon. Spracúva sa na vlákna, ktoré sú veľmi odolné voči ohybu a poveternostným vplyvom.

POLYMÉRY VYRÁBANÉ POLYKONDENZÁCIOU

Fenoplasty sa vyrábajú polykondenzáciou fenolu s formaldehydom. Táto polykondenzácia prebieha v kyslom alebo v zásaditom prostredí. Výsledkom reakcie v kyslom prostredí sú novolaky, rozpustné v alkohole. Podobajú sa na šelak, ktorý aj nahrádzajú. Pridaním hexametyléntetraamínu (urotropínu) sa molekuly novolaku zosieťujú a vzniká tvrdý rezit, ktorý ďalším zohrievaním už nemäkne. Používa sa na výrobu lakov. V zásaditom prostredí vzniká najprv rozpustný a taviteľný bakelit A čiže rezol, ktorý sa ďalšou kondenzáciou mení na bakelit B čiže rezit. Bakelity sú suroviny na výrobu lakov a lisovacie látky.

Lisovacie prášky sú praškovité rezoly, ktoré sa zmiešajú s plnivom (papier, textilné vlákna, drevná múčka, piliny, azbest, baryt a iné), farbivami a prípadne inými prísadami. Zmes sa melie v guľových mlynoch, miesi na dvojici nerovnako rýchlo sa otáčajúcich valcov, z ktorých jeden je vyhrievaný. Potom sa spracúvajú v lisoch. Lisovacia forma sa vyhrieva, čím sa výrobok vytvrdí.

Fenoplasty sa používajú i pri výrobe drevotrieskových dosiek, vrstvených materiálov a iných materiálov. Grafodurové dosky sa vyrábajú lisovaním a stvrdením grafitu nasiaknutého fenolformadehydovou živicou. Robia sa z nich chladiče, absorbéry a iné zariadenia. Faolitové dosky, rúry a kolená sa vyrábajú z azbestových vláken a rezolovej živice. Umakart je súbor vrstiev papiera impregnovaného fenoplastom, na ne sa dá krycí papier, vzorkovaný a opäť krycí, ktoré sú impregnované melamínovými živicami (melamín je heterocyklický kondenzačný produkt dikyánamidu). Potom sa materiál vytvrdzuje vo vyhrievanom lise. Lesk sa získava na povrchu oceľovej chrómovanej dosky. Ak sa namiesto papiera použije textilný materiál, dostane sa Textgumoid. Analogicky z dreva sa vyrába Lignofol. Stvrdené sulfónované fenoplasty v podobe drobných zrniek sa používajú ako katexy pri úprave vody.

Fenoplastové obalové materiály sa nepoužívajú na balenie potravín zo zdravotných dôvodov (môže sa uvoľňovať z nich formaldehyd).

Vrstvené tvrdené hmoty – lamináty sa vyrábajú z fenolformaldehydových živíc rozpustených v alkohole, ktoré sa nalejú na papier alebo textil. V sušiarni sa alkohol odparí, listy sa nakladú na seba a lisujú pri 150°C. Vzniká tvrdený vrstvený papier alebo tkanina. Vyrábajú sa z nich rôzne výrobky. Môžu nahradiť i kovy.

Sklené lamináty sa vyrábajú nanášaním polyméru z esteru nenasýtenej dikarboxylovej kyseliny a viacfunkčného alkoholu so styrénom na tkaninu zo sklených vláken, nasleduje vytvrdenie a radikálová kopolymerácia za prítomnosti benzoylperoxidu ako iniciátora. Sklolamináty sú veľmi pevné. Majú dobré elektroizolačné vlastnosti a sú odolné voči chemikáliam. Používajú sa na výrobu veľkoplošných výliskov.

Aminoplasty sa získavajú polykondenzáciou formaldehydu s močovinou alebo melamínom za chladu, alebo pri teplote do 100°C. Pripravujú sa i z tiomočoviny. Reakcia sa robí v autokláve z nerezu v kyslom prostredí. Najprv vznikne silne viskózna látka a jej polykondenzáciou za tepla sa tvoria pevné nerozpustné živice. Výrobky z nich však neodolávajú lúhom, sú odolné len proti slabším kyselinám. Aminoplasty nemajú zápach, sú stále na svetle a do teploty 100°C. Sú zdravotne nezávadné. Majú široké použitie na výrobu rôznych predmetov, obkladov nábytku a povrchov .

Polyamidy sú lineárne polyméry z diamínov a dikarboxylových kyselín alebo ich esterov. Ako diamín sa najčastejšie používa hexametyléndiamín a z kyselín kyselina adipová. Je ich celý rad. Nylon 66 je polyhexametylénadipamid. Silon alebo Perlon je polyaminokaprolaktam.

Monoméry kaprolaktamu sa pripravujú z cyklohexanónu a síranu hydroxylamínu. Cyklohexanón sa vyrába z fenolu. Z neho sa hydrogenáciou pod tlakom získava cyklohexanol a ten dehydrogenáciou dáva cyklohexanón. Cyklohexanón sa roztokom síranu hydroxylamínu mení na oxim, ktorý sa oddelí ako vrchná vrstva (roztaví sa). Oxim sa prešmykom mení na aminokaprolaktam. Sedemčlenný kruh kaprolaktamu sa hydrolýzou pri 270°C štiepi za vzniku kyseliny ε-aminokaprónovej. Tá vystupuje ako iniciátor polymerácie – kondenzuje s kaprolaktamom, laktamový kruh sa roztvorí a vznikajúci bifunkčný produkt adíciou ďalšieho laktamu stupňovito narastá na polymér. Polymerácia prebieha v roztavenom stave pri 200°C v inertnej atmosfére za prítomnosti malého množstva kyseliny octovej, ktorá ovplyvňuje polymeračný stupeň. Polymér vystupuje z reaktora ako páska alebo hrubšie vlákno, chladí sa prechodom cez vodný kúpeľ, tuhne a seká na sa zrnká. Po roztavení sa polymér spracúva najmä na vlákna, alebo sa z neho striekaním, prípadne lisovaním vyrába tesnenie, samomazacie ložiská, ozubené kolesá a iné.

Zvlákňovanie sa začína pretláčaním polyméru cez dýzu s priemerom niekoľkých desatín mm (0,2 až 0,4 mm). Nasledujúcim preťahovaním na niekoľkonásobnú dĺžku získava vlákno svoje vynikajúce vlastnosti, ako veľkú pevnosť v ťahu, pružnosť a lesk. Je to tým, že molekuly sa orientujú do smeru vlákna. Vlákno sa potom vypiera teplou vodou, čím sa odstraňuje monomér. Potom nasledujú ďalšie úpravy – súkanie, skučeravenie vlákna, preparácia v kúpeli na získanie súdržnosti a väčšej pevnosti, preparácia s antistatickými látkami, bielenie chlórnanom, zjasňovanie, matovanie, farbenie. Vyrábajú sa z nich nekrčivé tkaniny, hnacie remene, rybárske vlasy, a iné výrobky.

Polyestery vznikajú polykondenzáciou dikarboxylových kyselín alebo ich esterov s diolmi. Z dimetylftalátu a etylénglykolu sa vyrába Tesil (Trevisa, Terylén – namiesto dimetylftalátu sa používa dimetyltereftalát). Z reakcie odpadá metanol. Polyesterové vlákna sú mechanicky pevné, pružné, držiace si tvar. Sú nekrčivé, hydrofóbne, čo uľahčuje ich pranie a sušenie, ale sťažuje farbenie. Robia sa z nich i fólie. Textilné tkaniny z Tesilu sa spriadajú s vlnenými vláknami v pomere 1:1. Z polyesterových vláken sa vyrábajú i sklolamináty.

Polykondenzáty glycerolu a kyseliny maleínovej sú polyméry vhodné na výrobu náterív.

POLYMÉRY PRIPRAVOVANÉ INÝMI REAKČNÝMI MECHANIZMAMI

Epoxidové živice **sú dvojzložkové hmoty – epoxid a tužidlo. Vyrábajú sa z cyklických éterov s malými kruhmi – 1,2-epoxidov. Vytvrdzujú sa polyamínmi – etyléndiamínom, hexametyléndiamínom. Tieto reagujú s koncovými etylénoxidovými kruhmi (epoxidovými skupinami) makromolekúl a môžu dávať trojrozmerné molekuly. Používajú sa ako lepidlá na kovy, sklo, kožu. Sú veľmi priľnavé k povrchu. Nahrádzajú aj nity. Používajú sa aj na výrobu sklolaminátov.**

Silikóny sú organokremičité makromolekuly, obsahujúce siloxánové väzby -Si-O-Si-O-Si-… Na túto kostru sa viažu uhľovodíkové zvyšky. Sú stále aj pri vyšších teplotách. Sú hydrofóbne a chemicky dosť stále. Silikónové oleje obsahujú kratšie reťazce. Stále sú od 200 do 475°C, preto sú vhodné na mazanie strojov, do pást na lakovanie áut, na sklá do okien, okuliare. Silikóny s dlhými reťazcami sú silikónové gumy, pružné od 240 po 520 °C.

PRÍRODNÝ A SYNTETICKÝ KAUČUK

Prírodný kaučuk je polymér izoprénu, pričom izoprénové monoméry sú obyčajne spojené do reťazca cez 4. na 1. uhlík.

Izoprén, 2-metylbutadién, $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$, angl. názov isoprene, β-methyl bivinyl, hemiterpene, má rel. mol. hm. 68,06, šp. hm. 0,681, t.t. –120°C, t.v. 34°C. Je to bezfarebná kvapalina. Izoprén sa nerozpúšťa vo vode, ale rozpúšťa sa v alkohole.

SPRACOVANIE PRÍRODNÉHO KAUČUKU

Kaučuk sa získava z latexu, šťavy z kaučukovníkov (*Hevea brasiliensis)*. Latex je vodný roztok obsahujúci 30 až 40 % jemne dispergovaného kaučuku, malé množstvo živíc, proteínov, sacharidov a popolovín. Hneď na mieste produkcie sa kaučuk z latexu zráže teplom, kyselinou octovou alebo mravčou. Získaná zrazenina surového kaučuku sa vypiera vodou a vysuší teplým vzduchom (produkt sa označuje ako biely alebo hnedý krep) alebo teplým dymom (údený kaučuk).

Spracovanie vo výrobnom závode začína plastifikáciou kaučuku (lámaním). Vytvoria sa kratšie makromolekuly. Plastifikácia sa robí na dvojici protismerne sa krútiacich valcov (kalandroch). Plastifikovaný kaučuk je dobre tvárlivý a v uzavretých strojoch sa mieša s prísadami a plnivami. Prísady pozitívne ovplyvňujú vlastnosti výrobku. Je ich rad. Faktis je produkt reakcie vysýchavých olejov so sírou. Sadze zvyšujú odolnosť výrobku proti odieraniu. Fenyl-β-naftylamín zabraňuje starnutiu kaučuku. Prísadami sú i farbiace látky. Plnivá sú neaktívne materiály, ktoré zvyšujú hmotnosť a objem výrobkov a znižujú ich cenu. Je to napríklad baryt, vápenec a iné.

Stade surovina prechádza do dvojvalcových strojov, kde sa pridáva síra a urýchľovač vulkanizácie (do mäkkých gúm najmenej 5 % síry, do tvrdších až 30 %, do ebonitu ešte viac. Kaučuk sa vulkanizuje s cieľom zlepšiť jeho vlastnosti. Vulkanizáciou s jemne rozomletou sírou pri teplote 135 až 150°C sa termoplastický kaučuk stáva pružným a mení sa na gumu. Síra vytvorí priečne mostíky medzi reťazcami makromolekúl. Tenkostenné výrobky sa vulkanizujú za studena zmesou sulfánu a oxidu siričitého. Vulkanizácia sa urýchľuje urýchľovačmi, čo sú organické sírové a dusíkové zlúčeniny (difenylguanidín, 2-merkaptobenztiazol a iné). Aktivátory, ako je ZnO alebo MgO, zvyšujú účinnosť urýchľovačov.

Dobre zhomogenizovaná zmes sa na viacvalcových strojoch spracúva na dosky, pásy a iné tvary, a odoberá sa z nej na výrobu impregnovaných tkanín. Zmes sa spracúva na výrobky lisovaním, striekaním a kombinovaním s textilom. Pri lisovaní sa vo forme vytvaruje a za tepla vulkanizuje. Takto sa vyrábajú podošvy, podpätky, zátky, lopty a iné. Hadice sa vyrábajú pretláčaním zmesi cez zohrievanú rúru s tŕňom a vulkanizujú parou. Pri výrobe gumovej obuvi sa na kopyto položia gumové listy a gumou impregnovaný textil a teplom sa všetko zvulkanizuje. Pneumatiky sa vyrábajú skladaním vo formách – najprv sa založí niekoľko vrstiev kordovej tkaniny, ktorá tvorí kostru automobilového plášťa, vnútorné okraje sa spevnia oceľovým drôtom, priložia sa ďalšie vrstvy kordovej tkaniny a napokon behúň z kvalitnej kaučukovej zmesi. Všetko sa upraví do kruhového tvaru, vloží sa vyhrievacia duša a zvulkanizuje sa v dvojdielnej kovovej forme. Tenký bezšvíkový tovar sa vyrába máčaním sklených foriem do roztoku gumy v benzíne. Benzín sa odparí a zostáva tenká gumová blana, ktorá sa vulkanizuje za studena.

VÝROBA SYNTETICKÉHO KAUČUKU

Syntetický kaučuk z 1,3-butadiénu pripravil v roku 1909 ruský chemik LEBEDEV. Dnes sa syntetický kaučuk vyrába z radu monomérov butadiénu, chlórbutadiénu, styrénu.

Potrebný butadién sa dá získať dehydrogenáciou a dehydratáciou etanolu, tak ako to robil už LEBEDEV:

$$3CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow[370 - 420°C]{\text{katalyzátor}} CH_2=CH-CH=CH_2 + 2H_2O + H_2$$

Zo 100 kg etanolu sa dá získať asi 35 kg butadiénu.

Butadién sa však dá vyrobiť z buténu a butánu z krakovania ropy. Táto výroba má dva alebo len jeden stupeň. Pri dvojstupňovej výrobe sa v prvom stupni najprv bután dehydrogenuje na zmes 1-buténu a 2-buténu, a v druhom stupni sa butény dehydrogenujú na 1,3-butadién. Jednostupňová výroba má len druhý krok. Butadién možno získať i z etínu.

Účinkom katalyzátora (napríklad sodíka) prebehne polymerácia.

Syntetický kaučuk možno vyrábať i kopolymeráciou butadiénu a styrénu. Tento kaučuk je žiaruvzdorný.

Styrén, vinylbenzén, C_6H_5-CH=CH_2, angl. názov vinylbenzene, phenylethylene, cinnamene, styrol, styrolene, cinnamol, má rel. mol. hm. 104,6, šp.hm. 0,9O9, t.v. 246°C. Je to bezfarebná kvapalina, rozpustná v alkohole.

Chloroprénový kaučuk sa vyrába z chloroprénu, ktorý sa vyrába z acetylénu. Odoláva vyššej teplote, benzínu a olejom. Je nehorľavý.

Chloroprén, 2-chlór-1,3-butadién, angl. názov chloroprene, má rel. mol. hm. 88,50, šp.hm. 0,958, t.v. 59,4°C. Je to bezfarebná kvapalina, slabo rozpustná vo vode a rozpustná v alkohole.

Syntetický kaučuk sa spracuje podobne ako prírodný. Butadiénový kaučuk (BUNA) sa plastifikuje termicky v kotloch vyhrievaných parou. Chloroprénový kaučuk sa vulkanizuje oxidom horečnatým, pričom namiesto sírových vznikajú kyslíkové priečne väzby.

CHEMICKÉ VLÁKNA

Chemických vláken je celý rad. Najznámejšie sú chemické vlákna vyrábané viskózovým spôsobom a polyamidové, polyesterové, polypropylénové a niektoré iné syntetické vlákna.

VÝROBA UMELÝCH VLÁKEN VISKÓZOVÝM SPOSOBOM

Základnou surovinou pri výrobe umelých vláken viskózovým spôsobom je buničina.

Celulóza sa namáča v hydroxide, čím sa získa alkalicelulóza a pritom sa v hydroxide rozpustia všetky necelulózové látky - hemicelulózy, lignín, živice, farbivá, vosky a iné. Na alkalicelulózu sa po rozvláknení a predzretí pôsobí sírouhlíkom, čím vznikne xantogenát celulózy, čo je zložitý ester celulózy a kyseliny ditiouhličitej. Rozpúšťaním xantogenátu celulózy v zriedenom roztoku hydroxidu sodného sa získa viskóza, obsahujúca 7,5 až 9,5 % α-celulózy a 6 až 7 % hydroxidu sodného. Ešte pred zvlákňovaním sa viskóza upravuje homogenzáciou, dozrievaním, filtráciou a vákuovaním. Z takto upravenej viskózy sa získava vlákno reakciou medzi viskózou a zvlákňovacím kúpeľom. Zvlákňovací kúpeľ obsahuje síran sodný, kyselinu sírovú a síran zinočnatý. Pri reakcii nastáva koagulácia xantogenátu celulózy a jeho rozklad minerálnou kyselinou, pričom sa uvoľní hydrát celulózy vo forme vlákna. Súčasne sa neutralizuje hydroxid sodný a dochádza k rozkladu produktov reakcie medzi sírouhlíkom a hydroxidom sodným, pričom vzniká najmä síran sodný, sulfán, sírouhlík a koloidná síra. Koloidná síra vzniká aj oxidáciou sulfánu vzdušným kyslíkom.

Čerstvo zvláknené viskózové vlákna odnášajú so sebou časť kúpeľa a rozkladné produkty viskózy, preto sa vypierajú vodou. Nakoľko sa vodou z vlákna neodstráni všetka síra, musí sa odstrániť chemicky pôsobením zriedeného roztoku sulfidu sodného, siričitanu sodného alebo roztoku hydroxidu sodného. Tento proces sa nazýva odsírenie. Reakciou medzi použitými chemikáliami a sírou vzniká sulfid sodný, siričitan sodný a sulfidy typu Na_2S_x.

V prípade potreby sa vlákno bieli, pričom na bielenie sa používa chlórnan sodný, hydrogénperoxid a peroxid sodný. Po každom odsírovacom a bieliacom kúpeli treba vlákna dokonale preprať vodou. Napokon sa vlákna preparujú aviváznymi prostriedkami, ktoré dávajú vláknam vhodné textilné vlastnosti.

Po odcentrifugovaní po aviváži vlákno obsahuje ešte 120 až 150 % vlhkosti, ktorá sa odstráni sušením najčastejšie v kanálových alebo pásových sušiarňach až na 3 až 4 %. Vlákno státím v klimatizovaných priestoroch pri 65 % relatívnej vlhkosti naberie 11 % kondičnej vlhkosti.

Viskózovým spôsobom sa vyrába textilný hodváb, striž, kordový hodváb a celofán.

VÝROBA POLYAMIDOVÉHO VLÁKNA CHEMLON

Polyamidové vlákno chemlon sa vyrába zo 6-kaprolaktámu. 6-Kaprolaktám je biela kryštalická látka, má t.t. 60 až 68°C. Vo vode sa ľahko rozpúšťa. Pri teplote miestnosti sa dá pripraviť až 88 % roztok.

Výroba polyamidového vlákna chemlon sa skladá z niekoľkých procesov.

Kaprolaktám sa zo zásobníkov plní do taviacich kotlov. Pridá sa 8 až 10 % destilovanej vody a roztaví sa napúšťaním pary. Po roztavení sa stabilizuje pridaním ľadovej kyseliny octovej.

Roztavený kaprolaktám polymerizuje v autoklávoch zohrievaním na teplotu o 20 až 30°C vyššiu ako je bod topenia polyamidov pri tlaku 12 až 15 MPa. Pri týchto teplotách sa mení na paru, ktorá vytvára pretlak. Tlak počas polymerizácie sa udržiava vypúšťaním nadbytočnej pary. Odchádzajúce pary obsahujú laktám. Preto sa kondenzujú alebo sa pridávajú do náplne pri tavení monoméru. Niekedy sa laktám regeneruje odparením vody. Kondenzované pary sa v nijakom prípade nemajú vypúšťať do odpadových vôd.

Polymér sa po premytí dusíkom vytláča z autoklávu vo forme pása do vodorovného žľabu naplneného vodou. Vychladený pás sa reže na drvinu. Voda z chladenia pása s obsahom nižších polymérov sa odvádza do kanalizácie.

Extrakcia podielov rozpustných vo vode sa robí protiprúdovým vypieraním. Na 1 diel polyamidu sa použijú 2 diely vody. Dva razy sa extrahuje horúcou vodou 90 až 100°C teplou, napokon ešte studenou, ktorá sa potom použije po zohriatí ako druhá pracia voda. Laktám a nižšie polyméry (dimér, trimér) sa z vodného roztoku po extrakcii regenerujú v trojstupňovej odparke. Z pôvodného obsahu monoméru v polymide (10 %) prejde do pracích vôd 8,5 až 9 %. Z pracej vody sa môže regeneráciou získať asi 75 %, to je 6,5 až 7 % z pôvodne vypraného množstva laktámu. Zvyšok ide do odpadu.

Vypraná drvina sa suší a zvlákňuje pretláčaním roztaveného polyamidu otvormi hubice. Stuhnuté vlákno sa navíja, predlžuje a preparuje vhodným textilným olejom, emulgátorom a tukom z ovčej vlny.

K úprave vlákna patrí aj pranie tlakovou vodou.

BUNIČINA

Buničina sa vyrába z dreva. Drevo je najdôležitejšia prírodná obnoviteľná surovina.

Čo sa týka chemického zloženia drevo obsahuje predovšetkým homopolysacharid celulózu (asi 45 až 50 % hmotnosti dreva), zloženú z glukózových jednotiek, heteropolysacharidy súborne nazývané hemicelulózy (asi 20 až 25 % hmotnosti dreva), zložené z rôznych glykánových jednotiek a ich derivátov, a ligníny (asi 20 až 25 % hmotnosti dreva), čo sú polyméry aromatických alkoholov napríklad typu koniferylalkoholu. Okrem toho v dreve sú rozmanité minoritné zložky - rôzne oligosacharidy, triesloviny, alkaloidy, živice, lipidy, organické kyseliny, niektoré ďalšie organické látky a minerálne látky.

Drevo sa spracúva:
- mechanickou technológiou - rezaním, brúsením a podobne na dosky, dyhy, stavebné drevo, nábytok, spotrebný tovar a iné
- mechanicko-chemickými technológiami na vláknité pololátky - na drevovinu, polobuničinu a buničinu
- chemickou technológiou - na sacharidy, aldehydy, karboxylové kyseliny, alkoholy, rozpúšťadlá, fenoly, terpény, silice, monoméry pre výrobu syntetických polymérov, syntetické palivá, bioplyn, proteínové krmivá a iné.

Vláknité pololátky sa vyrábajú:
- mechanickými spôsobmi - výroba drevoviny,

- mechanicko-chemickými spôsobmi - výroba chemickej drevoviny
- chemickými spôsobmi - výroba polobuničiny a buničiny.

Mechanické spôsoby výroby drevoviny:
- biela drevovina - vyrába sa brúsením, výťažnosť drevnej hmoty 90 až 95 %
- hnedá drevovina - vyrába sa parením a brúsením, výťažnosť 90 až 95 %
- defibrovaná drevolátka - vyrába sa parením a defibráciou, výťažnosť 85 až 95 %.

Mechanicko-chemické spôsoby výroby chemickej drevoviny:
- chemická drevovina sulfitová - vyrába sa impregnáciou so siričitanom sodným a defibrácia, alebo impregnácia so siričitanom sodným a hydrogénsiričitanom sodným a defibrácia, výťažnosť asi 90 %
- chemická drevovina nátronová - vyrába sa impregnáciou s hydroxidom sodným, lisovanie a defibrácia, výťažnosť asi 90 %.

Chemické spôsoby výroby polobuničiny a buničiny:
- polobuničina neutrálne-sulfitová - vyrába sa varením so siričitanom sodným, sódou a hydrogénsiričitanom sodným pri teplote 180°C, výťažnosť 65 až 80 %, obsah lignínu vo výrobku je 7 až 25 %
- polobuničina sulfitová - vyrába sa varením s hydrogénsiričitanom vápenatým alebo hydrogénsiričitanom sodný s nadbytočným oxidom siričitým pri teplote 135°C s nasledujúcou impregnáciou pri teplote 135°C, výťažnosť 65 až 80 %, obsah lignínu vo výrobku je 7 až 25 %
- polobuničina nátronová - vyrába sa varením s hydroxidom sodným pri teplote 170 až 180°C, alebo s hydroxidom sodným a sulfidom sodným pri teplote 170 až 180°C, výťažnosť 65 až 80 %, lignínu vo výrobku je 7 až 25 %
- buničina nátronová (sulfátová) - vyrába sa varením s hydroxidom sodným pri teplote 165 až 175°C, a to 2,5 až 5 h, alebo varením s hydroxidom sodným a sulfidom sodným pri teplote 165 až 175°C, a to 2,5 až 5 h, výťažnosť je asi 50 %, lignínu vo výrobku je 6 %
- buničina sulfitová - vyrába sa varením s hydrogénsiričitanom vápenatým pri teplote 130 až 150°C a to 10 až 15 h, alebo s hydrogénsiričitanom sodným a nadbytkom oxidu siričitého pri teplote 130 až 150°C, a to 10 až 15 h, výťažnosť je asi 50 %, obsah lignínu vo výrobku je do 6 %.

VÝROBA BUNIČINY

Rozlišuje sa niekoľko druhov buničiny.

Polobuničiny sa získavajú chemicko-tepelným spracovaním dreva, pričom lignín a hemicelulózy čiastočne prejdu do roztoku a odpadajú z výroby, pričom výťažnosť výroby je 65 až 80 % z hmotnosti drevnej hmoty.

Vysokovýťažkové buničiny sa vyrábajú rovnako ako polobuničiny, ale hemicelulózy a lignín sa odstraňujú oveľa dôslednejšie. Výťažnosť výroby vysokovýťažkovej buničiny dosahuje 55 až 65 % z hmotnosti drevnej hmoty.

Vysoko delignifikované nebielené buničiny sa vyrábajú sulfitovým a sulfátovým spôsobom . Výťažnosť ich výroby je asi 44 až 50 % z hmotnosti drevnej hmoty.

Bielením sa odstránia zvyšky lignínu a získajú sa bielené buničiny.

Pri výrobe drevnej vláknitej hmoty buničiny je základným problémom odstránenie lignínu, ktorý akoby zlepoval drevné vlákna do mechanicky odolného celku. Súčasne sa odstraňujú aj hemicelulózy, ktoré majú iné vlastnosti ako celulózové vlákna.

Na rozrušenie spojenia celulózových vláken od necelulózových látok sa používajú pomerne drastické podmienky - pôsobenie z tohto hľadiska agresívnych chemikálií za varu na drevo.

Pri sulfitovom spôsobe sa používajú roztoky hydrogénsiričitanu vápenatého, horečnatého, sodného alebo amónneho a oxidu siričitého.

Pri sulfátovom spôsobe sa používajú roztoky hydrogénsulfidu sodného a hydroxidu sodného.

Sulfitový spôsob výroby buničiny má niekoľko modifikácií, ktoré sa odlišujú zložením varného roztoku a v dôsledku toho aj obsahom neuvoľneného lignínu a hemicelulózy vo výslednom produkte.

Najakostnejší produkt sa získava pri kyslom sulfitovom varení, pri ktorom sa oddelí všetok lignín. Výťažnosť výroby pri tomto type varenia sa pohybuje od 45 do 50 % z hmotnosti drevnej hmoty.

Pri kyslej sulfitovej výrobe sa drevné štiepky o dĺžke asi 15 až 25 mm varia v roztoku hydrogénsiričitanov a oxidu siričitého.

Vyčistený oxid siričitý sa používa na výrobu vežovej kyseliny. Vedie sa napríklad do vodného roztoku hydroxidu sodného za vzniku hydrogénsiričitanu a siričitanu sodného podľa rovníc

$$NaOH + SO_2 = NaHSO_3$$
$$NaHSO_3 + NaOH = Na_2SO_3 + H_2O.$$

Podobne sa pripravia iné hydrogénsiričitany. Často sa uprednostňuje hydrogénsiričitan horečnatý.

V uzavretom varáku je sprvu teplota 110°C a neskôr 130 až 145°C, ktorá sa udržiava niekoľko hodín. Vznikajú lignínsulfónové kyseliny a rôzne látky z hydrolýzy hemicelulóz.

Z výroby 1 t sulfitovej buničiny odpadá 11 až 12 m^3 odpadového výluhu, ktorý obsahuje 600 kg lignínu, 325 kg sacharidov, 90 kg vápenatých solí (ako CaO) a 200 kg oxidu siričitého. Výluhy po varení možno regenerovať.

Vyrobená buničina sa môže bieliť s cieľom odstrániť aj zvyšky lignínu. Bielenie pozostáva z chlorácie, alkalickej extrakcie, bielenia chlórnanom a bielenia oxidom chloričitým.

Sulfátový spôsob výroby buničiny využíva schopnosť alkalických roztokov pri teplote 165 až 180°C a pretlaku 700 až 1 000 kPa rozpúšťať a uvoľňovať lignín, hemicelulózy a živice. Na 1 t buničiny vyrobenej sulfátovým spôsobom odpadá vo výluhu až 1 400 kg sušiny.

Pri sulfátovom spôsobe výroby buničiny z listnáčov s väčším obsahom hemicelulóz sa zaraďuje predhydrolýza dreva. Robí sa minerálnymi kyselinami (kyselinou chlorovodíkovou, sírovou, siričitou) alebo parou a vodou, pričom sa z dreva uvoľnia organické kyseliny oxálová, octová, mravčia, ktoré pri teplote 120 až 140°C a miernom pretlaku zabezpečia predhydrolýzu.

NÁTERIVÁ A FARBIVÁ

Náterivá **sú všetky výrobky, ktoré sa nanášajú na predmet a vytvoria na ňom pevný, súdržný a priľnavý povlak -** *náter* **alebo** *náterový film***.**

Náterivá možno rozdeľovať podľa viacerých kritérií.

Podľa ***spôsobu zasychania*** sa náterivá delia na:
- schnúce fyzikálne – odparením rozpúšťadla a riedidiel
- schnúce chemicky – náterový film vzniká oxidáciou, polymeráciou a inými reakciami zložiek náteriva za súčinnosti vzdušného kyslíka, sušív alebo aj katalyzátorov.

Podľa ***poradia nanášania*** sa náterivá delia na:
- napúšťacie – pri natieraní nasiakavého materiálu
- základné – prvá vrstva
- vyrovnávacie – ako medzivrstvy pod pokladovými
- podkladové – ako medzivrstva pod vrchnou vrstvou
- vrchné – chránia spodné vrstvy a vytvárajú vonkajšiu ochrannú vrstvu s požadovanou tvrdosťou, leskom, farebnosťou a odolnosťou proti všetkým vonkajším vplyvom (poveternostné vplyvy, vlhkosť, čistiace a chemické prostriedky, a iné)

Podľa ***účelu*** sa náterivá delia na:

- vonkajšie – nátery na povrchy a na predmetoch v styku s vonkajším prostredím
- vnútorné - nátery na povrchy a predmety vo vnútorných priestoroch neprichádzajúce do styku s vonkajším prostredím.

Podľa ***bližšieho určenia*** sa náterivá delia na:
- univerzálne
- špeciálne – náterivá na drevo
  - náterivá na kovy
  - náterivá na murivo
  - náterivá na kožu.

Podľa ***spôsobu vytvrdzovania náterového filmu*** sa náterivá delia na:
- schnúce na vzduchu
- schnúce v peci pri teplote 120 až 200°C – vypaľovacie.

Podľa ***funkcie jednotlivých zložiek*** náterivá obsahujú:
- filmotvorné zložky
- rozpúšťadlá
- pigmenty (farbivá)
- plnivá.

Filmotvorné zložky sú látky tvoriace podstatu hotového zaschnutého náterového filmu, a to rastlinné tuhnúce (vysýchavé) a polotuhnúce oleje, polotuhé balzámy, tuhé prírodné alebo syntetické živice, sušivá a zvláčňovadlá. Do skupiny ***tuhnúcich olejov*** patrí ľanový a konopný olej. Ľanový olej sa môže získať lisovaním semien ľanu za studena – na výrobu lakov, alebo za tepla – na výrobu fermeží. Konopný olej je horší ako ľanový olej a používa sa len ako jeho náhradka. Do skupiny ***polotuhnúcich olejov*** patrí výborný, ale drahý makový olej, sójový a slnečnicový olej. Prírodné tuhnúce i polotuhnúce oleje sa zošľachťujú zahusťovaním pri zvýšenej teplote až 300° C, alebo fúkaním vzduchu, čím sa dosahuje urýchlenie ich schnutia. ***Balzámy*** sú polotuhé výrony rastlín. Terpentínový balzám je žltá až sivožltá kvapalina, ktorá vyteká z ihličnanov a na vzduchu rýchlo tuhne. Balzámy sa získavajú aj z iných stromov. Destiláciou balzámov s vodnou parou sa získava terpentínový éterický olej (terpentín). Kolofónia je krehká sklovitá, číra, žltá, červená až hnedá ***prírodná živica***. Rozpúšťa sa v alkohole. Ďalšie prírodné živice sú tvrdý kopál, mäkký kopál, jantár, a ďalšie. V poslednom čase sa prírodné nahrádzajú syntetickými živicami, ako sú fenolformaldehydové, rezolové, acetylcelulózové, nitrocelulózové, epoxidové, polyesterové, chlórkaučukové, epoxidechtové, asfalto-latexové a ďalšie. Syntetické živice vytvárajú náterový film odparením rozpúšťadla alebo za pomoci stužovadla. ***Sušivá*** sú zlúčeniny olova, mangánu a kobaltu, ktoré pridané v malých množstvách urýchľujú schnutie olejových náterív. ***Zvláčňovadlá*** zvyšujú pružnosť náterového filmu a jeho priľnavosť. V tejto funkcii sa používajú minerálne oleje, parafín, včelí vosk a iné.

Rozpúšťadlá a riedidlá sú organické prchavé látky, ktoré rozpúšťajú tuhé, polotuhé a kvapalné zložky náterív. Upravuje sa nimi aj konzistencia náterov. Po nanesení náteriva sa bezo zvyšku odparia. Sú to benzén, benzín, toluén, xylény, terpentínový olej, dekalín, etanol, butanol, acetón, cyklohexán, octan etylový, butylový, amylový a iné.

Pigmenty sú nenahraditeľnou zložkou náterív. Ich použitie závisí od ich chemického zloženia a fyzikálnych vlastností (napríklad rozpustnosť v použitom prostredí, stálosť, farbiaca mohutnosť, výdatnosť a podobne).
Pigmenty sa podľa ***zloženia*** delia na:
- prírodné a umelé minerálne pigmenty
- organické pigmenty bez substrátu alebo na substráte
- kovové pigmenty
- luminofory.
-

Minerálne prírodné pigmenty sú rozlične sfarbené hlinky. Dobývajú sa baníckymi postupmi a ich vlastnosti sa upravujú obvykle len mechanickými operáciami – triedením, drvením, plavením, sušením, mletím, preosievaním. ***Umelé minerálne pigmenty*** sú anorganické zlúčeniny pripravené vhodnými reakciami. ***Organické pigmenty bez substrátu*** sú najčastejšie bárnaté, vápenaté, hlinité, vo vode nerozpustné soli kyslých organických farbív. ***Organické pigmenty na substráte*** sú upravené zásadité organické farbivá. Substrátom (nosičom) pre tieto farbivá sú niektoré biele minerálne pigmenty, ako je oxid hlinitý, titánová bieloba, krieda, hlinka. ***Kovové pigmenty*** sú jemne rozomleté kovy – zinok, hliník, meď, bronz. ***Luminofory*** sú pigmenty, ktoré majú schopnosť meniť niektoré zložky žiarenia na svetelné žiarenie. Túto schopnosť majú najmä sulfidy zinku, kadmia a vápnika, aktivované meďou, mangánom alebo bizmutom, a príslušne tepelne opracované.

Plnivá náterív sú najmä biele pigmenty, ktoré zvyšujú kryciu schopnosť a výdatnosť náteriva. Pri tmeloch vyrovnávajú nerovnosti podkladu a zaplňujú veľké póry povrchu. Sú to napríklad krieda, kaolín, mastenec, titánová bieloba a iné.

Do náterív sa môžu pridávať i ***špeciálne prísady***, ako sú urýchľovače a spomaľovače schnutia, antikorózne prísady, insekticídne prípravky, fungicídne prípravky a iné. ***Spomaľovače*** a ***urýchľovače schnutia*** sú obyčajne rozpúšťadlá, ktoré svojim rýchlym alebo pomalším odparovaním vplývajú na rýchlosť tvorenia náterového filmu.

Podľa ***vlastností náteru*** sa náterivá delia na:
- transparentné – po zatvrdnutí vytvárajú priehľadný náterový film
- pigmentové – po zatvrdnutí vytvárajú farebný nepriehľadný náterový film.

Transparentné náterivá utvoria na predmete priesvitný alebo priehľadný náterový film. Patria medzi ne fermeže, laky, emulzie a prípadne vodné roztoky.

Fermeže sú tepelne a chemicky upravované vysychavé oleje, najčastejšie z ľanového oleja, dehydratovaného ricínového oleja (zo semien ricínu obyčajného *Ricinus communis* z tropickej Afriky) a drevného oleja (tungového, čínskeho – zo semien stromu *Aleurit cordata* z Východnej Ázie. Základnou zložkou vysychavých olejov sú nenasýtené mastné kyseliny. Ich zasychanie sa urýchľuje niekoľkými desatinami % sikatívov (sušív). Pred natieraním sa fermež mierne zohreje, aby zredla, prípadne sa zriedi 10 až 20 % terpentínu.

Laky sa pripravujú varením v oceľových smaltovaných alebo v hliníkových kotloch. Čistia sa státím a odstreďovaním. Dlhší čas dozrievajú. Je ich viacero druhov podľa filmotvornej zložky. ***Olejové laky*** obsahujú vysychavý olej, živicu rozpustenú v oleji, sušivo a rozpúšťadlo. Pred natieraním sa môžu riediť riedidlom. Používajú sa na vonkajšie nátery dreva. ***Nitrocelulózové laky*** ako filmotvornú zložku obsahujú nitrocelulózu, rozpúšťadlom sú estery alebo acetón, zvláčňovadlom trikrezylfosfát alebo dibutylftalát. Používajú sa na drevo, kov i kožu. ***Acetulcelulózové laky*** sa používajú len tam, kde nehrozí styk s vodou. ***Chlórkaučukové laky*** dobre odolávajú kyselinám i hydroxidom. ***Živicové laky*** sú roztoky živíc v liehu, benzíne, benzénových uhľovodíkoch alebo v terpentíne. ***Asfaltové laky*** sú roztoky prírodného asfaltu v benzéne alebo toluéne. Asfaltový film je odolný voči vode. ***Vypaľovacie laky*** sú asfaltové, chlórkaučukové, epoxidové, silikónové, nitrocelulózové a iné, ktoré sa vytvrdzujú pri teplote 100 až 160°C v peci alebo infračerveným žiarením.

Emulzné laky sa získajú jemným rozptýlením filmotvornej látky vo vode alebo v inej kvapaline.

Pigmentové náterivá sa od transparentných lakov odlišujú tým, že obsahujú jemne rozptýlený farebný pigment a po ich zaschnutí zostáva farebný film***. Emaily*** sú farebné náterivá s obsahom pigmentu až 40 %.

VÝROBA MINERÁLNYCH FARBÍV (PIGMENTOV)

Minerálne farbivá (pigmenty) sú látky, ktoré rozmiešané v spojive a nanesené na plochu zakrývajú jej pôvodný vzhľad. Farbivá musia byť stále na svetle, odolávať poveternostným vplyvom, chemickým látkam, musia mať maximálnu kryciu a farbiacu mohutnosť, dobrú výdatnosť a požadovaný farebný odtieň,.

Krycia mohutnosť farby je jej schopnosť prekryť farbu podkladu. ***Farebná mohutnosť*** farby je jej schopnosť meniť farebný odtieň inej farby. ***Výdatnosť*** farby je množstvo m^2 plochy, koré možno natrieť l kg farby.

Minerálne farbivá môžu byť prírodné – hlinky, okry, alebo umelé. Umelé farbivá môžu byť anorganické i organické.

Prírodné minerálne farbivá sú oxidy, kremičitany a iné anorganické zlúčeniny. Princíp ich výroby spočíva v mletí suroviny pod vodou, plavení, sušení, prípadne vypaľovaní s cieľom získať výraznejší odtieň. Málo výrazné prírodné pigmenty sa upravujú prídavkom organických farbív, ale ich odtieň nemusí byť stály.

Umelé pigmenty sa vyrábajú rôznymi výrobnými operáciami a procesmi, aby sa získal produkt s požadovanými vlastnosťami. Obvykle ide o zrážanie, filtráciu, sušenie a mletie. Často sa suroviny aj tavia alebo žíhajú.

PRÍRODNÉ MINERÁLNE (ANORGANICKÉ) FARBIVÁ

PRÍRODNÉ BIELE MINERÁLNE FARBIVÁ

Pálené vápno je oxid vápenatý CaO. Prirpravuje sa pálením vápenca.
Magnézia usta je oxid horečnatý MgO. Nachádza sa v prírode ako minerál periklas.
Sadra je síran vápenatý $CaSO_4.2H_2O$. Nachádza sa v prírode ako minerál sadrovec.
Plavená krieda sa získava z prírodného uhličitanu vápenatého - vápenca $CaCO_3$.
Barytová bieloba sa vyrába z prírodného síranu bárnatého. Po mletí a plavení sa čistí s kyselinou chlorovodíkovou, ktorá rozpustí stopy hydroxidu železitého, majúceho na svedomí červenkasté sfarbenie.
Kaolín je vodnatý kremičitan hlinitý. Vyskytuje sa v prírode.
Mastenec je vodnatý kremičitan horečnatý. Tiež sa vyskytuje voľne v prírode.

PRÍRODNÉ ŽLTÉ MINERÁLNE FARBIVÁ

Oker **je zmes hydroxidu železitého a hliny. Vyskytuje sa v prírode v rôznych odtieňoch.**

PRÍRODNÉ ČERVENÉ MINERÁLNE FARBIVÁ

Rudka je zemitá odroda krveľa – oxidu železitého Fe_2O_3.
Rumelka je sulfid ortuťnatý HgS. Vyskytuje sa v prírode.
Realgár je jedovatý sulfid arzenitý As_2S_3. Tiež sa vyskytuje v prírode.

PRÍRODNÉ ZELENÉ MINERÁLNE FARBIVÁ

Zelená hlinka vzniká zvetraním rozličných kremičitanov kovov.
Tyrolská zelená je jedovatý hydroxiduhličitan meďnatý $CuCO_3.Cu(OH)_2$.

PRÍRODNÉ MODRÉ MINERÁLNE FARBIVÁ

Lazúrová modrá je polodrahokam azurit $2CuCO_3.Cu(OH)_2$.
Vivianit je fosforečnan železnatý.

PRÍRODNÉ HNEDÉ MINERÁLNE FARBIVÁ

Umbra pravá je druh kremičitanu železnato-mangánatého.
Železitá hnedá je druh hydroxidu železitého.
Havanská hnedá je tiež železitá farba.
Asfaltová hnedá je roztok asfaltu v terpentíne.

PRÍRODNÉ ČIERNE MINERÁLNE FARBIVÁ

Grafit je čistý uhlík.
Čierna krieda je fosílna usadenina – bridlica preniknutá bitumenóznymi látkami.

UMELÉ (SYNTETICKÉ) MINERÁLNE (ANORGANICKÉ) FARBIVÁ

UMELÉ BIELE MINERÁLNE FARBIVÁ

Barytová bieloba sa pripravuje zrážaním rozpustných bárnatých solí rozpustnými síranmi. Je to síran bárnatý, ale akostnejší ako prírodný. Odoláva účinkom vody i kyselín.

Olovnatá bieloba je hydroxiduhličitan olovnatý $2PbCO_3.Pb(OH)_2$. Vyrába sa pôsobením pár kyseliny octovej na tenký olovený plech. Po niekoľkých týždňoch sa plech premení na octan olovnaý a ten sa vyzráža oxidom uhličitým. Materiál sa pomelie, plaví a suší. Používa sa i v umeleckom maliarstve.
Titánová bieloba je oxid titaničitý. Vyrába sa rozkladom minerálu ilmenitu $FeO.TiO_2$ kyselinou sírovou, redukciou trojmocného železa na dvojmocné a jeho odstránením vo forme zelenej skalice - síranu železnatého $FeSO_4.7H_2O$, a napokon hydrolýzou roztoku $TiOSO_4$. na $Ti(OH)_4$, ktorý po vyzrážaní po zriedení vodou, vysušení a žíhaní s uhličitanom bárnatým $BaCO_3$ a fosforečnanom vápenatým $Ca_3(PO_4)_2$ poskytuje farbivo. Považuje sa za veľmi dobré farbivo.
Bizmutová bieloba je oxychlorid bizmutitý alebo hydroxiddusičnan bizmutitý.
Cínová bieloba je oxid ciničitý SnO_2. Vzniká tavením cínu na vzduchu, prípadne pretavením hydroxidu ciničitého, alebo oxidačným účinkom dýmiacej kyseliny dusičnej na cín.
Zinková bieloba je oxid zinočnatý. ZnO. Získava sa oxidáciou pár zinku v prúde horúceho vzduchu.
Magnéziová bieloba je zmes troch dielov uhličitanu horečnatého a jednoho dielu hydroxidu horečnatého. Málo kryje, ale používa sa do transparentných lakov.
Viedeňská bieloba je zrážaný síran vápenatý.
Pattisonova bieloba je oxychlorid olovnatý, žltkastá látka. Vzniká reakciou medzi chloridom olovnatým a oxidom horečnatým.
Saténová bieloba je zmes hydroxidu hlinitého a síranu vápenatého. Vyrába sa zliatím horúcich roztokov hydroxidu vápenatého a síranu hlinitého.
Muhlhausenská olovnatá bieloba je síran olovnatý.
Sublimovaná olovnatá bieloba je hydroxidsíran olovnatý.
Freemanova nejedovatá olovnatá bieloba je zmes síranu olovnatého, oxidu zinočnatého, uhličitanu horečnatého a síranu bárnatého.
Iné ***bieloby*** sa pripravujú ako zmes síranu vápenatého a sulfidu zinočnatého, alebo ako zmes síranu vápenatého, hydroxidu hlinitého a oxidu horečnatého.

VÝROBA UMELÉHO BIELEHO MINERÁLNEHO FARBIVA LITOPÓNU

Litopón (zinkolit, Griffinova bieloba) je síran bárnatý so sulfidom zinočnatým a vyrába sa zrážaním roztoku síranu zinočnatého roztokom sulfidu bárnatého. Potrebný síran zinočnatý sa pripravuje rozpúšťaním zinku v kyseline sírovej. a sulfid bárnatý sa pripravuje vyluhovaním taveniny síranu bárnatého a koksu. Obidva roztoky sa prefiltrujú na kalolisoch a zmiešajú sa, pričom prebehne reakcia:

$$BaS + ZnSO_4 = BaSO_4 + ZnS.$$

Síran bárnatý vypadne ako zrazenina, na povrchu ktorej je suspendovaný ZnS. Zrazenina sa odfiltruje, vysuší a žíha s NaCl za neprístupu vzduchu. Rozžeravená masa sa vypustí do vody a melie aj s vodou. Na kalolise sa oddelí od vody, opäť suší, opäť sa za mokra pomelie a vysuší.

Litopón je stály na vzduchu. Nečernie pôsobením sulfánu. Nie je jedovatý. Má veľkú kryciu mohutnosť. Aby prípadne nezosivel, pridáva sa k nemu malé množstvo solí kobaltu. Používa sa v náterových farbách, tmeloch, na prefarbovanie gumy a plastov.

UMELÉ ŽLTÉ MINERÁLNE FARBIVÁ

Chrómová žltá obsahuje chroman sodný a chroman olovnatý. Vyrába sa zrážaním oboch zložiek. Používa sa podobne ako litopon a v umeleckom maliarstve.
Kadmium je sulfid kademnatý. Pripravuje sa zrážaním rozpustných solí kadmia sulfánom alebo rozpustnými suldifmi.
Zinková žltá je chroman zinočnatý. Vyrába sa zrážaním rozpustných zinočnatých solí chromanom.
Kobaltová žltá je dusitan kobaltnatý. Vyrába sa zrážaním kobaltnatých solí dusitanom draselným v prostredí kyseliny octovej.
Neapolská žltá sa vyrába tavením vínanu antimono-draselného a dusičnanu olovnatého za prísady chloridu sodného.
Barytová žltá je chroman bárnatý. Vyrába sa zrážanímn bárnatých a chromanových solí.
Marsova žltá je zmes hydroxidu železitého, hlinitého a zinočnatého. Vyrába sa zrážaním príslušných solí a premenou na hydroxidy.
Kasselská, Turnerova, anglická a Montpelierska žltá sú dosť podobné oxychloridy alebo hydroxidchloridy olovnaté. Vznikajú zliatím oxidu olovnatého a chloridu amonného.
Auripigment je sulfid arzenitý. Vyrába sa zrážaním rozpustných arzénitých solí sulfánom alebo rozpustnými sulfidmi.

Uránová žltá je diuránan didraselný alebo disodný.
Turpethova žltá je zlúčenina oxidu a chromanu ortuťnatého.

UMELÉ ČERVENÉ MINERÁLNE FARBIVÁ

Rumelka je sulfid ortuťnatý. Vyrába sa sublimáciou čierneho sulfidu ortuťnatého alebo zahrievaním zmesi ortuti, sírneho kvetu (presublimovanej síry) a 20 % KOH 8 až 12 h pri 50°C.
Železité farby umelé sú oxid železitý pripravený žíhaním síranu železnatého, síranu železitého, hydroxidu železitého alebo oxalanu železitého. Známe sú pod rôznymi menami – železitá červená, pruská, anglická, pompejská,talianska, benátska, Bogelova a inak.
Van Dykova červená je ferokyanid meďnatý.
Mínium je oxid olovnato-olovičitý. Vyrába sa oxidáciou kryštalickej žltočervenej gliedy PbO v prúde vzduchu pri teplote 400°C.
Chrómová červená je hydroxidchroman olovnatý. Vyrába sa zrážaním octanu olovnatého dichromanom draselným za horúca a po premytí varením s NaOH.
Rumelka antimónová je oxidosulfid antimonitý.
Kobaltová červená je chroman strieborný.
Cassiov purpur je koloidné zlato zrazené z roztoku zlatitej soli.

UMELÉ HNEDÉ MINERÁLNE FARBIVÁ

Kobaltová hnedá sa vyrába žíhaním oxidu železitého, hlinitého a kobaltnatých solí.
Mangánová hnedá je hydroxid mangánitý. Vyrába sa z bieleho hydroxidu mangánatého, ktorý na vzduchu hnedne vďaka oxidácii mangánu.
Olovnatá hnedá je oxid olovičitý.
Chrómová hnedá je jedovatý chroman meďnatý.

UMELÉ ZELENÉ MINERÁLNE FARBY

Chrómová zelená je oxid chromitý. Vyrába sa žíhaním hydroxidu chromitého.
Listová zelená je hydroxid chromitý.
Smaragdová zelená obsahuje hydroxid chromitý a chroman zinočnatý.
Arnaudova zelená **je jedovatý fosforečnan chromitý.**
Svinobrodská zelená je jedovatá zmes arzenitanu a octanu meďnatého.
Medenka je hydroxidoctan meďnatý.
Scheelova zelená je arzenitan meďnatý.
Bórová zelená vzniká zrážaním rozoku modrej skalice štvorboritanom disodným.
Casselmanova zelená je hydroxidsíran meďnatý. Vyrába sa zliatím horúcich roztokov síanu meďnatého a octanu sodného.
Kuhlmannova zelená je hydroxidchlorid meďnatý s vápnom.
Gentelova zelená je ciničitan meďnatý.
Tyrkysova zelená sa získava žíhaním hydroxidu hlinitého, uhličitanu kobaltnatého a oxidu chromitého.
Mangánová zelená je mangánan bárnatý.

UMELÉ MODRÉ MINERÁLNE FARBIVÁ

Ultramarín je modré farbivo na báze oxidov sodného, hlinitého a kremičitého s prímesou sulfidu sodného. Vyrába sa žíhaním kaolínu, sódy, drevného uhlia a prísad v retortách. V kyslom prostredí je nestály.
Berlínska modrá je ferikyanid železitý. Vyrába sa zrážaním roztoku ferokyanidu roztokom chloridu železitého. Je nestála v alkalickom prostredí.
Thurnbullova modrá je ferikyanid železnatý.
Thénardova modrá sa vyrába žíhaním zmesi uhličitanu kobaltnatého, kaolínu, oxidu arzenitého a fosforečnanu zinočnatého.
Česká modrá šmolka sa získava tavením piesku, potaše a oxidu kobaltnatého. Tavenina sa vleje do studenej vody. Rozpraskaním taveniny vzniknutý prášok sa melie, plní a triedi podľa veľkosti častíc.
Molybdénová modrá vzniká odparením roztokov molybdénanov s kyselinou sírovou.
Wolfrámová modrá vzniká zahriatím silne okyslených roztokov wolframanov s chloridom ciničitým.
Kobaltová violeť sa vyrába žíhaním zmesi fosforečnanu zinočnatého a kobaltnatého.
Horská modrá je jedovaté farbivo vznikajúce zrážaním síranu meďnatého roztokom sódy.

Vápenná modrá je jedovaté farbivo, ktoré sa pripravuje zliatím roztokov chloridu amonného, hydroxidu vápenatého a síranu meďnatého, premytím, usušením a rozotretím vytvorenej zrazeniny.
Mangánová violeť je fosforečnan amónno-mangánový.

UMELÉ ČIERNE MINERÁLNE FARBIVÁ

Chrómová čierna vzniká žíhaním zmesi oxidu chromitého a železitého.
Chrómomeďnatá čierna vzniká žíhaním oxidu chromitého a meďnatého.
Antimónová čierna je jemný zrážaný prášok elementárneho antimónu, vyredukovaného z chloridu antimonitého.
Železitá čierna je oxid železnato-železitý. Vyrába sa zrážaním železnatej soli – zelenej skalice amoniakom a žíhaním.

VÝROBA ORGANICKÝCH FARBÍV

Organické farbivá obsahujú obyčajne vhodnú nenasýtenú skupinu, nazývanú ***chromofor***. Látka nesúca chromofor je ***chromogén***. Samotný chromofor ešte nemusí byť príčinou farebnosti. Farba zlúčeniny sa môže vyvolať alebo zosilniť pribratím osobitnej skupiny ***auxochrómu***.

Chromofory majú najčastejšie chinónovú alebo chinónimínovú štruktúru. Medzi ne patria aj niektoré nenasýtené skupiny, ako je –C=C-, -C=S, -N=O, -C=O, -N=N- a iné. Ako auxochrómy sa uplatňujú niektoré kyslé a zásadité (soľ tvoriace) skupiny, ako je $–SO_3H$, -OH, $-NH_2$, a iné.

Podľa ***chromoforov*** sa organické farbivá delia na:
- nitrózo-
- nitro-
- azo-
- trifenylmetánové a antrachinónové
- ftaleíny
- indigoidné
- sírové
- iné.

Podľa ***spôsobu farbenia*** sa organické farbivá delia na:
- kyslé – sú to azofarbivá, trifenylmetánové farbivá, antrachinónové farbivá - farbia vlnu a hodváb v kyslých roztokoch síranu sodného
- zásadité – hydrochloridy azo- a trifenylmetánových farbív – farbia vlnu, hodváb, useň v slabokyslom roztoku
- priame alebo substantívne farbivá – sodné soli aromatických sulfokyselín polyazofarbív – farbia bavlnu, ľan, konope, viskózu, vlnu a hodváb len za prítomnosti neutrálnych alebo slabo alkalických solí
- kypové – napríklad indigo a indantrénové farbivá - sú vo vode nerozpustné, preto sa prevedú do roztoku redukciou napríklad ditiosiričitanom sodným na nefarebné leuko-zlúčeniny, nimi sa napustí vlákno a farba sa vyvolá sušením na vzduchu oxidáciou
- moridlové – napríklad alizarín – farbí bavlnu a vlnu morenú soľami hliníka, chrómu a železa
- sírne – sú vo vode nerozpustné, rozpúšťajú sa v sulfide sodnom
- vyvíjané až priamo na vlákne z rozpustných zložiek, delia sa na kopulačné a oxidačné.

Nitrózové alebo ***chinónoxímové farbivá*** sa získavajú účinkom kyseliny dusitej na rezorcinol. Napríklad dinitrorezorcinol na bavlne morenej železitými soľami vyvoláva zelený komplex rezorcinolovej zelenej.
Nitrofarbivá sú nitrované aromatické zlúčeniny, ktoré majú aspoň jednu hydroxylovú skupinu v polohe orto. Sú žlté, jedovaté, kyslé. Na svetle a pri žehlení sú nestále. Napríklad kyselina pikrová (2,4,6-trinitrofenol), naftolová žltá S.
Azofarbivá majú všeobecný vzorec R_1-N=N-R_2. Farba sa vyvolá až zavedením auxochrómnej skupiny –OH alebo $–NH_2$. Pripravujú sa diazotáciou aromatických amínov a potom kopuláciou s fenolmi alebo amínmi. Sú zásadité, kyslé, soľné a nerozpustné.
Trifenylmetánové farbivá sú výrazne farebné, ale nestále na svetle. Sú zásadité, ale sulfonáciou sa menia na kyslé. Vyrábajú sa kondenzáciou aromatických aldehydov s amínmi za prítomnosti chloridu zinočnatého alebo HCl, tiež z dialkylanilínov účinkom fosgénu. K nim patrí fuchsín, malachitová zelená, kryštálová violeť, alkalická modrá a iné.
Antrachinónové farbivá sú alizarín, alizarínová modrá, indantrénové farbivá. Sú odvodené od antrachinónu.

Ftaleíny sa získavajú kondenzáciou anhydridu ftalového so substituovanými fenolmi. Patrí sem rodamín B, fenolftaleín a iné.
Indigo sa syntetizuje z naftalénu cez anhydrid ftalový alebo z anilínu cez fenylglycín a indoxyl. Indigo je kypové farbivo.
Sírové farbivá sa pripravujú tavením fenolov, aromatických amínov, nitrovaných naftalénov a iných so sírou alebo sulfidom sodným.

VÝROBA NITROBENZÉNU

Nitrobenzén, anglický názov nitro-benzene, má rel. mol. hm. 123,05, šp. hm. 1,025, t.t. 5,7°C, t.v. 210,9°C. Je to žltá kvapalina, rozpustná vo vode a v alkohole. Používa sa na výrobu farbív, liečiv a výbušnín.

Nitrobenzén sa vyrába nitráciou benzénu

Nitrácia je zavedenie skupiny $–NO_2$ do molekuly. Robí sa nitračnou zmesou, pripravenou z koncentrovanej kyseliny dusičnej a sírovej. Kyselina sírová pôsobí na vznik nitróniového katiónu N^+O_2, ktorý je vlastnou nitračnou reagenciou, a viaže vodu. Obsah kyseliny sírovej v nitračnej zmesi nesmie po skončení nitrácie klesnúť pod takú koncentráciu, pri ktorej už nie je schopná viazať reakčnú vodu. Výťažok nitrácie býva až 90 %.

Nitračné zmesi s obsahom vody pod 22 % nekorodujú oceľ. Využitá nitračná zmes obsahuje len niekoľko desatín percenta kyseliny dusičnej, preto sa môže použiť na rozklad fosforečnanov pri výrobe priemyselných hnojív.

Nitrácia sa uskutočňuje v nitrátoroch. Periodicky pracujúce nitrátory sú reaktory typu duplikátorov s miešaním a chladiacimi hadmi. Kontinuálne nitrátory sú kolóny.

Pri periodickej nitrácii brenzénu sa k benzénu privádza nitračná zmes tak rýchlo, aby teplota neprekročila 55°C. Po niekoľkých hodinách nitrácie sa obsah reaktora presunie do separátora. Horná nitrobenzénová vrstva sa odsaje, preperie vodou, roztokom sódy a opäť vodou. Tým sa zbaví kyslosti. Napokon sa predestiluje.

Pri kontinuálnej nitrácii benzénu sa z nitračnej kolóny zhora odvádza azeotropická zmes nezreagovaného benzénu a reakčnej vody. Po ochladení a rozdelení zmesi sa benzén vracia do kolóny. Sem sa privádza aj nový benzén. Nitruje sa parami kyseliny dusičnej. Vytvorený nitrobenzén spolu s neznitrovaným benzénom a nespotrebovanou kyselinou dusičnou sa odvádza zo spodu kolóny. Zmes prechádza cez varák a oddeľovač kyseliny do destilačnej kolóny. Z destilácie sa odvádza nitrobenzén, pary benzénu a kyseliny dusičnej unikajú vrchom a vracajú sa späť do reaktora.

VÝROBA ANILÍNU

Anilín, C_6H_5-NH_2, anglický názov aniline, phenylamine, aminobenzene, má rel.mol.hm. 93,06, šp. hm. 1,022, t.t. –6,2°C, t.v. 184,4°C.

Je to bezfarebná olejovitá kvapalina, jedovatá, rozpúšťa sa vo vode a v alkohole.

Anilín sa používa na výrobu farbív a gumárenských prísad.

Anilín sa vyrába redukciou nitrobenzénu vodíkom vsádzkovým spôsobom alebo kontinuálne za katalytického účinku medi, vyredukovanej z uhličitanu meďnatého na kremičitane sodnom.

Kontinuálne redukcia nitrobenzénu sa uskutočňuje tak, že do dvoch reaktorov s obsahom asi 50 m^3 sa vloží katalyzátor, nitrobenzén sa zahreje na 190 až 200°C a redukuje v nich predhriatym vodíkom dovtedy, kým už nevzniká voda.

Nitrobenzén prechádza najprv práčkou, kde sa protiprúdovo vedie anilínová voda. Obohatený o anilín vstupuje do odparovača, stade do zmiešavača, kde sa zmieša s vyhriatym vodíkom, a do reaktorov. V prvom reaktore je teplota 170°C, v druhom 350 až 370°C.

Ak sa teplota v prvom reaktore zvýši nad 250°C, je to príznak deaktivácie katalyzátora. Ten sa musí regenerovať, alebo sa trocha oživí prídavkom amoniakálneho roztoku uhličitanu meďnatého.

Hydrogenácia je veľmi exotermická reakcia, preto sa ohrev preruší po dosiahnutí reakčnej teploty a teplota sa reguluje prívodom studeného vodíka.

Odchádzajúce plynné produkty vo výmenníku tepla predhrievajú vodík. Kondenzujú v systéme niekoľkých chladičov. Anilín sa oddelí od vody v separátore. Anilínové vody sa extrahujú nitrobenzénom. Surový anilín sa podrobí trojstupňovej destilácii.

VÝROBA KYSELINY 1-AMINO-8-NAFTOL-3,6-DISULFÓNOVEJ (KYSELINY H)

Kyselina 1-amino-8-naftol-3,6-disulfónová (kyselina H) má rel. mol. hm. 319,20. Sú to bezfarebné kryštály, slabo rozpustné vo vode a alkohole, rozpustné v alkáliach. Využíva sa ako kopulačné činidlo vo farbiarskom priemysle pri výrobe azofarbív.

Kyselina H sa pripravuje sedemstupňovou syntézou.

Vychádza sa z naftalénu, ktorý sa sulfónuje prebytkom kyseliny sírovej pri 165°C, sulfonácia potom pokračuje 65 % óleom pri 160°C za vzniku kyseliny naftyl-1,3,6-trisulfónovej. Tá sa nitruje kyselinou dusičnou na kyselinu 1-nitronaftyl-3,6,8-trisulfónovú. Po neutralizácii sa obsah reaktora zahrieva, aby sa vylúčili oxidy dusíka. Zmes sa neutralizuje vápnom, vypadnutý síran vápenatý sa odfiltruje a okyslený zvyšok sa za varu redukuje železom na kyselinu 1-aminonaftyl-3,6,8-trisulfónovú. Zredukovaná zmes sa zbaví železných pilín filtráciou a filtrát sa vysolí chloridom sodným. Vypadne tzv. ***Kochova kyselina***, ktorá sa sódou prevedie na sodnú soľ. Táto sodná soľ sa zahrieva s 50 % hydroxidom sodným pri 160°C a tlaku 7 MPa. Vytvorí sa sodná soľ kyseliny H, z ktorej po zriedení vodou a okyslení s kyselinou sírovou sa vylúči kyselina H.

VÝROBA AZOFARBIVA DIAMÍNOVEJ MODREJ FF

Diamínová modrá FF sa vyrába kopuláciou tetrazotovaného dianizidínu s kyselinou 1-amino-8-naftol-2,4-disulfónovou..

Dianizidín sa rozpustí v diazotačnej kadi v nadbytku 30 % HCl pri 20°C. Po rozpustení sa za miešania pridá 30 % dusitan sodný. Prebytok kyseliny dusitej sa udržuje 10 min pri teplote 20 až 25°C. Získaný tmavozelený roztok sa aktívnym uhlím odfarbí do žlta. V kopulačnej kadi sa pripraví pasta z kyseliny 1-amino-8-naftol-2,4-disulfónovej a vody. Potom sa rozpustí v lúhu tak, aby reakcia zostala kyslá. Roztok sa ochladí ľadom na 18°C a tesne pred kopuláciou sa k nemu pridá bezvodá sóda. Do kade sa za intenzívneho miešania nechá pomerne rýchlo vtekať vyčírená diazóniová soľ. Farbivo sa po skončení diazotácie mieša asi 2 hod, obsah sa zahreje na 85°C a vysolí chloridom sodným. Azofarbivo sa vylúči v dobre filtrovateľnej forme. Ešte za tepla sa filtruje na kalolisoch. Filtračný koláč sa vysuší v tunelovej sušiarni, rozomelie a upraví soľou asi na 25 % obsah farbiva.

LIEČIVÁ

Liečivá sú látky používané na prevenciu, diagnózu a terapiu chorôb alebo na ovplyvňovanie fyziologických funkcií. Rozdeľujú sa na liečivé látky, liečivé prípravky a lieky.

Chemicky sú liečivá veľmi rôznorodé látky. Preto sa obyčajne delia podľa účinku.

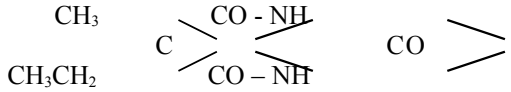
Najvýznamnejšie skupiny liečív sú:

Anestetiká sú znecitlivujúce látky s celkovým alebo lokálnym účinkom. Celkové anestetiká slúžia pri chirugických zákrokoch na vyvolanie stavu bezvedomia a straty vnímania bolesti. Lokálne anestetiká sa používajú pri malých chirurgických zákrokoch. Medzi celkové anestetiká patrí napríklad cyklopropán, dietyléter, halotan CF_3-CHClBr, ako lokálne anestetikum sa používa napríklad etylchlorid CH_3-CH_2Cl..

Analgetiká sú liečivá zmierňujúce bolesť bez straty vedomia. Medzi najdôležitejšie a najrozšírenejšie patrí kyselina acetylsalicylová, účinná zložka acylpyrínu a aspirínu. Znižuje horúčku a má i protireumatické účinky. Spomenúť možno ešte p-hydroxyacetanilid (paracetamol) , aminofenazon (amidopyrín), alkaloid morfín a príbuzné látky.

$HOOC\text{-}C_6H_4\text{-}OCOCH_3$	$HO\text{-}C_6H_4\text{-}NHCOCH_3$
kyselina acetylsalicylová	paracetamol

Hypnotiká a ***sedatíva*** tlmia činnosť centrálneho nervového systému. Vo väčších dávkach vyvolávajú stav podobný spánku (hypnotiká), v menších ukľudňujú (sedatíva). Predstaviteľmi týchto liečív sú deriváty kyseliny barbiturovej, napr. fenobarbital.



fenobarbital
(kyselina etylmetylbarbiturová)

Psychofarmaká ovplyvňujú psychické funkcie chorého. Niektoré tlmia neopodstatnený strach a depresie, iné naopak potláčajú chorobne veselú náladu. Známy je Meprobamát, Diazepam, Plegomazín.

Chemoterapeutiká sú látky toxické voči zdroju infekcie (vírusom, baktériam, plesniam, prvokom), ale bez škodlivého účinku na človeka. Patria sem sulfonamidy, ale i antibiotiká.

PESTICÍDY

Pesticídy sú chemické zlúčeniny, ktoré hubia niektorých rastlinných alebo živočíšnych škodcov. ***Insekticídy*** sú pesticídy účinné proti hmyzu, ***herbicídy*** proti burinám.

Insekticídy sú rôzne chemické zlúčeniny. Veľkú skupinu tvoria chlórované uhľovodíky. Medzi ne patrí i DDT (2,2-bis-(4-chlórfenyl)-1,1,1-trichlóretán), ktorý na začiatky éry insekticídov veľmi pomohol ľudstvu v boji s hmyzom. Žiaľ, biologicky sa veľmi ťažko rozkladá, preto v životnom prostredí pretrváva a ukladá sa v organizmoch. Preto sa dnes už nepoužíva. Iným typom insekticídov sú organofosfáty, napríklad metylparation, ester kyseliny tiofosforečnej.

Nakoľko chemické prípravky spôsobujú vážne problémy v životnom prostredí, navyše sú obyčajne účinné aj proti užitočnému hmyzu, od ich používania sa upúšťa a prechádza sa na používanie špecifických hormónov a feromónov hmyzu.

Rovnako aj herbicídy majú svoju tienistú stránku, lebo sú väčšinou biologicky ťažko odbúrateľné a zaťažujú životné prostredie. Najznámejšie herbicídy sú 2,4-D (kyselina 2,4-dichlórfenoxyoctová) a 2,4,5-T (kyselina 2,4,5-trichlórfenoxyoctová).

$Cl\text{-}C_6H_4\text{-}CH(CCl_3)\text{-}C_6H_4\text{-}Cl$	$O_2N\text{-}C_6H_4\text{-}O\text{-}P(OCH_3)_2{=}S$	$2,4\text{-}Cl\text{-}C_6H_3\text{-}OCH_2COOH$
DDT	metylparation	2,4-D

VÝBUŠNINY

Výbušniny sú zlúčeniny schopné pri náraze alebo zvýšenej teplote rozložiť sa za uvoľnenia veľkého množstva tepla a plynov. Táto premena je spojená s tlakovým, zvukovým a svetelným efektom a nazýva sa výbuch alebo explózia. Výbušniny sa delia na streliviny, trhaviny a traskaviny.

Streliviny slúžia na vyrazenie strely z nábojnice. Najstaršou strelivinou bol čierny prach – zmes dusičnanu draselného, drevného uhlia a síry. Základom súčasne používaného strelného prachu sú nitráty celulózy – ***strelná bavlna***.

Trhaviny spôsobujú trhanie a drvenie hornín alebo objektov. Ide o nitráty alebo nitrozlúčeniny. Predstaviteľom trhavín je ***glyceroltrinitrát*** (nitroglycerín). Je to ľahko explodujúca kvapalina, preto sa stabilizuje pomocou vhodných nosičov. Takáto je známa pod názvom ***dynamit.*** Inou trhavinou je ***2,4,6-trinitrotoluén*** (TNT, tritol).

CH_2-O-NO_2
|
CH-O-NO_2
|
CH_2-O-NO_2
glyceroltrinitrát

Traskaviny majú za úlohu priviesť trhaviny alebo streliviny k výbuchu. Plnia sa nimi rozbušky a roznetky. Najznámejšou traskavinou je ***fulminát ortuťnatý*** $Hg(ONC)_2$ (traskavá ortuť).

PRÍRODNÉ LÁTKY

Prírodné látky sú zlúčeniny vyskytujúce sa v živej prírode. Chemicky patria do viacerých skupín organickej chémie. Možno ich kategorizovať podľa rôznych kritérií. Najčastejšie sa rozdeľujú podľa chemického zloženia, ale súčasne sa berie do úvahy aj ich biologická funkcia.

V biochémii sa zadeľujú obvykle do nasledujúcich skupín:

- lipidy
  - terpény
  - alkaloidy
- steroidy
  - sacharidy a polysacharidy
  - aminokyseliny, peptidy a proteíny
  - nukleotidy a nukleové kyseliny
  - farbivá
  - vitamíny
  - hormóny
  - enzýmy
  - ďalšie látky.

(Problematika prírodných látok nie je predmetom chémie pre poslucháčov Materiálovotechnologickej fakulty STU v Trnave, preto sa im v prednáškach nevenuje pozornosť.)