

PRVKY 14. SKUPINY (TETRELY)

Atomic # Symbol Name Weight		Periodic Table															
1 H Hydrogen 1.008	2 He Helium 4.002																
3 Li Lithium 6.94	4 Be Beryllium 9.0122																
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305																
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.630	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium (98)	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.91	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.87	48 Cd Cadmium 112.41	49 In Indium 114.82	50 Sn Tin 118.71	51 Sb Antimony 121.76	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.90	54 Xe Xenon 131.29
55 Cs Caesium 132.91	56 Ba Barium 137.33	57-71	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.95	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.21	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platinum 195.08	79 Au Gold 196.97	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.38	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium (209)	85 At Astatine (210)	86 Rn Radon (222)
87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)	89-103	104 Rf Rutherfordium (267)	105 Db Dubnium (268)	106 Sg Seaborgium (269)	107 Bh Bohrium (270)	108 Hs Hassium (277)	109 Mt Meitnerium (278)	110 Ds Darmstadtium (281)	111 Rg Roentgenium (282)	112 Cn Copernicium (285)	113 Nh Nihonium (286)	114 Fl Flerovium (289)	115 Mc Moscovium (290)	116 Lv Livermorium (293)	117 Ts Tennessine (294)	118 Og Oganesson (294)

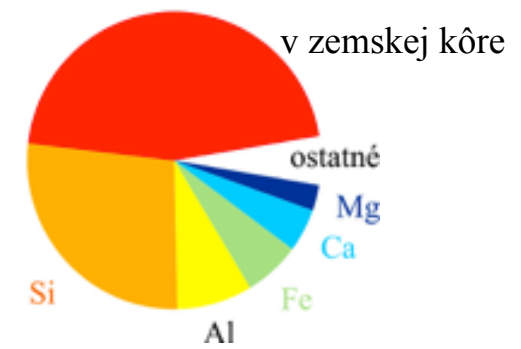
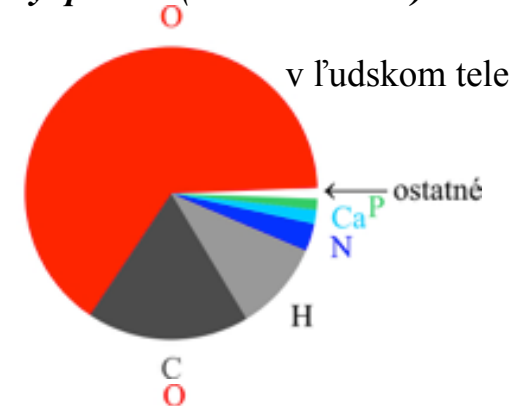


Vlastnosti prvkov **14. skupiny** sa zhora nadol výrazne **menia**. **Uhlík**, prvý člen skupiny je **nekov**. **Kremík** je podľa svojho chemického správania **nekov** aj keď často sa zaraďuje medzi **polokovy** a je **polovodič**. **Germánium** je **polokov** a tiež sa správa ako **polovodič**. **Cín** a **olovo** prejavujú predovšetkým **kovové správanie**. Patrí sem aj nedávno syntetizovaný rádioaktívny prvok **flerovium Fl** s atómovým číslom **114**.

Uhlík má najdôležitejšiu chémiu z prvkov 14. skupiny. Je prítomný vo všetkých **rastlinách** a **živočicho**.

Najrozšírenejšími prvkami v Zemskej kôre sú kyslík (46,4 %) a **kremík** (28,2 %)

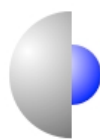
Výskyt prvkov (hmotnostné %)



Vlastnosti atómov prvkov 14. skupiny:

- elektrónová konfigurácia ich valenčnej vrstvy je ns^2np^2
- **veľkosť atómov** v skupine **rastie** zhora nadol
- nárast **kovového charakteru** v skupine zhora nadol vyplýva z narastajúceho **atómového polomeru** a klesajúcej **ionizačnej energie** atómov 14. skupiny

Atómové vlastnosti vybraných prvkov 14. skupiny			
	C	Si	Ge
$I_1 / \text{kJ mol}^{-1}$	1086	786	762
$A_1 / \text{kJ mol}^{-1}$	-123	-134	-119
χ^{P}	2,55	1,9	2,01
$E(\text{X-X}) / \text{kJ mol}^{-1}$	347	226	188
$l(\text{X-X}) / \text{pm}$	154	234	245
r_k / pm	76	111	120



$$r_a(\text{C}) = 76 \text{ pm}$$

$$r_a(\text{Si}) = 111 \text{ pm}$$

$$r_a(\text{Ge}) = 120 \text{ pm}$$

$$r_a(\text{Sn}) = 139 \text{ pm}$$

$$r_a(\text{Pb}) = 146 \text{ pm}$$

$$r_{\text{ion}}(\text{C}^{4-}) = 260 \text{ pm}$$

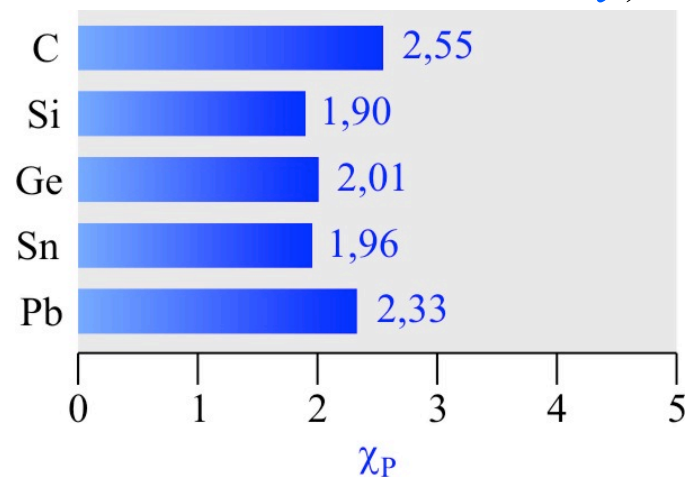
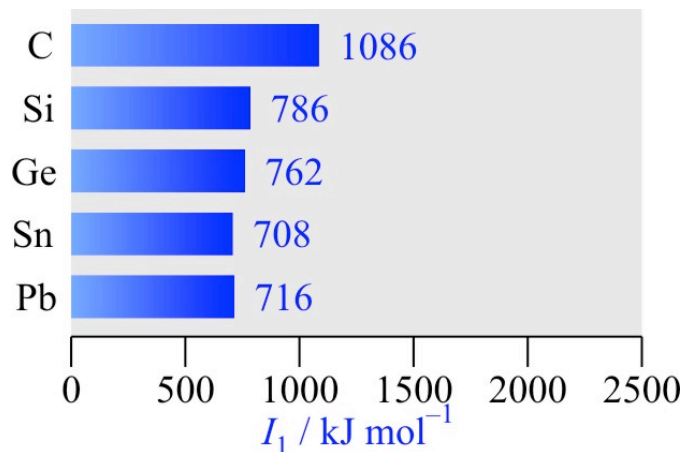
$$r_{\text{ion}}(\text{Si}^{4+}) = 40 \text{ pm}$$

$$r_{\text{ion}}(\text{Ge}^{4+}) = 53 \text{ pm}$$

$$r_{\text{ion}}(\text{Sn}^{2+}) = 118 \text{ pm}$$

$$r_{\text{ion}}(\text{Pb}^{2+}) = 119 \text{ pm}$$

- **elektrónová afinita** uhlíka aj kremíka je **záporná**
- uhlík tvorí s kovovými prvkami tuhé **karbidy C^{-IV}** a **acetylidy C_2^{2-}** a kremík **silicidy Si^{-IV}**
- **uhlík** mierne **elektronegatívnejší** prvok ako vodík, **kremík** o trochu **menej elektronegatívny** ako vodík (málo polárne chemické väzby **C–H** a **Si–H**, netvorí **vodíkové väzby**)



- v zlúčeninách majú ich atómy oxidačné číslo **+IV** (**kovalentné väzby**)
- s elektropozitívnejšími prvkami tvorba zlúčenín s oxidačným číslom ich atómov **-IV**
- ťažšie prvky skupiny (**Sn** a **Pb**) vykazujú **efekt inertného elektrónového páru** so stabilnejším oxidačným stavom **II** (tvoria sa iónové zlúčeniny)
- avšak nepoznáme **žiadnu** bežnú zlúčeninu kremíka s oxidačným stavom **kremíka +II**
- oxidačný stav **+II** má atóm uhlíka v **oxide uhoľnatom**
- uhlík maximálne **štvorväzbový**, ostatné maximálne až **šestväzbové**

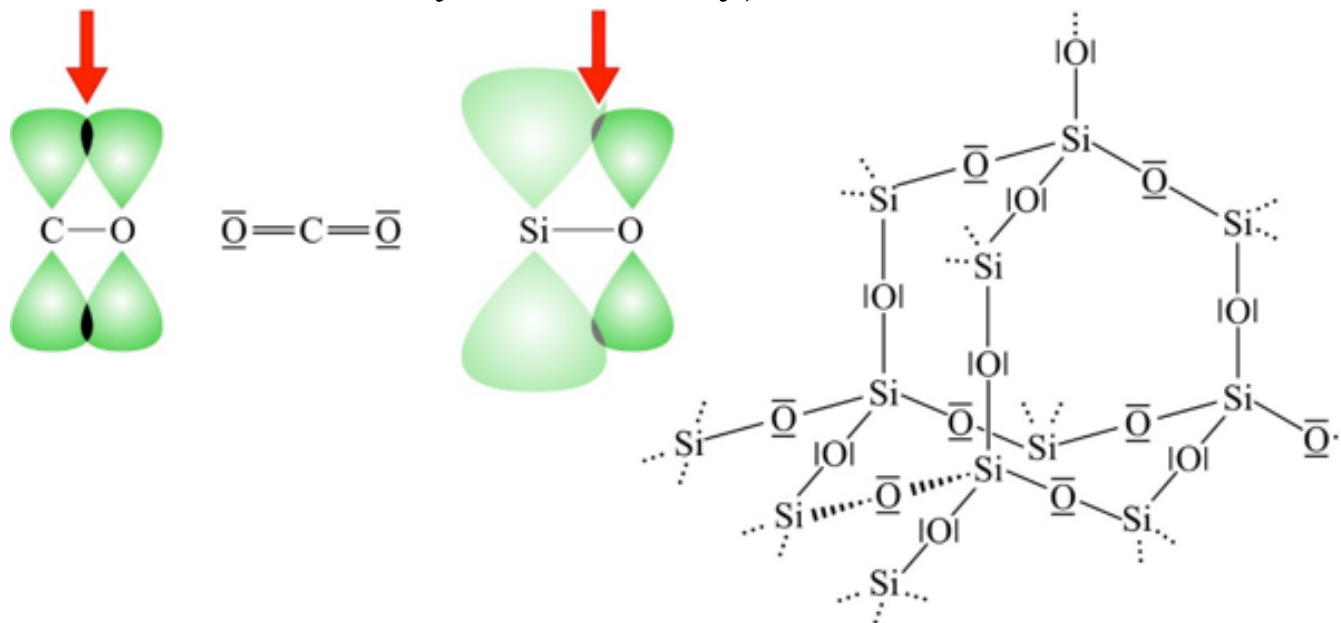
1		χ_P					18
H	2	13	14	15	16	17	He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra						

max. 4 väzby

aj viac ako 4 väzby

Násobné väzby a katenácia prvkov 14. skupiny:

- uhlík (prvok 2. periódy) má veľkú tendenciu k tvorbe **silných π väzieb** s atómom kyslíka (oxid uhličitý má molekulovú štruktúru s dvojitými väzbami C=O)
- kremík má väčšie a viac **difúzne p orbitály**, ktoré sa slabo prekrývajú s p orbitálmi kyslíka (nemá tendenciu tvoriť s atómom kyslíka π väzby)



- zlúčeniny kremíka na rozdiel od zlúčenín uhlíka môžu vystupovať ako **Lewisove kyseliny**
- schopnosť kremíka a germánia viazať sa násobnou väzbou typu p–p je oproti uhlíku **značne obmedzená** a má klesajúcu tendenciu (zlúčeniny s dvojitou väzbou **Si=Si** a **Ge=Ge nestále**)

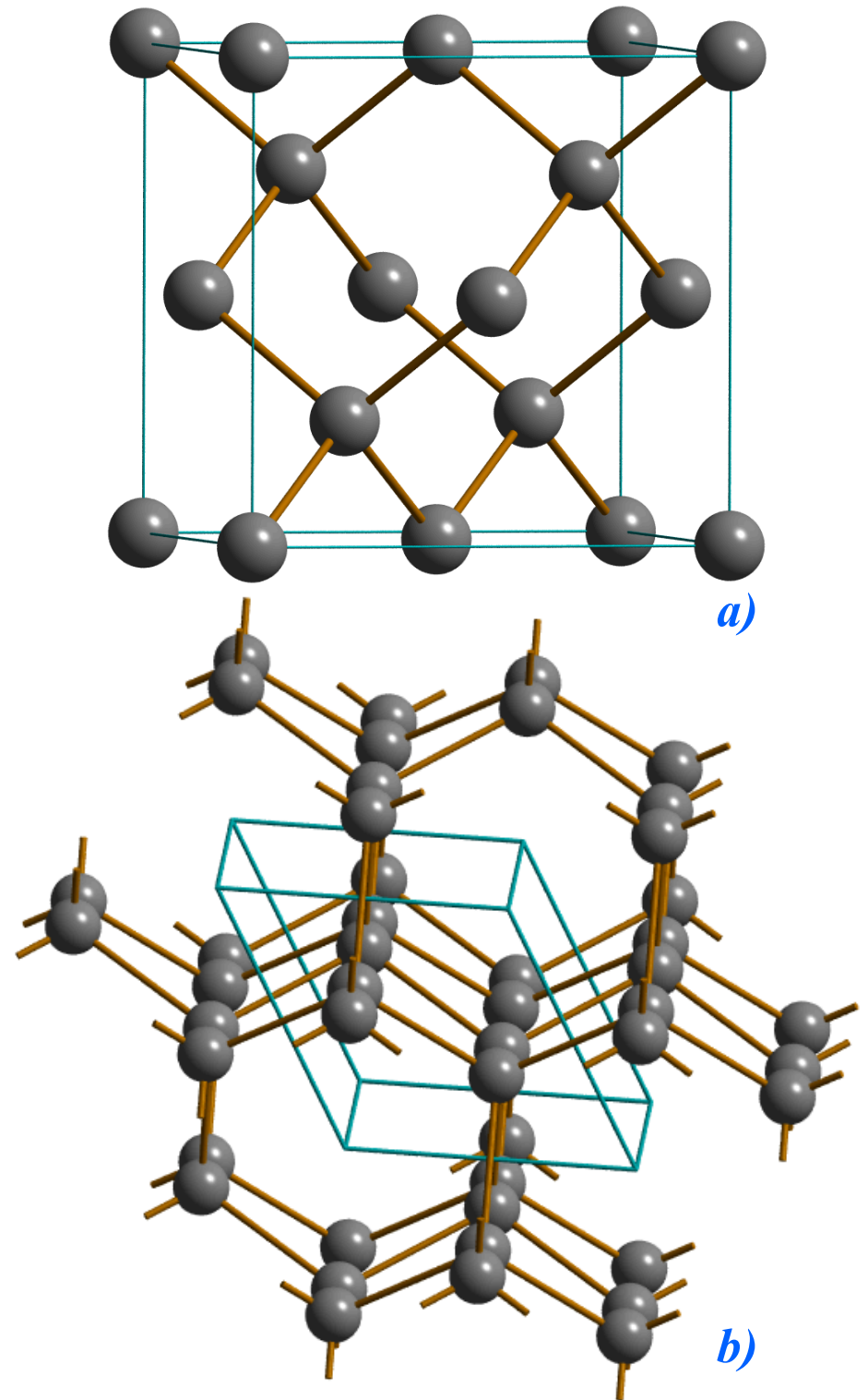
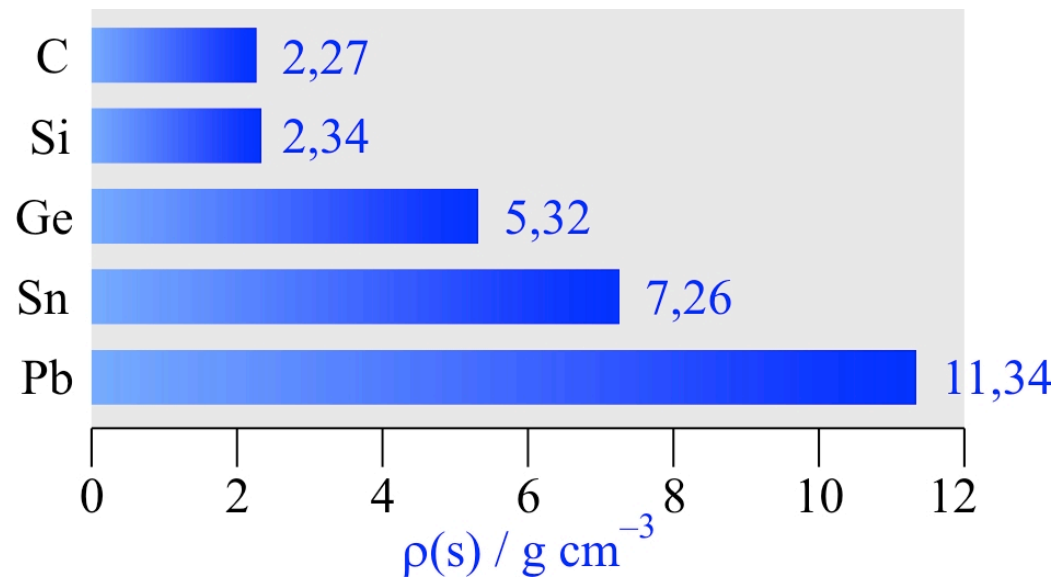
väzba uhlíka	väzbová energia, E / kJ mol ⁻¹	väzba kremíka	väzbová energia, E / kJ mol ⁻¹
C–C	347	Si–Si	226
C–O	358	Si–O	452

- obmedzená schopnosť tvorby reťazcov **–Si–Si–** s väčším počtom atómov kremíka (germánia) Si_nH_{2n+2} (Ge_nH_{2n+2}) po n = 10 (Si), resp. n = 9 (Ge)




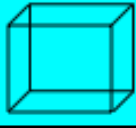
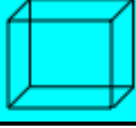
- kremík je prvok 14. skupiny ktorý najviac vyniká ochotou k tvorbe reťazcov za účasti atómov kyslíka –Si–O–Si–, **heterokatenácia** (nepozoruje sa v prípade uhlíka)

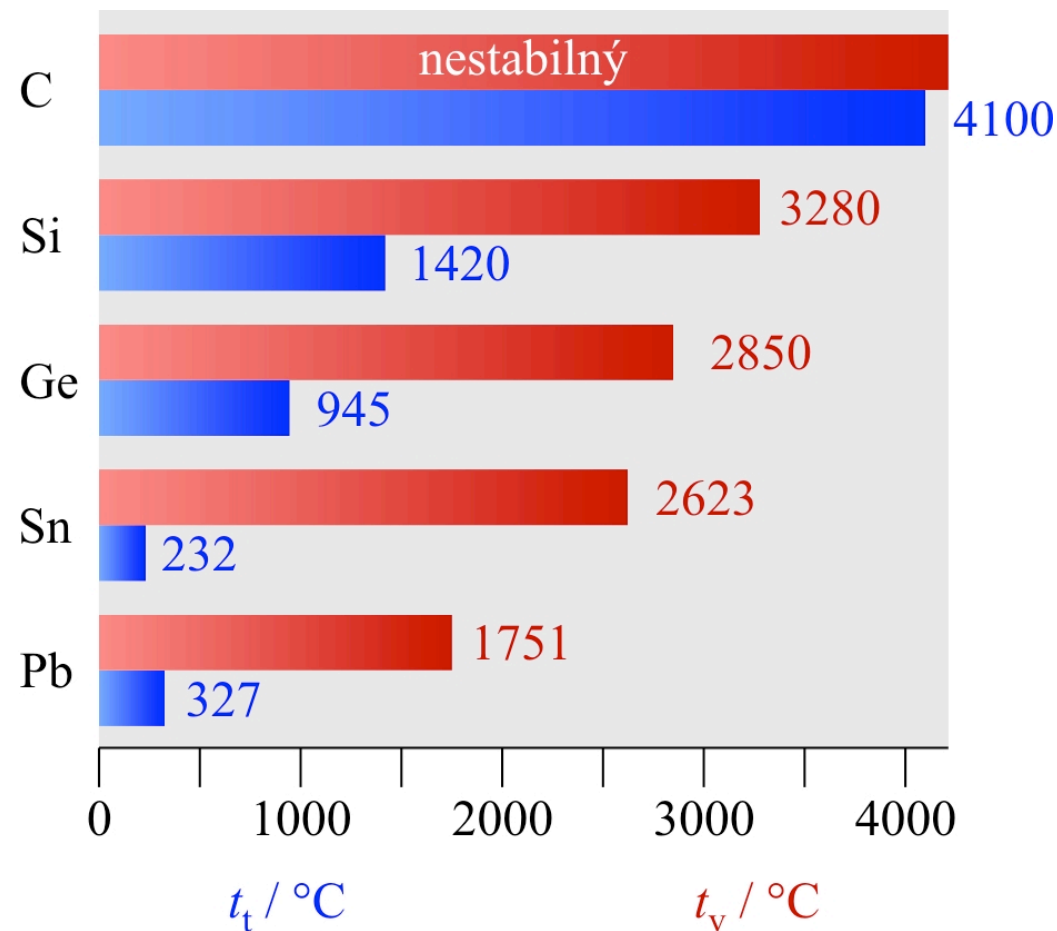
- všetky prvky 14. skupiny okrem olova tvoria viaceré *alotropické modifikácie* (alotropické modifikácie kremíka: *a) kubická b) hexagonálna* kryštalografická sústava)

- hustota* prvkov v skupine zhora nadol stúpa (rozdiely v ich *kryštálovej štruktúre*)
 - *výrazný vzrast hustoty* germánia (prvok 4. periódy) v porovnaní s kremíkom (prvok 3. periódy) je spôsobený prítomnosťou *3d prechodných prvkov* v 4. perióde



- pokles tvrdosti a teploty topenia je spôsobený *zmenami* v type *štruktúry* prvkov
- **C**, **Si** a **Ge** majú veľmi vysoké teploty topenia (charakteristické pre nekovy a polokovy so štruktúrou tvorenou *atómovou sieťou kovalentných väzieb*)
- kovy **Sn** a **Pb** majú nízke teploty topenia a dlhú oblasť existencie *kvapalného stavu*

Prvok	Typ väzby	Teplota topenia (°C)	ΔH_{top} (kJ/mol)
C		4100	veľmi vysoká
Si		1420	50.6
Ge		945	36.8
Sn		232	7.1
Pb		327	4.8



kovalentná sieť



kovová štruktúra



nekov



polokov

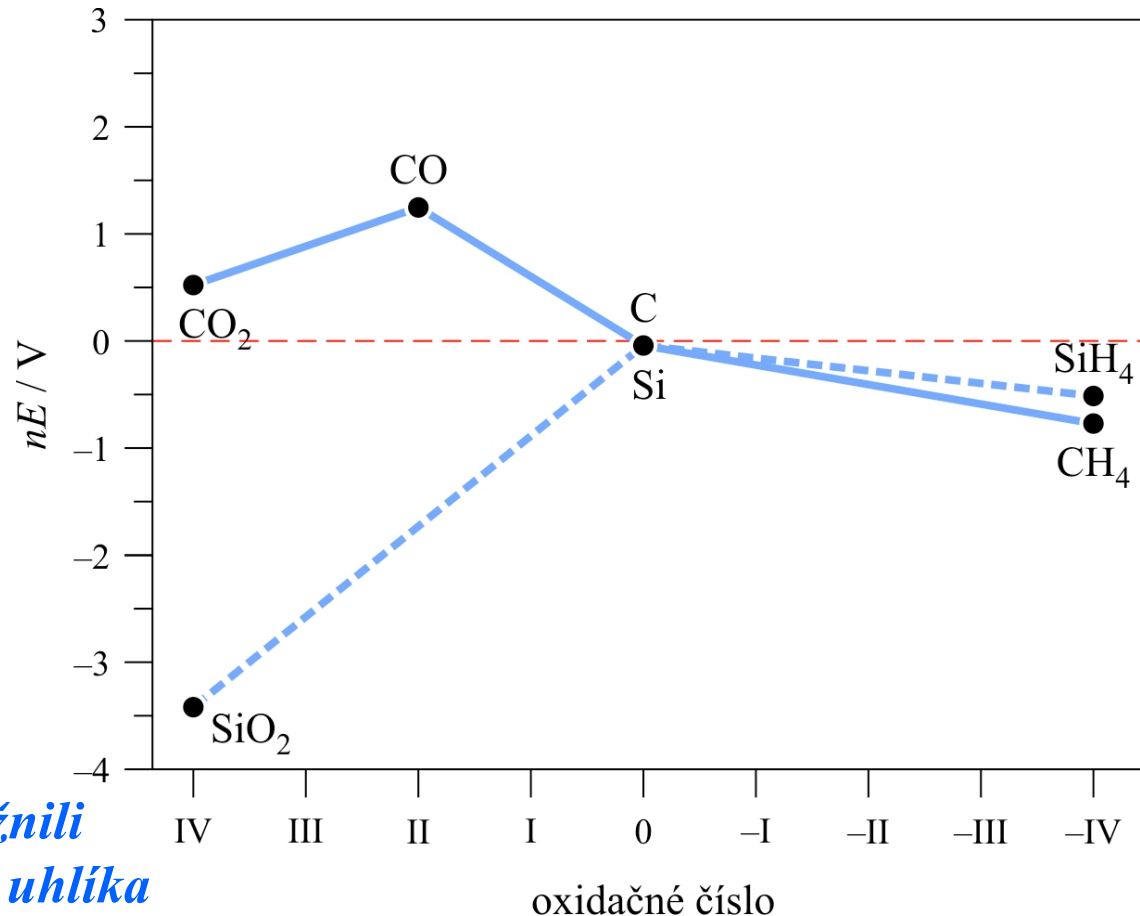


kov

Odlišnosti v chémii uhlíka a kremíka:

- veľké rozdiely v **termodynamickej stabilite** medzi zlúčeninami uhlíka a kremíka
- veľká stabilita **SiO₂** v porovnaní s ostatnými zlúčeninami kremíka
- jednoduchá väzba **C–O** je oveľa **slabšia** ako dvojitá väzba **C=O**
- jednoduché väzby **Si–O** sú **veľmi silné** (v zlúčeninách prvkov **3.** a **vyšších periód** je energia násobných väzieb len o niečo väčšia ako energie jednoduchých väzieb)

Dve skutočnosti v chemickom svete umožnili vznik života: vodíková väzba a katenácia uhlíka



Väzby uhlíka	Väzbová energia (kJmol ⁻¹)	Väzby kremíka	Väzbová energia (kJmol ⁻¹)
C–C	346	Si–Si	226
C–O	358	Si–O	452
C=O	799	Si=O	642

Katenácia uhlíka (najväčšia tendencia ku katenácii zo všetkých prvkov)

- ▶ **Uhlík** má dve vlastnosti, ktoré mu umožňujú tvorbu **veľkého počtu zlúčenín**:
- **katenácia** (spájanie sa do reťazca – schopnosť tvoriť reťazce atómov)
- tvorba **násobných väzieb** (vyjadruje schopnosť tvorby dvojitých a trojitých väzieb)
- ▶ katenácia **vzácná** v zlúčeninách **kremíka** (väzba **Si–O** je omnoho silnejšia ako väzba **Si–Si**)

Uhlík	Kremík
<p>Dve základné alotropické modifikácie: grafit a diamant.</p>	<p>Jediná stabilná modifikácia (kryštalická štruktúra typu diamantu).</p>
<p>Tvorí dva stabilné plynné oxidy: CO a CO₂ ako aj viacero menej stabilných oxidov ako napr. C₂O₃.</p>	<p>Tvorí len jeden tuhý oxid SiO₂ stabilný pri izbovej teplote; druhý oxid (SiO) je stabilný len v teplotnej oblasti 1180 - 2480 °C.</p>
<p>Nerozpustný v alkalickom roztoku,</p>	<p>Reaguje v alkalickom roztoku za vzniku H₂(g) a SiO₄⁴⁻(aq).</p>
<p>Základný oxoanión CO₃²⁻ má trigonálne-planárny tvar,</p>	<p>Základný oxoanión SiO₄⁴⁻ má tetraédrický tvar.</p>
<p>Veľká tendencia ku katenácii s nerozvetvenými a rozvetvenými reťazcami ako aj kruhmi obsahujúcimi stovky atómov uhlíka.</p>	<p>Oveľa menšia tendencia ku katenácii.</p>
<p>Ochotne tvorí násobné väzby za použitia orbitálov sp² + p a sp + p²</p>	<p>Tvorba násobných väzieb je oveľa menej bežná ako pre uhlík.</p>
<p>Približné hodnoty energie jednoduchých väzieb v kJ.mol⁻¹:</p> <p>C–C, 347 C–H, 414 C–O, 360</p>	<p>Približné hodnoty energie jednoduchých väzieb v kJ.mol⁻¹:</p> <p>Si–Si, 226 Si–H, 318 Si–O, 464</p>

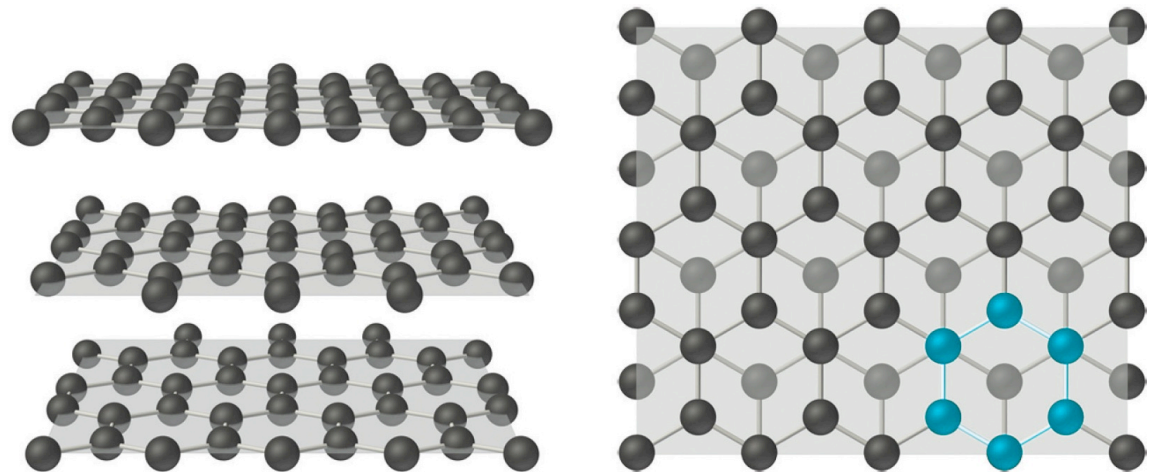


Grafit - pozostáva z **vrstiev** atómov uhlíka:

- vo vnútri vrstiev sú atómy uhlíka viazané pevnými kovalentnými väzbami a vytvárajú **šesťuholníkovú sieť** (násobné väzby medzi atómami uhlíka vo vnútri vrstvy)
- príťažlivé sily (**disperzného typu**) medzi vrstvami sú **veľmi slabé** (vzdialenosť je takmer dvakrát tak veľká ako Van der Waalsov polomer atómu uhlíka)

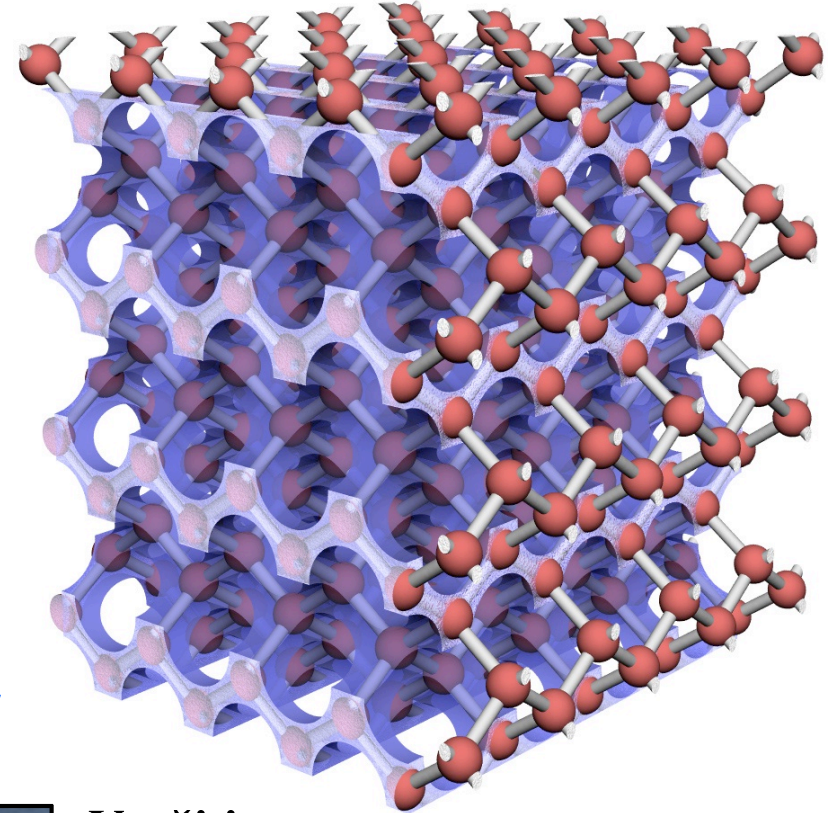
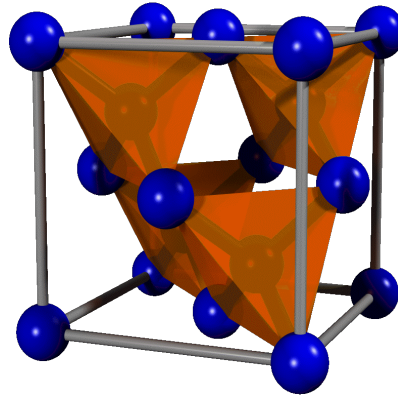
Vrstevnatá štruktúra grafítu:

- **vysoká elektrická vodivosť** (v rovine vrstiev je asi 5 000 krát väčšia ako kolmo na vrstvy)
- excelentné **mazadlo** so schopnosťou vrstiev uhlíkových atómov klzať sa vrstva po vrstve
- schopnosť **absorbovať** plynné molekuly **medzi vrstvy** (grafitové vrstvy umožňujú absorbovaným molekulám voľný pohyb)
- **reaguje** s veľkým množstvom látok od alkalických kovov cez halogény až po halogenidy kovov (**(CF_x)_n** - nevodivý, neobsahuje delokalizované elektróny; **KC₈** -inkluzívne zlúčeniny)
 - ▶ Značné množstvo grafítu sa **vyrába** z **amorfného** uhlíka (Achesonov proces - **sublimácia**).
 - ▶ **Použitie:** ako mazadlo, ako grafitovo-hlinená zmes do ceruziek, výroba elektród v batériách a priemyselných elektrolyzéroch, zlievarenské formy a pece a v kompozitných materiáloch.





Diamant je tvorený *trojrozmernou nekonečnou sieťou* tetraedricky viazaných atómov uhlíka jednoduchou kovalentnou väzbou.



Vlastnosti:

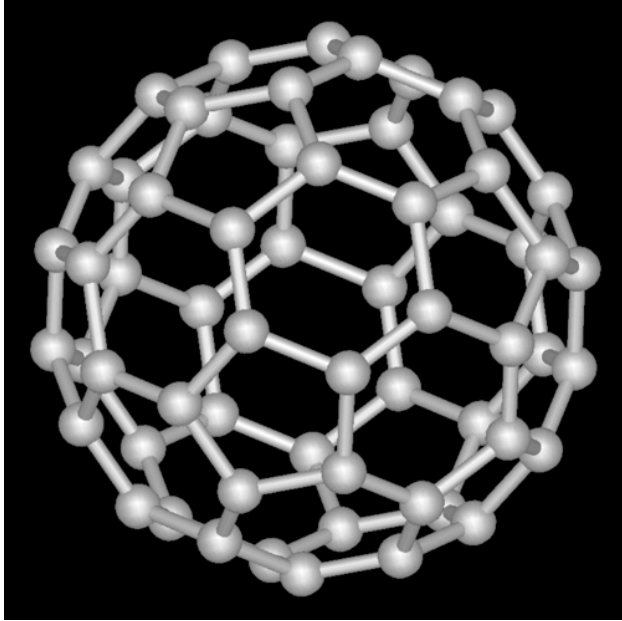
- elektrický *izolátor*
- výborná *tepelná vodivosť* (päťkrát vyššia ako u medi)
- tuhá látka až do teploty **4000 °C**
- hustota diamantu (3.5 g.cm^{-3}) je oveľa väčšia ako hustota grafitu (Le Châtelierov princíp - *tvorba diamantu z grafitu* bude prebiehať pri vysokých tlakoch)

Vlastnosť	Grafit	Diamant
Hustota (g.cm^{-3})	2,2	3,513
Tvrdosť	<1	10
Teplota topenia (K)	4489 (10,3 MPa)	4440 (12,4 GPa)
Farba	čierny kovový lesk	bezfarebný, priepustný
Elektrická vodivosť	vysoká	izolant
ΔH_f° (kJ.mol^{-1})	0 (štandardný stav)	1,896

Využitie:

- *drahokam* (výroba šperkov)
- umelé diamanty na *vrtanie* (vrtná korunka, brúsny materiál)
- *diamantové filmy*, zabezpečujú veľmi tvrdý povrch (chirurgické nástroje, mikroelektronické čipy)

Humphry Davy - jediným produktom horenia je CO_2



Fulerény

- tvoria skupinu zlúčenín so štruktúrou v ktorej atómy uhlíka vytvárajú *sférický* alebo *elipsoidný tvar* (atómy uhlíka tvoria *päť* a *šesťčlenné kruhy*, tvar futbalovej lopty)
- sú veľmi dobre *rozpustné* v nepolárnych rozpúšťadlách ako je *hexán* a *toulén* (molekuly sú viazané slabými disperznými silami)
- v tuhej fáze *čierne*, v roztoku môžu byť rôzne *sfarbené*
- bežne sa dá pripraviť alotrop **C₆₀** (buckminsterfulleren), ale aj alotrop s podstatne vyšším počtom atómov uhlíka (**C₅₄₀**)

Použitie:

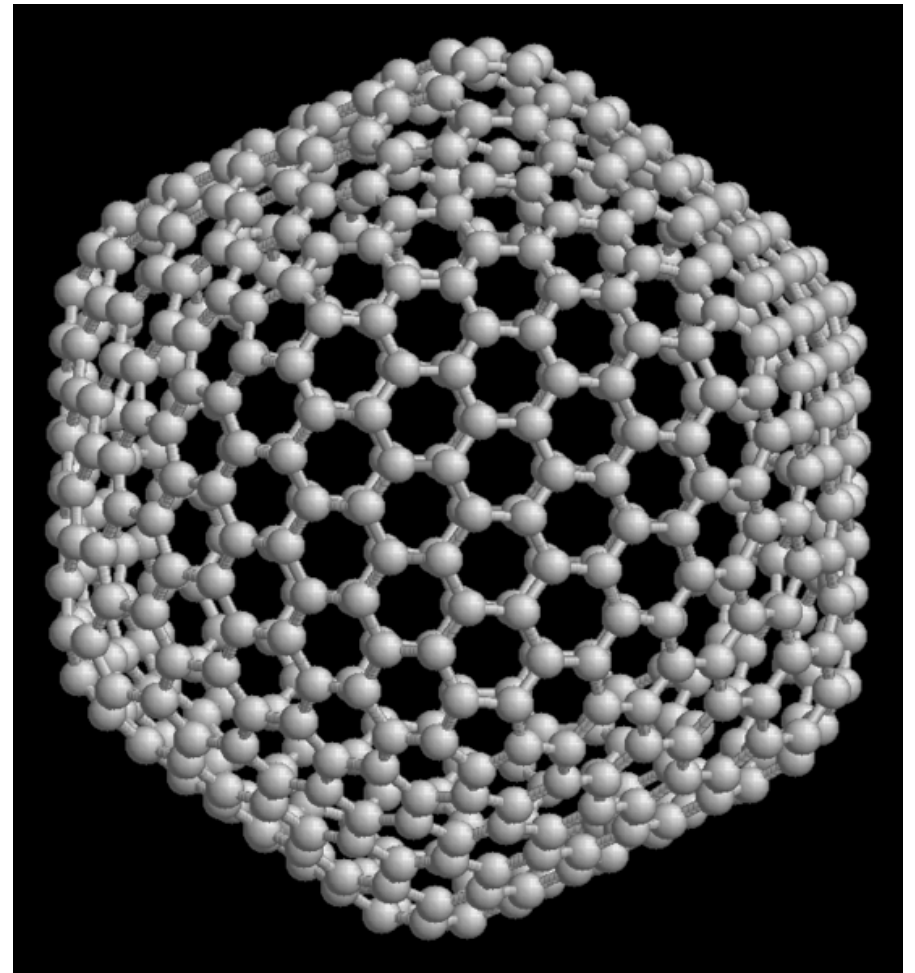
- roztok absorbuje viditeľné svetlo (*optický obmedzovač*)
- ľahko sa redukujú na *anióny* reakciou s prvkami 1. a 2. skupiny (pod 28 K supravodič **Rb₃C₆₀**)
- tvoria organokovové komplexné zlúčeniny (**[Pt(η²-C₆₀)(PPh₃)₂]**)

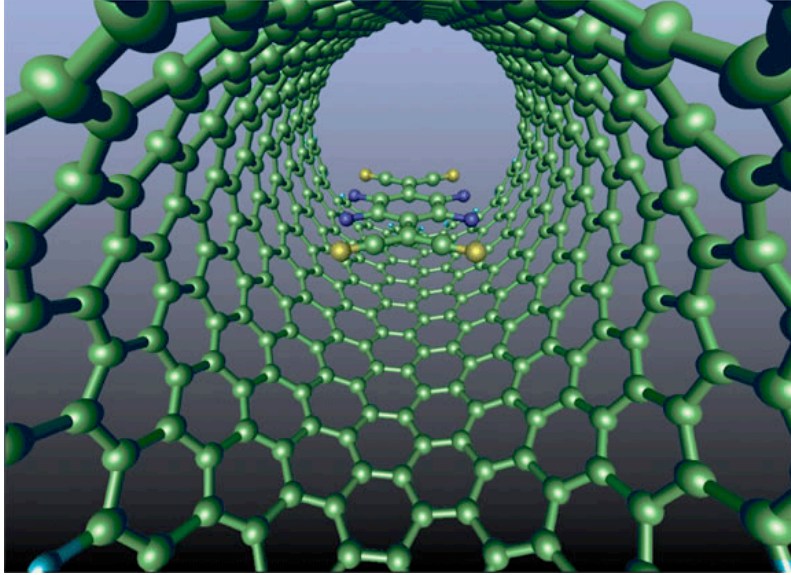
Výroba:

- použitie intenzívneho laserového lúča na *ohriatie* grafitu na teplotu viac ako 10 000°C

Výskyt:

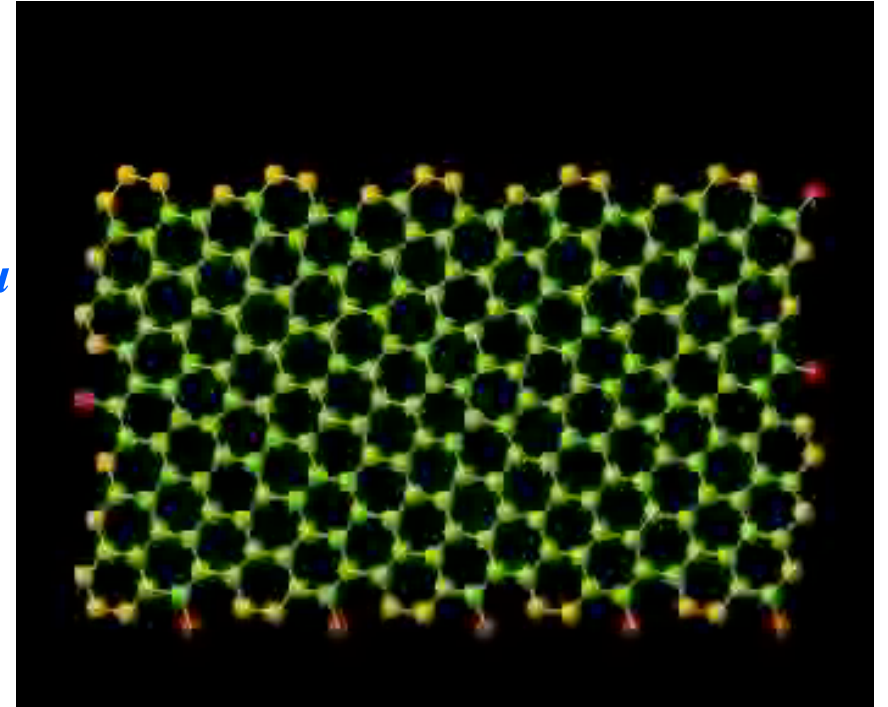
- bežné *sadze* obsahujú fulerény a v prírode sa našli v ložiskách *grafitu*
- *šungit* (polyminerálna uhlíková hornina) s liečivými účinkami





Uhlikaté nanorúrky - tenké pásy grafitovej vrstvy, **zvinuté do trubiek** na koncoch zaviečkované s polovicou fullerénu

- **veľmi pevné** (100 krát pevnejšie ako ocelové vlákno)
- pripravujú sa **zahrievaním grafitu** v inertnej atmosfére (teplota $\sim 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$)

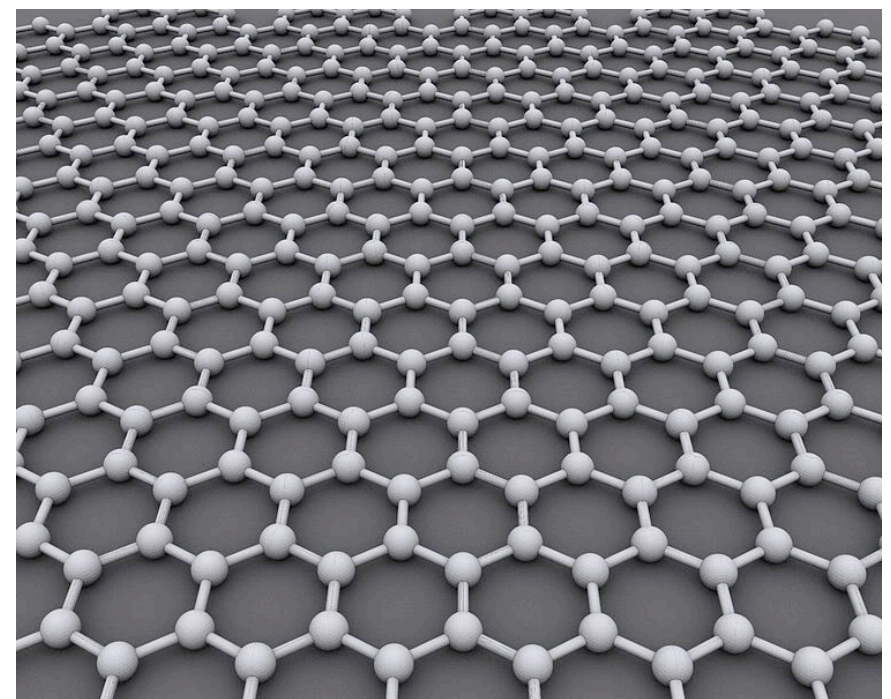


Použitie

- možnosť zviazať nanorúrky tak, aby boli elektricky ekvivalentné **optickým vláknám**
- potenciálna reverzibilná **úschova** plynného vodíka

Grafén - hrubý akurát jeden atóm, úplne priepustný

- správa sa ako **polokov** s neobyčajnými elektrickými a magnetickými vlastnosťami
- veľmi silný σ - a π -konjugovaný systém (**pevnosť**)
- okraje vrstiev sa môžu oxidovať (vzniká oxid grafénu), molekuly vody sa môžu použiť na „**stehovanie (šitie)**“ vrstiev grafénu
- grafénova vrstva sa používa ako **detektor plynu**, detegujúci jednoduché molekuly NO_2
- v budúcnosti dôležitá úloha pri vývoji nových **elektronických zariadení** (možná náhrada kremíka)

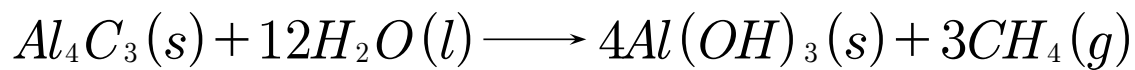
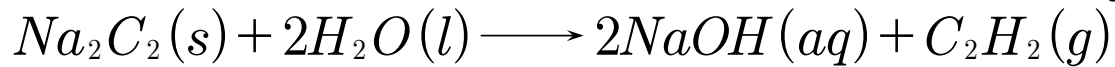
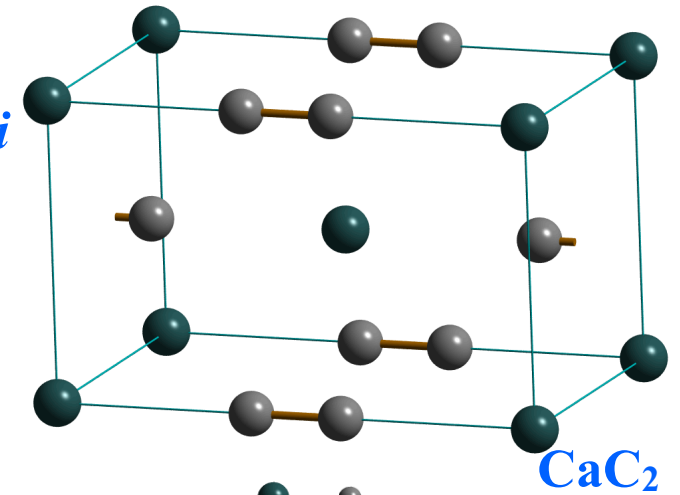




Karbidy - *binárne* zlúčeniny uhlíka s *elektropozitívnejšími* prvkami (okrem vodíka).

Iónové karbidy

- s *najelektropozitívnejšími* prvkami (alkalické kovy, kovy alkalických zemín a hliník) \Leftrightarrow **CaC₂**
- sú veľmi *reaktívne*
- Al₄C₃ obsahuje anión **C⁴⁻**



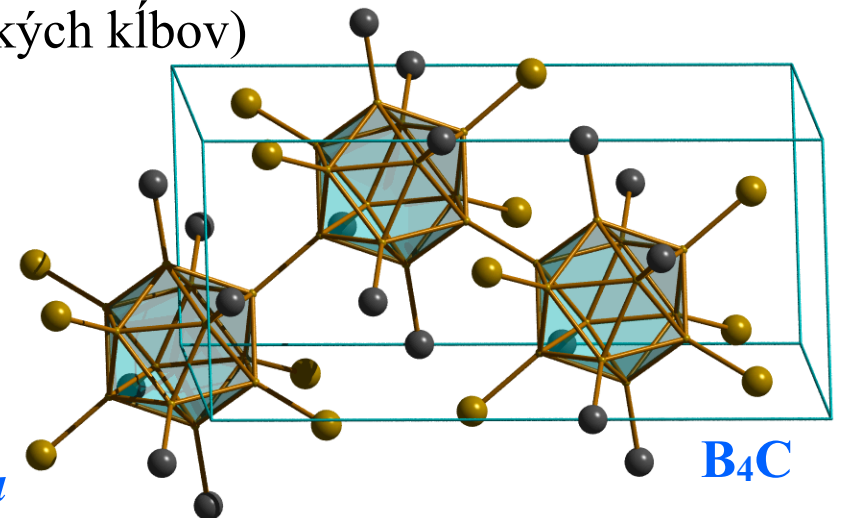
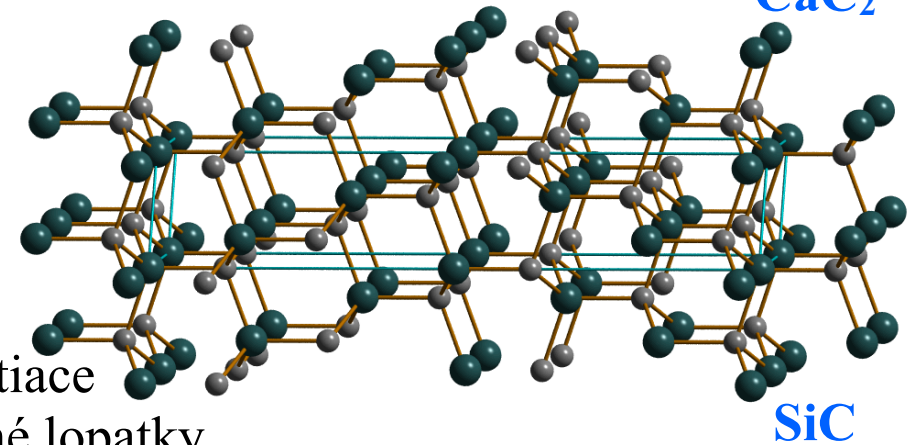
Kovalentné karbidy - *niekoľko* kovalentných karbidov **SiC**, **B₄C**

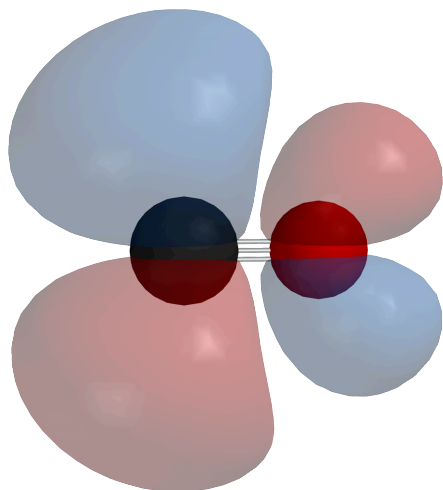
- sú veľmi *tvrdé* a majú vysoké *teploty topenia*
- **SiC** je priemyselne dôležitý materiál (brúsiace a leštiace činidlo pri metalurgických aplikáciách, vysokoteplotné lopatky turbín, podložka vysokopresných zrkadiel, náhrada ľudských kĺbov)



Kovové karbidy - uhlíkové atómy sú umiestnené v *intersticiálnych polohách* v kryštálovej štruktúre *kovu* a obyčajne ich tvoria prechodné kovy (intersticiálne karbidy, **WC**)

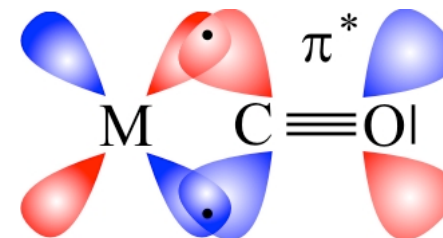
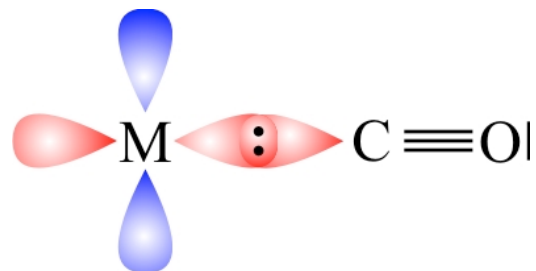
- vyzerajú ako kovy a sú *vodičmi elektriny*
- sú extrémne *tvrdé* a majú veľmi vysoké *teploty topenia*



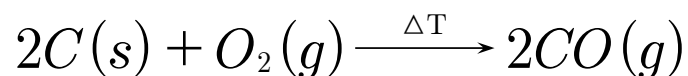


CO - najsilnejšia známa **väzba** s väzbovou energiou $1076 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

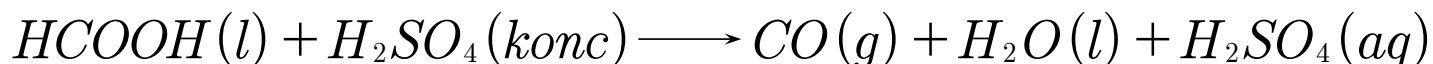
- bezfarebný **plyn**, bez zápachu, $t_f = -204 \text{ }^\circ\text{C}$, vo vode málo rozpustný
- **veľmi jedovatý**, 300 krát väčšia afinitu ku krvnému hemoglobínu ako kyslík (viaže sa na centrálny atóm Fe v hemoglobíne namiesto O_2)
- $[\text{C}\equiv\text{O}] \quad \text{C}^{-0,15} - \text{O}^{+0,15}$, **koordinuje** sa len cez atóm C



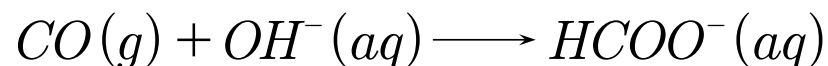
- **vzniká** pri nedokonalom horení zlúčenín obsahujúcich uhlík vrátane samotného uhlíka:



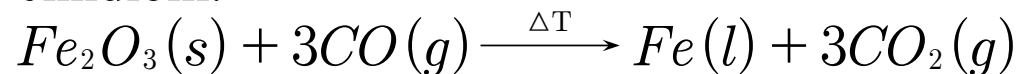
- laboratórne sa **pripravuje** zahrievaním kyseliny mravčej (metánovej) s koncentrovaným roztokom kyseliny sírovej:



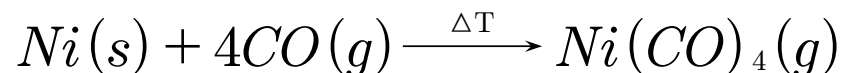
- oxid uhoľnatý **reaguje** v horúcom roztoku hydroxidu za vzniku mravčanu alkalického kovu:

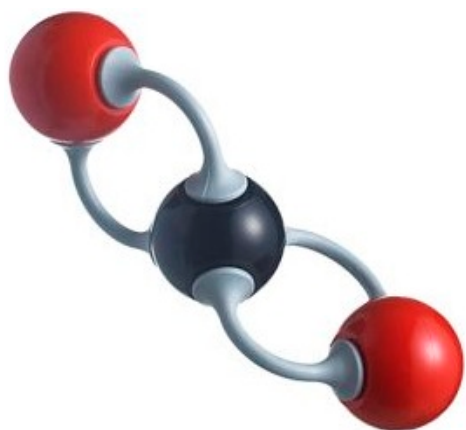


- je silným **redukčným** činidlom:



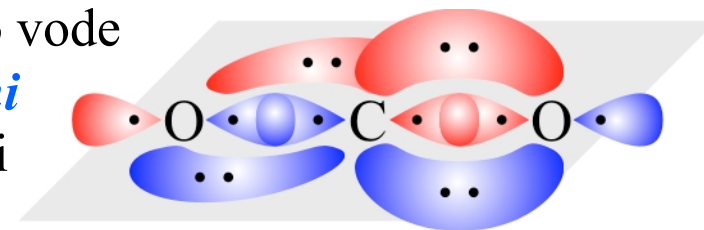
- tvorí zlúčeniny s prechodnými kovmi (vysoko-toxické prchavé zlúčeniny s kovom v oxidačnom stave 0) - **karbonyly** ($\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$) tiež $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$)





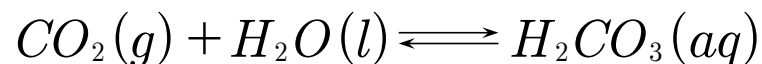
CO₂ - *t'ážký*, bezfarebný plyn, bez zápachu, ktorý *nehorí* ani bežne *nepodporuje* horenie, dobre *rozpusťný* vo vode

- lineárna, nepolárna molekula s *dvojitými väzbami* medzi atómom uhlíka a atómami kyslíka v molekule CO₂.

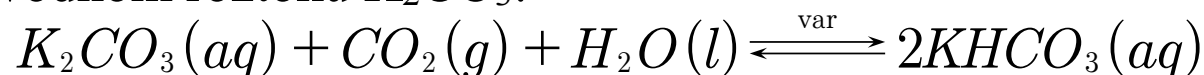


- dodáva sa *skvapalnený* v tlakových fľašiach (ochladením “suchý ľad”)
- tuhý CO₂ *sublimuje* pri $-78,5\text{ }^{\circ}\text{C}$

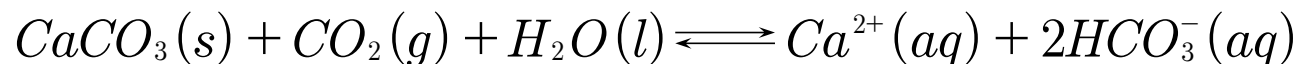
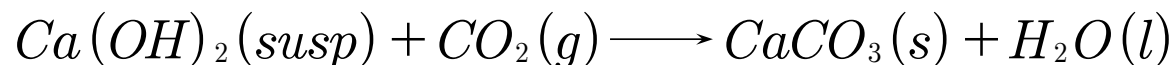
- *anhydrid* extrémne slabej kyseliny uhličitej (0.37% je prítomných vo forme H₂CO₃(aq)):



- *absorbuje sa* vo vodnom roztoku K₂CO₃:



- *identifikácia* CO₂ zavádzaním do nasýteného roztoku hydroxidu vápenatého (vznik bielej zrazeniny); v nadbytku CO₂ rozpúšťanie zrazeniny (vznik hydrogénuhličitanu vápenatého):



- *laboratórna príprava* pridaním zriedenej HCl k mramoru:



- slabé *oxidovadlo*:



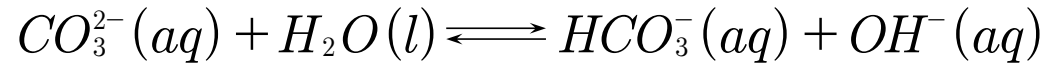
Použitie: hasenie prízemných požiarov, ochranná atmosféra pred hmyzom (sýpky), chladiace médium, sýtené nápoje, propelent v niektorých aerosóloch, plnenie záchranných člnov a viest





Uhličitany a hydrogenuhličitany - *soli* slabej dvojsýtnej kyseliny uhličitej $M^I_2CO_3$, M^IHCO_3 , $M^{II}CO_3$ a $M^{II}(HCO_3)_2$

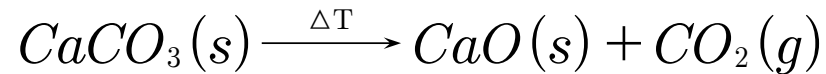
- vo vode zásadito **hydrolyzujú**:



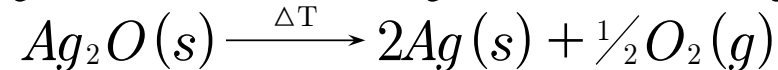
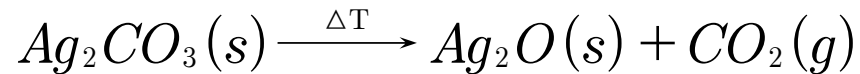
- väčšina uhličitanov je **nerozpustných** s **výnimkou** uhličitanov alkalických kovov a uhličitanu amónneho
- uhličitany **alkalických kovov** (okrem lítneho) sa pri zahrievaní **nerozkladajú**

- $M^{II}(HCO_3)_2$ sú **stále** len vo vodnom roztoku v nadbytku CO_2

- **rozklad** uhličitanov iných **elektropozitívnych** kovov:



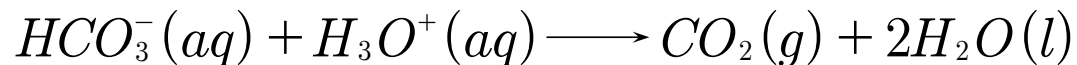
- **rozklad** uhličitanov **slabo elektropozitívnych** kovov (Ag) až na kov:



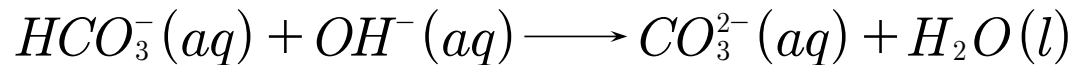
- termický rozklad **uhličitanu amónneho**:



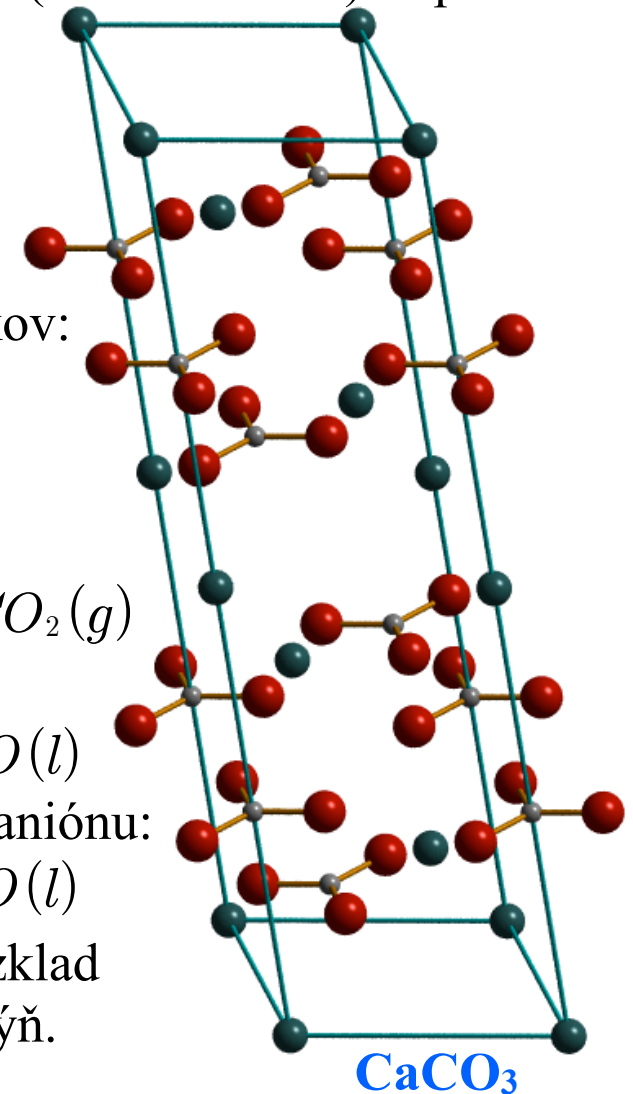
- hydrogenuhličitany reagujú s **kyselinami** za tvorby CO_2 a vody:



- hydrogenuhličitany reagujú so **zásadami** - vznik uhličitanového aniónu:

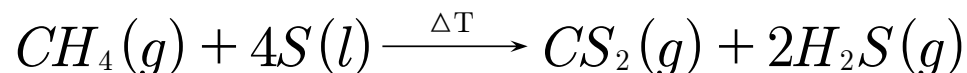


Rozpúšťanie uhličitanových skál vytvára jaskyne a nasledovný rozklad hydrogenuhličitanov vytvára **stalagmity** a **stalaktity** vo vnútri jaskýň.



Sulfid uhličitý - bezfarebná, vysoko horľavá, nízkovrúca kvapalina s príjemným zápachom (znečistená veľmi zapácha) a značne **toxická**.

Výroba:



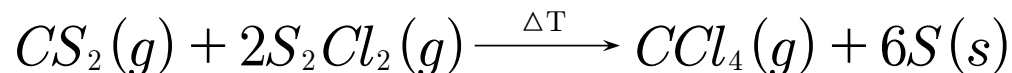
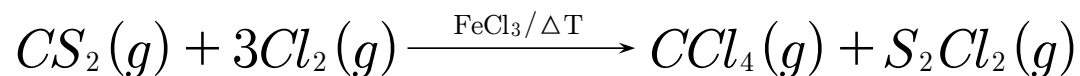
Použitie: pri výrobe celofánu a viskózneho umelého polymérneho **hodvábu**, východisková látka pre výrobu **CCl₄**.

Sulfid karbonylu - COS (analóg CO₂), najviac sa vyskytujúci plyn v atmosfére obsahujúci S

Tetrahalogenidy uhlíka - obsahujú atóm uhlíka tetraédricky koordinovaný štyrmi atómami halogénov

- **CCl₄** je výborné nepolárne **rozpúšťadlo**

Výroba:



Fluórchlóruhl'ovodíky (CFC) - známe ako **freóny** boli splnením chemického sna (úplne **netoxické** a **nereaktívne**). Podľa Montrealského protokolu, budú CFCs (nebezpečné pre životné prostredie) postupne **nahradené** v krátkom čase menej škodlivými HCFCs (hydrogen-chloro-fluorouhl'ovodíkmi) a nakoniec **nechlórovanými** zlúčeninami.

Metán - plyn bez farby a zápachu (nazývaný tiež zemný plyn) je jeden z najväčších zdrojov **tepelnej energie** používaných v súčasnosti:

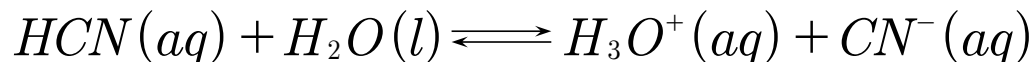


- pre zistenie **úniku** metánu sa pridávajú k plynu silne - páchnuce síru obsahujúce organické látky predtým ako sa dodáva zákazníkovi

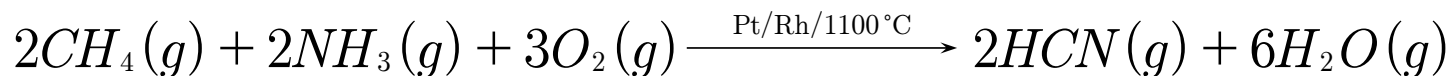
-v poslednom storočí jeho zastúpenie v atmosfére rýchlo **rastie** (chov dobytky, mokré pôdy)

Kyanovodík - extrémne **toxická** kvapalina pri izbovej teplote, $t_v = 26\text{ °C}$ (vodíkové väzby)

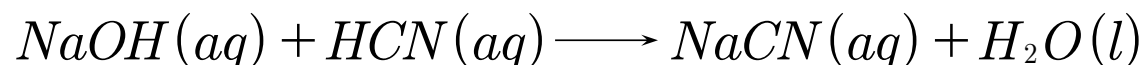
- **miešateľný** s vodou, vytvára veľmi slabú **kyselinu**:



Výroba:



Použitie: produkcia mnohých dôležitých **polymérov** (nylon, malamín a skupina akrylových plastických látok) a výroba **kyanidu sodného**:

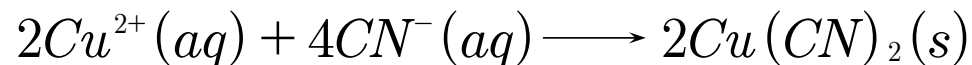


Kyanidy - alkalických kovov a kovov alkalických zemín sú vo vode **rozpusťné**, ostatné nie

- v nadbytku CN^- tvorba **rozpusťných kyanokomplexov** (koordinuje sa cez atóm uhlíka)
- izoelektrónový s CO, obe častice **reagujú s hemoglobínom** a tak blokujú reakciu s kyslíkom
- **pseudoprvkový ión**, podobné správanie ako halogenidové anióny X^- (**pseudohalogén** $(\text{CN})_2$)



Dikyán $(\text{CN})_2$ - bezfarebný plyn, vzniká rekombináciou radikálov $\text{CN}\cdot$:

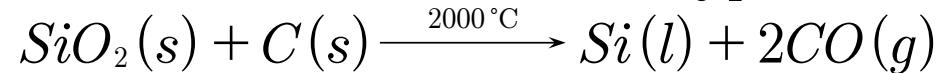


Kyanatanový (NCO^-), izokyanatanový (CNO^-) a tiokyanatanový (SCN^-) anión sú ďalšími príkladmi **pseudohalogenidových** aniónov.

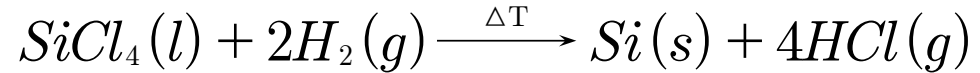


Kremík - tmavosivá kryštalická látka, štruktúrny typ diamantu {SiSi₄} (tetraedrické jednotky), tvrdý ale krehký

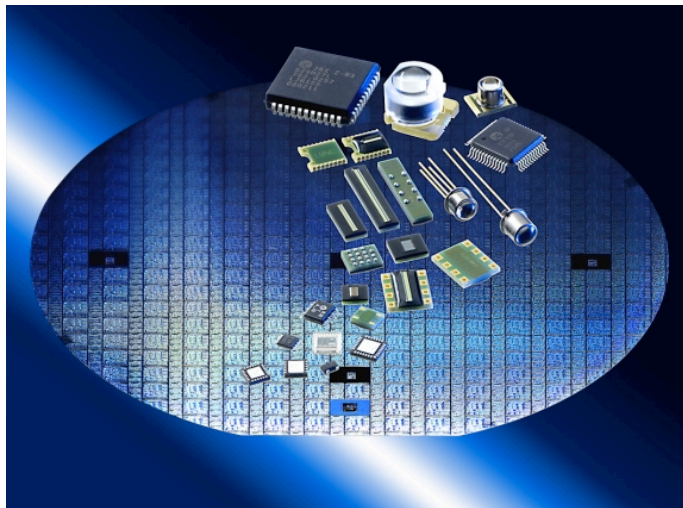
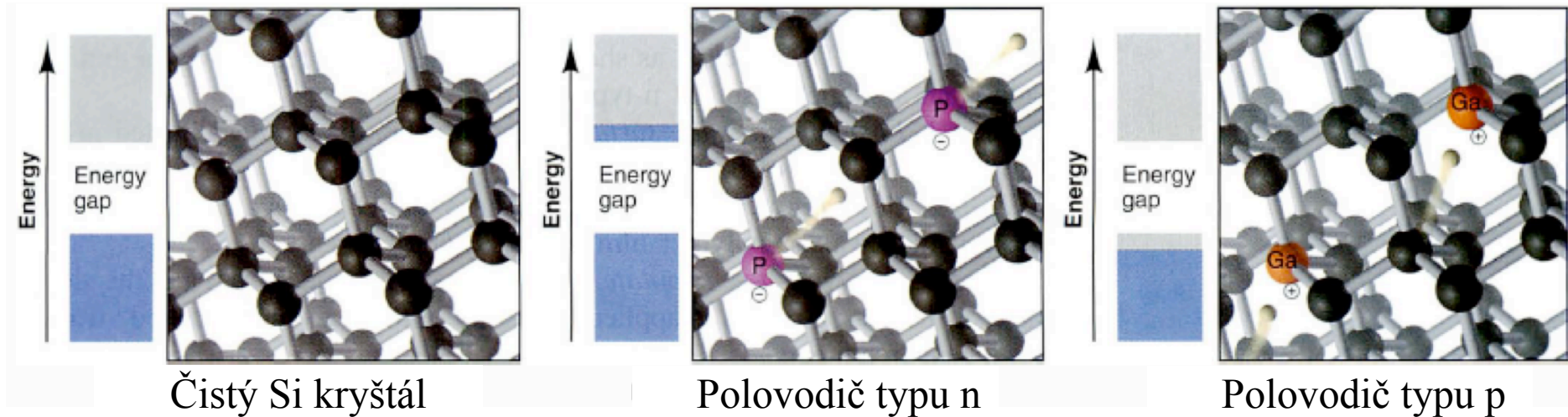
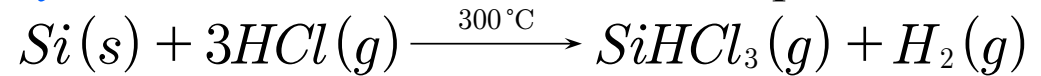
- vyrába sa **redukciou** SiO₂ v elektrickej peci:



- príprava **čistého Si** redukciou predestilovaného SiCl₄:

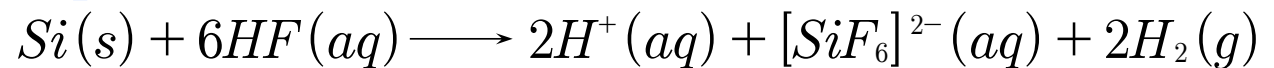


- spätný rozklad** redestilovaného SiHCl₃ pri 1000 °C:

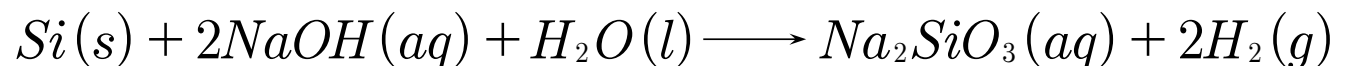


- dôležitá úloha ako **polovodič** v elektrotechnickom priemysle (mikroelektronika) i keď hlavné využitie je výroba **zliatin**

Rozpúšťa sa v HF:



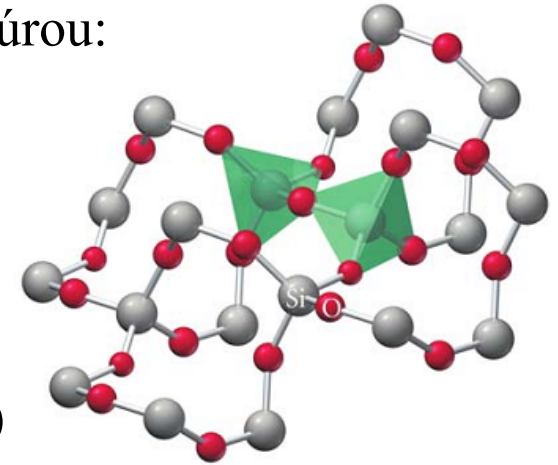
a v zriedených roztokoch **hydroxidov alkalických kovov:**





Oxid kremičitý - jediný **stabilný oxid kremíka** s atómovou kovalentnou (polymérnou) štruktúrou:

- **štruktúrny typ** diamantu (tetraédrické jednotky $\{\text{SiO}_4\}$ sa spájajú cez spoločný atóm O)
- **tvrdý**, vysoká $t_f = 1700\text{ °C}$
- **nevedie** elektrický prúd (vlastnosti **podobné** ako diamant)



• je známy vo viacerých **polymorfných modifikáciách**, ktoré sa od seba odlišujú vzájomnou orientáciou tetraédrických jednotiek $\{\text{SiO}_4\}$ v priestore:



- rýchlym ochladením vzniká **amorfná** forma SiO_2 (kremenné sklo)
- veľmi **nereaktívny**, reaguje len s **kyselinou fluorovodíkovou** (alebo vlhkým fluórom) a s taveninou **hydroxidu sodného** (podobne ako kremík)

Použitie: najmä ako **optický** materiál.

Silikagél - hydratovaná forma $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (komerčný obsah vody okolo 4%), amorfný

- schopný **adsorbovať** veľké množstvo vody na povrchu.

Použitie: sušiacie činidlo v laboratóriu, udržanie elektronických prístrojov a potravín v suchu.

Aerogély - veľmi **pórovitý** oxid kremičitý (99% bloku aerogélu tvorí vzduch)

- materiál s extrémne nízkou **hustotou** a ešte dostatočne pevný.

Sklá - nekryštalické materiály pozostávajúce z 3D siete SiO_2 . **Sodnovápenaté** má nízku t_f (ľahko sa tvaruje do fliaš). **Borokremičitanové** odoláva prudkým zmenám teploty (chemické laboratória). **Olovnaté** sklo absorbuje radiáciu (katódové trubice).



Kremičitany a hlinitokremičitany ~ 90% Zemskej kôry je zložená z iónových zlúčenín obsahujúcich **kremičitanové oxoanióny** a katióny ako sú Na^+ , K^+ , Mg^{2+} Ca^{2+}

• vlastnosti zlúčenín sú určované atómovou, molekulovou štruktúrou \Leftrightarrow **štruktúra kremičitanov** určuje ich vlastnosti

a) kremičitany s **ostrovčekovou štruktúrou**

b) kremičitany s **reťazcovou štruktúrou**

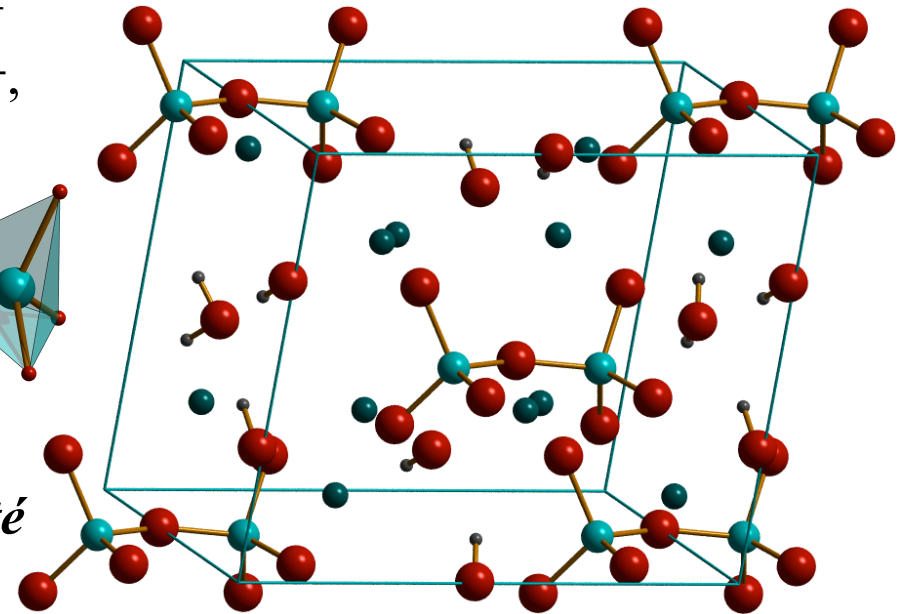
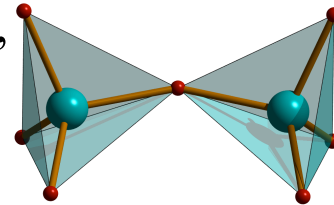
c) **vrstevnaté** kremičitany a hlinitokremičitany

d) hlinitokremičitany s **trojrozmernou** štruktúrou



a1) **obsahujú izolované ióny** $\text{Si}_n\text{O}_m^{q-}$

• vznik spojením $\{\text{SiO}_4\}$ (napr. SiO_4^{4-} , $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, $\text{Si}_3\text{O}_{10}^{8-}$), patria tu $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, $\text{M}^{\text{II}}_3\text{M}^{\text{III}}_2(\text{SiO}_4)_3$ (granát), $\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**hemimorfit**)

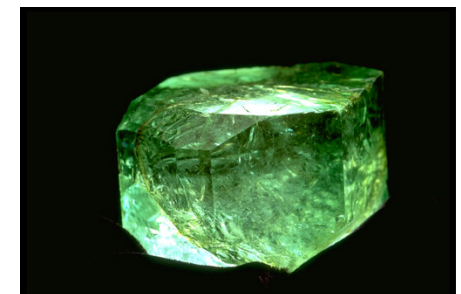
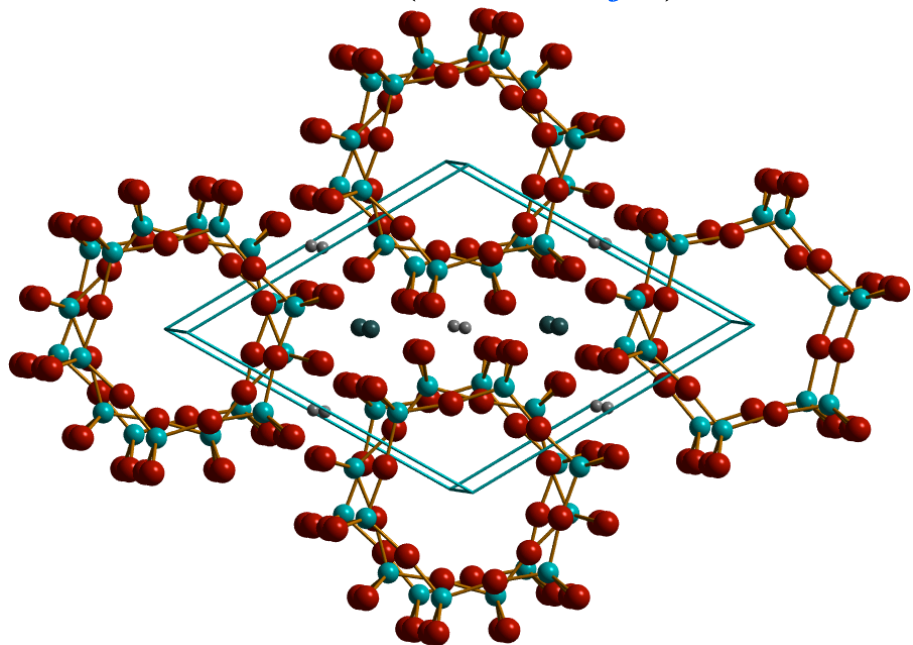
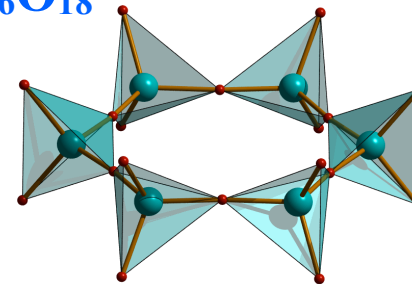


a2) **cyklické ostrovčekovité štruktúry**

cyklo- $[(\text{SiO}_3)^{2-}]_n$

napr. **cyklo-** $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$

v minerále $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ (**beryl**)



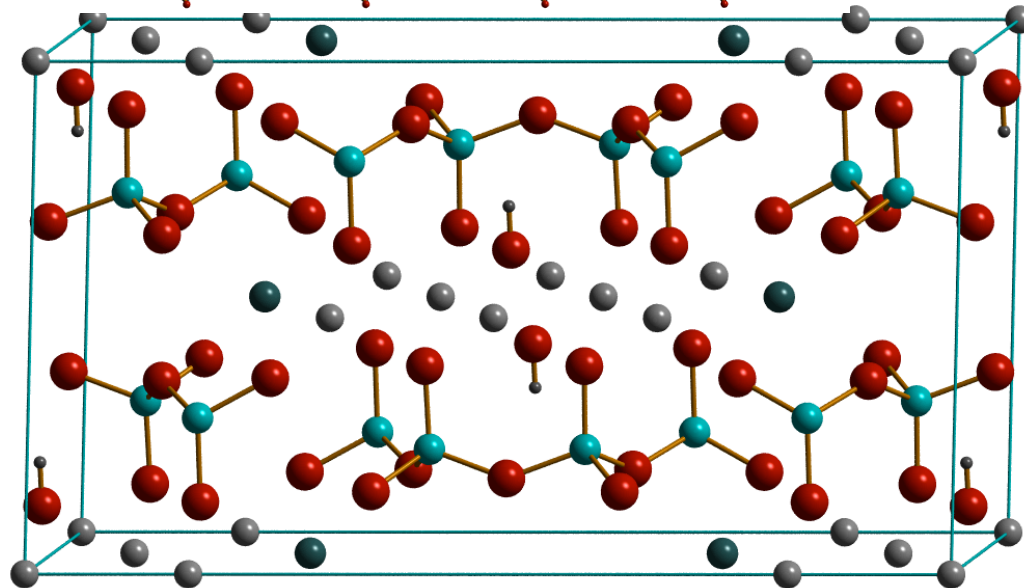
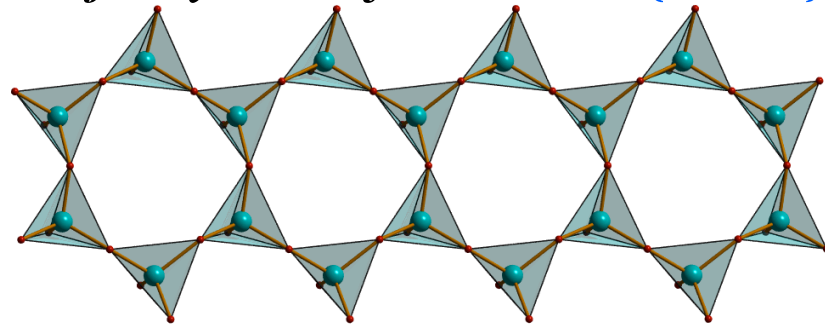


b) *kremičitany s reťazcovou štruktúrou* - (pyroxény a amfiboly) tvoria podstatu mineralogických *azbestov* (ohňuvzdorné látky)

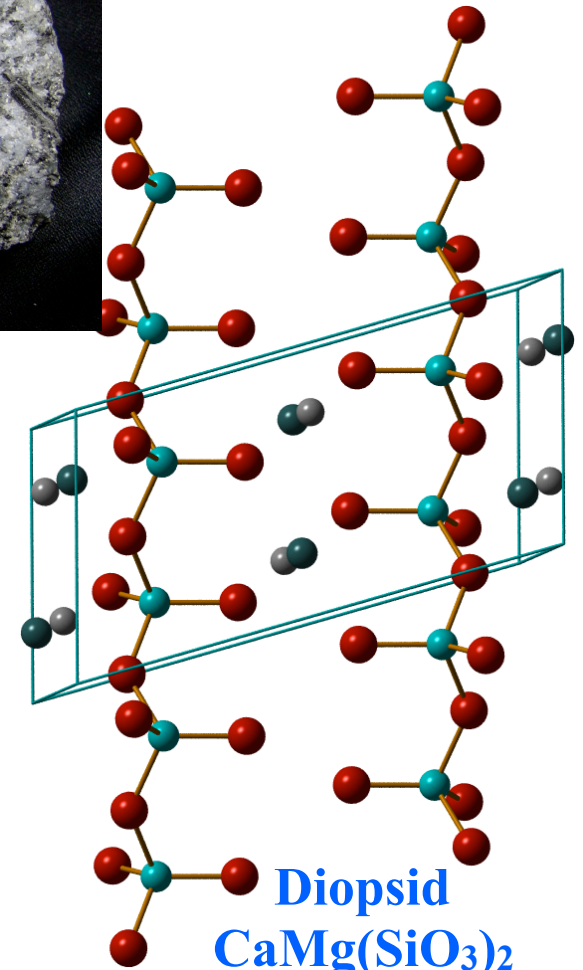
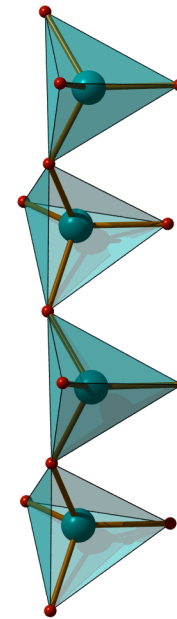
b1) *pyroxény* - zložené z jednoduchých reťazcov $\{\text{SiO}_3\}$, napr. MgSiO_3 , $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$



b2) *amfiboly* - zdvojené reťazce $\{\text{Si}_4\text{O}_{11}\}$



Tremolit $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$

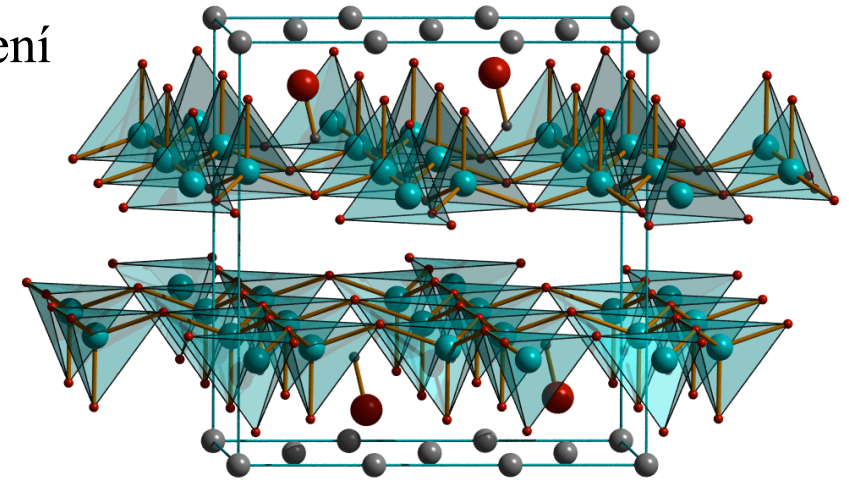
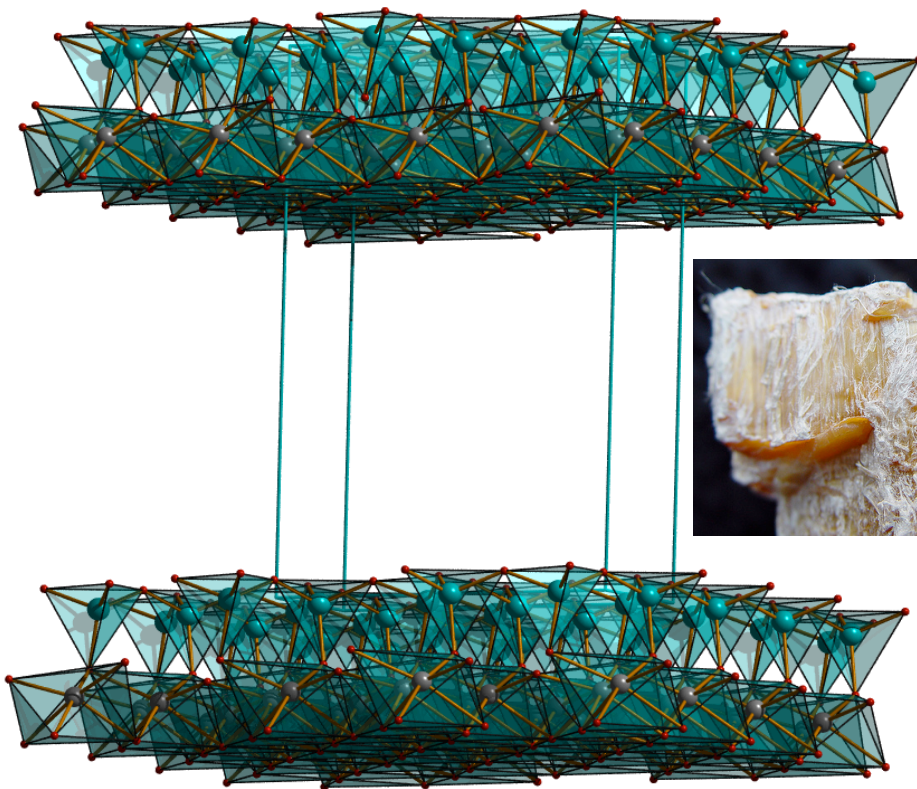


Diopsid $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$

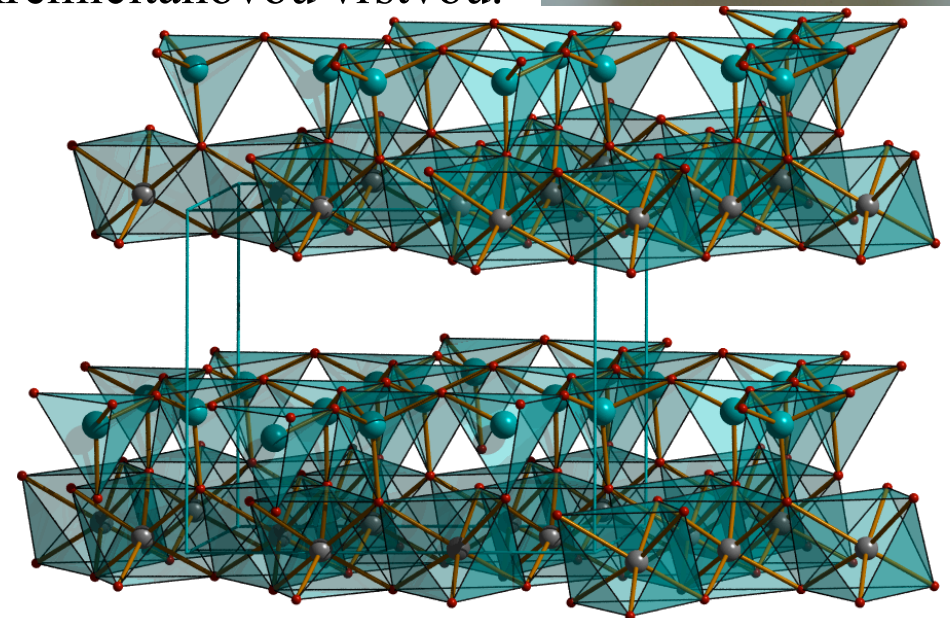
c) *vrstevnaté kremičitany a hlinítokremičitany* - zložené z *nekonečných vrstiev* tvorených $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$. Vo vrstve sa z tetraédrických jednotiek $\{\text{SiO}_4\}$ tvoria 6 - členné alebo 4 - členné a 8 - členné *kruhy*. Na túto kremičitanovú vrstvu sa môže viazať iná *vrstevnatá štruktúra* najčastejšie vrstva $\text{Al}(\text{OH})_3$ alebo $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Pri spojení sa nahrádza časť skupín OH^- z *oktaédrickej* vrstvy atómami kyslíka kremičitanovej vrstvy.

Vložení *vrstvy hydroxidových iónov* medzi páry vrstiev kremičitanových iónov získame *mastenec* $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$.

Chryzotil (biely azbest) $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ vzniká spojením oktaédrickej vrstvy $\text{Mg}(\text{OH})_2$ s tetraédrickou kremičitanovou vrstvou.



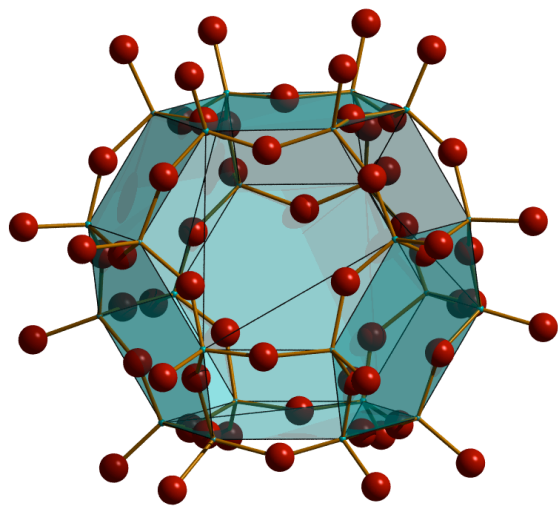
Kaolinit $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$ vzniká spojením oktaédrickej vrstvy $\text{Al}(\text{OH})_3$ s tetraédrickou kremičitanovou vrstvou.



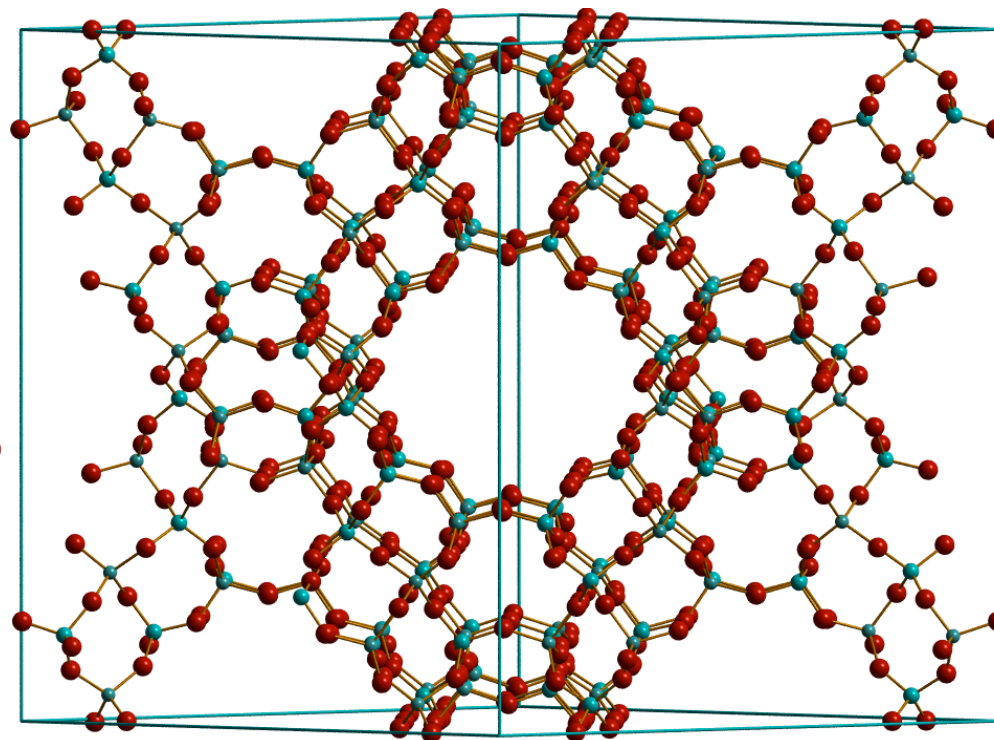
d) *hlinitokremičitany s trojrozmernou štruktúrou* - trojrozmerný skelet je tvorený *tetraédrickými jednotkami* $\{\text{SiO}_4\}$ pospájanými cez všetky 4 atómy kyslíka a súčasne je časť atómov Si *nahradená* atómami Al (štvrtina atómov Si tvorba aniónu $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]^-$ - prvý typ; polovica atómov Si tvorba aniónu $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]^{2-}$ - druhý typ) a prevládajúci *záporný náboj* je kompenzovaný rôznymi katiónmi (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ a pod.)

- nestechiometrické zlúčeniny (*živce*, *ultramaríny* a *zeolity*)

Keramika - nekovové, anorganické zlúčeniny pripravené pri *vysokých teplotách* (napr. *kombináciou* kremeňa s dvojrozmernými kremičitanmi (íly) a trojrozmernými kremičitanmi (živce).



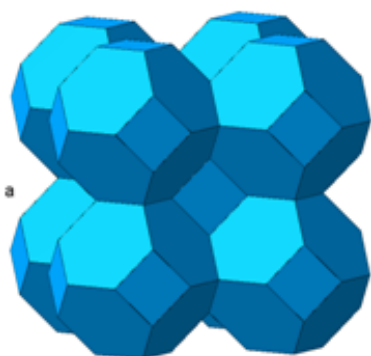
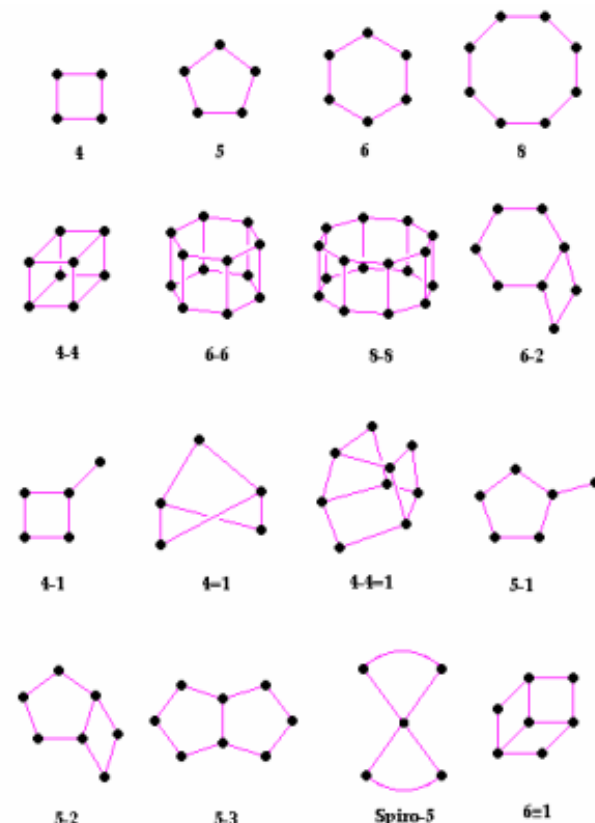
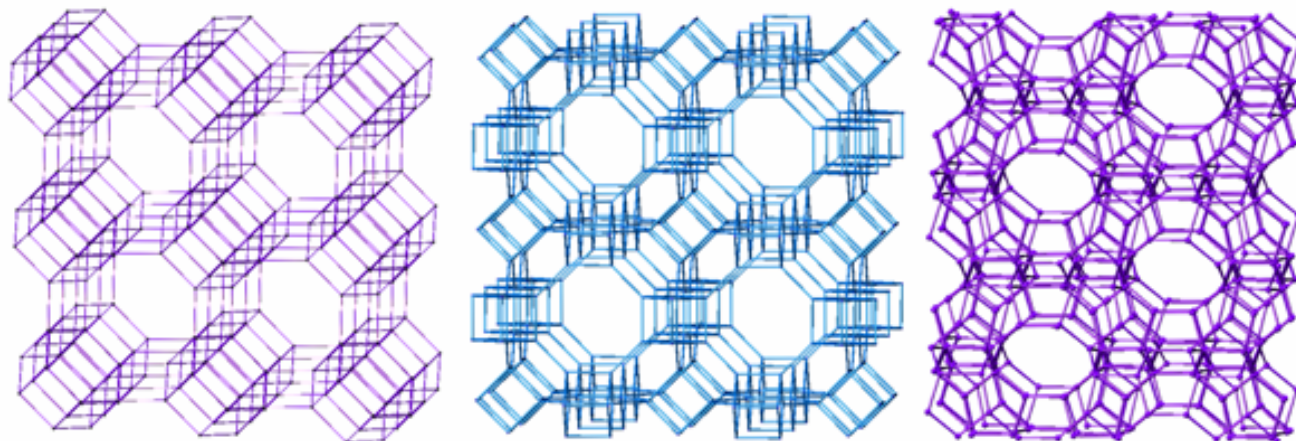
Dodekaéder



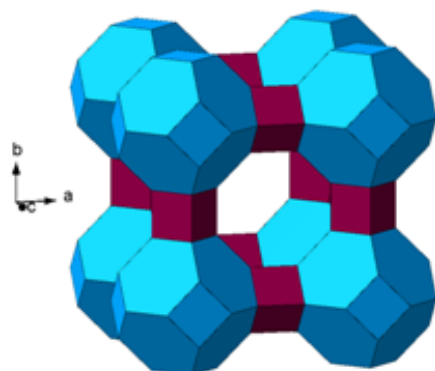
Zeolit X $\text{Na}_{88}\text{Al}_{88}\text{Si}_{104}\text{O}_{384} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{172}$



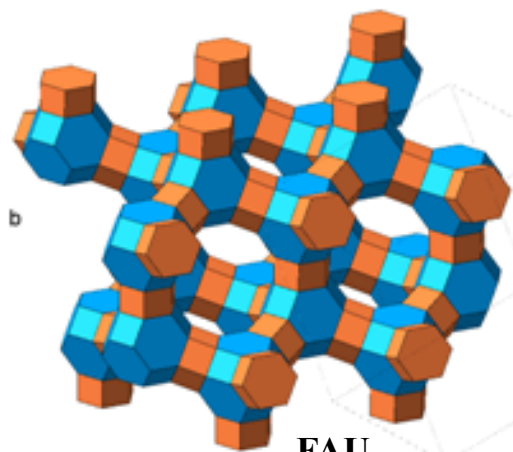
Zeolity - pórovité hlinitokremičitany so zložitou štruktúrou, všeobecného vzorca $M_n[Al_nSi_{m-n}O_{2m}].xH_2O$



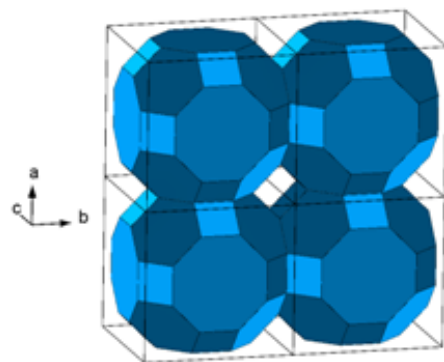
SOD



LTA

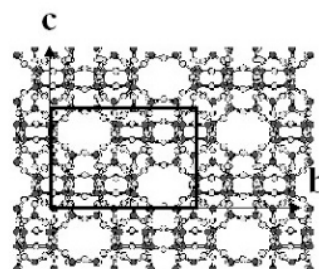


FAU

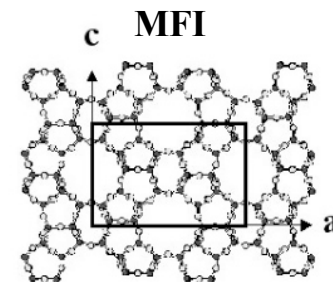


supercage

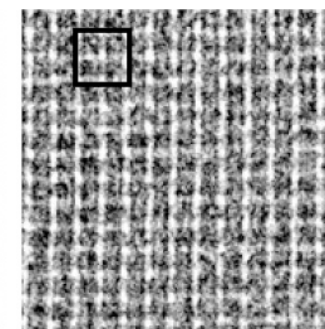
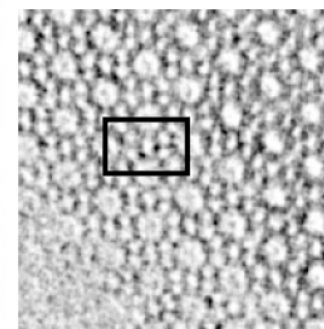
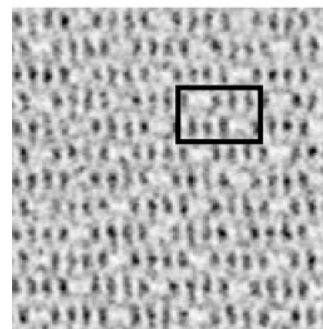
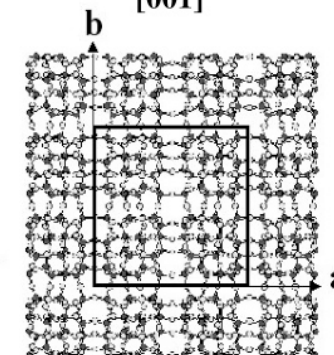
[100]



[010]

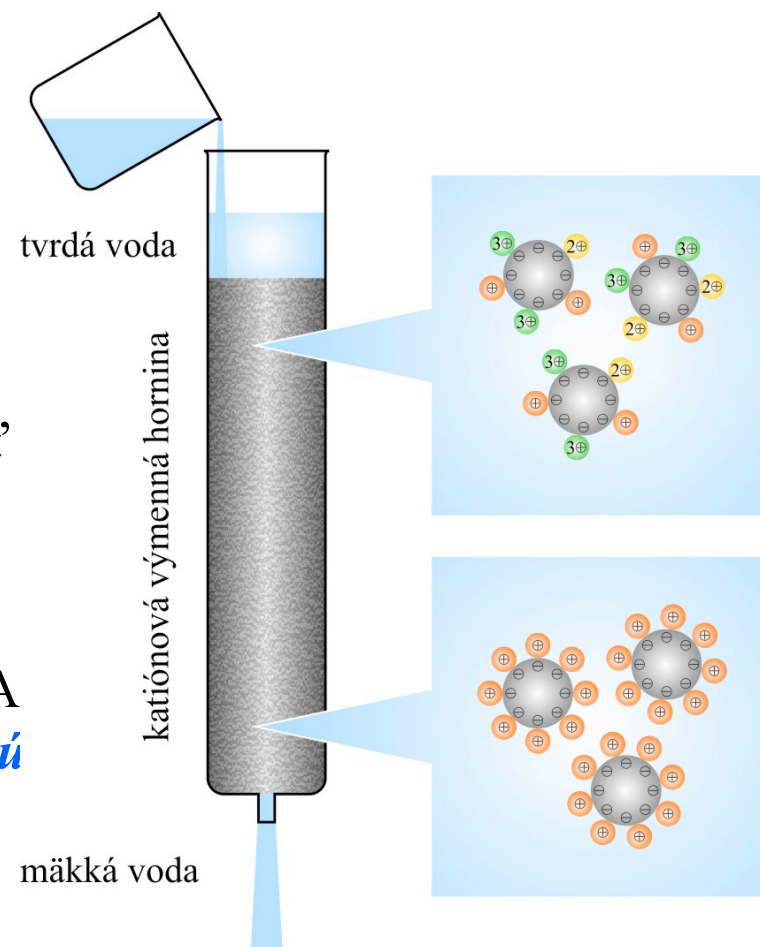


[001]

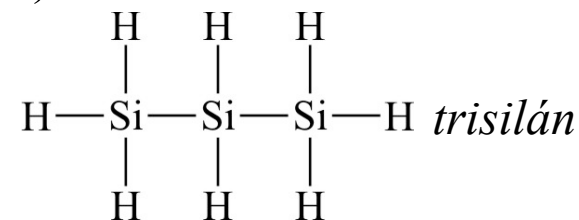
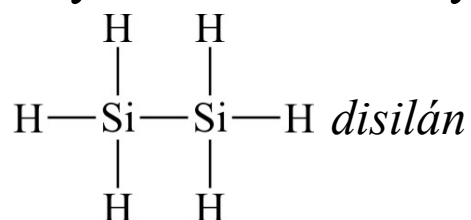
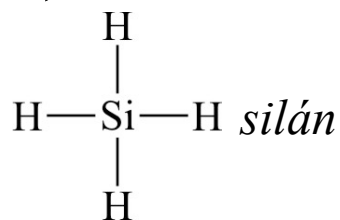


Využitie zeolitov: (štyri hlavné využitia zeolitov)

- **adsorbenty molekúl** – rôzna veľkosť dutín a kanálikov v zeolitoch sa využíva pri selektívnom delení plynov a kvapalín v priemysle a v plynovej chromatografii
- **póry** v zeolitoch veľkosťou zodpovedajú malým kovalentným molekulám - jednou z hlavných aplikácií zeolitov je ich použitie na sušenie organických kvapalín
- zeolity bohaté na Al sú **hydrofilné** a ich schopnosť viazať vodu ich predurčuje na použitie ako sušiacich činidiel (**molekulové sitá**)
- **separácia plynov** – zeolity sú veľmi selektívne pri absorpcii plynov (napr. zeolit 5A -vápenatá forma zeolitu-A a 13X - sodná forma zeolitu X) jednoznačne **uprednostňujú absorpciu dusíka** pred kyslíkom
- **iónomeniče** – ďalšou dôležitou aplikáciou nízkokremíkatých zeolitov je ich využitie pri iónovej výmene (na obrázku je znázornený proces **zmäkčovania tvrdej vody** obsahujúcej najmä Ca^{2+} , Mg^{2+} alebo Fe^{3+} ióny)
- **priemyselné katalyzátory** – zeolity sú dôležité priemyselné katalyzátory napr. v nízkokremíkatých zeolitoch v pôvodnej sodnej forme sa môžu sodné katióny vymieňať za katióny **iných kovov** alebo za **katióny vodíka** (tvoria sa koncové OH skupiny). Tieto skupiny sú silne kyslé, takže zeolity sú vynikajúce **katalyzátory organických syntéz** (syntetický zeolit ZSM-5 zloženia $\text{Na}_n(\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}) \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($n < 27$, $y \approx 16$) katalyzuje alkyláciu benzénu, izomerizáciu xylénu a konverziu metanolu na uhl'ovodíky (pre motorové paliva)

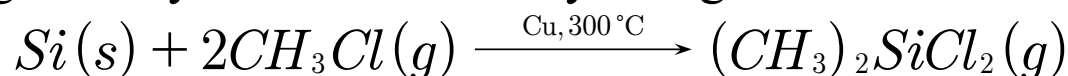


Silány a silikóny - analógy hydridov k **nasýteným uhl'ovodíkom** (monosilán SiH₄, disilán Si₂H₆, trisilán Si₃H₈ a cyklické cyklo-Si₅H₁₀ and cyklo-Si₆H₁₂)

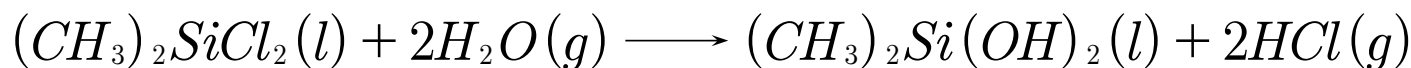


Náhradou atómov vodíka v silánoch **inými** atómami alebo skupinami získame **organosilány**.

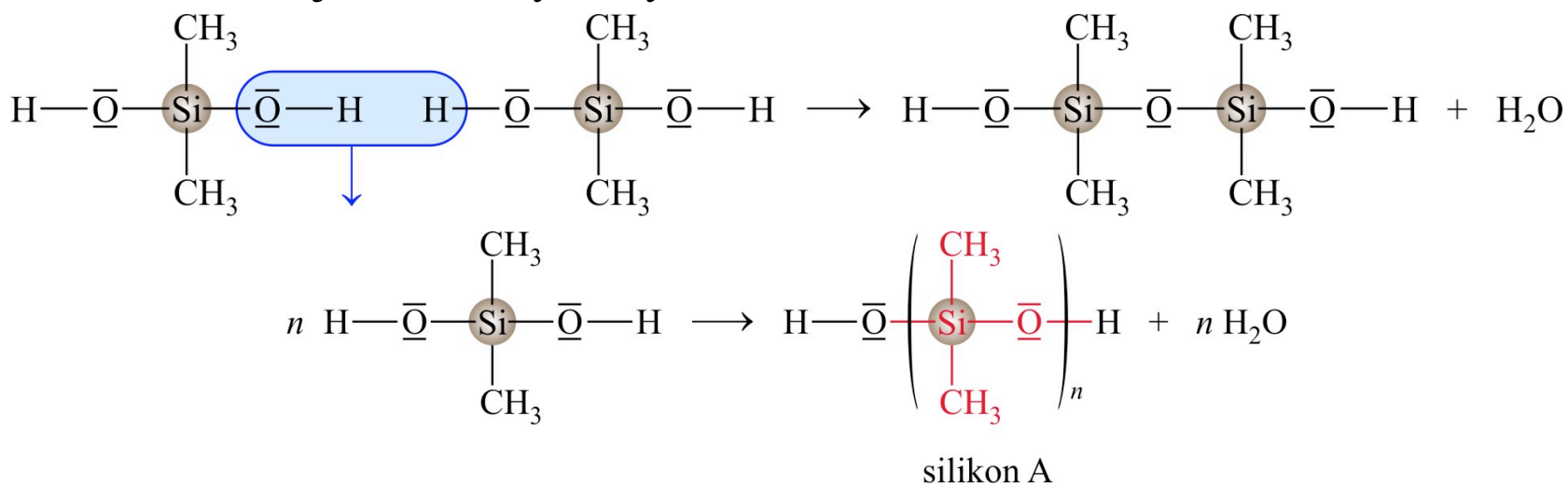
Príprava: - alkylhalogénsilány reakciou Si s alkylhalogenidmi:



Hydrolyzou alkylhalogénsilánov sa tvoria **silanolý** (R₃SiOH, R₂Si(OH)₂ a RSi(OH)₃):



• dimetylsilanol podlieha **polymerizačnej** reakcii v ktorej sa z mnohých molekúl dimetylsilanolu uvoľňujú molekuly vody:



Polysiloxány - podľa dĺžky a vetvenia reťazcov sú to olejovité kvapaliny (**silikónové oleje**) alebo mazivá (**silikónový tuk**) až tuhé látky (**silikónový kaučuk**).

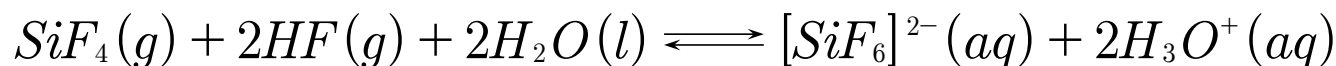
Teplovzdorné látky - využitie v strojárstve a elektrotechnike.

Halogenidy kremíka - halogénosubstituované **deriváty silánov** (SiX_4 , $\text{Si}_n\text{X}_{n+2}$ - až $\text{Si}_{14}\text{F}_{30}$, $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$, Si_2Br_6 a Si_2I_6)

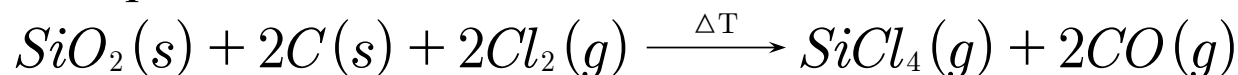
SiF₄ je bezfarebný plyn a vzniká reakciou:



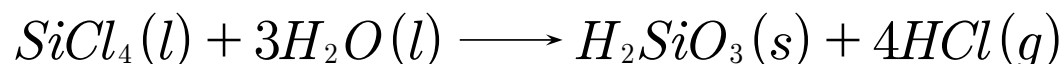
• SiF₄ je **Lewisova kyselina** ($\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ existuje len v **roztoku**):



SiCl₄ je bezfarebná kvapalina a vzniká reakciou:



• SiCl₄ **reaguje** intenzívne s **vodou** za tvorby kyseliny kremičitej a plynného chlorovodíka:

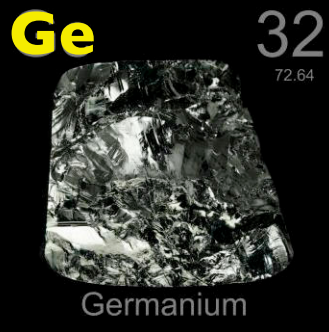


Diagonálna podobnosť bóru a kremíka:

- **tuhý oxid** B_2O_3 má **kyslé vlastnosti** podobne ako SiO_2
- kyselina H_3BO_3 je **slabá kyselina** podobne ako H_4SiO_4
- tvoria **plynné hydridy**
- BF_3 tvorí vo vodnom roztoku stabilné ióny **BF_4^-** , tak ako SiF_4 ióny **SiF_6^{2-}**
- tvoria veľký počet rozmanitých **boritanov** a **kremičitanov** (zdieľanie spoločných atómov O)

1	2	13	14
Li	Be	B	C
Na	Mg	Al	Si

Podobnosť bóru a kremíka môže objasňovať na základe ich **nábojovej hustoty**, pretože väzby v zlúčeninách B a Si sú výlučne **kovalentné**. Navyše, obidva prvky sú **polokovy**, majú podobné **elektronegativity** a majú podobné **rozmery** čo vedie k podobnému chemickému správaniu.



- **štruktúra** diamantového typu
- **polovodič** (malá šírka zakázaného pásu)
- **rozptýlené** v kremičitanech, v zinkových a cínových rudách
- nie je známy jeho **biologický účinok**
- miniatúrne **elektronické prístroje** na sledovanie činnosti vnútorných orgánov



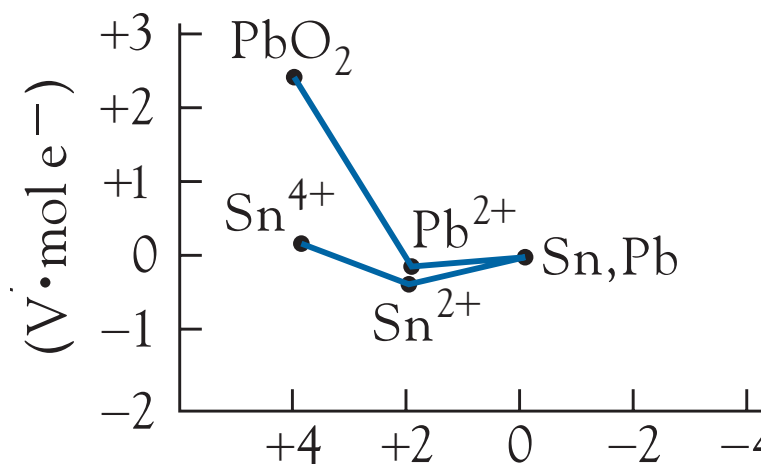
- tvrdý, netoxický **kov** s nízkou teplotou topenia. (**232°C**)
- dve **alotropické modifikácie** (α -Sn, sivý cín teplota modifikačnej premeny pod 13,6 °C; β -Sn, kovová modifikácia biely cín nad 13,6 °C)
- **organociničité** zlúčeniny ($\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOCOCH}_3$) sú nervové **jedy**
- organociničité zlúčeniny sa používajú ako **fungicídy**, **baktericídy** (prostriedky na ochranu dreva)
- obalové materiály potravín (**staniol**, **pocínovanie** obalov konzerv)
- Sn^{II} sa **kumuluje** v mäkkých tkanivách, Sn^{IV} v kostiach



- na Zemi **najrozšírenejší** ťažký prvok (izotopy: ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb)
- ťažký, nízkotavitel'ný, **toxický kov** (zmeny v nervovej sústave, krvi a cievach)
- 98 % Pb v atmosfére z **ľudskej činnosti** (olovnaté benzíny (75 %), metalurgia (17 %), spaľovanie uhlia, nafty a dreva (4 %), výroba cementu (2 %))
- Pb zo vzduchu sa dostáva dažďovou vodou do **pôdy** a následne do **rastlín**
- do **tela** sa dostáva hlavne prostredníctvom **potravy**
- v tele sa najskôr **kumuluje** v mäkkých tkanivách (obličky, pečeň), neskôr v kostiach, zuboch a vlasoch, malé množstvo v sivej mozgovej hmote
- **prejavy otravy**: únava, malátnosť, nechutenstvo, bolesti hlavy, straty pamäti
- **chelátová terapia**, **antibiotiká**, **kyselina askorbová**

Cín a olovo - oxidačné stavy M^{IV} a M^{II}

- stabilita oxidačného stavu **+II** je dôsledkom efektu *inertného elektrónového páru*
- Sn^{IV} a Pb^{IV} sú silné *oxidovadlá*
- tvorba *iónov* je vzácna (zlúčeniny v tuhom stave)
- v oxidačnom stave **+IV** sú ich zlúčeniny *kovalentné*
- **Sn^{II}** tvorí *kovalentné* zlúčeniny (*iónové* len v tuhom stave); **Pb^{II}** tvorí ión **2+** v tuhom stave aj v roztoku

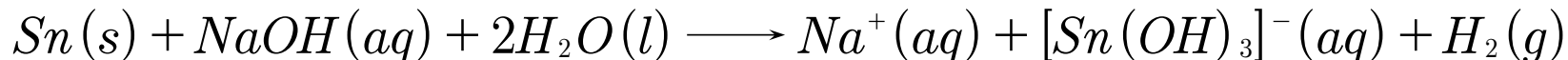
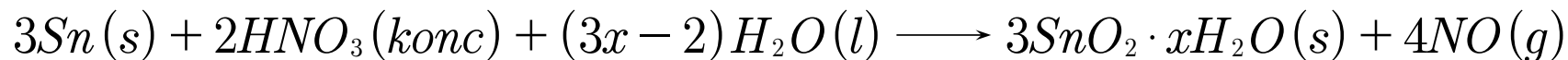


Íón	Nábojová hustota (C.mm ⁻³)	Íón	Nábojová hustota (C.mm ⁻³)
Pb^{2+}	32	Pb^{4+}	196
Sn^{2+}	54	Sn^{4+}	267

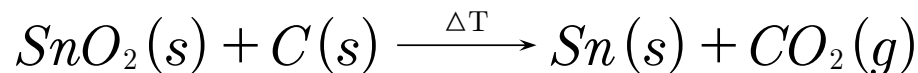
Vlastnosť	Sn	Pb
Íónový polomer M^{2+} (pm)	118	119
I. ionizačná energia (kJ.mol ⁻¹)	709	716
Elektródový potenciál E° (V) M^{2+} $M^{2+}(aq) + 2 e^- \rightarrow M(s)$ $M^{4+}(aq) + 2 e^- \rightarrow M^{2+}(aq)$	-0.137 +0.154	-0.125 +1.5
Teplota topenia, (°C)	232	327
Teplota varu (°C)	2623	1751
Hustota (g.cm ⁻³) pri 20 °C	5.77 (α , šedý) 7,29 (β , biely)	11,34
Tvrdosť	1,6	1,5
Elektrická vodivosť	14,4	7,68

Chemické reakcie a výroba cínu:

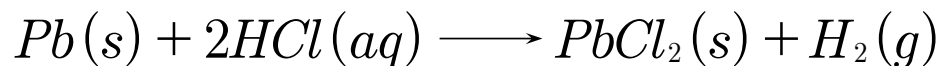
- je **amfotérny** (prejav jeho slabých kovových vlastností):



- výroba Sn:**



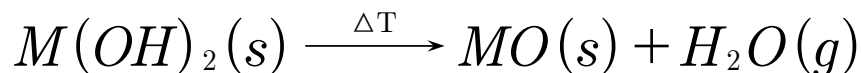
Olovo je **menej reaktívne** ako Sn, s kyselinami reaguje len za tepla:



- výroba Pb:**

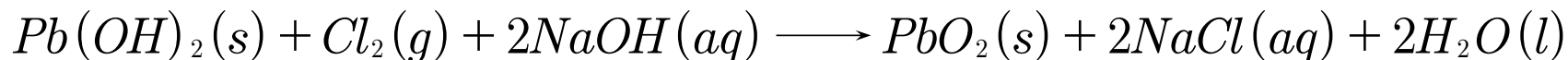


Oxidy cínu a olova:



(M = Sn^{II}, Pb^{II})

- (**SnO₂** reakciou cínu s koncentrovanou HNO₃), **PbO₂**:



- PbO₂ sa vytvára oxidáciou PbO na katóde v **olovených akumulátoroch**

- PbO₂** je veľmi silné **oxidačné činidlo**:



Halogenidy cínu a olova

SnCl₄ je typický *kovalentný* chlorid (olejovitá kvapalina dymiaca na vlhkom vzduchu za vzniku komplexného aniónu [SnCl₃(OH)₃]²⁻)

Využitie: výpary sa aplikujú na čerstvo pripravené sklo, vytvára sa tenká vrstva na povrchu podstatne zlepšujúc jeho *pevnosť* (dôležité pre sklá v okuliaroch)

- hrubšia nanosená vrstva pôsobí ako *elektrický vodivá vrstva* (používa sa na palubné okna lietadiel -zamedzuje mrznutiu).

PbCl₄ - žltá olejovitá kvapalina, vlhkom sa rozkladá a pri zahrievaní *exploduje*.

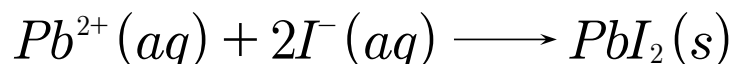
PbBr₄ a **PbI₄** *neexistujú* (dostatočný potenciál oboch halogenidov na redukciu Pb^{IV} na Pb^{II}).

SnCl₂ je kovalentná tuhá látka, rozpustná v *organických rozpúšťadlách*.

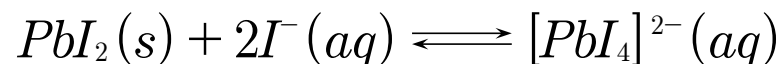
Využitie: dobré redukčné činido na redukciu Fe(III) na Fe(II) vo vodnom roztoku pri *kvantitatívnej analýze* rúd železa.

PbX₂ (X = Cl, Br a I) sú všetky vo *vode málo rozpustné* iónové tuhé látky.

Zmiešaním bezfarebného roztoku Pb²⁺ s roztokom I⁻ sa tvoria jasnožlté kryštály **PbI₂** :



Prídavok *veľkého nadbytku* jodidových iónov spôsobuje rozpustenie zrazeniny :



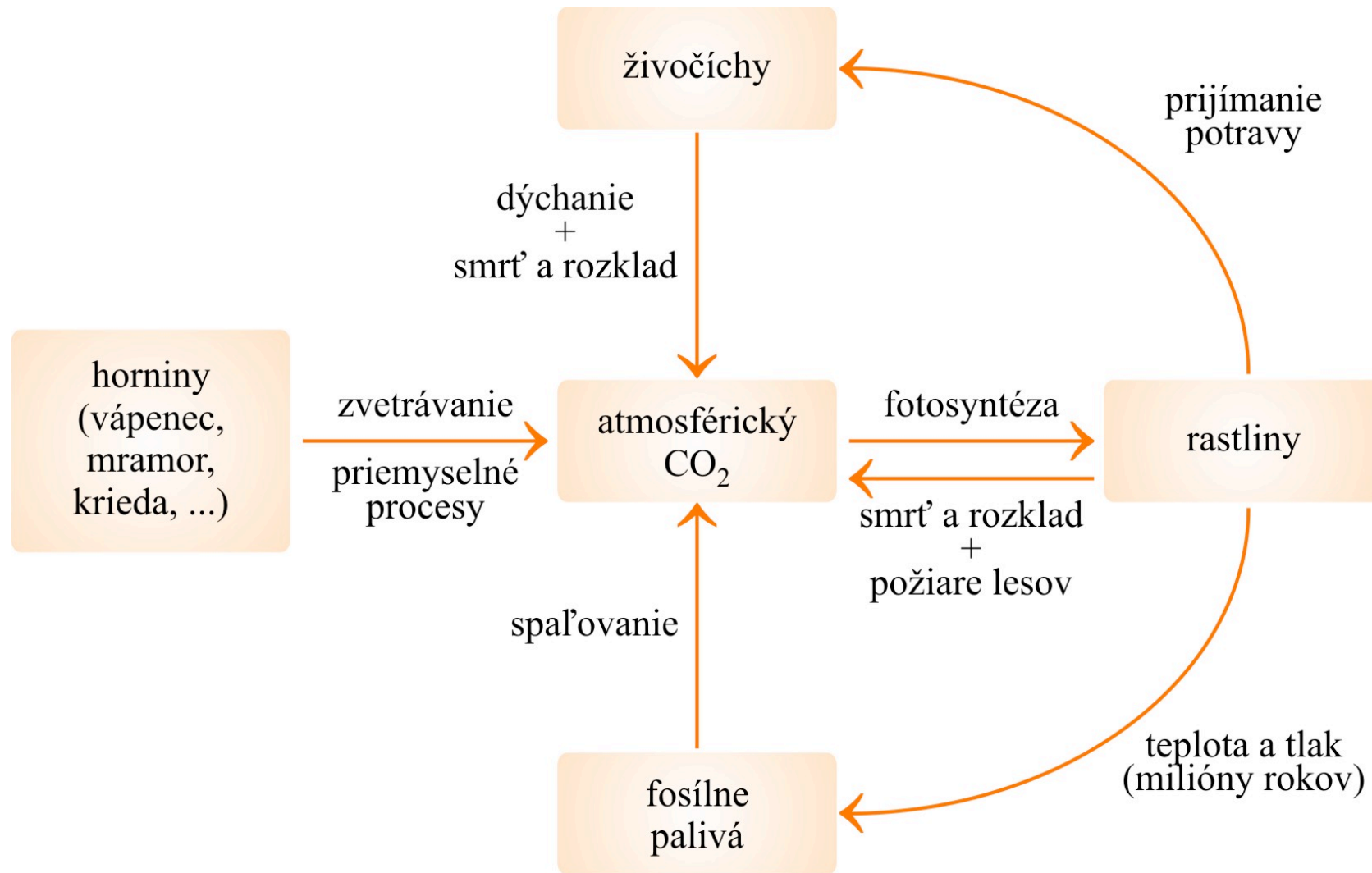
Jednou z mála *rozpustných* zlúčenín olova je dusičnan olovnatý **Pb(NO₃)₂**:



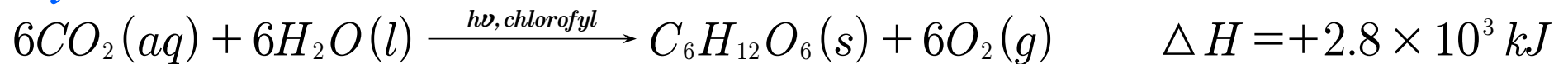
Prídavok rozpustnej *chrómanovej soli* k vodnému roztoku Pb(NO₃)₂ vedie k vzniku málo rozpustného *žltého pigmentu* PbCrO₄. Ďalším pigmentom obsahujúcim olovo používaným v keramickej glazúre ako aj pri výrobe farieb je *olovená biela* 2PbCO₃.Pb(OH)₂.

Biologické aspekty

Cyklus uhlíka v prírode



Fotosyntéza



Rýchlosť **pribúdania** CO₂ prekonáva rýchlosť jeho absorpčných mechanizmov!

Kremík - druhý najrozšírenejší prvok v Zemskej kôre

- jeho biologická úloha je však limitovaná **nízkou rozpustnosťou** jeho bežných foriem výskytu (SiO_2 a H_4SiO_4) vo vode
- okolo 2×10^{11} ton H_4SiO_4 sa každoročne rozpúšťa v mori (budovanie **kostier morských živočíchov**)
- ovca **skonzumuje** okolo 30 g Si za deň; **ľudia** skonzumujú denne okolo 30 mg Si
- H_4SiO_4 nereaguje alebo sa nespája s **organickými molekulami**
- prídavok H_4SiO_4 k nasýtenému neutrálnemu roztoku toxických Al^{3+} spôsobuje takmer úplné **vyzrážanie nerozpustných hydratovaných hlinítokremičitanov**

Cín - vo forme jednoduchej **anorganickej** zlúčeniny má veľmi nízku toxicitu, jeho **organokovové** zlúčeniny sú však veľmi toxické.

Olovo - typicky relatívne **nízka** koncentrácia Pb v životnom prostredí, kedy sa začnú prejavovať symptómy **toxickej otravy**.