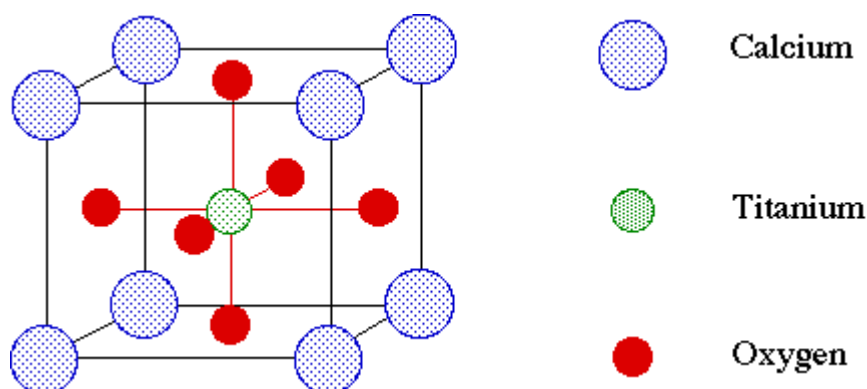


Gustav Plesch, Jozef Tatiersky

SYSTEMATICKÁ ANORGANICKÁ CHÉMIA



2004

OMEGA INFO, Bratislava

MDT54.6

Série Omega Info: Chemická literatúra 6

SYSTEMATICKÁ ANORGANICKÁ CHÉMIA

© Doc. RNDr. Gustav Plesch, DrSc, RNDr. Jozef Tatierysky

KATEDRA ANORGANICKEJ CHÉMIE,
PRÍRODOVEDECKÁ FAKULTA, UNIVERZITA KOMENSKÉHO

Recenzenti: Prof. RNDr. Peter Schwendt, DrSc.
RNDr. Dalma Gyepesová, CSc.

139 strán, 22 obrázkov, 8 citácií
rozsah AH 7,15

Vydalo vydavateľstvo Doc.RNDr.Jozef Kuruc,CSc. - OMEGA INFO,
Vyšehradská 33, 851 06 Bratislava ako svoju 12. publikáciu
<http://www.omegainfo.sk>

Za odbornú a jazykovú stránku týchto skrípt zodpovedajú autori

ISBN **80-967741-9-0**
EAN **9788096774197**

Obsah

Úvod.....	3
1. Základné metódy prípravy prvkov a ich zlúčenín.....	4
2. Chémia prvkov s elektrónovou konfiguráciou s a p	
2.1 Nekovové prvky	
2.1.1 Vodík.....	8
2.1.2 Vzácné plyny.....	12
2.1.3 Kyslík	13
2.1.4 Síra.....	22
2.1.5 Halogény.....	28
2.1.6 Dusík	34
2.1.7 Fosfor.....	41
2.1.8 Bór.....	48
2.1.9 Uhlík.....	55
2.1.10 Kremík.....	63
2.2 Kovové a polokovové prvky	
2.2.1 Alkalické kovy.....	69
2.2.2 Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra.....	73
2.2.3 Al, Ga, In, Tl.....	78
2.2.4 Ge, Sn, Pb.....	82
2.2.5 As, Sb, Bi.....	86
2.2.6 Se, Te, Po.....	89
3. Chémia prvkov s konfiguráciou d^1 až d^{10}	
3.1 Ti, Zr, Hf.....	93
3.2 V, Nb, Ta.....	97
3.3 Cr, Mo, W.....	100
3.4 Mn, Tc, Re.....	105
3.5 Fe.....	108
3.6 Co, Ni.....	113
3.7 Platinové kovy.....	116
3.8 Cu, Ag, Au.....	120
3.9 Zn, Cd, Hg.....	126
3.10 Sc, Y, La, Ac, lantanoidy, aktinoidy.....	131
Použitá a doporučená literatúra.....	137

ÚVOD

Predložené skriptá vznikli ako učebné podklady k prednáške Systematická anorganická chémia (1) a Systematická anorganická chémia (2), pre študentov učiteľstva všeobecnovzdelávacích smerov, u ktorých je jedným zo študijných smerov chémia. Učebné texty poskytujú rámcový prehľad anorganickej chémie prvkov, ktorý je vhodné doplniť si štúdiom odporúčanej literatúry uvedenej na konci skrípt.

Tieto učebné texty sú zverejnené v elektronickej forme aj na internetovej stránke Knižnice Prírodovedeckej fakulty na nasledovnej adrese:

<http://www.fns.uniba.sk/prifuk/tempus/index.htm>

Autori ďakujú recenzentom za ich pripomienky a poznámky, ktoré pomohli zlepšiť tieto skriptá. Ďakujeme RNDr. Erikovi Rakovskému, PhD. za pomoc pri technickej príprave skrípt.

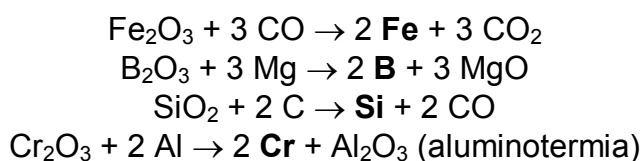
Autori

1. ZÁKLADNÉ METÓDY PRÍPRAVY PRVKOV A ICH ZLÚČENÍN

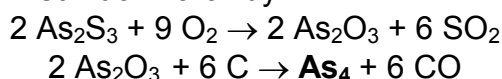
V tejto kapitole uvádzame najdôležitejšie reakcie, ktoré sú charakteristické pre prípravu najfrekvencovanejších skupín zlúčenín. Podrobnejšie sú tieto reakcie diskutované v kapitolách o chémii jednotlivých prvkov. Hlavné produkty v každej reakcii sú graficky zvýraznené hrubým písmom.

Príprava prvkov

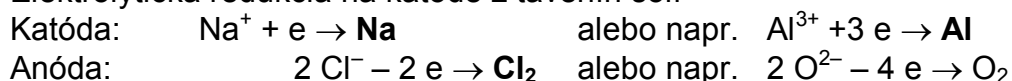
Redukcia oxidov



Redukcia oxidov po konverzii sulfidov na oxidy



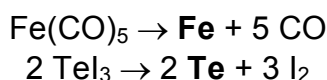
Elektrolytická redukcia na katóde z tavenín solí



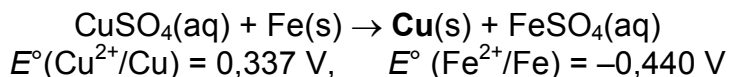
Elektrolytická redukcia na katóde z vodných roztokov solí



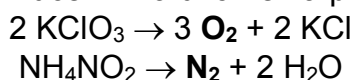
Termický rozklad termolabilných zlúčenín na elektricky rozžeravenom W vlákne (príprava malých množstiev čistých kovov)



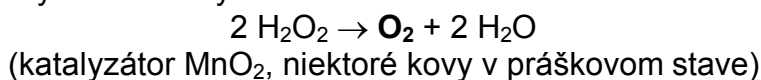
Vytlačenie (redukcia) z roztokov zlúčenín prvkom s negatívnejším štandardným elektródovým potenciálom



Termický rozklad termolabilných zlúčenín za uvoľnenia plynu

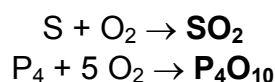


Rozklad zlúčenín s využitím katalyzátora

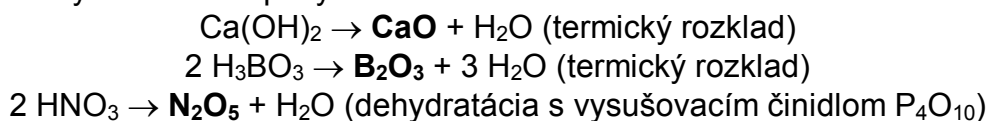


Príprava oxidov

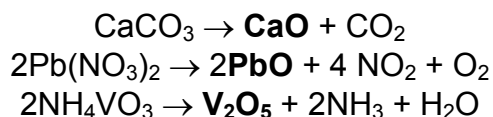
Priame zlučovanie prvkov



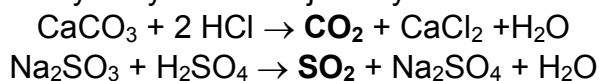
Dehydratácia hydroxidov resp. kyselín



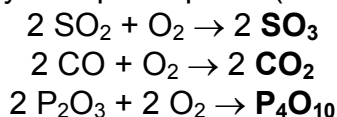
Termický rozklad vhodných zlúčenín



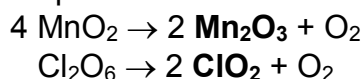
Rozklad solí slabých kyslíkatých kyselín silnejšou kyselinou



Oxidácia oxidov s nižším oxidačným stupňom prvku (niekedy je nutný katalyzátor)

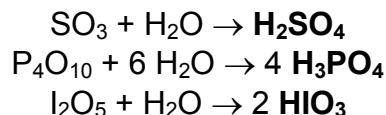


Termický rozklad oxidu za redukcie prvku a uvoľňovania kyslíka

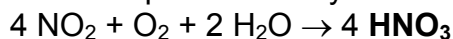


Príprava kyselín

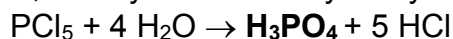
Reakcia anhydridov kyselín s vodou



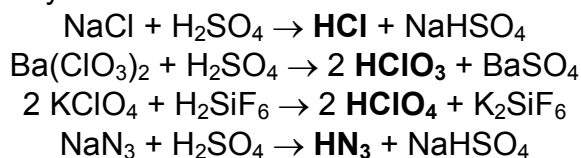
Absorpcia niektorých oxidov vo vode v prítomnosti kyslíka



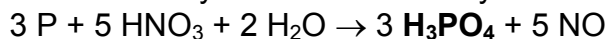
Hydrolytické štiepenie zlúčenín, v ktorých obe zložky sú kyselinotvorné



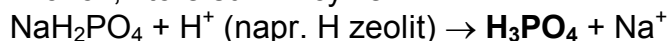
Vytlesňovanie solí silnými kyselinami



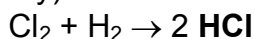
Oxidácia prvkov vo vodnom roztoku kyselinami s oxidačným účinkom



Konverzia solí meničmi iónov, ktoré sú v H cykle

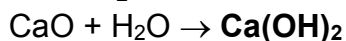
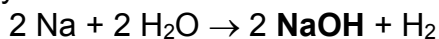


Priama reakcia prvkov (halogenovodíky)

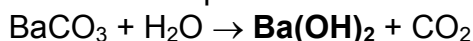


Príprava hydroxidov

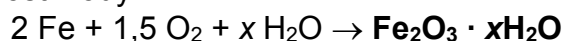
Reakcia vody so zásadotvornými kovmi alebo oxidmi



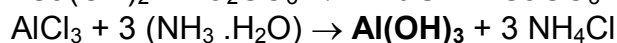
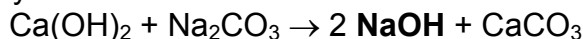
Reakcia niektorých solí s horúcou vodnou parou



Oxidácia kovov v prítomnosti vody

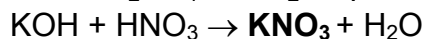
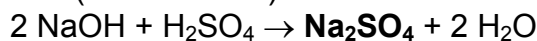


Reakcia hydroxidu/zásady so soľou v roztoku

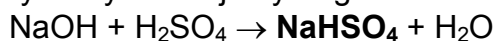


Príprava solí, hydrogensolí a hydroxidsolí

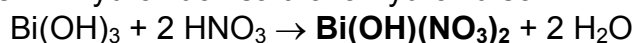
Reakcia hydroxidu s kyselinou (neutralizácia)



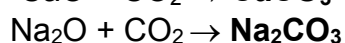
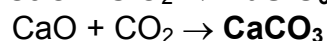
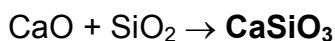
neúplným vysýtením kyseliny vznikajú hydrogensoli



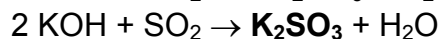
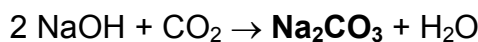
neúplným vysýtením hydroxidov sa tvoria hydroxid soli



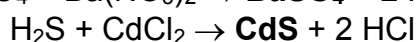
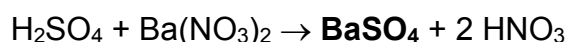
Reakcia anhydridov kyselín a zásad



Reakcia hydroxidu s oxidom nekovu



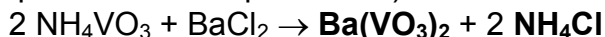
Reakcia kyseliny so soľou (ak vzniknutá soľ je málo rozpustná alebo vedľajší produkt je ľahko prchavý)



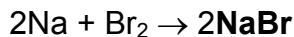
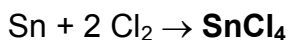
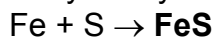
Reakcia hydroxidu so soľou



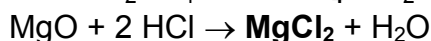
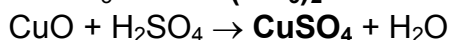
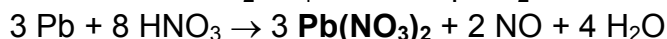
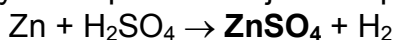
Podvojná záměna dvou solí (možno použiť, ak vznikajúce soli možno od seba oddeliť v dôsledku ich rôznej rozpustnosti alebo prchavosti)



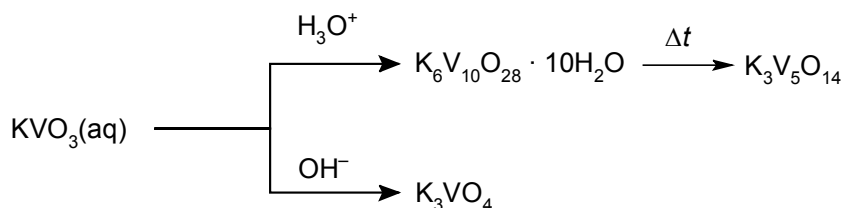
Priama reakcia prvkov za vzniku solí bezkyslíkatých kyselín



Rozpúšťanie kovov resp. oxidov v kyselinách (Pri rozpúšťaní kovu sa v závislosti od jeho štandardného elektródového potenciálu uvoľňuje vodík alebo sa rozkladá tá zložka kyseliny, ktorá slúži na oxidáciu kovu. Čím má kov pozitívnejší potenciál, tým silnejšie oxidačné vlastnosti musí mať kyselina použitá na jeho rozpúšťanie)

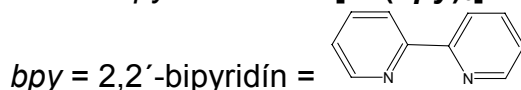
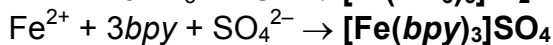
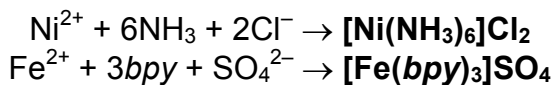


Soli izopolykyselín sa pripravujú v roztoku v závislosti od pH prostredia, niekedy aj termickým rozkladom:

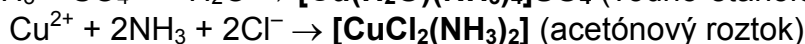
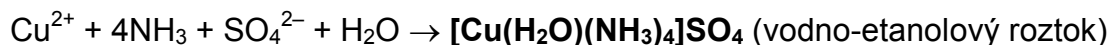


Príprava koordinačných zlúčenín

Príprava koordinačných zlúčenín je veľmi rôznorodá v závislosti od typu komplexov (ich stability, reaktivity...). Najjednoduchší spôsob je reakcia roztokov obsahujúcich príslušný centrálny atóm a ligandy:



Často je potrebné použiť zmes rozpúšťadiel alebo nevodné prostredie (napríklad na urýchlenie kryštalizácie alebo zníženie konkurencieschopnosti molekúl vody v obsadzovaní voľných koordinačných miest na centrálnom atóme):



2.1.1 VODÍK

H (hydrogenium, hydrogen)

VŠEOBECNÉ VLASTNOSTI PRVKU

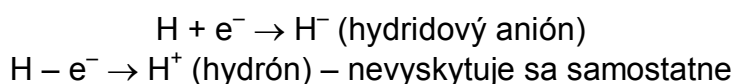
- skupina, 1. perióda, elektrónová konfigurácia: $1s^1$
- $\chi = 2,15$ (Pauling)
- Izotopy: ^1H (prócium), ^2H (deutérium, D), ^3H (trícium, T; rádioaktívne)

Výskyt

- vodík sa vyskytuje v zemskej kôre v množstve 1,52 kg/t. Z hľadiska izotopového zloženia sa v 1 móle prírodného vodíka nachádza 0,999844 mol prócia, $1,56 \cdot 10^{-4}$ mol deutéria a $1 \cdot 10^{-17}$ mol trícia.
- vodík sa vyskytuje predovšetkým vo forme vody: tuhej (ľad na póloch, ľadovce) kvapalnej (povrchové a podzemné vody), chemicky viazanej v mineráloch (hydráty, hydroxosoli) a v plynnom stave (vzdušná vlhkosť).
- vo vesmíre je najrozšírenejším prvkom

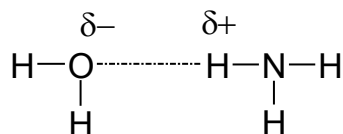
Väzbové možnosti

- klasické dvojelektrónové σ -väzby s rôznou polaritou (H_2O , CH_4 , HF ...)
- iónová väzba – anión H^- (CaH_2)
- elektrónovodeficitné σ -väzby (atóm H je mostíkový), napr. v BeH_2 , B_2H_6 ...
- mostíkový atóm vodíka v hydridokomplexoch $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\mu\text{-H})\text{Cr}(\text{CO})_5]^-$...
- z hľadiska polarizácie väzby môže vodík okrem kovalentných väzieb tvoriť anión alebo kation:



Vodíková väzba

- napriek tomu, že patrí medzi slabé väzby (≈ 30 kJ/mol) je mimoriadne významná rovnako v anorganickej ako aj organickej chémii a biochémi. Vďaka vodíkovým väzbám môžu vzniknúť napríklad "dvojité závitnice" nukleových kyselín a môžu sa prenášať genetické informácie.
- vodíkové mostíky vznikajú medzi atómami s dostatočne vysokou elektronegativitou, pričom na atóme vodíka musí byť čiastkový kladný náboj a na interagujúcom atóme musí byť čiastkový záporný náboj, napr.:



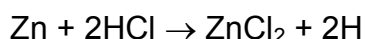
- medzijadrová vzdialenosť medzi atómom kyslíka a dusíka (v tomto prípade) sa nazýva "dĺžka vodíkovej väzby".
- vodíková väzba môže byť intramolekulová (v rámci jednej molekuly) alebo intermolekulová (medzi rôznymi molekulami).
- vodíkové mostíky výrazne vplyvajú na niektoré vlastnosti látok, napr. v porovnaní so sulfánom by voda mala mať veľmi nízku teplotu topenia aj varu (pretože $M_r(\text{H}_2\text{O}) < M_r(\text{H}_2\text{S})$), no vďaka vodíkovým mostíkom medzi molekulami vody je to naopak.

- molekuly vody sú navzájom viazané do tetraédrického usporiadania – dve kovalentné a dve vodíkové väzby
- v dôsledku vodíkových väzieb má tuhá voda (ľad) štruktúru s veľkými dutinami

Elementárny vodík (monovodík)

- je veľmi reaktívny.
- vzniká disociáciou divodíka elektrickým výbojom:

$$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}, \quad \Delta H = 436 \text{ kJ/mol}$$
- ale tiež v roztokoch, pričom sa nazýva “*hydrogenium in statu nascendi*”, teda “vodík v stave zrodu”:



- ak v roztoku nie je redukovateľná látka, monovodík prechádza na divodík:

$$2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$$

- monovodík je veľmi silné redukčné činidlo:

$$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}, \quad E^\circ = -2,1 \text{ V}$$

Molekulový vodík (divodík)

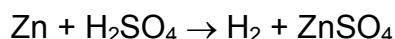
- patrí medzi slabé redukčné činidlá (v kyslom prostredí):

$$2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}, \quad E^\circ = 0 \text{ V (z definície)}$$
- jeho aktivita sa zvyšuje na povrchu kovov, preto sa pri jeho priemyselnom využití často používajú kovové katalyzátory
- s kyslíkom vytvára výbušnú zmes – traskavý plyn

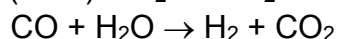
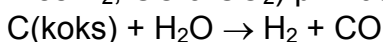
$$2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} \text{ – silne exotermická reakcia}$$

Príprava a výroba vodíka

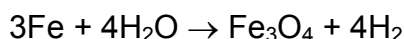
- v laboratóriu sa vodík pripravuje reakciou neušľachtilých kovov so zriedenými roztokmi silných kyselín, napr.



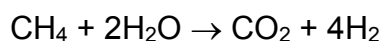
- v priemysle sa používajú viaceré metódy výroby podľa typu ďalšieho použitia vodíka, napr. výroba vodného plynu (zmes H_2 , CO a CO_2) pri $1000 \text{ }^\circ\text{C}$:



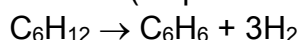
- rozklad vodnej pary na rozžeravenom železe:



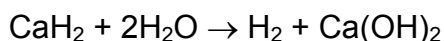
- “reformovanie zemného plynu” prebieha pri vysokej teplote ($700 \text{ }^\circ\text{C} - 830 \text{ }^\circ\text{C}$) a tlaku (4 MPa) v prítomnosti niklu ako katalyzátora (deponovanom na oxide hlinitom jako nosiči):



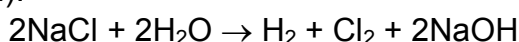
- dehydrogenácia nasýtených uhľovodíkov (za prítomnosti Pt ako katalyzátora):



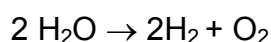
- hydrolýza hydridov:



- čistý vodík sa najčastejšie pripravuje elektrolýzou vodného roztoku NaCl (ďalšími produktmi sú Cl_2 a NaOH):



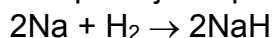
- elektrolýza vody



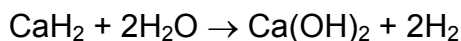
Binárne zlúčeniny vodíka

Iónové hydridy

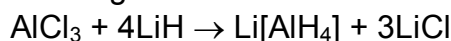
- obsahujú anión H^- .
- patria medzi silné redukčné činidlá. Pripravujú sa priamym zlučovaním prvkov:



- vo vode hydrolyzujú za uvoľňovania vodíka:



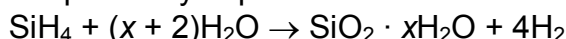
- komplexné hydridy sa využívajú na redukciu v organických syntézach. Pripravujú sa napríklad reakciou bezvodých halogenidov:



Kovalentné (molekulové) zlúčeniny

- sú to najmä zlúčeniny vodíka s nekovovými prvkami 13. až 17. skupiny, napr.: CH_4 , SiH_4 , NH_3 , H_2O , HCl , B_nH_x ...
- voči vode sa správajú rôzne, podľa polarizácie väzby a podľa prítomnosti voľných orbitálov:

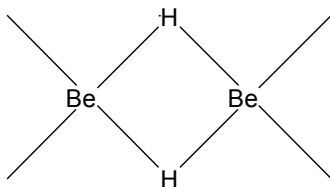
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ pri bežných podmienkach reakcia neprebíha



- najvýznamnejšou zlúčeninou je voda, tvorená polárnymi molekulami H_2O . Patrí medzi výborne ionizujúce rozpúšťadlá. Mnohonásobnou elektrolýzou vody sa zvyšok obohacuje o "ťažkú vodu" D_2O – využíva sa na riadenie jadrových reakcií (moderátor neutrónov)

Polymérne hydridy

- tuhé neprchavé polymérne zlúčeniny s vodíkom ako mostíkovým atómom
- BeH_2 , AlH_3



Hydridy s kovovým charakterom

- nestechiometrické zlúčeniny vodíka s niektorými kovmi, napr. chrómom, železom, kobaltom, niklom
- vodík je viazaný v intersticiálnych (medziuzlových) polohách kryštálovej štruktúry kovu
- obsah vodíka v týchto zlúčeninách sa mení v závislosti od parciálneho tlaku vodíka a teploty

Hydridy prechodného typu

- nestechiometrické zlúčeniny vodíka napríklad so skandiom, ytriom, zirkóniom ($\text{ZrH}_{1,30}$ – $\text{ZrH}_{1,75}$)
- obsah vodíka je premenlivý podobne ako pri kovových hydridoch

Použitie vodíka

- redukčné a hydrogenáčne činidlo v chemickom priemysle
- divodík sa uplatňuje ako palivo napr. v raketových motoroch

- kyslíkovo–vodíkový plameň sa používa na rezanie kovov s vysokou teplotou topenia
- veľmi perspektívna je tzv. vodíková chémia – vodík sa používa ako ekologické palivo (produktom spaľovania je voda)
- v stlačenej forme sa distribuuje v tlakových „bombách“ označených červeným pruhom

2.1.2 VZÁČNE PLYNY

He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn (helium, neón, argón kryptón, xenón)

VŠEOBECNÉ VLASTNOSTI PRVKOV

- Vzácne plyny majú úplne zaplnenú valenčnú vrstvu (ns^2 , $ns^2 p^6$):
- Hélium $1s^2$
- Neón $1s^2 2s^2 2p^6$
- Argón $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
- Kryptón $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$
- Xenón $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$
- Radón $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 6s^2 6p^6$
- sú málo reaktívne, preto sa vyskytujú v nezlúčenom stave (nazývali sa "inertné plyny").
- sú to bezfarebné plyny.
- majú veľkú hodnotu I , ktorá klesá so zvyšujúcim sa Z , preto aj chemická reaktivita stúpa so zvyšujúcim sa Z . Podobne stúpa aj teplota varu, pretože rastú van der Waalsove medzimolekulové príťažlivé sily.
- hélium a neón tvoria chemické zlúčeniny len výnimočne, argón a kryptón tvoria nestále zlúčeniny, no pri xenóne sú známe fluoro- a oxozlúčeniny, pričom xenón má párne oxidačné čísla (2, 4, 6, 8).
- Pri radóne sú významné jeho rádioaktívne vlastnosti Radón sa môže uvoľňovať z niektorých minerálov ("radónová emanácia").

Výskyt a použitie

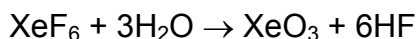
- hélium sa nachádza v mineráloch vo forme klatrátov (ťažší sa v USA a v Poľsku) a používa sa ako chladivo s teplotou varu 4,2 K a ako náplň do balónov (má veľmi nízku hustotu).
- argón a ostatné vzácne plyny sa vyskytujú predovšetkým v atmosfére (až 1 % Ar). Argón sa používa ako ochranný plyn (na vytvorenie inertnej atmosféry). Ostatné plyny sa používajú ako náplň do žiaroviek a výbojok.

ZLÚČENINY XENÓNU

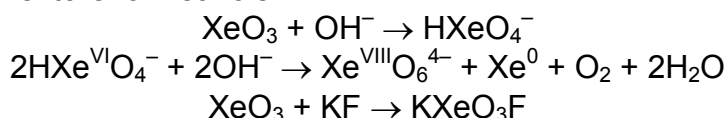
- fluoridy xenónu sú silné oxidovadlá, bezfarebné kryštalické látky. Vznikajú pri nízkej teplote a elektrickom výboji alebo pri zvýšenej teplote a tlaku:



- XeO_3 a XeO_4 sú explozívne látky. Pripravujú sa hydrolýzou fluoridov, resp. z bárnatých solí.



Boli preštudované niektoré ich reakcie:



2.1.3 KYSLÍK

(oxygenium, oxygen)

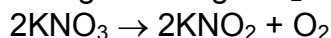
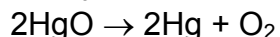
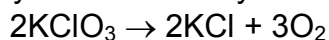
VŠEOBECNÉ VLASTNOSTI

- silne elektronegatívny ($\chi = 3,5$, Pauling)
- tvorí vodíkové mostíky (O–H...O)
- oxidačné čísla: –II (oxidy), –I (peroxydy), II (zlúčeniny s fluórom).
- spôsob väzby: kovalentná väzba s hybridizáciou SP^3 (H_2O), SP^2 (ketóny; ozón; mnohé oxozlúčeniny), iónová väzba (pri veľkej hodnote $\Delta\chi$), koordinačná väzba (ako ligand využívajúci voľné elektrónové páry).
- v suchej atmosfére sa nachádza v množstve $209,5 \text{ dm}^3/\text{m}^3$.

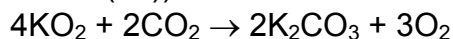
Elementárny kyslík

Dikyslík, O_2

- bezfarebný plyn ($t_v = -183 \text{ }^\circ\text{C}$), paramagnetický (2 nespárené elektróny v π_g^* orbitáloch).
- silné oxidovadlo – priamo reaguje s mnohými prvkami; v niektorých prípadoch je potrebná iniciácia, potom je už priebeh samovoľný (horenie).
- Laboratórna príprava – termickým rozkladom kyslíkatých zlúčenín, napr.



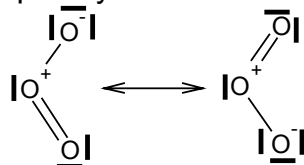
- rozkladom hyperoxidov (dioxidov(1–)):



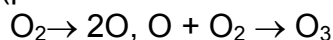
- Výroba: frakčná destilácia vzduchu
- vo vode sa pri $20 \text{ }^\circ\text{C}$ rozpúšťa až do dosiahnutia koncentrácie $1,37 \text{ mmol}/\text{dm}^3$. Pri $50 \text{ }^\circ\text{C}$ tvorí nasýtený roztok s koncentráciou $0,928 \text{ mmol}/\text{dm}^3$.

Trikyslík, O_3 (ozón)

- diamagnetický modrastý plyn, rozpustný vo vode.



- vzniká fotochemickou reakciou (pôsobením UV žiarenia) z dikyslíka:



- je silnejším oxidovadlom ako dikyslík (vysoká reaktivita, možnosť explózie)
- používa sa na sterilizáciu vody, na bielenie
- vyskytuje sa v hornej časti atmosféry (stratosféra), pričom absorbuje UV žiarenie. V prízemných vrstvách atmosféry je škodlivý (vo vyšších koncentráciách je jedovatý).

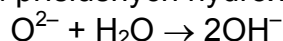
OXIDY

Molekulové oxidy

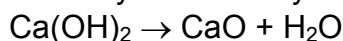
- predovšetkým s nekovmi a polokovmi (H, C, N, P, As, Sb, S, Cl, Br, I, Xe) a s niektorými atómami kovov vo vysokých oxidačných číslach (Mn, Tc, Ru, Os)
- sú to plynné alebo ľahko prchavé kvapalné látky
- v prítomnosti vody sa správajú rôzne:
- niektoré s vodou nereagujú (CO), niektoré sa vo vode rozpúšťajú a zároveň s ňou reagujú (CO₂, NH₃), niektoré sa len rozpúšťajú (ClO₂), niektoré sú anhydridmi kyselín, preto s vodou reagujú za vzniku kyselín (Cl₂O, SO₃).

Iónové oxidy

- zlúčeniny kyslíka s alkalickými kovmi, kovmi alkalických zemín a lantanoidov
- s vodou prudko reagujú za vzniku príslušných hydroxidov (O²⁻ je veľmi silná zásada):

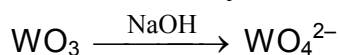


- niektoré možno pripraviť termickou dehydratáciou hydroxidov:

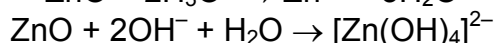
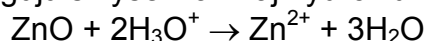


Oxidy s polymérou štruktúrou

- väzby v nich majú kovalentnejší charakter ako v iónových oxidoch
- štruktúry sú reťazcovité (1D), vrstevnaté (2D) a trojrozmerné (3D)
- obsahujú mostíkový atóm kyslíka
- s vodou väčšinou nereagujú (výnimkou je napr. B₂O₃)
- s roztokmi silných hydroxidov tvoria oxoanióny



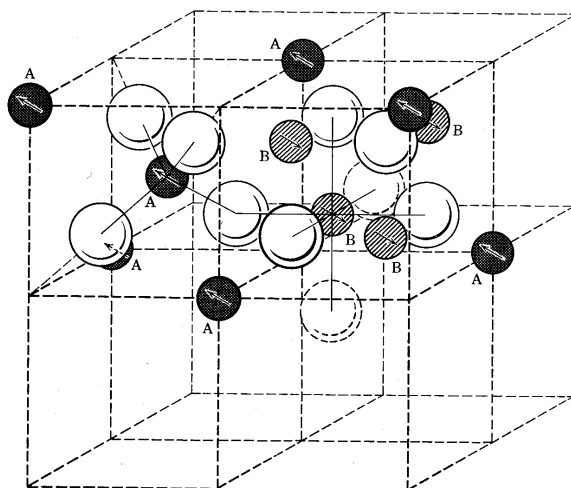
- niektoré sú amfotérne (reagujú s kyselinami aj hydroxidmi):



- mnohé oxidy sú nestechiometrické (TiO_x, x = 0,33 – 1,90)

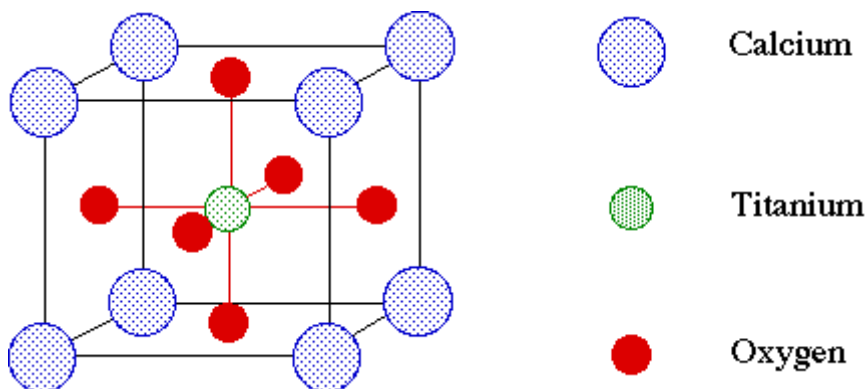
Podvojnité oxidy

- okrem kyslíka obsahujú dva kovové prvky. Najznámejšie ich typy sú:
- perovskit, CaTiO₃, zlúčeniny typu A^{II}B^{IV}O₃, pričom polomer A^{II} je veľký a B^{IV} malý sa nazývajú **perovskity**. N_k(A^{II}) = 12, N_k(B^{IV}) = 6)
- **ilmenity** (podľa FeTiO₃ – ilmenit), sú to zlúčeniny typu A^{II}B^{IV}O₃, kde sú polomery A^{II} a B^{IV} približne rovnaké. N_k(A^{II}) = N_k(B^{IV}) = 6.
- spinel, MgAl₂O₄. Zlúčeniny typu A^{II}B^{III}₂O₄ sa nazývajú **spinely**. N_k(A^{II}) = 4 (tetraéder) (B^{III}) = 6 (oktaéder).



Obr. 2.1.3.1 Štruktúra spinelu

Kryštálová štruktúra spinelu je tvorená najtesnejším usporiadaním kyslíkových aniónov do kubickej plošne centrovanej mriežky. V základnej bunke, ktorú tvorí 32 atómov kyslíka sa nachádza 32 oktaedrických a 64 tetraedrických polôh pre katióny. Z nich je zaplnených len 16 oktaedrických polôh (polohy B) a 8 tetraedrických polôh (polohy A).

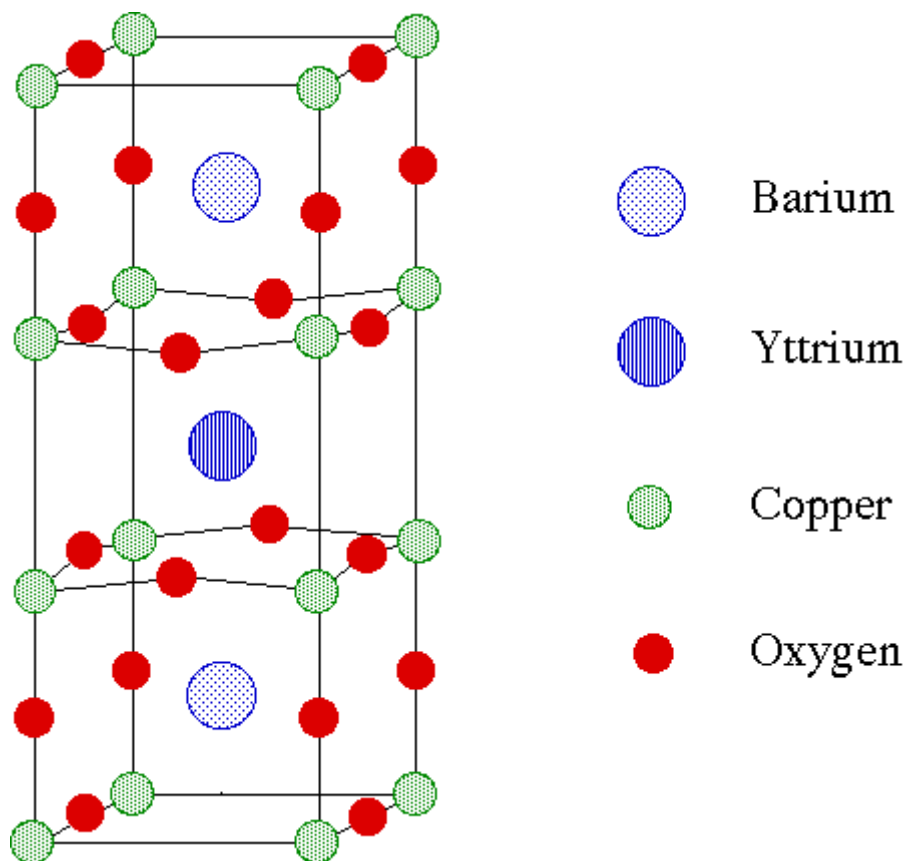


Obr. 2.1.3.2 Štruktúra perovskitu CaTiO_3

Ternárne a vyššie oxidy

obsahujú tri a viac kovových prvkov ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$).

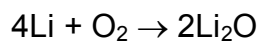
Je ich veľmi veľa a vykazujú rôznordé fyzikálne vlastnosti, ktoré sú zaujímavé z hľadiska ich aplikácií



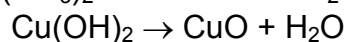
Obr. 2.1.3.3 Štruktúra $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, ktorá je odvodená od perovskitu

Príprava oxidov

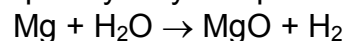
- priama syntéza z prvkov:



- termický rozklad hydroxidov alebo solí



- reakciou prvkov s vodnou parou pri zvýšených teplotách:

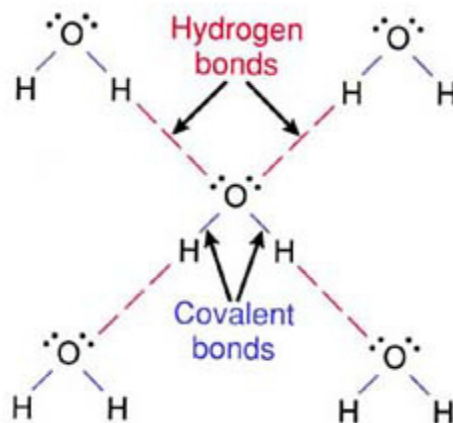


- reakciou prvkov s oxidujúcimi kyselinami vznikajú hydratované oxidy, ktoré môžu mať aj charakter slabých kyselín



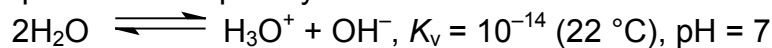
Voda

- bezfarebná kvapalina, výborne ionizujúce rozpúšťadlo ($\epsilon_r = 80$)
- väzba O–H je polárna kovalentná. Atómy kyslíka majú neekvivalentnú hybridizáciu SP^3 .
- molekuly vody sú navzájom viazané vodíkovými mostíkmi

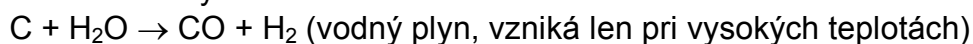


Obr. 2.1.3.4 Vázby vo vode (premietnuté do plochy)

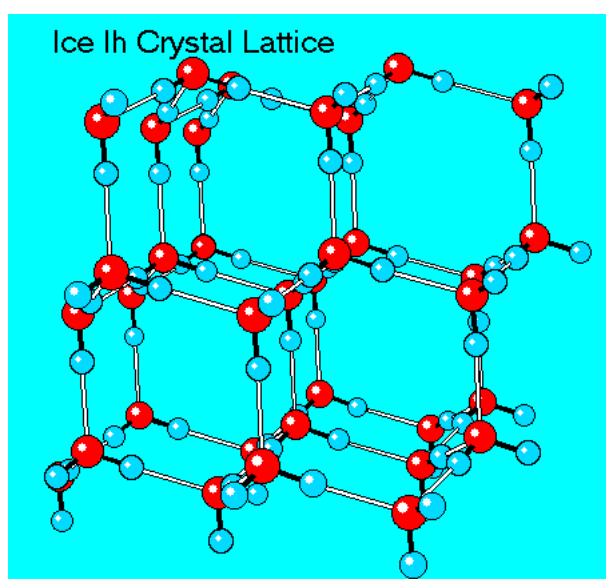
- v kvapalnej vode prebieha autoprotolýza:



- reaguje so silne oxofilnými činidlami:



- Ľad má viaceré polymorfne modifikácie. Pri bežných podmienkach (0 °C, normálny tlak) voda kryštalizuje v hexagonálnej sústave (modifikácia I_h).
- Molekuly vody sú navzájom viazané vodíkovými mostíkmi – atómy kyslíka sú tetraedricky koordinované. V dôsledku usporiadania molekúl vody sú v štruktúre voľné dutiny (prázdny priestor) a preto má ľad nižšiu hustotu ako kvapalná voda. V dutinách môžu byť viazané (interkalované) rôzne atómy alebo molekuly; takéto sústavy sa nazývajú klatráty (X · nH₂O), napr. Cl₂ · 7,25H₂O
- Voľné elektrónové páry na atóme kyslíka umožňujú molekule vody vystupovať ako ligand v rôznych akvakomplexoch, napr. [Be(H₂O)₄]²⁺, [Ni(H₂O)₆]²⁺.



Obr. 2.1.3.5 Štruktúra ľadu I_h (pri normálnom tlaku)

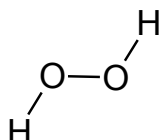
- Zlúčeniny obsahujúce molekuly vody sa nazývajú hydráty. Môžu byť nestechiometrické, teda majú premenlivý obsah vody, napr. $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (silikagél), alebo môžu byť stechiometrické, teda také, ktoré majú pravidelnú kryštalovú štruktúru (kryštalohydráty), napr. $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Mnohé kryštalohydráty sú však akvakomplexami, napr. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ je v skutočnosti $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, alebo $\text{AlNa}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ je v skutočnosti $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$. V prípadoch jednoduchých solí prevláda tradičné zapisovanie vo forme kryštalohydrátov nad zapisovaním vo forme akvakomplexov.

Ťažká voda, D_2O

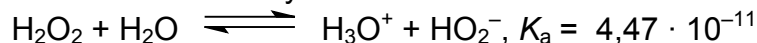
- Prírodná voda obsahuje malé množstvo D_2O , ktoré sa dá skoncentrovať elektrolýzou.
- Ťažká voda sa používa ako moderátor (spomaľovač toku neutrónov v jadrových reaktoroch) a na štúdium reakčných mechanizmov, na interpretáciu niektorých pásov v infračervených spektrách látok, pri NMR spektroskopii a pod.

Peroxid vodíka

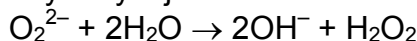
- bezfarebná sirupovitá kvapalina



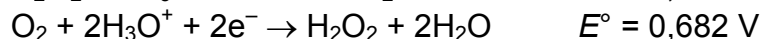
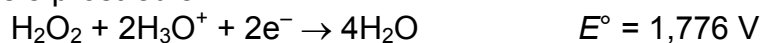
- je miešateľný s vodou vo všetkých pomeroch. Bežne sa dodáva vo forme koncentrovaného vodného roztoku ($w = 30\%$). Na lekárske účely – dezinficiens - používa sa s hmotnostným zlomkom $w = 3\%$
- vo vode sa správa ako veľmi slabá kyselina:



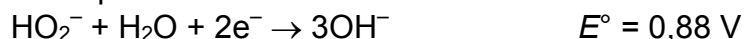
- tvorí soli: hydrogenperoxydy (obsahujú anión HO_2^-) a peroxydy (s aniónom O_2^{2-})
- iónové peroxydy vo vode silno hydrolyzujú:



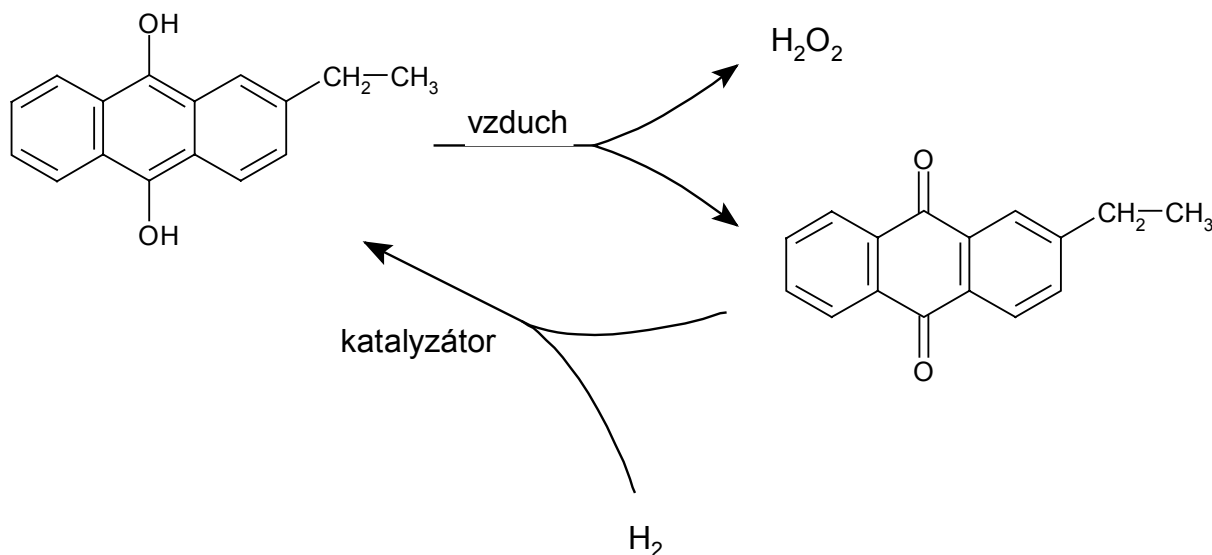
- Iónové peroxydy vznikajú horením kovov v nadbytku kyslíka (Na_2O_2 , BaO_2)
- Peroxid vodíka má oxidačné aj redukčné účinky v kyslom aj zásaditom prostredí v závislosti od redoxných vlastností partnera s ktorým reaguje.
- Kyslé prostredie:



- Zásadité prostredie:



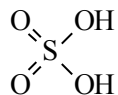
- vyrába sa oxidáciou 2-etylantracén-9,10-diolu. Vedľajší produkt (2-etylantra-9,10-chinón) sa po hydrogenizácii vracia späť do procesu:



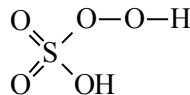
- Peroxid vodíka sa používa ako bielidlo a dezinfekčné činidlo.

Peroxokyseliny

- vznikajú väčšinou formálnym nahradením OH-skupiny skupinou OOH, napr.:



kyselina sírová



kyselina peroxosírová

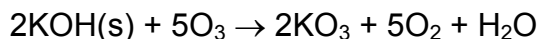
peroxokskupina môže tvoriť aj mostíky, ako napr. v kyseline peroxidisírovej $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Hyperoxidy, superoxidy (dioxidy(1-))

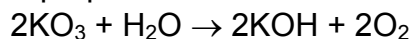
- sú silné oxidačné činidlá
- ión O_2^- je paramagnetický
- vznikajú pri horení draslíka, rubídia a cézia (KO_2 , RbO_2 , CsO_2)

Ozonidy (trioxidy(1-))

- vznikajú reakciou ozónu s alkalickými hydroxidmi pri nízkej teplote s následnou extrakciou:



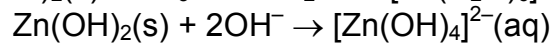
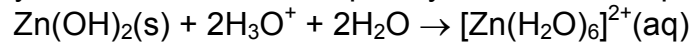
- sú to červenohnedé paramagnetické látky, ktoré sa pri mierne zvýšenej teplote rozkladajú na hyperoxidy.
- pri styku s vodou podliehajú disproporcionácii:



Hydroxidy

- $\text{M}(\text{OH})_n$, M = kovový prvok
- medzi silné hydroxidy patria hydroxidy alkalických kovov, kovov alkalických zemín a hydroxid tálny. Z organických hydroxidov ide o hydroxidy tetraalkylamónne a trialkylsulfóniové (napr. $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{SOH}$).
- zásaditosť silných hydroxidov rastie so stúpajúcim protónovým číslom prvku M . Podobne rastie aj ich rozpustnosť vo vode.
- ostatné hydroxidy sú vo vode prakticky nerozpustné a preto sa považujú za slabé. Mnohé hydroxidy sú v skutočnosti hydratovanými oxidmi, napr. $\text{Al}(\text{OH})_3$ je $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

- mnohé zo slabých hydroxidov sú amfotérne, teda reagujú aj s roztokmi kyselín aj s roztokmi silných hydroxidov za vzniku rozpustných zlúčenín, napr.:

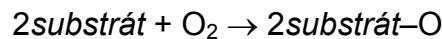
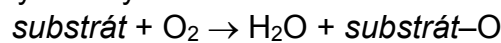


- niektoré zo vznikajúcich hydroxokomplexov sú stabilné len v roztoku, iné aj v tuhom skupenstve.

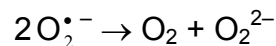
VÝZNAM KYSLÍKA PRE ŽIVOT

- Aeróbne živé organizmy získavajú energiu pomalou kontrolovanou oxidáciou pôsobením kyslíka. Transport kyslíka z pľúc do tkanív zabezpečuje hemoglobín – koordinácia O_2 na Fe^{II} . Mierne redukčné prostredie v bunke pomáha spracovať prichádzajúci kyslík s využitím enzýmov:

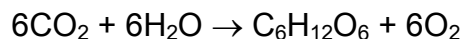
- oxidázy, oxidoreduktázy, hydrolázy:



- superoxid-dizmutázy likvidujú prítomné voľné radikály $\text{O}_2^{\bullet-}$:



- Fotosyntéza (v rastlinách) je katalyzovaná chlorofylom obsahujúcim atóm horčíka v porfyrínovom cykle:



- Vyššie formy života sa mohli vyvinúť len za prítomnosti kyslíka. Pri oxidácii v živých organizmoch nekontrolovanej enzýmami sa prejavujú škodlivé účinky kyslíka.
- Voda – univerzálne rozpúšťadlo pre živé systémy.

Dodatok: Znečistenie atmosféry

Oxidy síry

- vznikajú spaľovaním uhlia (nafty) a spolu s atmosférickou vodou tvoria dráždivé, kyslé dažde. Odstraňujú sa v absorberoch na CaO a pod.

Prachové častice

- vznikajú pri abrazívnych procesoch. Sú dráždivé.

Oxid uhoľnatý

- vzniká nedokonalým spaľovaním v kachliach, automobilových motoroch.
- je jedovatý. Odstraňuje sa spaľovaním v kotloch. V autách sa na odstránenie CO používajú katalyzátory.

Oxidy dusíka (NO_x , teda predovšetkým NO a NO_2)

- vznikajú v automobilových motoroch
- sú dráždivé, poškodzujú rastliny a spôsobujú koróziu kovov
- odstraňujú sa používaním katalyzátorov v automobiloch

Uhl'ovodíky

- vznikajú nedokonalým spaľovaním, odparovaním rozpúšťadiel a ropných palív
- niektoré majú karcinogénne účinky; poškodzujú rastliny (listy)
- ich úniku do atmosféry sa predchádza používaním katalyzátorov pri spaľovaní a dodržiavaním bezpečnostných predpisov

Produkty fotochemickej oxidácie

- smog (z anglického **smoke and fog**; dym a hmla) – zmes ozónu, oxidov dusíka a uhl'ovodíkov a iných látok.
- sú dráždivé a jedovaté

Iné

- freóny používané ako chladiace náplne (chladničky) a hnacie plyny (spreje) – postupne sa prestávajú používať

2.1.4 SÍRA

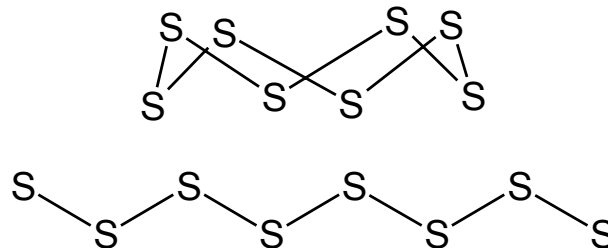
S (sulphur)

VŠEOBECNÉ VLASTNOSTI

- elektrónová konfigurácia: [Ne] 3s² 3p⁴
- $\chi = 2,5$ (Pauling)
- tvorí polárne kovalentné väzby (zriedkavo nepolárne) a v niektorých prípadoch iónové väzby (iónové sulfidy)
- v zlúčeninách vystupuje najčastejšie s hybridizáciou SP³ alebo SP³D²
- oxidačné čísla: –II až VI
- môže vytvárať reťazce (–S–S–S–...)

Elementárna síra

- žltá látka vytvárajúca alotropické modifikácie obsahujúce cykly S₈ (jednoklonná, kosoštvorcová) alebo cykly S₈ a reťazce (amorfná). V kvapalnom stave vytvára cykly S₈ a reťazce S_n. V parách sú prítomné cyklické molekuly S₈.



Redoxné správanie

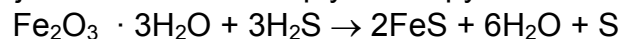
- oxidačné vlastnosti: $\text{H}_2 + \text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$
- redukčné vlastnosti: $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$
- disproportionácia: $3\text{S} + 6 \text{NaOH} \rightarrow 2 \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$

Výskyt

- elementárna síra, sulfidy a disulfidy (FeS₂, ZnS, HgS, PbS), sírany (Na₂SO₄ · 10H₂O), CaSO₄ · 2H₂O), uhlie, ropa...

Výroba

- ťažba tavením prehriatou vodnou parou
- zo sulfánu pochádzajúceho zo zemného plynu a ropy:



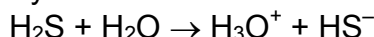
ZLÚČENINY

Sulfidy

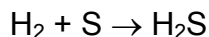
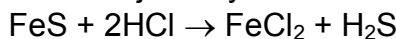
- sú známe sulfidy (S²⁻) aj hydrogensulfidy (HS⁻), disulfidy (S₂²⁻) a polysulfidy (S_n²⁻).
- z hľadiska štruktúry sú molekulové (H₂S), iónové (Na₂S) a s periodickou atómovou štruktúrou (ZnS, FeS₂).

Sulfán, H₂S

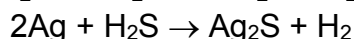
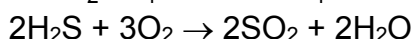
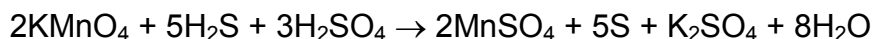
- zápachajúci jedovatý plyn; je rozpustný vo vode ($c_{\max} = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ pri 25 °C, sírovodíková voda)
- voči vode sa správa ako slabá kyselina:



- pripravuje sa reakciou sulfidov so silnejšími kyselinami a priamym zlučovaním prvkov:

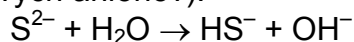


- sulfán má výrazné redukčné vlastnosti a slabé oxidačné vlastnosti:

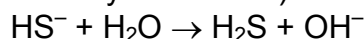


Iónové sulfidy a hydrogensulfidy

- obsahujú kation alkalického kovu, príp. kovu alkalickéj zeminy. Iónové sulfidy sú vo vode rozpustné, no podliehajú intenzívnej hydrolyze (pri koncentrácii 1 mol/ dm³ zreaguje viac ako 50 % sulfidových aniónov):



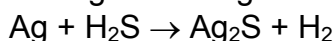
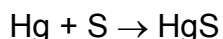
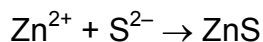
- hydrogensulfidy podliehajú omnoho miernejšej hydrolyze (pri koncentrácii 1 mol/ dm³ zreaguje len 0,03 % hydrogensulfidových aniónov):



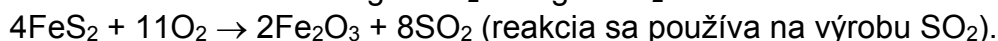
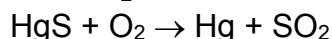
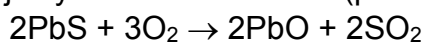
- príprava napr. $\text{CaSO}_4 + 4\text{C} \rightarrow \text{CaS} + 4\text{CO}$

Sulfidy s periodickou atómovou štruktúrou

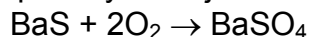
- sú veľmi početné
- sú málo rozpustné vo vode, často sú nestechiometrické
- pripravujú sa zrážaním z vodných roztokov, oxidáciou kovov alebo redukciou niektorých solí:



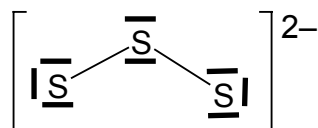
- Pri zvýšenej teplote sa oxidujú kyslíkom zo vzduchu (praženie):



- Niektoré sa za normálnej teploty pomaly oxidujú vzdušným kyslíkom:



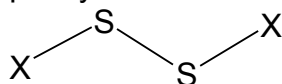
Polysulfidy M₂S_n (n = 2 – 6)



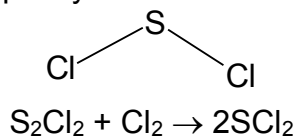
- polysulfidy hydrolyzujú menej ako sulfidy

Zlúčeniny síry s netypickými oxidačnými číslami I a II

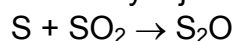
- S_2X_2 ($X = F, Cl, Br$) – prchavé kvapaliny



- SX_2 ($X = F, Cl$) – nestále žlté kvapaliny



- S_2O – nestály plyn, vzniká pri elektrickom výboji reakciou:



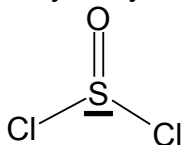
Zlúčeniny síry s oxidačným číslom IV

Halogenidy

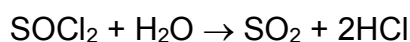
- atóm síry má hybridizáciu SP^3D
- SF_4 – reaktívny plyn, SCl_4 – žltá nestála kvapalina

Oxidy-halogenidy, SOX_2 ($X = F, Cl, Br$)

- halogenidy kyseliny siričitej, dihalogenidy tionylu

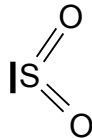


- atóm síry má hybridizáciu SP^3 a navyše tvorí π -väzbu ($d_{\pi}-p_{\pi}$)
- sú nestále, hydrolyzujú

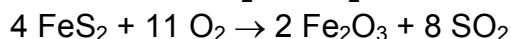
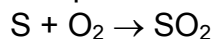


Oxid siričitý, SO_2

- atóm síry má hybridizáciu SP^2 a navyše tvorí dve π -väzby



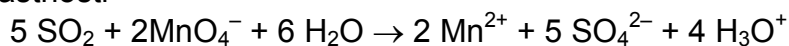
- reaktívny dráždivý plyn, ľahko skvapalniteľný
- vyrába sa priamym zlučovaním prvkov a pražením sulfidov, resp. disulfidov



- v laboratóriu sa pripravuje rozkladom siričitanov silnejšími kyselinami:

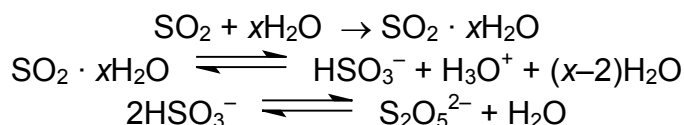


- má redukčné vlastnosti



- používa sa na dezinfekciu, má fungicídne vlastnosti

- patrí medzi kyselinotvorné oxidy, v jeho vodnom roztoku však boli zistené rôzne častice, najmä $\text{SO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, H_3O^+ , HSO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ a v stopových množstvách SO_3^{2-} (v závislosti od pH). Z jeho vodného roztoku kryštalizuje klatrátový hydrát: $\text{SO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (alebo $7\text{H}_2\text{O}$).

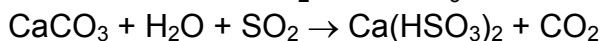
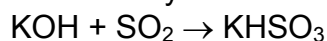


Kyselina siričitá, H_2SO_3

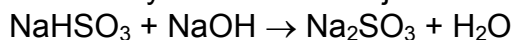
- molekula H_2SO_3 vo vodnom roztoku SO_2 nebola dokázaná; zatiaľ bola molekula H_2SO_3 identifikovaná len v plynnom stave.
- patrí medzi slabé kyseliny s redukčnými vlastnosťami (vo forme aniónov SO_3^{2-} , HSO_3^-)

Hydrogensiričitany a siričitany

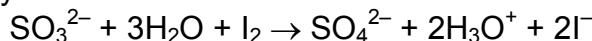
- v tuhom stave boli pripravené len hydrogensiričitany s veľkými kationmi (Rb^+ , Cs^+ ...), ostatné existujú len v roztoku
- pripravujú sa reakciou oxidu siričitého s hydroxidmi alebo uhličitanmi



- pri reakcii hydrogensiričitanov s hydroxidmi vznikajú siričitany



- vodné roztoky hydrogensiričitanov sú slabo kyslé
- siričitany sú, s výnimkou siričitanov alkalických kovov, málo rozpustné vo vode
- majú redukčné účinky:



- podliehajú disproporcionácii

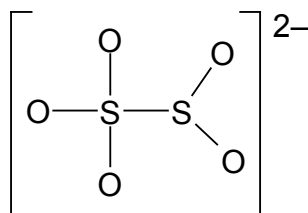


Disiričitany

- pripravujú sa zahrievaním hydrogensiričitanov



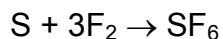
- obsahujú asymetrický anión $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ s väzbou S-S



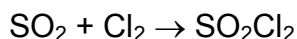
Zlúčeniny síry s oxidačným číslom VI

Halogenidy a halogenidy-oxidy

- SF_6 – bezfarebný plyn, príprava:



- SO_2Cl_2 (dichlorid sulfurylu, dichlorid-dioxid sírový) – reaktívna kvapalina, chloračné činidlo, príprava:

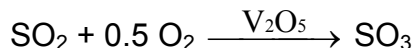


Oxid sírový, SO₃

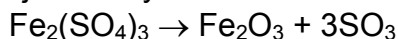
- atóm síry má hybridizáciu SP² a navyše tri π-väzby (d_π-p_π)
- ľahko skvapalniteľný plyn
- je anhydridom kyseliny sírovej, má silné dehydratačné účinky:



- vyrába sa katalytickou oxidáciou SO₂:

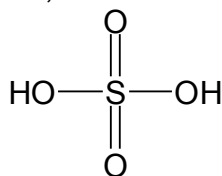


- vzniká aj termickým rozkladom síranov:

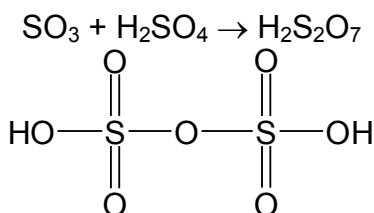


Kyselina sírová, H₂SO₄

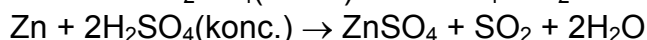
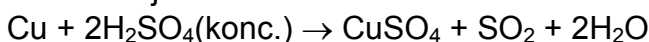
- bezfarebná viskózna kvapalina, t_f = 10,31 °C



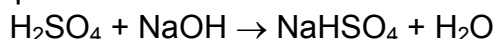
- vyrába sa absorpciou SO₃ v H₂SO₄ (absorpciou vo vode by vznikala hmla) a následným riedením vzniknutého olea. Oleum je roztok SO₃ v H₂SO₄. Ich reakciou vzniká kyselina disírová:



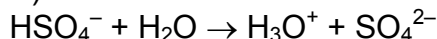
- kyselina sírová sa mieša s vodou v každom pomere, pričom sa uvoľňuje veľké množstvo tepla, preto ju riedime vždy tak, že kyselinu lejeme do vody, čím predchádzame vystrekovaniu horúcej kvapaliny a následným úrazom.
- obchodné preparáty majú w(H₂SO₄) v rozmedzí 93 % – 96 %.
- kyselina sírová je silné dehydratačné činidlo.
- koncentrovaná kyselina sírová je oxidačné činidlo:



- kyselina sírová tvorí dva typy solí: hydrogensírany (obsahujú anión HSO₄⁻) a sírany (s aniónom SO₄²⁻)
- hydrogensírany alkalických kovov sú vo vode dobre rozpustné.
- pripravujú sa neúplnou neutralizáciou hydroxidov alebo zo síranov. Kryštalizácia však musí prebiehať pri nízkom pH:



- vodné roztoky hydrogensíranov sú kyslé v dôsledku disociácie hydrogensíranového aniónu (stredne silná kyselina):

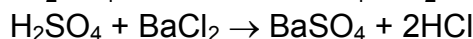
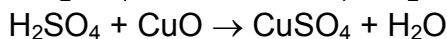
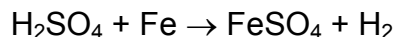
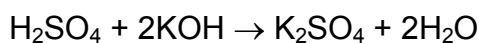


- zahrievaním hydrogensíranov vznikajú disírany

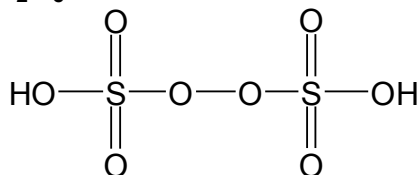


- sírany sú väčšinou vo vode dobre rozpustné s výnimkou Ca^{II}, Sr^{II}, Ba^{II}, Pb^{II} a Ag^I.

- z vodných roztokov často kryštalizujú ako hydráty
- medzi najznámejšie patria: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sadrovec), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (chalkantit, modrá skalica), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (melanterit, zelená skalica), $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (goslarit, biela skalica), $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (kamenec, kalinit)
- sírany sa pripravujú z kyseliny sírovej neutralizáciou, reakciou s kovmi, oxidmi kovov a zo solí zrážaním:



Kyselina peroxodisírová, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$

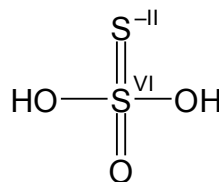
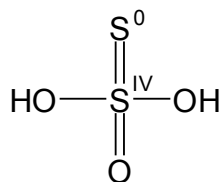


- biela kryštalická, veľmi hygroskopická látka
- vyrába sa elektrolýzou kyseliny sírovej: $2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2$
- vo vode hydrolyzuje, čo sa kedysi využívalo na výrobu peroxidu vodíka:

$$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$$
- jej soli (peroxodisírany) sú silné oxidovadlá (známa je amónna a draselná soľ)

Tiokyseliny

- obsahujú väzbu S–S
- Kyselina tiosírová, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, je známa len vo vodnom roztoku. V čistom stave zatiaľ nebola pripravená.

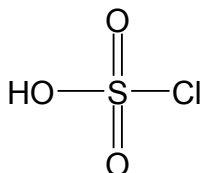


alebo menej správne:

- sú známe jej soli – tiosírany. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ je biela kryštalická látka. Používa sa vo fotografickom priemysle ako redukovoadlo:

$$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{Ag}^+ \rightarrow [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$$
- Kyseliny polytiónové, $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$ ($n = 3 - 6$) sú vo voľnom stave veľmi nestále

Kyselina chlorosírová, HSO_3Cl



- bezfarebná kvapalina, na vlhkom vzduchu dymí, vo vode hydrolyzuje:

$$\text{HSO}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$$
- Používa sa ako sulfonačné činidlo:

$$\text{RH} + \text{HSO}_3\text{Cl} \rightarrow \text{R}-\text{SO}_3\text{H} + \text{HCl}$$
 (R je alkyl alebo aryl)

2.1.5 HALOGÉNY

F, Cl, Br, I (fluór, fluorum; chlór, chlorum; bróm, bromum; jód, jodum; astát, astatium)

VŠEOBECNÉ VLASTNOSTI

- nekovy s elektrónovou konfiguráciou $ns^2 np^5$.
- Astát je rádioaktívny prvok s polčasom rozpadu 8,3 h
- oxidačné číslo $-I$, spôsoby väzby:
 - a) iónová väzba (NaF)
 - b) kovalentná väzba (polárna) s využitím orbitálov s, p, príp. d a tvorba mostíkových väzieb (Al_2Cl_6).
 - c) koordináčna väzba $[PCl_6]^-$.
- kladné oxidačné čísla dosahujú (s výnimkou fluóru) v zlúčeninách s kyslíkom v rozsahu I až VII. Majú v nich rôzne typy hybridizácie za účasti π -väzieb.

Elementárne prvky

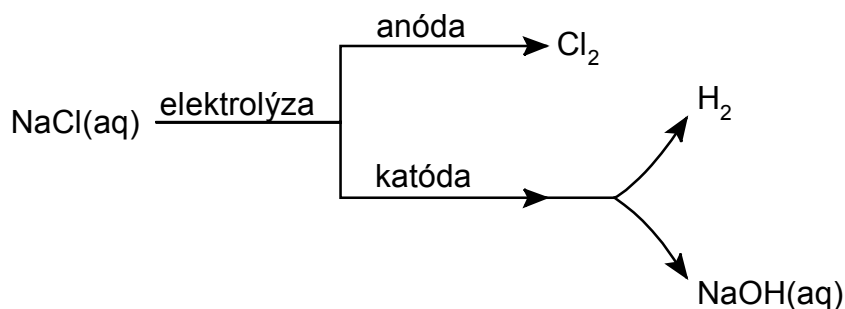
- sú mimoriadne reaktívne (najviac fluór)
- tvoria molekuly X_2 a s výnimkou fluóru sú farebné (chlór žltý, bróm červenohnedý a jód v plynnom stave fialový).
- pri reakcii fluóru s inými látkami dochádza často k výbuchu a uvoľneniu tepla (exotermické reakcie) (výnimkou je dusík)
- oxidačná schopnosť klesá v rade $F > Cl > Br > I$. Ako oxidačné činidlo sa priemyselne využíva chlór.
- reakcie halogénov s binárnymi zlúčeninami sú vždy redoxné:
$$SiO_2 + 2F_2 \rightarrow SiF_4 + O_2 \text{ (substitúcia, vytesnenie)}$$
$$H_2S + Br_2 \rightarrow 2HBr + S \text{ (substitúcia, vytesnenie)}$$
$$H_2S + 4F_2 \rightarrow 2HF + SF_6$$
$$PCl_3 + Cl_2 \rightarrow PCl_5 \text{ (adícia)}$$
$$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2 \text{ (adícia)}$$
$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + HClO \text{ (disproporcionácia)}$$
- Na rozdiel od fluóru sa ostatné halogény môžu oxidovať, napr.:
$$3I_2 + 10HNO_3 \rightarrow 6HIO_3 + 10NO + 2H_2O$$

Výskyt

- kazivec (CaF_2), kryolit ($Na_3[AlF_6]$), apatit ($Ca_5F(PO_4)_3$), morská voda (NaCl, KCl, $MgCl_2$), bróm a jód sprevádzajú v náleziskách chlór; vyskytujú sa aj v morskej vode.

Príprava

- elektrolýza tavenín halogenidov (pri fluóre výlučne)
- elektrolýza vodných roztokov halogenidov, najčastejšie chloridu sodného:



- oxidiácia halogenovodíkov, resp. halogenidov v kyslom prostredí:
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 14 \text{HCl} \rightarrow 3\text{Cl}_2 + 2\text{CrCl}_3 + 7\text{H}_2\text{O} + 2\text{KCl}$
 $\text{MnO}_2 + 2\text{KBr} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

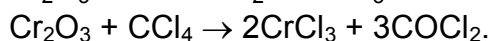
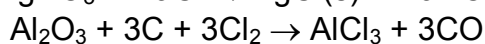
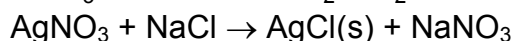
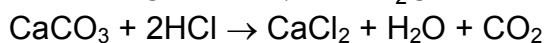
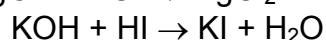
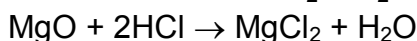
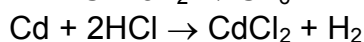
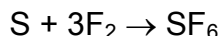
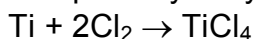
Použitie

- chlór – chloračné a oxidačné činidlo, dezinfekcia pitnej vody
- bróm – syntézy organických zlúčenín
- jód – súčasť prípravkov na dezinfekciu kože a slizníc (jódomá tinktúra)

ZLÚČENINY HALOGENOV

Halogenidy

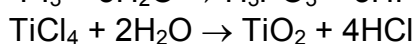
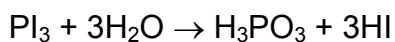
- iónové – s kovmi 1. a 2. skupiny a s lantanoidmi (LiF , LaCl_3 , MgI_2)
- molekulové – s nekovmi a s kovmi s vysokými oxidačnými číslami (SF_6 , TeCl_4 , TiCl_4 , WF_6); väčšinou ide o plynné alebo kvapalné látky.
- polymérne – tvoria lineárne, rovinné alebo priestorové štruktúry s mostíkovými atómami halogénov. Väčšinou ide o tuhé látky, v roztavenom stave málo vodivé.
- pripravujú sa priamou reakciou prvkov, reakciou kovov s halogenovodíkmi, neutralizáciou, reakciou oxidov a solí prchavých kyselín s halogenovodíkmi, zrážaním:



- iónové halogenidy sú väčšinou dobre rozpustné vo vode (nerozpustné sú halogenidy Cu^I , Ag^I , Tl^I , Hg^I , Pb^{II})

Reaktivita voči vode

- iónové halogenidy podliehajú vo vode elektrolytickej disociácii
- halogenidy nekovov a halogenidy kovov s vyšším oxidačnými číslami vo vode hydrolyzujú:



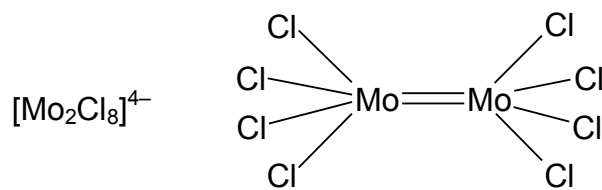
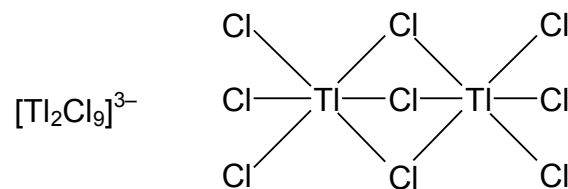
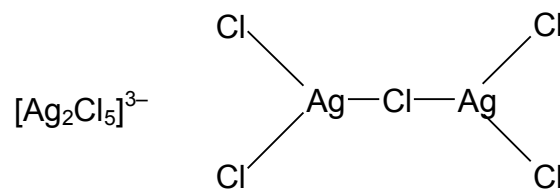
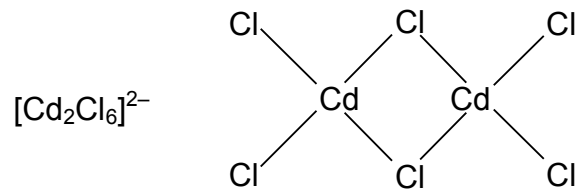
- mnohé sú odolné voči vode (väčšinou len kineticky – vysoká aktivačná energia): CCl_4 , SF_6

Polyhalogenidy a interhalogény

- najznámejšie sú hnedé trijodidy vznikajúce reakciou: $\text{I}^- + \text{I}_2 \rightarrow \text{I}_3^-$ (lineárna štruktúra)
- pri jóde sú známe aj I_2^- , I_7^- a I_9^- (lomená štruktúra)
- sú známe aj zmiešané, napr. $\text{Br}^- + \text{I}_2 \rightarrow \text{BrI}_2^-$
- polyhalogenidy alkalických kovov sú ľahko rozložiteľné iónové zlúčeniny
- interhalogény sú elektricky neutrálne zlúčeniny medzi halogénmi, najmä medzi jódom a fluórom, napr. IF , IF_3 , IF_7 . Sú to veľmi reaktívne, obyčajne farebné zlúčeniny.

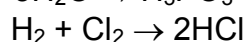
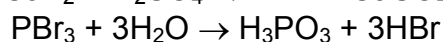
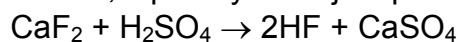
Halogenokomplexy

- sú zvyčajne ióny vznikajúce koordináciou halogenidových aniónov na centrálny atóm kovu, napr. $\text{CoCl}_2 + 2\text{Cl}^- \rightarrow [\text{CoCl}_4]^{2-}$
- z hľadiska štruktúry poznáme jednojadrové, dvojjadrové a viacjadrové komplexy, napr.

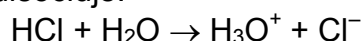


Halogenovodíky, HX

- bezfarebné dráždivé plyny, ľahko skvapalniteľné
- pripravujú sa uvoľňovaním z halogenidov pôsobením silnej neprchavej kyseliny, hydrolýzou halogenidov nekovov, v priemysle najmä priamym zlučovaním prvkov:



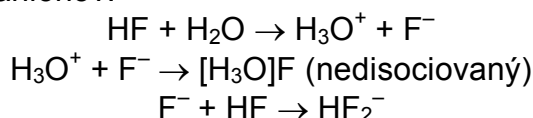
- vo vode sú dobre rozpustné (tvoria s ňou azeotropické zmesi). Ich vodné roztoky sa nazývajú halogenovodíkové kyseliny, napr. kyselina chlorovodíková, HCl_{aq} je vodný roztok chlorovodíka. Vo vode disociuje:



- sila halogenovodíkových kyselín sa zvyšuje s rastúcim protónovým číslom halogénu

Fluorovodík, HF

- mimoriadne toxický plyn, resp. kvapalina ($t_v = 19,54 \text{ }^\circ\text{C}$)
- vo vodnom prostredí sa správa ako stredne silná kyselina pre vznik hydrogendifluoridových aniónov:



- bezvodý fluorovodík je však silnou kyselinou
- musí sa uschovávať v plastových nádobách, lebo leptá sklo a kremeň:



Chlorovodík, HCl

- bezfarebný dráždivý plyn ($t_v = -84,9 \text{ }^\circ\text{C}$)
- pripravuje sa priamym zlučovaním prvkov a obvykle sa hneď absorbuje vo vode, pričom vzniká jeho vodný roztok – kyselina chlorovodíková (v staršej literatúre „sol'ná“)
- komerčný preparát kyseliny chlorovodíkovej obsahuje 36 % HCl (koncentrovaná kyselina chlorovodíková).
- nachádza sa v ľudskom organizme – v žalúdku (žalúdočná kyselina), kde utvára prostredie s vhodným pH na trávenie potravy a ničí choroboplodné mikroorganizmy.

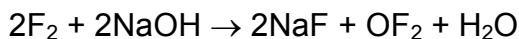
Bromovodík, HBr a jodovodík, HI

- dráždivé plynné látky ($t_v(\text{HBr}) = -67 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_v(\text{HI}) = -35,4 \text{ }^\circ\text{C}$)
 - na vzduchu sú nestabilné, podliehajú oxidácii vzdušným kyslíkom:
- $$4\text{HI} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$
- ich vodné roztoky sa nazývajú kyselina bromovodíková ($\text{HBr} \cdot \text{aq}$), resp. jodovodíková ($\text{HI} \cdot \text{aq}$).

Oxidy, oxokyseliny halogénov a ich soli

Fluór

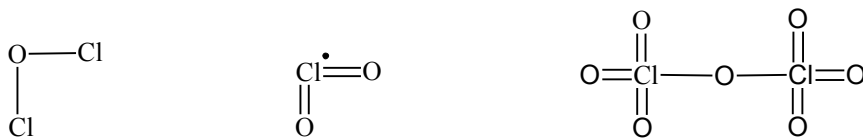
- Pri fluóre je známy OF_2 (difluorid kyslíka) vznikajúci reakciou fluóru s alkalickým hydroxidom:



- je to stály, svetložltý plyn so silnými oxidačnými vlastnosťami.
- fluór tvorí jedinou oxokyselinu HFO (stálu pri nízkych teplotách), so nasledujúcou štruktúrou a oxidačnými číslami $\text{H}^{\text{I}}-\text{O}^{\text{0}}-\text{F}^{-\text{I}}$, z dôvodu vysokej elektronegativity atómu fluóru.

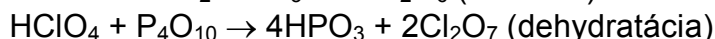
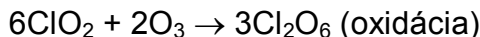
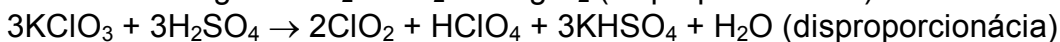
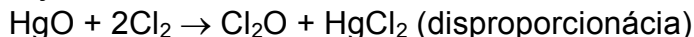
Chlór

- pri chlóre sú známe štyri oxidy (Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_6 , Cl_2O_7) – všetky sú nestále a výbušné a majú oxidačné vlastnosti. Cl_2O_6 je v rovnováhe monoméru a diméru a v tuhom stave sa nachádza vo forme častíc $[\text{Cl}^{\text{VI}}\text{O}_2][\text{Cl}^{\text{VI}}\text{O}_4]$.

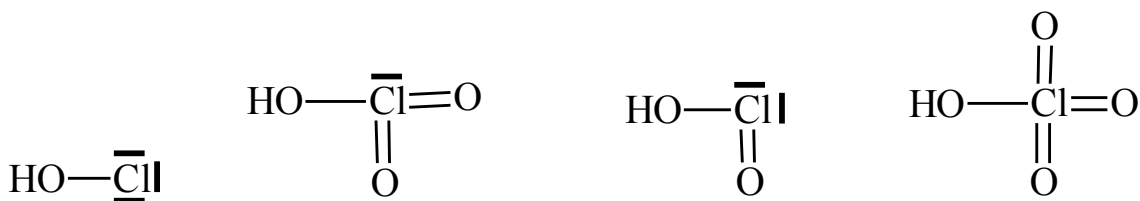


Štruktúry niektorých oxidov chlóru

- Pripravujú sa nasledujúcimi reakciami:



- atóm chlóru má v uvedených zlúčeninách hybridizáciu SP^3 .
- širšie priemyselné využitie má len žltozelený oxid chloričitý (textilný a papierenský priemysel, pre fungicídne vlastnosti sa využíva aj pri úprave pitnej vody a v potravinárstve). S vodou tvorí žltý kryštalický hexahydrát – $\text{ClO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- Z oxokyselín chlóru sa v čistom stave podarilo pripraviť len kyselinu chloristú, ostatné (HClO , HClO_2 a HClO_3) sú známe len vo vodnom roztoku. Najsilnejšie oxidačné vlastnosti majú HClO_2 a HClO . Oxidačné vlastnosti HClO_4 sa prejavujú len ak je v koncentrovanom stave (nebezpečenstvo explózie) inak sú oxidačné reakcie dosť pomalé.



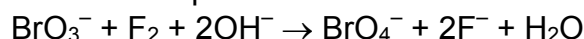
Štruktúry oxokyselín chlóru

- Z hľadiska kyslosti patrí HClO_4 k najsilnejším kyselinám, HClO_3 je silná, HClO_2 stredne silná a HClO slabá.
- Oxokyseliny, resp. ich soli sa pripravujú rôznymi spôsobmi:
 - $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{HClO}$ (disproporcionácia)
 - $2\text{ClO}_2 + \text{O}_2^{2-} \rightarrow 2\text{ClO}_2^- + \text{O}_2$ (redukcia)
 - $3\text{Cl}_2 + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + 5\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ (disproporcionácia pri zvýšenej teplote)
 - $\text{KClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KHSO}_4 + \text{HClO}_4$ (vytesňovanie)
- $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ – účinná zložka chlórového vápna používaného na bielenie a dezinfekciu
- Chlorečnany sú explozívne
 - $\text{KClO}_3 \rightarrow \text{KCl} + \text{O}_2$ a súčasne vzniká aj KClO_4
- Chloristany sa pripravujú zvyčajne reakciou kyseliny chloristej a príslušného hydroxidu, oxidu alebo uhličitanu.
- Chloristanový anión má veľmi slabé koordinačné vlastnosti, preto sa HClO_4 používa na úpravu pH pri príprave niektorých koordinačných zlúčenín. Z toho istého dôvodu sa napríklad NaClO_4 používa na úpravu iónovej sily.

Bróm

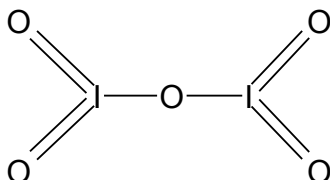
- pri bróme sú znajznámejšie dva oxidy: Br_2O a BrO_2 .
- sú stále len pri nízkych teplotách a ich vlastnosti nie sú dostatočne preskúmané.
- z oxokyselín brómu sú známe HBrO , HBrO_3 a HBrO_4
- príprava a vlastnosti HBrO a HBrO_3 sú veľmi podobné zodpovedajúcim zlúčeninám chlóru.

- Príprava HBrO_4 , resp. bromistanov bola neznáma až do roku 1969. V súčasnosti sa roztoky bromistanov (a z nich následne kyselina bromistá) pripravujú oxidáciou bromičnanov fluórom v zásaditom prostredí:

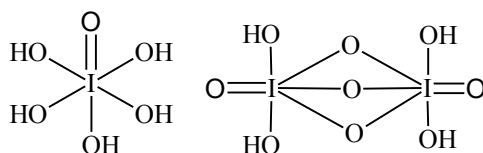


Jód

- dostatočne preskúmaný je I_2O_5 , ostatné sú málo preskúmané a môžu obsahovať atómy jódu s rôznymi oxidačnými číslami
- I_2O_5 je najstálejší oxid z oxidov halogénov (do $350\text{ }^\circ\text{C}$). Je to biela kryštalická látka s oxidačnými vlastnosťami (oxiduje CO na CO_2).

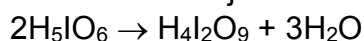


- Z kyselín jódu sú známe HIO , HIO_3 , HIO_4 a H_5IO_6 , $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_9$ a soli H_3IO_5 .



Štruktúry niektorých kyslíkatých kyselín jódu

- Kyselina jódna môže s vodou reagovať aj ako kyselina aj ako zásada ($K_a = 10^{-11}$, $K_b = 3,2 \cdot 10^{-10}$). Má oxidačné účinky.
- HIO_3 patrí medzi stredne silné kyseliny. Je to bezfarebná kryštalická látka. Má slabšie oxidačné účinky.
- Anión IO_4^- je vo vodnom prostredí nestály a prechádza na tetrahydrogenjodistanový anión H_4IO_6^- .
- Kyselina pentahydrogenjodistá sa pripravuje anodickou oxidáciou kyseliny jodičnej. Patrí medzi slabé kyseliny, ale je zároveň silným oxidačným činidlom. Pri miernom zahrievaní podlieha dehydratácii za súčasnej kondenzácie:



2.1.6 DUSÍK

N (nitrogenium, nitrogen)

VŠEOBECNÉ VLASTNOSTI

- pomerne elektronegatívny ($\chi = 3,0$, Pauling)
- tvorí vodíkové mostíky (N–H...N)
- oxidačné čísla: –III (nitridy, amoniak, amónne soli), –II (hydrazín, soli hydrazínia a hydrazíndiia), –I (hydroxylamín, soli hydroxylamónia), I, II, III, IV, V (zlúčeniny s kyslíkom).
- spôsob väzby: kovalentná väzba s hybridizáciou SP^3 (NH_3 , NH_4^+), SP^2 (väčšina zlúčenín s kyslíkom), polárna väzba (pri veľkej hodnote $\Delta\chi$), koordinačná väzba (ako donorový atóm využívajúci voľné elektrónové páry). V organických zlúčeninách sa vyskytuje najmä ako trojväzbový, prípadne štvorväzbový (v katiónoch).
- v suchej atmosfére sa pri normálnom tlaku nachádza v množstve $780 \text{ dm}^3/\text{m}^3$ ako didusík. V zemskej kôre sa vyskytuje najmä vo forme čílskeho liadku ($NaNO_3$).
- je významnou zložkou dusíkatých hnojív (NH_4NO_3 , $(NH_4)_2SO_4$, $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$).

Didusík, N_2

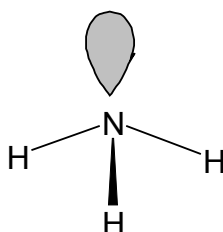
- bezfarebný plyn ($t_v = -196 \text{ }^\circ\text{C}$, 77 K).
- veľmi málo reaktívny – priamo sa zlučuje len s lítiom (vzniká Li_3N)
- pri bežnej teplote a tlaku dokážu dusík fixovať baktérie radu *Azotobacter* (redukcia N_2 na NH_3 , resp. NH_4^+) za účinku enzýmu nitrogenázy, pričom aktívnym miestom sú koordinačné zlúčeniny obsahujúce komplex molybdénu a železa s proteínom.
- dusík sa vyrába frakčnou destiláciou vzduchu
- v laboratóriu sa pripravuje termickým rozkladom dusitanu amónneho:
$$NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$$
- alebo reakciou koncentrovaných roztokov dusitanu sodného a chloridu amónneho pri zvýšenej teplote:
$$NaNO_2 + NH_4Cl \rightarrow N_2 + NaCl + 2H_2O$$
- vo vode je menej rozpustný ako kyslík: pri $20 \text{ }^\circ\text{C}$ a normálnom tlaku sa rozpúšťa až do dosiahnutia koncentrácie $687 \text{ } \mu\text{mol}/\text{dm}^3$. Pri $50 \text{ }^\circ\text{C}$ tvorí nasýtený roztok s koncentráciou $486 \text{ } \mu\text{mol}/\text{dm}^3$.
- používa sa ako ochranný (inertný) plyn a ako lacné chladivo (v kvapalnom stave).

BINÁRNE ZLÚČENINY DUSÍKA

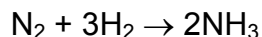
Zlúčeniny s vodíkom

Amoniak

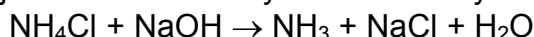
- bezfarebný plyn ($t_v = -33,42 \text{ }^\circ\text{C}$), so vzduchom tvorí výbušnú zmes pri obsahu 160 – 250 dm^3/m^3 .



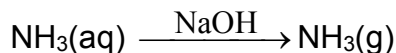
- vyrába sa priamou syntézou z prvkov pri 500 °C, ako katalyzátor sa používa železo nanesené na povrchu γ - Al_2O_3 :



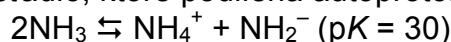
- v laboratóriu sa pripravuje reakciou amónnych solí so silnými hydroxidmi:



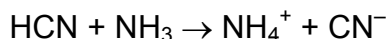
- prípadne reakciou koncentrovaného vodného roztoku amoniaku ($w = 26 \%$) so silnými hydroxidmi:



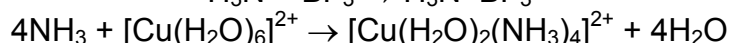
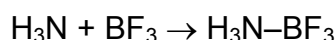
- keďže na atóme dusíka v amoniaku je voľný elektrónový pár, kvapalný amoniak sa používa ako polárne rozpúšťadlo, ktoré podlieha autoprotolyze podobne ako voda:



- zlúčeniny, ktoré sa voči vode správajú ako slabé kyseliny, v kvapalnom amoniaku podliehajú takmer úplnej disociácii:

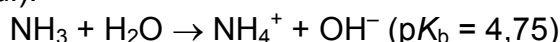


- voľný elektrónový pár umožňuje amoniaku koordinovať sa:



- amoniak sa výborne rozpúšťa vo vode – nasýtený roztok má pri 20 °C a normálnom tlaku koncentráciu okolo 18 mol/dm³ ($w = 34,5 \%$).

- len malá časť molekúl amoniaku podlieha acidobázickej reakcii s vodou (v roztoku s koncentráciou 1 mol/dm³ takto zreaguje len asi 0,4 % molekúl amoniaku, teda 4 molekuly z 1000 molekúl):

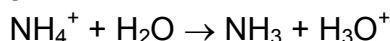


- pre alkalické pH sa vodný roztok amoniaku nazýval (a často ešte nazýva) „hydroxid amónny“, čo je nesprávne, keďže zlúčenina „ NH_4OH “ nejestvuje ani v roztoku ani v tuhom stave. Z vodného roztoku amoniaku boli izolované len tri zlúčeniny (adukty): $\text{NH}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Všetky tri obsahujú len reťazce molekúl NH_3 a H_2O navzájom pospájaných vodíkovými mostíkmi.

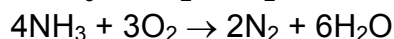
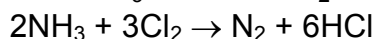
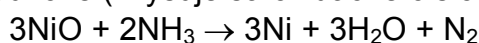
- amónny kation sa veľkosťou podobá K^+ a Rb^+ . Tvorí analogické soli ako alkalické kovy, amónne soli sú však termicky menej stabilné:



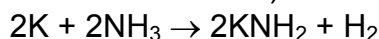
- a vo vode podliehajú hydrolyze:



- Amoniak môže pôsobiť redukčne (zvyšuje sa oxidačné číslo dusíka):

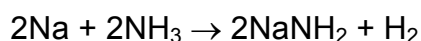


- ale aj oxidačne (znižuje sa oxidačné číslo vodíka):

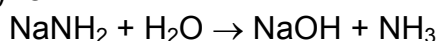


Amidy, imidy a nitridy

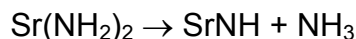
- formálne sa odvodzujú od amoniaku.
- amidy sú tuhé kryštalické látky obsahujúcu anión NH_2^- . V istom zmysle ich môžeme považovať za „dihydrogennitridy“.
- majú silné redukčné vlastnosti.
- amidy alkalických kovov sú iónové zlúčeniny vznikajúce reakciou kovu s kvapalným amoniakom:



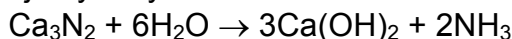
- vo vode podliehajú hydrolyze:



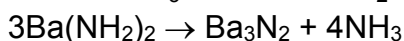
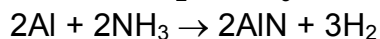
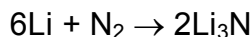
- amidový anión môže vystupovať ako ligand, napr. v $\text{Na}[\text{Al}(\text{NH}_2)_4]$
- imidy (formálne hydrogennitridy) obsahujú anión NH^{2-}
- pripravujú sa termickým rozkladom amidov:



- nitridy sú binárne zlúčeniny dusíka s kovmi s nízkou elektronegativitou, atóm dusíka v nich má oxidačné číslo $-III$. Rozdeľujeme ich na
- iónové – nitridy kovov s nízkou elektronegativitou (sú to tuhé látky s vysokou teplotou topenia). Vo vode podliehajú hydrolyze:

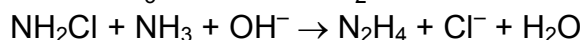
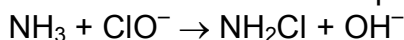


- kovalentné nitridy prvkov 13. skupiny majú zloženie MN ($\text{M} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) sú izoelektronické s uhlíkom a vytvárajú podobné polymérne štruktúry ako uhlík (napr. BN so štruktúrami analogickými diamantu ako aj grafítu)
- kovové intersticiálne nitridy (napr. $\text{Fe}_2\text{N}, \text{Fe}_3\text{N}, \text{Fe}_4\text{N}, \text{Fe}_8\text{N}$) majú v základnej štruktúre kovu zabudované atómy N^{-III} a majú nestechiometrické zloženie. Sú tvrdé, inertné, dobre vedú elektrický prúd a majú vysoké teploty topenia.
- anión N^{3-} môže vystupovať ako ligand, napr. $(\text{AsPh}_4)[\text{RuNCl}_4]$
- nitridy sa pripravujú priamym zlučovaním prvkov, reakciou kovov s kvapalným amoniakom alebo termickým rozkladom amidov:

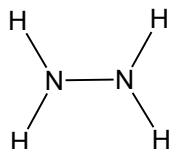


Hydrazín, N_2H_4

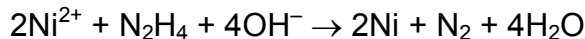
- bezfarebná, na vzduchu dymiaci kvapalina
- vyrába sa oxidáciou amoniaku chlórnanmi v zásaditom prostredí:



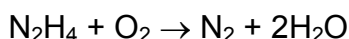
- hydrazín je menej zásaditý ako amoniak



- tvorí dva katióny: hydrazínia(1+) N_2H_5^+ a hydrazínia(2+) $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$.
- môže vystupovať ako ligand v koordinačných zlúčeninách.
- na železo a niektoré iné kovy pôsobí korozívne
- má výrazné redukčné vlastnosti:

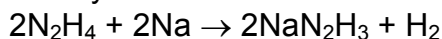


- používa sa ako palivo na raketový pohon (silne exotermická reakcia), pričom produkty reakcie sú ekologicky čisté:



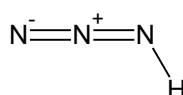
Hydrazidy

- sú zlúčeniny obsahujúce anión N_2H_3^-
- pripravujú sa reakciou kovov s hydrazínom:

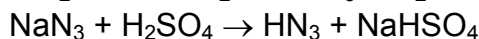
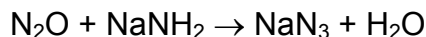


Azoimid, HN₃

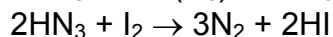
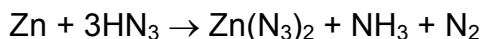
- bezfarebná, zápachajúca a veľmi jedovatá kvapalina



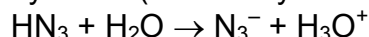
- pripravuje sa reakciami:



- je nestály má oxidačné aj redukčné účinky (priemerné oxidačné číslo atómu dusíka v HN₃ je -1/3):



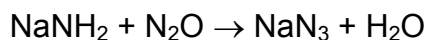
- voči vode sa správa ako slabá kyselina (asi ako kyselina octová):



Azidy

- soli s aniónom N₃⁻, ich systémový názov je trinitridy(1-)

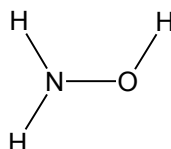
- pripravujú sa reakciou:



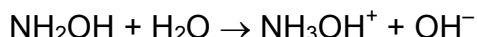
- iónové azidy sú pomerne stále, podobajú sa chloridom
- kovalentné azidy (azidy kovov s vyššou elektronegativitou) sú explozívne, napr. Pb(N₃)₂ sa používa do náplne rozbušiek.
- azidový anión môže vystupovať ako ligand (azidokomplexy)

Hydroxylamín, NH₂OH

- nestála, ľahko taviteľná biela kryštalická látka



- s vodou reaguje ako veľmi slabá zásada:



- tvorí hydroxylamónne soli – napr. chlorid hydroxylamónia: (NH₃OH)Cl

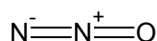
Zlúčeniny dusíka s halogénmi

- sú väčšinou nestále explozívne látky (s výnimkou NF₃).
- adičná zlúčenina NI₃ · NH₃ (triviálne „jododusík“) je hnedočierna tuhá látka, v suchom stave veľmi explozívna.

Oxidy dusíka

Azooxid N₂O

- málo reaktívna, plynná látka
- nazýva sa aj nesprávne „oxid dusný“, no keďže atómy dusíka v ňom nemajú rovnaké oxidačné čísla, takýto názov nezodpovedá presne skutočnosti:



- pôsobí ako narkotikum, preto jeho triviálny názov je „rajský plyn“
- pripravuje sa termickým rozkladom dusičnanu amónneho:

$$\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$$
- vo vode sa rozpúšťa bez chemickej zmeny, je teda acidobázicky indiferentný
- používa sa ako náplň bombičiek na prípravu šľahačky zo smotany

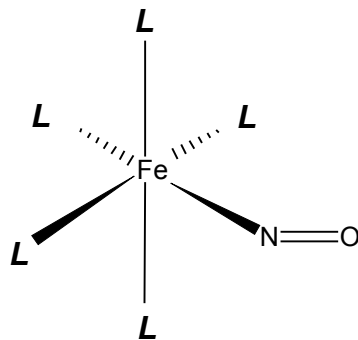
Oxid dusnatý, NO

- bezfarebný paramagnetický plyn, $\underline{\text{N}}=\text{O}$
- po skvapalnení dimerizuje
- vyrába sa katalytickým spaľovaním amoniaku:

$$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$$
- vzniká aj pri reakcii zriedenej HNO_3 s niektorými ušľachtilými kovmi:

$$3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$$
- vo vode je nerozpustný
- odobratím elektrónu z neho vzniká nitrozylový kation:

$$\text{NO} \rightarrow \text{NO}^+ + \text{e}^-$$
- NO^+ vystupuje ako ligand s podobnými vlastnosťami ako CO alebo CN^- (napr. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+}$)



- NO^+ je stálejší ako NO
- NO môže vystupovať ak ako oxidačné aj ako redukčné činidlo

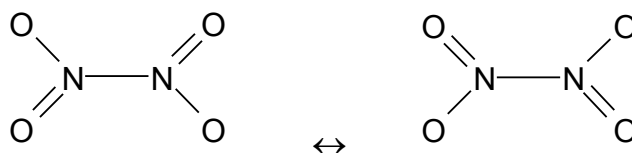
Trioxid didusíka, N_2O_3

- modrá tuhá látka stála len pri veľmi nízkych teplotách
- ľahko sa rozkladá na NO a NO_2
- názov „oxid dusitý“ je nesprávny – nezodpovedá jeho štruktúre, keďže atómy dusíka sú neekvivalentné:



Oxid dusičitý, NO_2

- bezfarebná kvapalina tvorená dimérnymi diamagnetickými molekulami N_2O_4 (t.v. $21\text{ }^\circ\text{C}$)



- v plynnom skupenstve je tvorená monomérnymi paramagnetickými molekulami NO₂ hnedej farby
- vzniká reakciou niektorých kovov s koncentrovanou kyselinou dusičnou:

$$\text{Pb} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$
- je veľmi toxický, pri práci s ním treba využívať digestor
- vzniká tiež termickým rozkladom dusičnanov:

$$2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CuO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$$
- pri reakcii s vodou podlieha disproporcionácii:

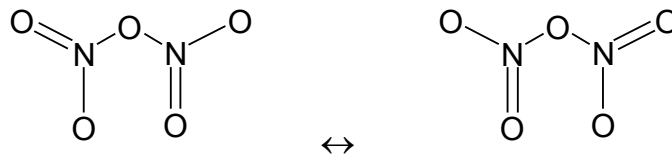
$$\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$$
- nad 50 °C sa samovoľne rozkladá na oxid dusnatý a kyslík:

$$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$$
- vzniká pri spaľovaní amoniaku – používa sa ako medziprodukt pri výrobe kyseliny dusičnej:

$$4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{HNO}_3$$
- spolu s oxidom dusnatým vzniká v spaľovacích motoroch áut, a patrí medzi atmosférické polutanty (znečisťujúce látky). Pri ich odstraňovaní napr. z automobilových výfukových plynov sa využívajú katalytické reakcie s využitím trojcestného katalyzátora (Pd, Pt, Rh nanesených na keramických nosičoch) alebo Cu(II)/zeolitu.

Oxid dusičný, N₂O₅

- bezfarebná tuhá látka



- pripravuje sa dehydratáciou HNO₃ pomocou oxidu fosforečného
- je anhydridom kyseliny dusičnej:

$$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3$$
- má oxidačné vlastnosti

Kyseliny dusíka

Kyselina dusitá, HNO₂

- zatiaľ nebola pripravená ako chemicky čistá látka – je známa len vo forme vodného roztoku
- je nestála, ľahko sa rozkladá (disproporcionuje):

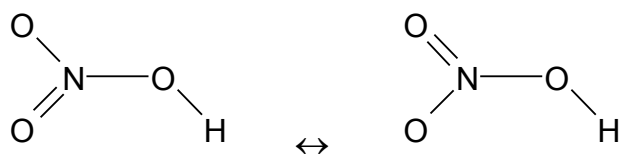
$$3\text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$$
- patrí medzi slabé kyseliny (jej soli podliehajú hydrolýze)
- jej soli sú vo vode rozpustné s výnimkou AgNO₂
- dusitanový anión môže pôsobiť ako oxidačné, tak aj ako redukčné činidlo:

$$5\text{NO}_2^- + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 5\text{NO}_3^- + 2\text{Mn}^{2+} + 9\text{H}_2\text{O}$$

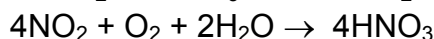
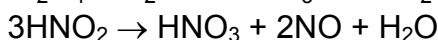
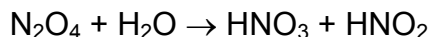
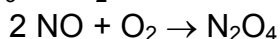
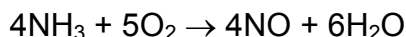
$$2\text{NO}_2^- + \text{SO}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{NO} + \text{H}_2\text{SO}_4$$
- anión NO₂⁻ je izoelektrónový s ozónom
- dusitanový anión často vystupuje ako ligand v nitritokomplexoch

Kyselina dusičná, HNO₃

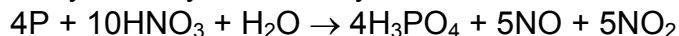
- najdôležitejšia kyselina dusíka



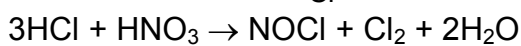
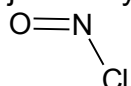
- je neobmedzene miešateľná s vodou
- do laboratórií sa dodáva zvyčajne ako 65 % vodný roztok
- vyrába sa Ostwaldovým spôsobom:



- patrí medzi silné kyseliny so silnými oxidačnými účinkami:



- reaguje s väčšinou kovov, niektoré rozpúšťa len v zmesi s kyselinou chlorovodíkovou – zmes koncentrovaných vodných roztokov HNO₃ a HCl v objemovom pomere 1 : 3 sa nazýva lúčavka kráľovská (účinná látka je nitrozylchlorid NOCl)



- koncentrovaná HNO₃ pasivuje Al, Fe a Cr
- účinkom svetla sa rozkladá (pričom hneď od NO₂)
$$4\text{HNO}_3 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$
- všetky jej soli (dusičnany) sú dobre rozpustné vo vode
- dusičnanový anión len zriedka vystupuje ako ligand (nitrátokomplexy)

2.1.7 FOSFOR

P (phosphorus, phosphor)

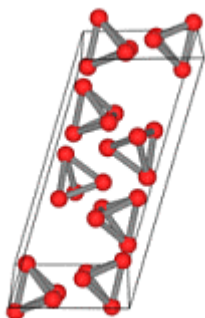
VŠEOBECNÉ VLASTNOSTI

- $\chi = 2,1$ (Pauling)
- oxidačné čísla: –III, I až V.
- spôsob väzby: kovalentná väzba s hybridizáciou SP^3 , SP^3D , SP^3D^2
- na rozdiel od zlúčenín N(V) sú zlúčeniny P(V) len veľmi slabé oxidačné činidlá.
- v plynnom a kvapalnom stave je fosfor tvorený molekulami P_4

Elementárny fosfor

Biely fosfor, P_4

- je tvorený teraédrickými molekulami
- veľmi reaktívny (na vzduchu sa samovoľne zapáľuje), mäkký.
- uschováva sa pod vrstvou vody, je dobre rozpustný v sírouhlíku (CS_2) a tukoch, z toho vyplýva jeho jedovatosť.
- vyrába sa reakciou pri zvýšenej teplote:



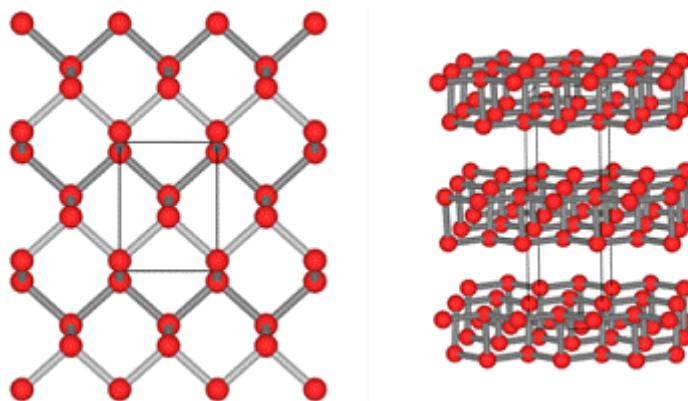
Obr. 2.1.7.1 Štruktúra bieleho fosforu

Červený fosfor

- vzniká zahrievaním bieleho fosforu v inertnej atmosfére.
- je polymérny, nerozpustný v bežných rozpúšťadlách, amorfný alebo mikrokryštalický v rôznych modifikáciách
- je málo reaktívny a nejedovatý

Čierny fosfor

- pripravuje sa zahrievaním bieleho fosforu pri vysokom tlaku
- je amorfný až kryštalický s vrstevnatou štruktúrou; má kovový lesk
- dobre vedie elektrický prúd a teplo
- nie je jedovatý
- je termodynamicky najstabilnejšou alotropickou modifikáciou fosforu

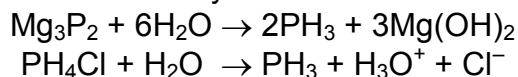


Obr. 2.1.7.2 Štruktúra čierneho fosforu (vľavo pohľad zvrchu, napravo pohľad z boku)

Zlúčeniny fosforu s vodíkom

Fosfán, PH_3

- plynná látka, menej stála ako amoniak.
- je málo rozpustný vo vode
- so silnými kyselinami tvorí fosfóniové soli (obsahujú kation PH_4^+)
- je reaktívny a toxický
- vzniká hydrolyzou fosfidov a fosfóniových solí:



Difosfán, P_2H_4

- kvapalná samozápalná látka
- pripravuje sa hydrolyzou fosfidov
- sú známe aj vyššie fosfány P_3H_5 , P_4H_9 , P_{12}H_6

Fosfidy

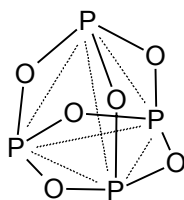
- zlúčeniny fosforu s prvkami s nižšou elektronegativitou
- pripravujú sa syntézou z prvkov pri zvýšenej teplote
- atómy fosforu môžu v ich štruktúre tvoriť izolované anióny P_3^- , diméry P_4^{2-} a oligoméry P_n^{2-}
- z hľadiska štruktúry môžu byť fosfidy:
 - molekulové (málo reaktívne)
 - iónové (vo vode hydrolyzujú)
 - kovalentné polyméry
 - kovové intermetalické

okrem toho sú známe dihydrogenfosfidy (PH_2^-)

OXIDY FOSFORU

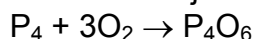
Oxid fosforitý, P_4O_6

- biela, voskovitá, ľahko tavitelná látka

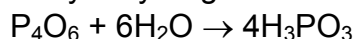


Obr. 2.1.7.3. Štruktúra oxidu fosforitého

- je veľmi jedovatý.
- jeho štruktúru možno odvodiť zo štruktúry molekúl bieleho fosforu tak, že na každej hrane tetraédra je atóm kyslíka.
- pripravuje sa oxidáciou fosforu v kontrolovanej atmosfére kyslíka:

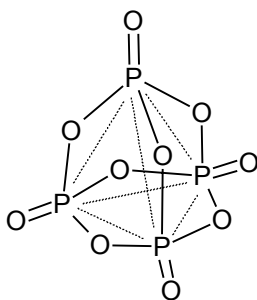


- ľahko sa oxiduje na zlúčeniny P(V)
- s vodou reaguje za vzniku kyseliny trihydrogenfosforitej:



Oxid fosforečný, P_4O_{10}

- biela kryštalická látka



Obr. 2.1.7.4. Štruktúra oxidu fosforečného

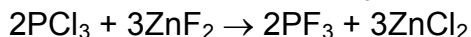
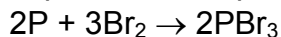
- menej prchavá ako P_4O_6 , sublimuje pri 360 °C (čo sa využíva na jeho prečistenie).
 - jeho štruktúru možno odvodiť zo štruktúry P_4O_6 tak, že na každý atóm fosforu je ešte naviazaný atóm kyslíka.
 - pripravuje sa oxidáciou fosforu pri dobrom prístupe kyslíka:
- $$\text{P}_4 + 5\text{O}_2 \rightarrow \text{P}_4\text{O}_{10}$$
- s vodou reaguje za vzniku kyseliny trihydrogensfosforečnej:
- $$\text{P}_4\text{O}_{10} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_3\text{PO}_4$$
- oxid fosforečný má mimoriadnu schopnosť viazať vodu, preto sa používa ako silné dehydratačné činidlo (dokáže dehydratovať aj kyselinu dusičnú na oxid dusičný). Jeho nevýhodou je, že sa nedá regenerovať.

HALOGENIDY FOSFORU

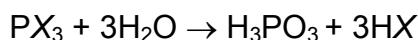
PX_3

- atóm fosforu má neekvivalentnú hybridizáciu SP^3 .
- atóm fosforu môže byť donorom voľného elektrónového páru, preto halogenidy PX_3 vystupujú ako ligandy v koordinačných zlúčeninách.

- pripravujú sa priamym zlučovaním prvkov alebo podvojnou zámenou:



- vo vode hydrolyzujú za vzniku kyseliny trihydrogenfosforetej a príslušného halogenovodíka:

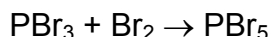


PX₅

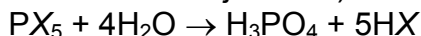
- v plynnom stave má atóm fosforu hybridizáciu SP³D (trigonálna bipiramída).
- v tuhom stave má PCl₅ iónovú štruktúru, pričom kation má tvar tetraédra (SP³) a anión tvar oktaédra (SP³D²):



- pripravujú sa adíciou:



- s vodou reagujú za vzniku kyseliny trihydrogenfosforečnej a príslušného halogenovodíka (medziproduktom reakcie je POX₃):

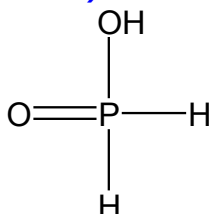


- stabilita PX₅ klesá od fluoridu k jodidu.

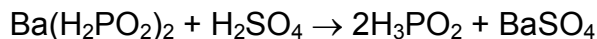
KYSLÍKATÉ KYSELINY FOSFORU

- atóm fosforu je v nich tetraédricky koordinovaný
- väzby P–H, P–OH a P–O–P majú charakter σ-väzieb
- väzby P=O, resp. P–O⁻ majú charakter σ- znásobený π-väzbami.

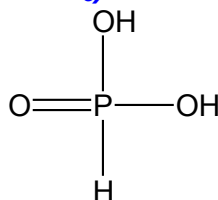
Kyselina fosforná, H₃PO₂ = H(H₂PO₂)



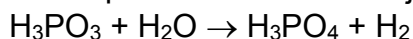
- biela, kryštalická látka
- silná jednosýtna kyselina (môže odštiepiť len hydrón z OH-skupiny).
- kyselina aj jej soli patria medzi silné redukčné činidlá.
- pripravuje sa podvojnou zámenou:



Kyselina fosforitá, H₃PO₃ = H₂(HPO₃)

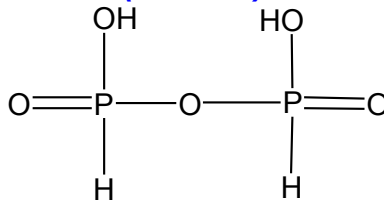


- hygroskopická látka, dobre rozpustná vo vode.
- pripravuje sa reakciou P₄O₆ s vodou a hydrolyzou PCl₃
- patrí medzi silné redukčné činidlá – pri zahrievaní redukuje vodík z vody:



- tvorí dva rady solí: hydrogenfosforitany (HPO_3^{2-}) a dihydrogenfosforitany (H_2PO_3^-).

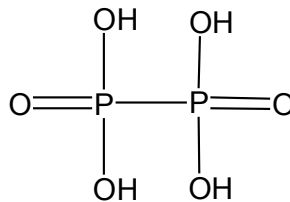
Kyselina difosforitá, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5 = \text{H}_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5)$



- pripravuje sa reakciou chloridu fosforitého s kyselinou trihydrogenfosforitou:

$$5\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{PCl}_3 \rightarrow 3\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{HCl}$$
- tvorí soli – difosforitany ($\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5^{2-}$)

Kyselina tetrahydrogendifosforičitá, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$



- stála voči oxidácii aj redukcii
- tvorí soli dihydrogendifosforičitany ($\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6^{2-}$)

Kyselina trioxofosforečná („metafosforečná“), HPO_3

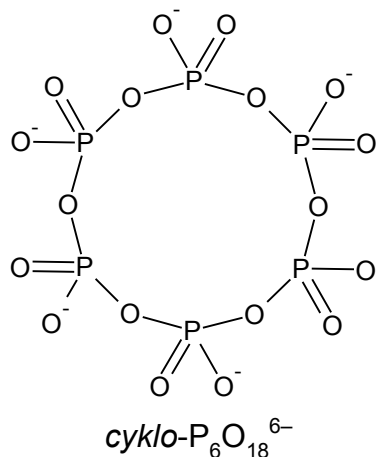
- sklovitá tuhá látka, rozpustná vo vode
- pripravuje sa reakciou oxidu fosforečného so stechiometrickým množstvom vody:

$$\text{P}_4\text{O}_{10} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{HPO}_3$$
- alebo termickou dehydratáciou kyseliny trihydrogenfosforečnej:

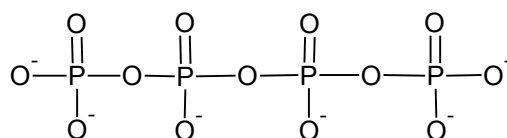
$$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

Kondenzované a polymérne fosforečnany

- kyselina fosforečná ľahko podlieha kondenzačným reakciám, pri ktorých vznikajú kondenzované kyseliny fosforečné, resp. ich soli. Známe sú lineárne a cyklické polykondenzované kyseliny fosforečné a ich soli. Základnou stavebnou jednotkou sú tetraédre PO_4 pospájané rôznym spôsobom
- tieto zlúčeniny majú charakter skiel
- môžu obsahovať cyklický anión $(\text{PO}_3)_n^{n-}$ ($n = 3 - 6$)



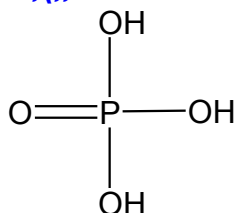
- alebo reťazce tvorené tetraédrami PO_4 spojenými prostredníctvom atómov kyslíka (sú známe tri-, tetra- aj polyfosforečnany, napr. $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$ a pod.



katena-P₄O₁₃⁶⁻

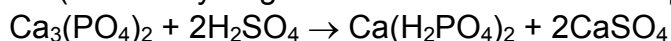
- viažu kovové ióny, pričom vznikajú koloidné látky
- používali sa na zmäkčovanie vody (napr. v práškoch na pranie), od čoho sa upúšťa pre eutrofizáciu povrchových vôd (premnoženie rias).

Kyselina trihydrogenfosforečná („ortofosforečná“), H₃PO₄



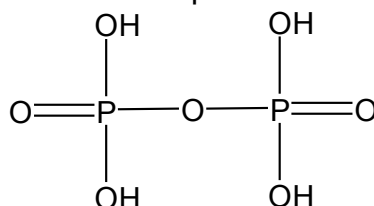
- bezfarebná kryštalická látka ($t_f = 43,2 \text{ }^\circ\text{C}$)
- dodáva sa vo forme 85 % vodného roztoku, ktorý je veľmi viskóznym (sirupovitým) pre prítomnosť vodíkových mostíkov.
- pripravuje sa reakciou oxidu fosforečného s vodou alebo podvojnou zámenou:

$$\text{P}_4\text{O}_{10} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_3\text{PO}_4$$
- pri laboratórnej teplote je málo reaktívna a nemá oxidačné vlastnosti
- patrí medzi stredne silné trojsýtné kyseliny,
- tvorí tri druhy solí: fosforečnany (PO_4^{3-}) – nerozpustné v H₂O, hydrogenfosforečnany (HPO_4^{2-}) – málo rozpustné v H₂O a dihydrogenfosforečnany (H_2PO_4^-) – dobre rozpustné v H₂O.
- niektoré rozpustné fosforečnany sa používajú ako priemyselné hnojivá (napr. superfosfát)
- príprava superfosfátu (zmes dihydrogenfosforečnanu a síranu vápenatého)



Kyselina tetrahydrogendifosforečná, H₄P₂O₇

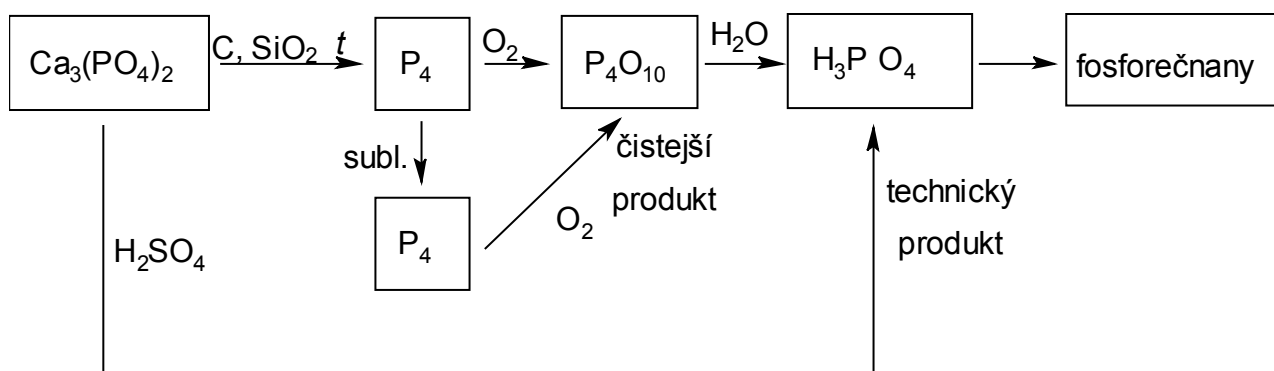
- bezfarebná kryštalická látka dobre rozpustná vo vode



- je to štvorsýtna, stredne silná kyselina
- tvorí len dva rady solí: dihydrogendifosforečnany ($\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$) a difosforečnany ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$).
- Jej soli sa pripravujú termickým rozkladom dihydrogen- a hydrogenfosforečnanov:



PRIEMYSELNÁ KONVERZIA FOSFORU



VÝZNAM FOSFORU PRE ŽIVÝ ORGANIZMUS

- fosforečnan vápenatý, fluorofosforečnan vápenatý, hydroxofosforečnan vápenatý – biominerály, súčasť kostí, zubov, syntetická príprava transplantátov kostí
- mnohé životne dôležité enzýmy aj DNA a RNA obsahujú tetraoxofosforečnanovú skupinu
- fosfor je esenciálny prvok, denná potreba je asi 500 mg PO_4^{3-} .

2.1.8 BÓR

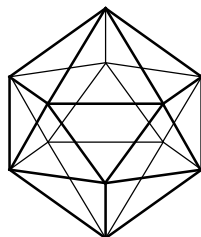
B (borum, boron)

VŠEOBECNÉ VLASTNOSTI

- polokov ($\chi = 2,04$, Pauling)
- väčšina jeho vlastností zodpovedá nekovom, len niektoré sú typické pre kovy
- má štyri väzbové orbitály a 3 valenčné elektróny, tvorí kovalentné väzby, v niektorých zlúčeninách aj elektrónovodeficitné väzby
- tvorbou zlúčenín obsahujúcich väzbu B–O sa podobá na kremík
- tvorbou reťazcov B–B a väzieb B–H sa podobá na uhlík
- typické oxidačné číslo je III

Elementárny bór

- priehľadná tuhá látka. Je tvrdý a málo prchavý.
- Obsahuje jednotky B₁₂ so ikozaedrickou štruktúrou:

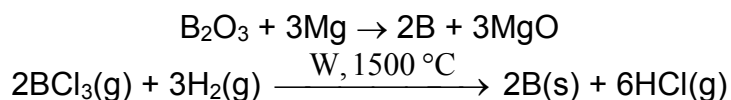


- je známy v rôznych modifikáciách, ktoré sú tvorené rôznym spôsobom pospájanými jednotkami B₁₂.
- reaktivita závisí od kryštalinity a teploty
- pri laboratórnej teplote je pomerne inertný, priamo reaguje len s fluórom.
- pri zvýšenej teplote priamo reaguje s väčšinou nekovov (okrem H, Ge, Te) ako aj s ťažšími kovmi
- je odolný voči roztokom kyselín a zásad (reaguje so zmesou H₂SO₄/HNO₃)

Výskyt

- vyskytuje sa relatívne málo, aj to len v podobe zlúčenín: H₃BO₃, Na₂B₄O₇·xH₂O, boritany

Príprava



- elektrolytickou redukciou taveniny boritanov v prostredí KCl/KF pri 800 °C

Použitie

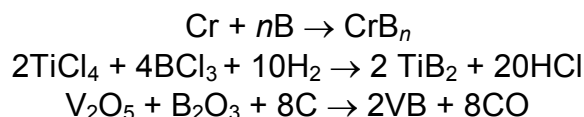
- Príprava ocelí namáhaných nárazmi, kontrolné tyče jadrových reaktorov (spomaľovač neutrónov).

BORIDY

- binárne zlúčeniny bóru s menej elektronegatívnymi prvkami (M_xB_y).
- majú rôznorodú stechiometriu a štruktúru (reťazce, vrstvy, trojrozmerné štruktúry)
- obsahujú polymérne kovalentné alebo kovalentno-kovové väzby

Boridy s nízkym obsahom bóru

- napr. M_3B , MB_2 a pod.
- sú tvrdé, žiaruvzdorné, chemicky inertné, elektricky vodivé
- používajú sa ako povlaky (tenké vrstvy), zložky namáhaných častí strojov
- príprava:



Boridy s „vysokým obsahom bóru“

- napr. MB_x ($x = 10, 12, 18, 56\dots$)

BORÁNY

- zlúčeniny bóru a vodíka (štruktúry porov obr. 2.1.8.1)

a) kloso-borány (uzavretý polyéder bóru)

- $B_nH_n^{2-}$ ($n = 6 - 12$)

b) nido-borány

- čiastočne otvorená štruktúra (jeden z vrcholov polyédra je neobsadený)
- B_nH_{n+4} ($n = 2, 5, 6, 10$)
- B_nH_{n+3} ($n = 4, 5, 9, 10$)
- $B_nH_{n+2}^{2-}$ ($n = 10, 11$)

c) arachno-borány

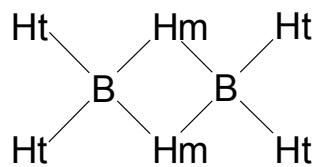
- otvorená štruktúra (dva vrcholy polyédra sú neobsadené)
- B_nH_{n+6} ($n = 4, 5, 6, 8, 9\dots$)
- B_nH_{n+5} ($n = 2, 3, 5, 9, 10\dots$)
- $B_nH_{n+4}^{2-}$ ($n = 10$)

d) hypho-borány

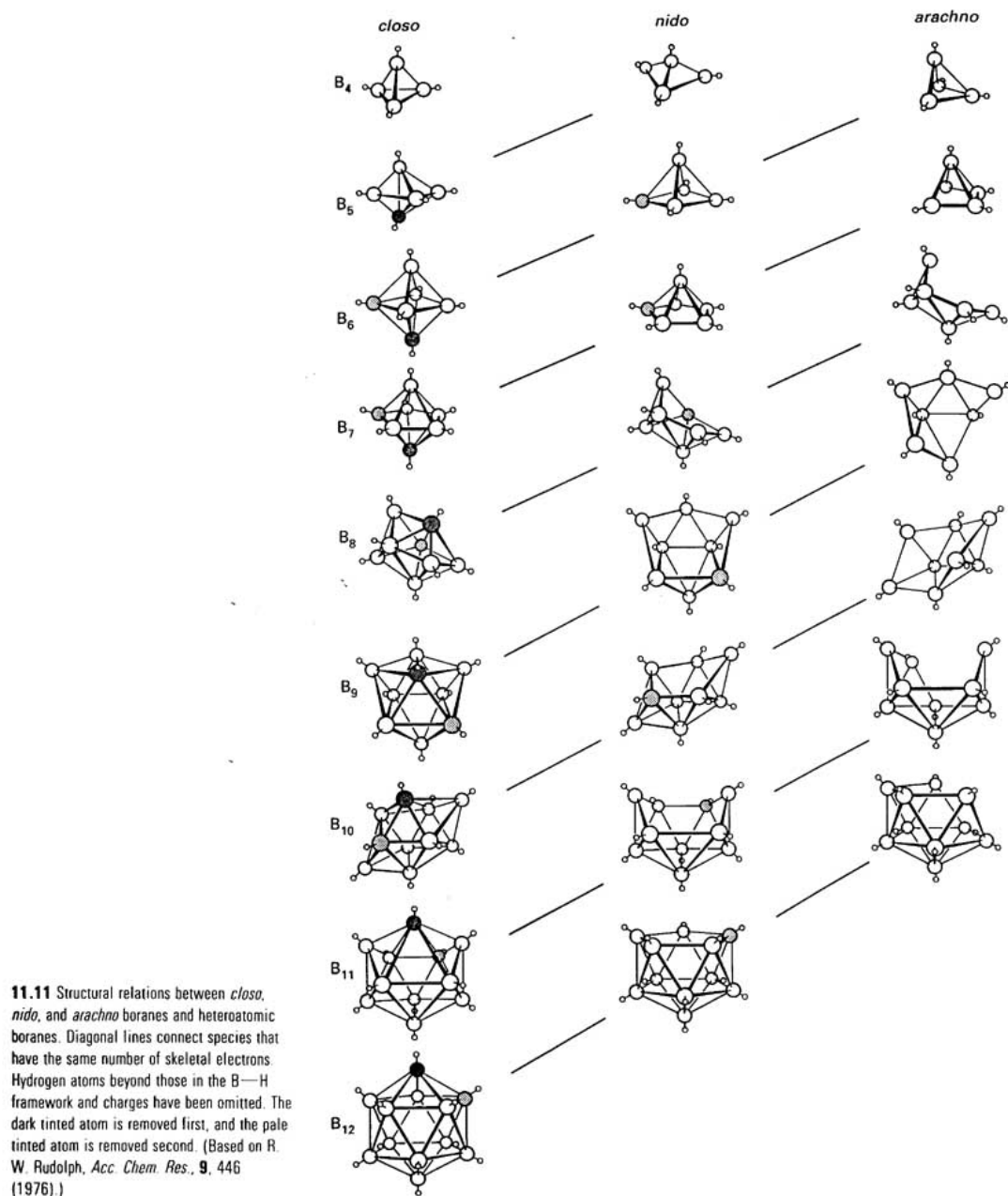
- tri vrcholy polyédra neobsadené – málo rozšírené

e) konjukto-borány

- dva, príp. viac polyédrov predchádzajúcich skupín a) až d) spojených
- cez mostíkový atóm bóru
- väzbou cez bór susedných polyédrov
- väzbou cez dva alebo tri atómy bóru susedných polyédrov
- Pre borány sú typické elektrónovodeficitné viaccentrové väzby – väzby medzi m atómami zabezpečuje menej ako $2(m - 1)$ elektrónov

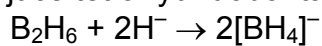


- väzby B–Ht sú v rovine kolmej na rovinu B–Hm
- väzby B–Ht sú pevnejšie ako B–Hm

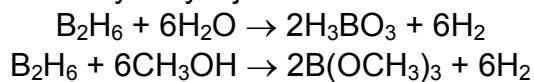


Obr. 2.1.8.1 Štruktúry boránov

- Borány sú málo stále, veľmi reaktívne látky s redukčnými vlastnosťami. V tomto smere sa využívajú najmä látky obsahujúce tetrahydridoboritanový anión:

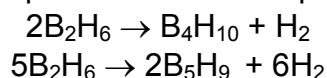


- borány vo vode a alkoholoch hydrolyzujú:

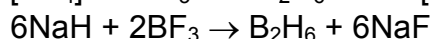
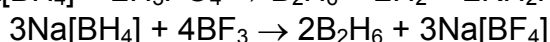


Diborán, B₂H₆

- základná surovina na prípravu boránov
- v špeciálnych reaktoroch prebiehajú pri zvýšenej teplote tieto reakcie (používajú sa špeciálne reaktory umožňujúce prudké ochladenie pre „zmrazenie rovnováhy“):



- príprava diboránu:



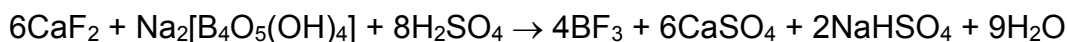
- diborán sa využíva ako redukčné činidlo

ZLÚČENINY BÓRU S HALOGÉNMI

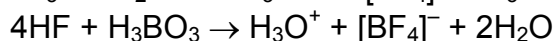
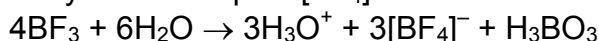
- bezfarebné prchavé látky (BX₃, B_nX_{n+2}, n = 2, pre F n = 3, 4)
- sú tvorené planárnymi molekulami (BX₃) v ktorých má atóm bóru hybridizáciu SP² s interakciou p_z orbitálu atómu X s prázdny p_z orbitálom atómu bóru. Netvorí sa však diméry ako pri Al₂Cl₆.
- Keďže zlúčeniny BX₃ sú silné Lewisove kyseliny, tvoria adukty BX₃-L
- BX₃·L (X = Cl, Br, I; L = H₂O, ROH, NH₃) – sú nestále, vo vode hydrolyzujú:
$$\text{BX}_3 \cdot \text{L} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{HX} + \text{L}$$
- BF₃ však tvorí relatívne stále adukty s vodou aj amoniakom.

Fluorid boritý, BF₃

- katalyzátor organických reakcií
- výroba:



- BF₃ má silnú tendenciu vytvárať komplex [BF₄]⁻:



OXIDY A OXOKYSELINY BÓRU

Oxid boritý, B₂O₃

- prípravuje sa termickou dehydratáciou kyseliny trihydrogenboritej:
$$2\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$$
- v roztavenom stave výborne rozpúšťa oxidy kovov (bóraxové perličky)
- používa sa ako prísada do borosilikátových skiel, ktoré majú malú tepelnú rozťažnosť a dobrú chemickú odolnosť.

BO

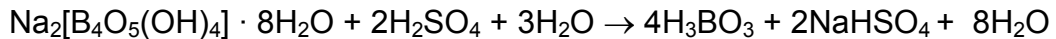
- tuhý polymérny oxid (BO)_n, v plynnom stave ho tvoria molekuly B₂O₂
- prípravuje sa reakciou oxidu boritého s bórom:



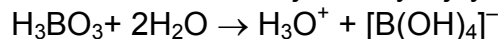
Kyselina trihydrogenboritá, H₃BO₃

- je tvorená bezfarebnými, priehľadnými kryštálmi

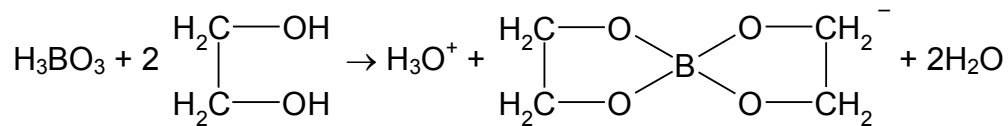
- má vrstevnatú štruktúru s jednotkami H_3BO_3 pospájanými vodíkovými mostíkmi
- pripravuje sa reakciou bórxu s kyselinami:



- je to slabá Lewisova kyselina – vo vode ionizuje nezvyčajným spôsobom:



- s niektorými organickými látkami tvorí chelátové komplexy, ktoré spôsobujú zvýšenú kyslosť roztoku:

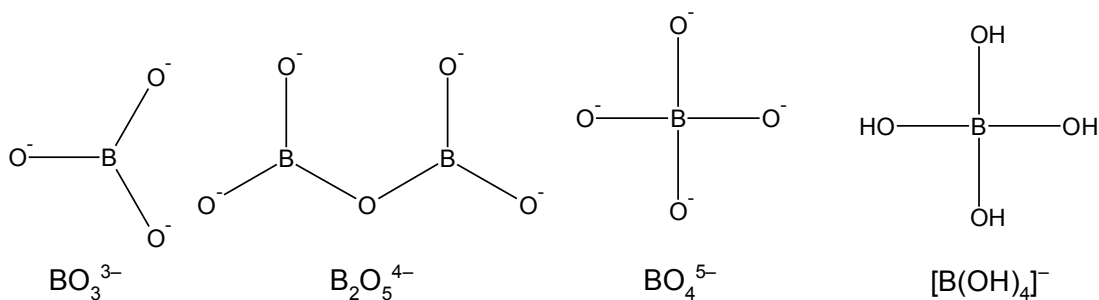


- pri zahrievaní nad $100\text{ }^\circ\text{C}$ sa rozkladá na kyselinu hydrogénboritú („metaboritú“), prípadne až na oxid boritý:

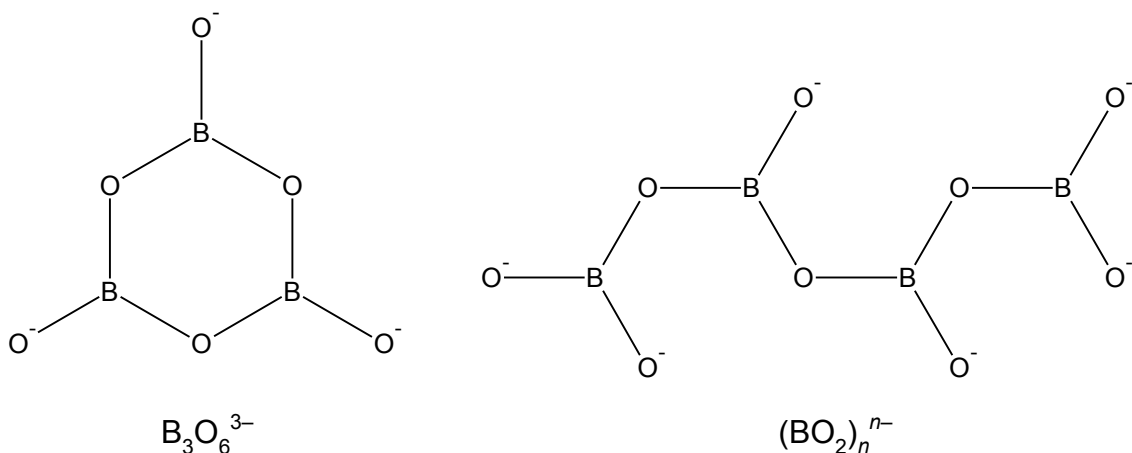


Boritany

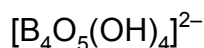
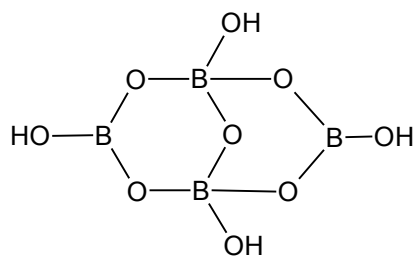
- Poznajte mono-, di-, tri-, tetra-, penta-, polyboritany. Vo vode sú rozpustné boritany alkalických kovov.
- Boritany sú tvorené pospájanými skupinami BO_3 (planárne) alebo BO_4 (tetraédrické):



- Boritany so zložením $\text{M}_x^{l}(\text{BO}_2)_x$ (tzv. metaboritany) tvoria izolované cykly alebo polymérne reťazce. Pripravujú sa tavením B_2O_3 , H_3BO_3 s kovmi, hydroxidmi, oxidmi kovov.



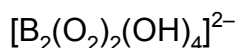
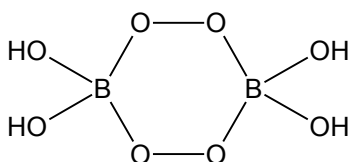
- najvýznamnejší minerál bóru: bórx. Uvádza sa často po nesprávnom vzorcom: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, no z jeho štruktúry vyplýva, že ide o $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$:



- používa sa v sklárskom priemysle, na výrobu optických vlákien a na výrobu emailov.

Peroxoboritaný

- spomedzi nich je najvýznamnejší hexahydrát tetrahydroxo-diperoxodiboritanu disodného: $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ktorý je popri peroxide vodíka najčastejšie vyrábanou peroxozlúčeninou. Jeho vzorec býva tiež často nesprávne uvádzaný vo forme $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ alebo $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Používa sa ako bielinidlo v pracích práškoch.



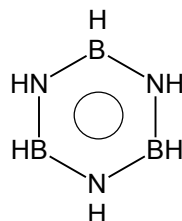
ZLÚČENINY BÓRU S DUSÍKOM

BN

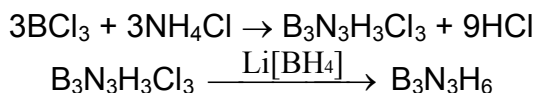
- izoelektrónový s uhlíkom
- biela látka so štruktúrou podobnou grafitu, no vrcholy šesťuholníkov sú v zákryte (nad sebou)
- pripravuje sa tavením zmesi bórxu s chloridom amónnym
- je mimoriadne stály (reaguje len s F_2 a HF)
- zahrievaním prechádza na kubický BN so štruktúrou diamantu; je mimoriadne tvrdý. Má použitie ako výborný a ľahký konštrukčný materiál (napr. neprestrielné vesty)

Borazol, $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$

- bezfarebná kvapalina (t_v 55 °C)
- patrí medzi aromatické zlúčeniny (obsahuje 6 π -elektrónov). Atómy bóru a dusíka majú hybridizáciu SP^2 .



- príprava:



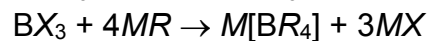
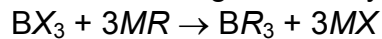
ZLÚČENINY BÓRU S UHLÍKOM

B_4C

- čierna, ťažkotaviteľná látka, mimoriadne tvrdá a chemicky odolná
- pripravuje sa žíhaním bóru alebo oxidu boritého s uhlíkom v elektrickej peci

Organické zlúčeniny bóru

- pripravujú sa reakciou halogenidov bóru s organokovovými zlúčeninami



- patrí k nim napr. $Na[B(C_6H_5)_4]$ – tetrafenylboritan sodný.

2.1.9 UHLÍK

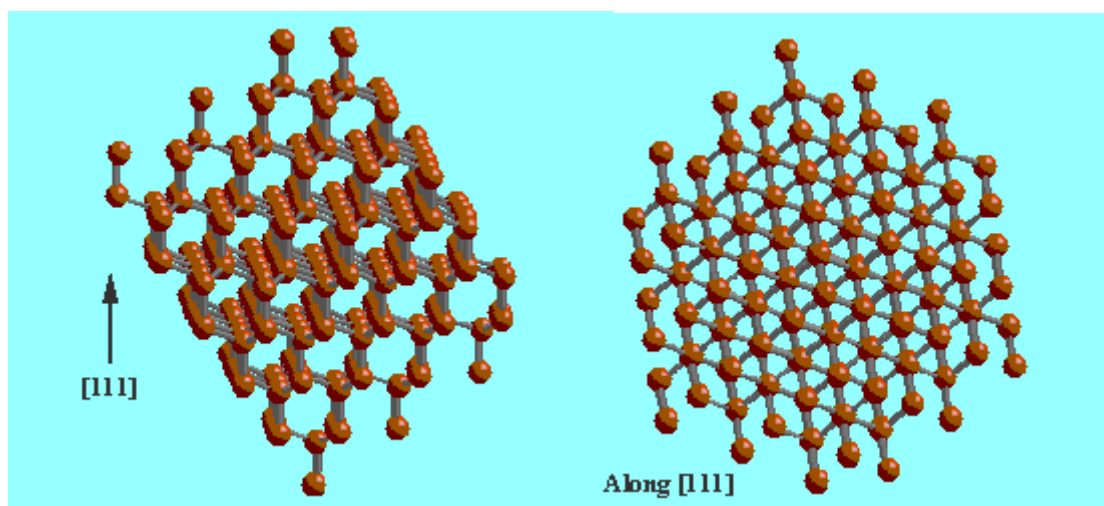
C (carboneum; carbon)

VŠEOBECNÉ VLASTNOSTI

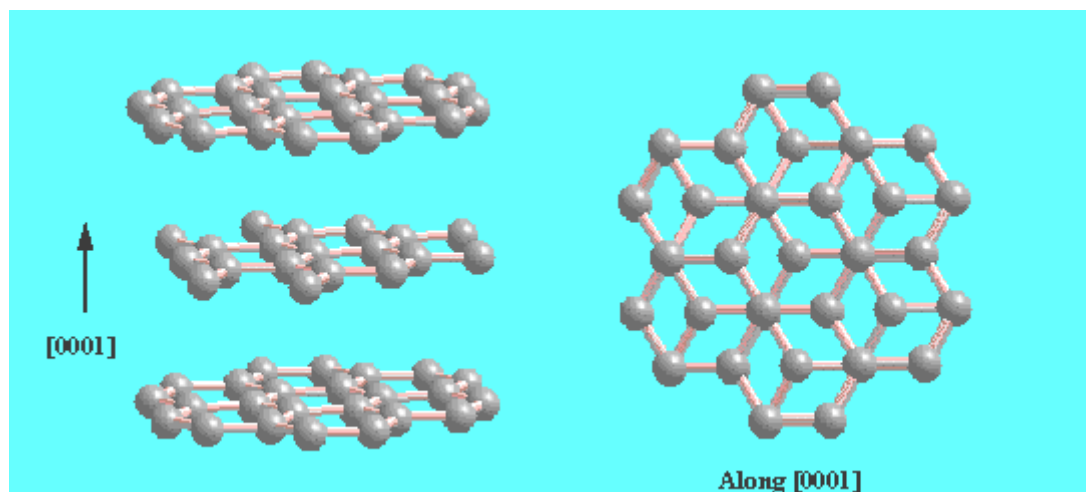
- nekov ($\chi = 2,5$, Pauling)
- tvorí kovalentné väzby s inými prvkami aj reťazce C–C.
- v zlúčeninách má hybridizáciu SP^3 , SP^2 a SP .
- uhlíkový atóm je donorom elektrónového páru v komplexoch obsahujúcich napr. CN^- a CO.

Elementárny uhlík

- tvorí rôzne alotropické modifikácie: porov obr.



Obr. 2.1.9.1. Štruktúra diamantu



Obr. 2.1.9.2. Štruktúra grafitu

Diamant

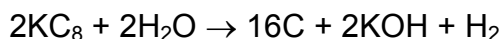
- má trojrozmernú štruktúru – vzájomné zosieťované tetraédre uhlíkových atómov
- atómy uhlíka majú hybridizáciu SP^3
- je veľmi tvrdý (10° Mohsovej stupnice) – najtvrdšia tuhá látka

- nevedie elektrický prúd
- mikrokryštály diamantu sa dajú pripraviť z grafitu:

$$\text{C(grafit)} \xrightarrow{1500\text{ }^\circ\text{C}, 5 - 10\text{ GPa, Fe, Ni}} \text{C (mikrokryštalitov pre brúsne pasty)}$$
- Tenké vrstvy diamantu nanosené na rôznych podložkách sa dajú pripraviť rozkladom uhľovodíkov v redukčnej atmosfére pri ca 1000 °C (použitie ako rezné nástroje)

Grafit

- vrstevnatý, atómy majú hybridizáciu SP^2 (3 σ -väzby + π -väzby)
- medzi vrstvami sú van der Waalove sily
- je mäkký, ľahko otierateľný, vedie elektrický prúd (konjugovaný systém π elektrónov vo vrstve)
- používa sa ako mazivo a ako moderátor neutrónov v jadrových reaktoroch
- pri zvýšenej teplote reaguje s kyslíkom ($\rightarrow \text{CO}_2, \text{CO}$), vodíkom ($\rightarrow \text{C}_2\text{H}_2$), fluórom ($\rightarrow \text{CF}_x, x \approx 0,7 - 1$) a sírou ($\rightarrow \text{CS}_2$).
- tvorí interkalačné zlúčeniny – medzi vrstvami sa nachádzajú iné atómy:
 - a) nevodivé – oxid grafitu (reakcia s HNO_3), je nestechiometrický (O : C je do 1 : 2). Vplyvom narušenia elektrónovej konjugácie elektrónov sa zväčšuje vzdialenosť vrstiev. Sú tu prítomné väzby C=O, C–OH, C–O–C.
 - b) vodivé – s alkalickými kovmi (KC_8). Alkalický kov dodáva do vrstiev elektróny. Vo vode hydrolyzujú:



Aktívne uhlie (amorfný uhlík)

- vzniká zahrievaním organických látok pri obmedzenom prístupe vzduchu.
- má veľký aktívny povrch, v kryštálovej štruktúre sú poruchy, vynikajúce adsorpčné vlastnosti

Sadze

- jemne dispergovaná forma grafitu
- vznikajú pri neúplnom spaľovaní metánu
- používajú sa ako plnivo v gumárenskom priemysle

Uhlíkové vlákna

- vyrábajú sa pyrolýzou asfaltových alebo syntetických vlákien – hrúbka vlasu (cca 20 μm)
- štruktúra grafitu
- používajú sa ako vystužovadlá do materiálov (vysoká pevnosť v ťahu)

Grafitové peny („sklený uhlík“)

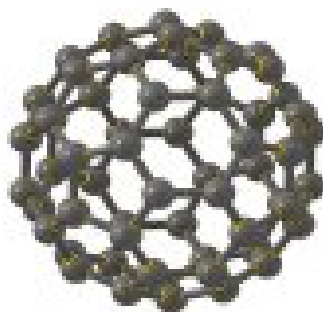
- grafit pyrolyzovaný vo forme peny – porézny
- biokompatibilný – príprava transplantátov do živých organizmov

Fullerény

- veľké sférické molekuly zloženia $\text{C}_n, n = 60$ (najstabilnejší), 70, 76, 78
- C_{60} –sférický útvar (analogický ako „futbalová lopta“), v ktorom sa vzájomne striedajú šesťuholníkové (20) a päťuholníkové (12) kruhy. Molekula má priemer 704 pm.
- pripravuje sa odparením grafitu v elektrickom oblúku alebo v plazme a následnou kondenzáciou na chladiči
- s alkalickými kovmi tvorí pri zahriatí zlúčeniny ako $\text{K}_3\text{C}_{60}, \text{Rb}_3\text{C}_{60}, \text{Cs}_3\text{C}_{60}$. Niektoré z týchto zlúčenín sú supravodivé

Uhlíkové nanovlákná

- jednorozmerne viazaný uhlík – sp^2 hybridizované uhlíkové atómy viazané do lineárnej trúbkovej (tubulárnej) štruktúry, kde pomer dĺžky a priemeru je vyšší ako 100.
- hrúbka niekoľko nm
- pripravujú sa spaľovaním uhľovodíkov (benzén, metán a pod) pri teplotách nad $1100\text{ }^\circ\text{C}$ za prítomnosti jemných kovových katalyzátorov
- majú vysokú mechanickú pevnosť a flexibilitu a zaujímavé elektrické vlastnosti (zmena od polovodivých k vodivým) – závisia od polomeru nanovlákná



Obr. 2.1.9.3 Štruktúra fullerénu

Výskyt

- CO_2 (atmosféra), CaCO_3 (vápenec), MgCO_3 (magnezit), $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (dolomit), uhlie, ropa, organické látky .
- z hľadiska izotopového zloženia: 98,9 % je vo forme ^{12}C , zvyšok je ^{13}C . Okrem nich sa v atmosfére nachádza ešte veľmi malé množstvo ^{14}C , ktorý vzniká účinkom neutrónov na dusík a je rádioaktívny s polčasom rozpadu 5570 rokov. Používa sa na datovanie veku archeologických predmetov rádiokarbónovou metódou – možno stanoviť pred akou dobou bol živý predmet v rovnováhe s atmosférickým dusíkom.

KARBIDY

- binárne zlúčeniny uhlíka s menej elektronegatívnymi prvkami (M_xC_y).

Acetylidy, dikarbidy(2–)

- acetylidy s kovmi 1. a 2. skupiny sú iónové, s inými kovmi (Cu, Ag, Zn) sú kovalentné (explozívne)
- Príprava CaC_2 (pri $2200\text{ }^\circ\text{C}$):
$$\text{CaO} + 3\text{C} \rightarrow \text{CaC}_2 + \text{CO}$$
- Acetylid vápenatý vo vode hydrolyzuje, čo sa využíva na prípravu acetylénu v malých množstvách (lampy):
$$\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$$

Kovalentné karbidy

- majú priestorové rozloženie atómov uhlíka a atómov kovu (Be_2C , Al_4C_3 , SiC , B_4C)
- veľmi dobré mechanické vlastnosti, chemicky odolné

Kovové karbidy – intersticinálne zlúčeniny

- v medzerách štruktúry kovu sa nachádzajú atómy uhlíka. Majú premenlivé zloženie, vysokú tvrdosť, vysokú teplotu topenia a dobrú elektrickú vodivosť (TiC, MoC, WC)

Prechodné karbidy

- tvoria prechod medzi iónovými a kovovými, majú deformované štruktúry (reťazce atómov uhlíka), ľahko hydrolyzujú (Fe_3C – cementit s tvrdosťou ocele, Cr_3C_2 , Ni_3C).

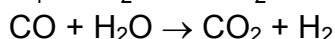
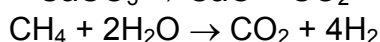
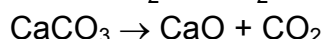
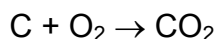
OXIDY

Oxid uhoľnatý, C

- má väzbový poriadok 3
- vzniká pri nedokonalom spaľovaní uhlíka:
$$2\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$$
- vzniká aj pri reakcii uhlíka s vodou pri vysokej teplote:
$$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$$
- vzniká aj dehydratáciou kyseliny mravčej (napr. pôsobením koncentrovanej H_2SO_4):
$$\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$$
- CO má redukčné vlastnosti
$$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$$
- CO sa viaže ako ligand v komplexoch $[\text{M}_x(\text{CO})_y]$. V tomto prípade sa nazýva „karbonyl“. Donorovým atómom je atóm uhlíka.
- oxid uhoľnatý je veľmi jedovatý – viaže sa na atóm železa v hemoglobíne, čím znemožňuje prenos kyslíka.

Oxid uhličitý, CO_2

- plynná, ľahko skvapalniteľná látka (zvýšením tlaku)
- expanziou kvapalného CO_2 pri atmosférickom tlaku vzniká tuhý CO_2 nazývaný „suchý ľad“ s teplotou $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Používa sa na chladenie a ako náplň snehových hasiacich prístrojov. Kryštalizuje v kubickej sústave.
- vyrába sa spaľovaním uhlíka za dostatočného prístupu vzduchu, termickým rozkladom uhličitanu vápenatého, oxidáciou metánu alebo oxidu uhoľnatého vodnou parou atď.:



- v laboratóriu sa pripravuje rozkladom uhličitanov kyselinami:
$$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$$
- Oxid uhličitý je len veľmi slabé oxidovadlo:
$$\text{CO}_2 + 2\text{Mg} \rightarrow \text{C} + 2\text{MgO}$$
- Vo vode sa rozpúšťa pomerne málo: $c = 40\text{ mmol/dm}^3$ (pri $20\text{ }^\circ\text{C}$ a $101,325\text{ kPa}$).
- Nasýtený vodný roztok CO_2 je kyslý ($\text{pH} = 3,7$) a prítomnosť CO_2 vo vode býva najčastejšou príčinou jej kyslosti.
- V nasýtenom vodnom roztoku oxidu uhličitého zreaguje s vodou len približne 0,3 % molekúl CO_2 , zvyšok je voľne hydratovaný – teda až 99,7 % molekúl CO_2 je vo forme $\text{CO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Vo vodnom roztoku sa potom okrem vody nachádzajú tieto častice: $\text{CO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, H_2CO_3 , H_3O^+ , HCO_3^- . Anióny CO_3^{2-} možno zaznamenať až pri hodnotách $\text{pH} > 8$.

- Z vodného roztoku CO₂ bol pri tlaku 4,56 MPa a teplote 0 °C izolovaný oktahydrát oxidu uhličitého – CO₂·8H₂O.
- Nerozpustné uhličitaný (MgCO₃ a CaCO₃) sa vo vode pôsobením CO₂ rozpúšťajú na rozpustné hydrogenuhličitaný (vznik prechodnej tvrdosti vody).

$$\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$$

HALOGENIDY

CCl₄ (tetrachlórmetán)

- kvapalina, výborné lipofilné rozpúšťadlo, náplň do hasiacich prístrojov

CHCl₃ (chloroform)

- prchavá kvapalina, kedysi používaná ako narkotikum. Je nehorľavý. Používa sa ako rozpúšťadlo.

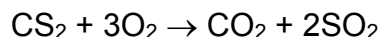
Freóny (CF_xCl_{4-x})

- majú veľké výparné teplo, preto sa používajú ako náplň do chladiacich zariadení.
- sú málo reaktívne, preto sa používali ako hnacie plyny v sprejoch. No keďže v atmosfére reagujú s ozónom a spôsobujú vznik tzv. ozónových dier, postupne sa od ich používania upúšťa.

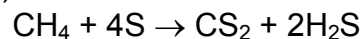
ZLÚČENINY UHLÍKA SO SÍROU

Sírouhlík, CS₂

- bezfarebná, silne zapáchajúca kvapalina
- rozpúšťa mnohé organické látky (výroba viskózového hodvábu) a niektoré anorganické látky (síra).
- je veľmi horľavý



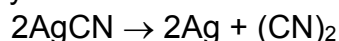
- Vyrába sa reakciou metánu (zemného plynu) a síry pri zvýšenej teplote v prítomnosti katalyzátora (SiO₂ alebo Al₂O₃):



ZLÚČENINY UHLÍKA S DUSÍKOM

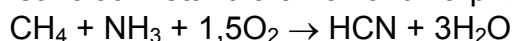
Dikyán, (CN)₂

- jedovatá plynná látka
- vzniká rozkladom niektorých kyanidov:

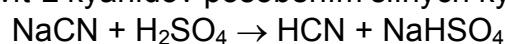


Kyanovodík, HCN

- prchavá, prudko jedovatá látka (*t_v* = 25,6 °C).
- vyrába sa katalyzovanou reakciou metánu a amoniaku za prítomnosti kyslíka:



- v laboratóriu sa dá pripraviť z kyanidov pôsobením silných kyselín:



- je rozpustný vo vode. Správa sa ako veľmi slabá kyselina:

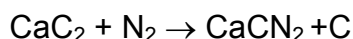
$$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CN}^-$$
- Soli kyanovodíka sa nazývajú kyanidy. Pre niektoré podobné vlastnosti aniónu CN^- a halogenidových aniónov sa CN^- nazýva „pseudohalogenidový“ anión.
- kyanidové anióny vo vode silne hydrolyzujú:

$$\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCN} + \text{OH}^-$$
- kyanidy sú veľmi toxické (pri požití sa pôsobením žalúdočnej kyseliny uvoľňuje kyanovodík, ktorý prechádza cez sliznice do krvi, kde sa viaže na atómy železa v hemoglobíne).
- kyanidový anión vystupuje v mnohých komplexoch ako ligand, pričom donorovým atómom je najčastejšie atóm uhlíka:

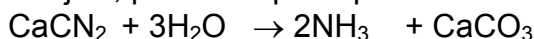
$$\text{Ni}^{2+} + 4\text{CN}^- \rightarrow [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$$
- kyanidy sa využívajú v kvalitatívnej analýze (na „maskovanie“ niektorých katiónov) a pri získavaní niektorých kovov z rúd (napr. zlata).

Kyánamid vápenatý

- pri reakcii CaC_2 s dusíkom pri $1200\text{ }^\circ\text{C}$ vzniká kyánamid vápenatý obsahujúci kyánamidový anión $(\text{N}=\text{C}=\text{N})^{2-}$.
- Príprava:

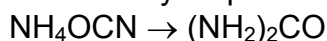


- Používa sa ako dusíkaté hnojivo, pretože v pôde po rozklade uvoľňuje amoniak:



Kyselina kyanatá, $\text{H}-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$

- slabá kyselina, tvorí soli kyanatany
- termickým rozkladom kyanatanu amónneho pripravil Wöhler v roku 1828 prvýkrát organickú zlúčeninu močovinu laboratórnym spôsobom (mimo živého organizmu):



Kyselina izokyanatá, $\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$

- veľmi slabá kyselina, tvorí soli izokyanatany

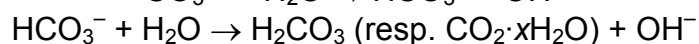
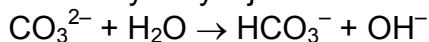
Rodanovodík, kyselina tiokyanatá, $\text{H}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$

- známy len vo vodnom roztoku. Patrí medzi stredne silné kyseliny. Tvorí soli rodanidy, resp. tiokyanatany.
- anión SCN^- vystupuje v mnohých komplexoch ako ambidentálny ligand – môže sa viazať cez atóm síry (tiokyanátokomplexy) alebo dusíka (izotyokyanátokomplexy).

OXOKYSELINY UHLÍKA

Kyselina uhličitá, H_2CO_3

- patrí medzi stredne silné kyseliny ($K_a = 2,63 \cdot 10^{-3}$)
- molekula H_2CO_3 bola pozorovaná v plynnom stave pri termickom rozklade hydrogenuhličtanu amónneho.
- H_2CO_3 je len v malom množstve prítomná vo vodnom roztoku CO_2 .
- tvorí dva druhy solí: uhličitany (CO_3^{2-}) a hydrogenuhličitany (HCO_3^-).
- oba anióny vo vodných roztokoch hydrolyzujú:



- vo vode sú rozpustné uhličitaný alkalických kovov (okrem Li_2CO_3) a uhličitan amónny.
- Uhličitanový anión má tvar rovnostranného trojuholníka a väzba C-O má čiastočne π charakter

Halogenidy kyseliny uhličitej (halogenidy karbonylu) COX_2

- COCl_2 – fosgén – dusivý, jedovatý plyn (bojová látka)

$$\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$$
- Použitie v organických syntézach

Diamid kyseliny uhličitej (močovina) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$

- Biela kryštalická látka, dobre rozpustná vo vode, hnojivo prísada do krmív pre dobytok.
- Vyrába sa reakciou oxidu uhličitého s amoniakom:

$$\text{CO}_2 + 2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$$

ORGANOKOVOVÉ ZLÚČENINY

- zlúčeniny obsahujúce väzbu $M-C$, pričom atóm uhlíka je súčasťou organickej zlúčeniny.
- elektronegativita kovu M je menšia ako elektronegativita uhlíka
- organokovové zlúčeniny možno zaradiť v širšom poňatí aj medzi koordinačné zlúčeniny, v ktorých je atóm uhlíka donorovým atómom
- pri niektorých (najmä aromatických) organických zlúčeninách býva na centrálny atóm koordinovaných viacero atómov uhlíka súčasne. Počet takto koordinovaných atómov uhlíka sa vyjadruje pomocou tzv. hapto-konvencie. Používa sa pritom grécke písmeno éta (η), ktoré sa však pri čítaní vzorcov číta „hapto“. Pravý horný index pri tomto písmene udáva, koľko atómov uhlíka z daného ligandu je priamo koordinovaných na centrálny atóm, napr. v prípade $\text{K}[\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$, je molekula eténu je koordinovaná prostredníctvom oboch atómov uhlíka na atóm platiny.

1. Zlúčeniny s iónovou väzbou

- cyklopentadienid sodný, $\text{Na}^+(\text{C}_5\text{H}_5)^-$, trifenylmetanid draselný, $\text{K}^+\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^-$.

2. Zlúčeniny s elektrónovo-deficitnými väzbami $M-R$

- atóm uhlíka je mostíkový, $M = \text{Be}^{\text{II}}, \text{Mg}^{\text{II}}, \text{B}^{\text{III}}, \text{Al}^{\text{III}}$
- dimér metanidu hlinitého, $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$.

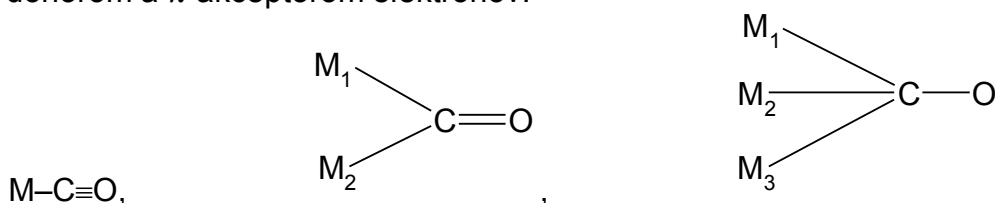
3. Zlúčeniny obsahujúce jednoduché σ -väzby $M-R$

- zlúčeniny obsahujú koncové nemostíkové alkylové alebo arylové skupiny
- Grignardove činidlá, napr. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgCl}$
- ďalší príklad: $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$

4. Zlúčeniny obsahujúce násobné väzby medzi M a R

a) Karbonyly

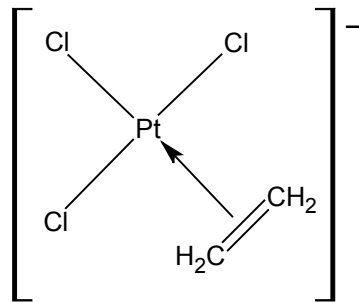
- M sú atómy prechodných kovov
- R je σ -donorom a π -akceptorom elektrónov.



CO môže byť jednofunkčným alebo mostíkovým dvoj alebo trojfunkčným ligandom

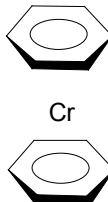
b) Olefinové a acetylénové komplexy

- ligandmi sú C_2H_4 , C_2H_2 . Sú to π -donory a π -akceptory elektrónov.
- anión Zeisseho soli, $[Pt(\eta^2-C_2H_4)Cl_3]^-$:



5. Sendvičové komplexy, MR_x

- R je uhl'ovodík s konjugovanými π -väzbami, napr. cyklopentadienidový anión, benzén)
- ferocén – $[Fe(\eta^5-C_5H_5)_2]$
- $[Ni(\eta^5-C_5H_5)NO]$
- $[Ti(\eta^5-C_5H_5)_2(\eta^1-C_5H_5)_2]$
- $[Cr(\eta^6-C_6H_6)_2]$



2.1.10 KREMÍK

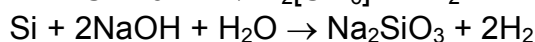
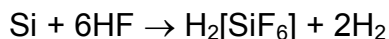
Si (silicium; silicon)

VŠEOBECNÉ VLASTNOSTI

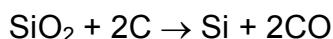
- nekov ($\chi = 1,8$, Pauling)
- zriedka tvorí reťazce Si–Si, netvorí násobné väzby.
- vytvára stabilné väzby Si–O. Má k dispozícii aj d-orbitály.
- väzby majú prevažne kovalentný charakter
- v zlúčeninách má hybridizáciu SP^3 (SiH_4 , SiF_4), $SP^3 + 2\pi d$ delok. (SiO_4^{4-}), SP^3D^2 ($[SiF_6]^{2-}$) a SP .
- oxidačné čísla: IV (SiO_2 , väčšina zlúčenín), II (SiO , zriedka), –IV (SiH_4).

Elementárny kremík

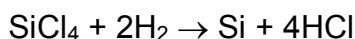
- krehký a tvrdý nekov so štruktúrou diamantu.
- pri bežných teplotách je málo reaktívny. Priamo reaguje len s HF a pomaly s roztokmi alkalických hydroxidov:



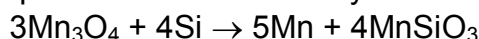
- pripravuje sa redukciou oxidu kremičitého uhlíkom:



- v prítomnosti železa vzniká pri tejto reakcii ferosilícium (zliatina Fe a Si).
- čistý kremík sa vylučuje aj pri rafinácii hliníka vyrobeného elektrolýzou.
- veľmi čistý kremík sa používa ako polovodič v elektrotechnike. Vyrába sa redukciou chloridu kremičitého vodíkom:



- čistí sa zónovým tavením
- kremík má pri vysokých teplotách redukčné účinky:



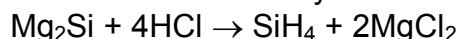
Výskyt

- veľmi hojný v zemskej kôre ($w = 25,7 \%$) vo forme kremeňa, kremičitanov a hlinitokremičitanov.

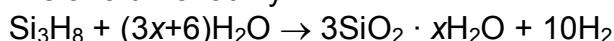
BINÁRNE ZLÚČENINY KREMÍKA

Silány, Si_nH_{2n+2}

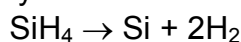
- atóm kremíka má hybridizáciu SP^3
- pripravujú sa reakciou silicidov s vodou alebo kyselinami:



- SiH_4 a Si_2H_6 sú plyny, Si_3H_8 je kvapalina, vyššie silány sú nestabilné, vo všeobecnosti sú silány menej stabilné ako uhľovodíky:



- zahrievaním sa rozkladajú na prvky:



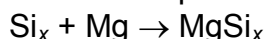
táto reakcia sa používa na prípravu „amorfného Si“ pre elektroniku – príprava deponovaných vrstiev)

- podliehajú s vodou hydrolyze a s alkoholom alkoholýze:

$$\text{SiH}_4 + 4\text{ROH} \rightarrow \text{Si(OR)}_4 + 4\text{H}_2$$
- polymérne siloxány - reťazce, cyklické útvary – syntetické oleje a kaučuky – stabilné

Silicidy

- zlúčeniny kremíka s prvkami s menšou elektronegativitou.
- majú variabilné zloženie podobne ako karbidy
- typ väzby (iónová, kovalentná, kovová) závisí od väzbového partnera.
- pripravujú sa napríklad priamym zlučovaním prvkov:



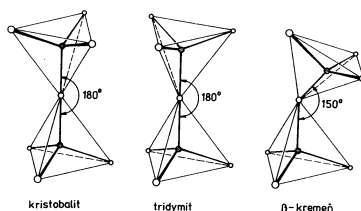
Oxidy

SiO

- nestály (hnedý amorfný prášok)

SiO₂

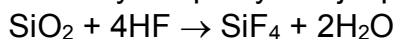
- kremeň, piesok (veľmi rozšírený), teplota topenia 1713 °C
- tvorí viaceré polymorfné modifikácie – oblasti stálosti sú dané teplotami prechodov. Líšia sa vzájomnou orientáciou tetraédrov SiO₄. Kryštály sú opticky aktívne. Používajú sa na kontrolu frekvencie v elektrotechnike (piezoelektrický jav) alebo na generáciu ultrazvukového žiarenia.
- kremeň (α, β)
- tridymit (α, β)
- cristobalit (α, β)



Obr. 12.7. Základné modifikácie SiO₂, a – kremeň, b – kristobalit, c – tridymit

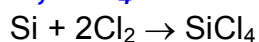
Obr. 2.1.10.1 Základné modifikácie SiO₂

- kremenné sklo je amorfné. Má vysokú teplotu mäknutia, nízku teplotnú rozťažnosť a prepúšťa UV žiarenie. Vzniká rýchlym ochladením taveniny SiO₂. Ide o polymérnu vysokomolekulovú štruktúru (atómy kremíka majú hybridizáciu SP³ bez π-väzieb):
- Oxid kremeň je málo reaktívny. Reaguje len kyselinou fluorovodíkovou, pomaly a pri zvýšenej teplote s hydroxidom sodným a pri vysokej teplote s uhličitanom sodným:



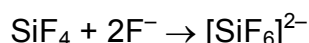
(v nadbytku HF potom SiF₄ reaguje ďalej na [SiF₆]²⁻)

Zlúčeniny kremíka s halogénmi, SiX₄



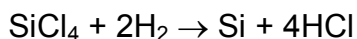
- halogenidy kremíka vo vode ľahko hydrolyzujú, sú aj na vzduchu nestále.

- SiCl_4 je bezfarebná kvapalina, vo vode hydrolyzuje
- vďaka prázdny d-orbitálom na atóme kremíka môžu zlúčeniny SiX_4 vystupovať vo funkcii Lewisových kyselín:



(kyselina hexafluorokremičitá je silná kyselina, existuje len vo vodnom roztoku, tvorí soli)

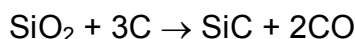
- SiCl_4 sa používa na prečisťovanie Si pre elektroniku (SiCl_4 sa dobre destiluje a následne ho možno jednoducho zredukovať za vzniku Si)



Zlúčeniny kremíka s uhlíkom a dusíkom

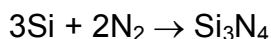
SiC a Si_3N_4

- karborundum – bezfarebná, chemicky odolná, veľmi tvrdá tuhá látka. pripravuje sa reakciou oxidu kremičitého s uhlíkom v elektrickej peci:



technické výrobky bývajú tmavo sfarbené. Používa sa ako brúsny materiál.

- reakciou kremíka s dusíkom pri 1400 °C vzniká nitrid kremičitý:



je to priestorový polymér s kovalentným charakterom. Je ťažko tavitelný a málo reaktívny. Pre svoju tvrdosť sa využíva v nitridovej keramike.

Ternárne kyslíkaté zlúčeniny kremíka

Kyseliny kremičité

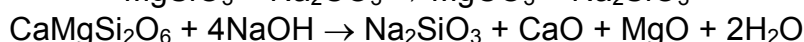
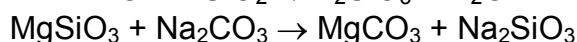
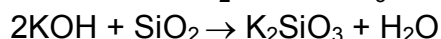
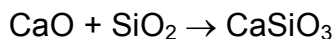
- vznikajú v systéme $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, doteraz žiadna z nich nebola pripravená v tuhom stave. Môžeme ich preto považovať za hypotetické kyseliny. Sú však známe niektoré ich soli.
- Pri okysľovaní roztokov kremičitanov sa vylučujú vysokomolekulové produkty s premenlivým zložením, ktoré majú koloidný charakter (podobný produkt vzniká aj pri hydrolýze halogenidov kremičitých):



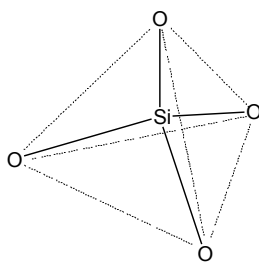
- zvýšením teploty, stáťím alebo prídavkom elektrolytu sa vylučuje gél obsahujúci veľké množstvo vody. Nazýva sa silikagél – $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.
- Silikagél môže reverzibilne viazať vodu a má veľký reakčný povrch, preto sa používa ako vysušovadlo a adsorpčné činidlo, nosič katalyzátorov

Kremičitany (silikáty)

- minerály, ktoré sa dajú považovať za soli monomérnych alebo polymérnych hypotetických kyselín kremičitých. Pripravujú sa rozličnými spôsobmi, najmä pri zvýšenej teplote a tavením:



- sú málo prchavé a málo reaktívne. Reagujú s kyselinou fluorovodíkovou (za vzniku SiF_4 až $[\text{SiF}_6]^{2-}$).
- základom štruktúry kremičitanov je tetraedrická jednotka SiO_4



Kremičitany vykazujú nasledovné štruktúry (Obr. 2.1.10.2.):

a) Kremičitany s izolovanými skupinami SiO_4^{4-}

- sú veľmi zriedkavé
- ZrSiO_4 (zirkón), $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_4$ (olivín)...

b) Dikremičitany, $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$

- najznámejším je tortveitit $(\text{Sc,Y})_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Torzný uhol OSiOSiO je 180° (na rozdiel od dichrómanového aniónu).

c) - e) Kremičitany s ostrovčekovitou štruktúrou

- obsahujú 3 až 6 skupín SiO_4 spojených vrcholmi
- napr. $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ (wolastonit)
- $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ (beryl, smaragd)

f) Kremičitany s jednoduchou reťazcovitou štruktúrou

- nazývajú sa aj pyroxény
- všeobecný vzorec $M^{\text{II}}\text{SiO}_3$
- $[\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2]_n$ (diopsid)

g) Kremičitany s dvojitým „nekonečným“ reťazením

- $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$
- nazývajú sa amfiboly (patrí sem napr. azbest)
- majú vlákňitú štruktúru
- atómy kovov (katióny) sú umiestnené v tesnej blízkosti reťazca. Sú viazané iónovou alebo kovalentnou väzbou cez koncový atóm kyslíka.

h) Kremičitany s vrstevnatou štruktúrou

- $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$
- patria sem sludy. Sú známe svojou dobrou štiepatelnosťou.
- každá jednotka SiO_4 má tri mostíkové atómy kyslíka a jeden koncový.
- vrstevnatá štruktúra je často kombinovaná s vrstevnatým usporiadaním ďalších zlúčenín $(\text{Al}(\text{OH})_3, \text{Mg}(\text{OH})_2)$. Patrí sem napr. kaolinit $\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}$ a mastenec $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$.

Hlinitokremičitany

- v porovnaní s kremičitanmi je v ich štruktúre je časť atómov kremíka nahradená atómami hliníka s koordinačným číslom 6.
- atóm hliníka s oxidačným číslom III nahrádza atóm kremíka s oxidačným číslom IV, čím dochádza k zvýšeniu záporného náboja na vrstvách. Tento zápornejší náboj na kostre hlinitokremičitanu je kompenzovaný naviazaním katiónov 1. a 2. skupiny v medzivrství.

Vrstevnaté hlinítokremičitany

- v medzivrství sa nachádzajú molekuly vody a katióny.
- patrí sem napr. montmorillonit $M^n[Al_2(OH)_2Si_{4-n}Al_n(Si_4O_{10})]$. Má dobré sorpčné a iónovymenné vlastnosti.

i) j) hlinítokremičitany s priestorovou štruktúrou

- živce $M^l(AlO_2)(SiO_2)_3$
- zeolity – prírodné: $Ca_3[(AlO_2)_4(SiO_2)_8] \cdot xH_2O$ (chabasit); syntetické: $Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}] \cdot xH_2O$ (zeolit X).
- štruktúra zeolitov je tvorená dutinami a kanálmi s definovanou veľkosťou, preto sa využívajú ako vymieňače iónov (pri deionizácii a čistení vody), molekulové sitá (napr. na separáciu *n*-alkánov od rozvetvených uhľovodíkov), ako absorpčné činidlá a ako katalyzátory, príp. nosiče katalyzátorov.
- obsahujú absorbovanú vodu, ktorú je možné odstrániť zahrievaním, preto sa používajú aj ako vysušovadlá.

NAJDÔLEŽITEJŠIE APLIKÁCIE KREMÍKA A JEHO ZLÚČENIN

Kremík

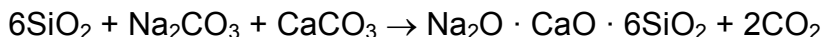
- z monokryštálov Si veľmi vysokej čistoty (99,9999 % Si) sa pripravujú platničky pre mikroelektronické obvody (čipy) a slnečné články
- Využíva sa polovodivosť Si (šírka zakázaného pásu $E_g = 1.1$ eV)
- Vodivosť Si sa upravuje dopovaním prvkom 13. skupiny napr. Ga (dierová – p-vodivosť) a 15. skupiny napr. P, As (elektrónová – n-vodivosť)
- Aj polykryštalický Si sa používa na výrobu slnečných článkov (menšia účinnosť)

Kremičitany a hlinítokremičitany

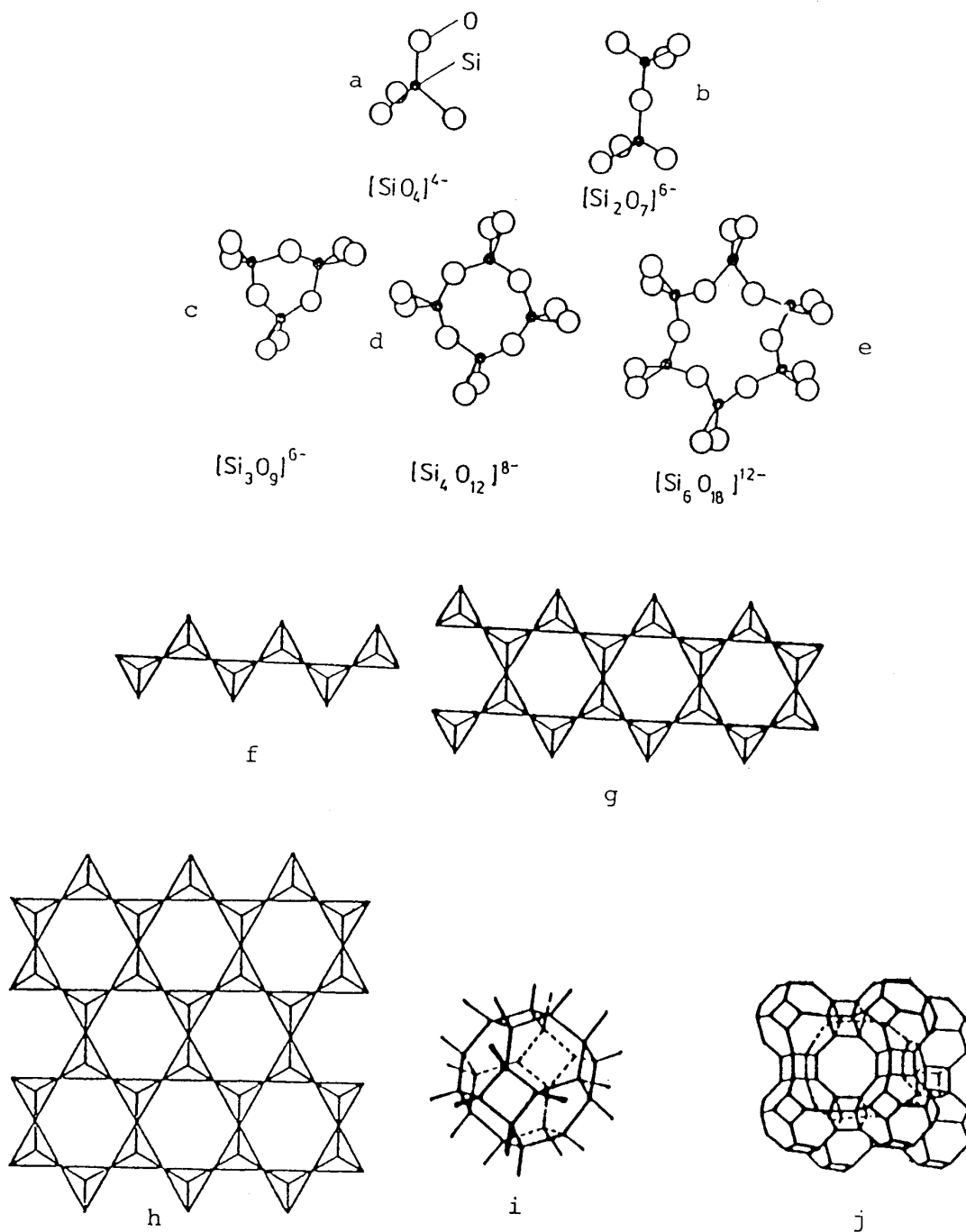
- veľmi široké použitie
- stavebné materiály a cementy, keramika a porcelán, zeolity – iónové meniče

Podvojný kremičitany – sklá

- príkladom ich chemického zloženia môže byť vzorec $Na_2CaSi_6O_{14}$, čo sa zvykne zapisovať vo forme adičného oxidového vzorca: $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$
- výroba skla zo surovín: piesok (SiO_2), sóda (Na_2CO_3) a vápenec ($CaCO_3$) tavením pri teplote 1200 °C:



- Štruktúra skla je tvorená nepravidelne usporiadanými reťazcami tetraédrov SiO_4 , navzájom spojených vrcholmi. Na^+ a Ca^{2+} sú s reťazcami viazané iónovou väzbou.
- Sodné sklo je mäkké, draselné je tvrdé, ťažkotaviteľné.
- Olovnaté sklo má vysoký index lomu, je krehké a ťažké. Používa sa na výrobu dekoračných predmetov a v optike.
- Laboratórne sklo obsahuje hliník a bór. Je chemicky a teplotne odolnejšie.
- Farebné sklá obsahujú oxidy kovov, ktoré tvoria farebné kremičitany, napr. sklo obsahujúce Fe^{III} je hnedé, Co^{II} je modré.
- Email je mäkké sklo obsahujúce TiO_2 , resp. SnO_2 .
- Koncentrovaný vodný roztok taveniny SiO_2 s K_2CO_3 , resp. Na_2CO_3 sa nazýva „vodné sklo“ a používa sa na impregnáciu.



Obr. 2.1.10.2 Prehľad hlavných štruktúr silikátov

a) kremičitany s izolovanými skupinami SiO_4^{4-} , b) dikremičitany, $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, c)- e) kremičitany s ostrovčekovitou štruktúrou, f) kremičitany s jednoduchou reťazcovitou štruktúrou, g) kremičitany s dvojitým „nekonečným“ reťazením, h) kremičitany s vrstevnatou štruktúrou, i) j) hlinítokremičitany s priestorovou štruktúrou

2.2.1 ALKALICKÉ KOVY

Li, Na, K, Rb, Cs, Fr (lithium; natrium, sodium; kalium, potassium; rubidium; caesium; francium)

VŠEOBECNÉ VLASTNOSTI S¹-PRVKOV

- elektrónové konfigurácie: Li [He] 2s¹, Na [Ne] 3s¹, K [Ar] 4s¹, Rb [Kr] 5s¹, Cs [Xe] 6s¹, Fr [Rn] 7s¹
- majú nízku hodnotu I_1 a vysokú hodnotu I_2 . Hodnota I_1 klesá s rastúcim Z.
$$M \rightarrow M^+ + e^- (I_1)$$
$$M^+ \rightarrow M^{2+} + e^- (I_2)$$
- lítňny kation má pre vysokú koncentráciu náboja (malé rozmery) veľké polarizačné schopnosti. Chemické väzby tvorené lítiom majú výrazný podiel kovalencie, čím sa podobajú väzbám horčíka (diagonálna podobnosť).
- ich zlúčeniny charakteristicky sfarbiajú plameň: Li karmínovočerveno, Na žlto, K, Rb ružovofialovo.

Výskyt

- v prírode sa vyskytujú veľmi hojne (K, Na), zásadne vo forme zlúčenín, najmä halogenidov
- alkalické kovy obsahuje najmä morská voda (najmä chloridy a sírany sodné a draselné)
- Rb a Cs sú omnoho menej rozšírené ako ľahšie alkalické kovy
- Fr sa v prírode vyskytuje len v stopách, ako produkt rádioaktívneho rozpadu ²²⁷Ac

Elementárne kovy

- mäkké striebrobiele kovy, majú nízke teploty topenia a nízke hustoty
- extrémne reaktívne – majú silné redukčné vlastnosti, oxidujú sa aj na vzduchu
- vodu redukujú na vodík, vedľajším produktom je hydroxid:
$$2\text{Li} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{LiOH} + \text{H}_2$$
- pre vysokú reaktivitu sa musia uschovávať pod hladinou petroleja
- v plynnom stave tvoria molekuly M_2
- v tuhom stave sú dobrými vodičmi elektrického prúdu

Použitie

Lítne soli

- niektoré interkalačné zlúčeniny Li majú v súčasnosti veľmi významné použitie v sekundárnych článkoch elektrického prúdu (Li batérie)
- v psychiatrii na liečenie psychóz
- v zliatinách s Al, Zn a Mg – zvyšujú tvrdosť

Sodík

- v plynnom stave pri nízkom tlaku – sodíkové lampy, v zliatine s draslíkom na chladenie rýchlych množivých jadrových reaktorov

Céziu

- vo fotočlánkoch – využíva sa dobré fotoelektrické vlastnosti Cs

Príprava/výroba

Li, Na

- elektrolýzou tavenín bezvodých chloridov

K, Rb

- redukcia halogenidov a oxidov elementárnym vápnikom

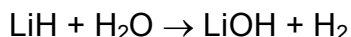
ZLÚČENINY

Hydridy

- chemické väzby v nich majú iónový charakter
- sú silnými redukčadlami



- vo vode hydrolyzujú



Binárne zlúčeniny s kyslíkom

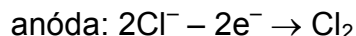
- pri horení (reakcii s kyslíkom) lítia vzniká oxid (Li_2O), pri sodíku vzniká dioxid(2-), t. j. peroxid (Na_2O_2), pri ostatných alkalických kovoch vznikajú dioxidy(1-), t. j. hyperoxidy (KO_2 , RbO_2 , CsO_2). Táto zmena súvisí so znižujúcim sa polarizačným účinkom katiónov od Li^+ k Cs^+ .
- pri reakcii hydroxidu alkalického kovu s ozónom pri nízkych teplotách vznikajú trioxidy(1-), t. j. ozonidy, napr.:



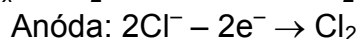
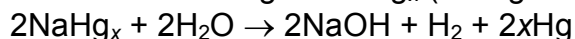
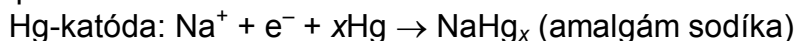
Hydroxidy

- vznikajú pri reakcii vody a alkalických kovov, ich hydridov, amidov a binárnych zlúčenín s kyslíkom.
- sú to bezfarebné, hygroskopické látky
- vo vode sú dobre rozpustné
- patria medzi najsilnejšie zásady
- majú leptavé účinky
- NaOH a KOH sa vyrábajú sa diafragmovým a amalgámovým spôsobom (elektrolýzou vodných roztokov príslušných chloridov):

- Diafragmový spôsob:



- Amalgámový spôsob:



Sulfidy, hydrogensulfidy

- bezfarebné, vo vode dobre rozpustné látky
- pripravujú sa priamym zlučovaním prvkov alebo neutralizáciou hydroxidov sulfánom.

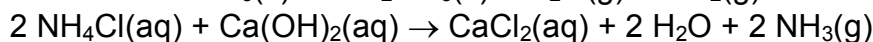
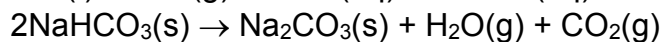
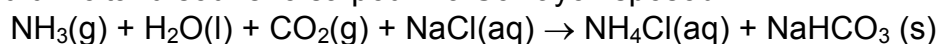
Halogenidy

- sú to bezfarebné, vo vode dobre rozpustné látky
- výnimkou je LiF, ktorý je menej rozpustný
- najčastejšie sa pripravujú neutralizáciou roztokov hydroxidov halogenovodíkmi

Soli oxokyselín

Uhličitaný, hydrogenuhličitaný

- vznikajú reakciou hydroxidov s oxidom uhličitým
- na výrobu uhličitanu sodného sa používa Solvayov spôsob:

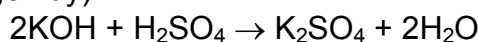


Dusičnany

- najčastejšie sa pripravujú neutralizáciou kyseliny dusičnej hydroxidmi, uhličitanmi alebo hydrogenuhličitanmi
- používajú sa ako oxidačné činidlá pri reakciách v tuhej fáze

Sírany, hydrogensírany

- prpravujú sa reakciou kyseliny sírovej s hydroxidmi alebo so soľami prchavých kyselín (uhličitaný, sulfidy, halogenidy):

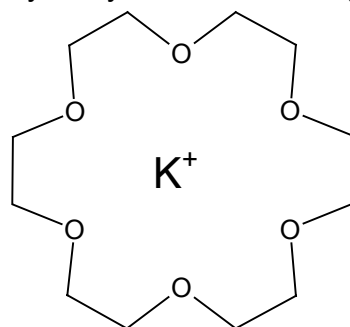


- hydrogensírany sa pripravujú kryštalizáciou z veľmi kyslého prostredia (aby bola v roztoku vysoká koncentrácia HSO_4^-). Preto sa pri ich príprave používa nadbytok H_2SO_4 :

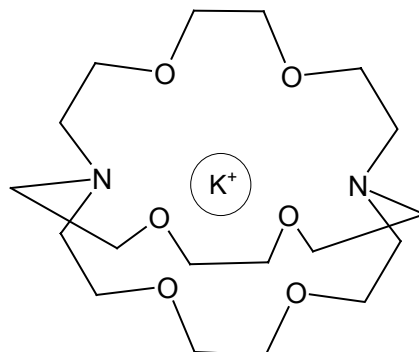


Koordinačné zlúčeniny alkalických kovov

- sú tvorené ligandmi typu makrocyclických koronandov („crown étery“):



- sférické ligandy typu kryptandov uzatvárajú katióny M^+ v dutinách – majú charakter inkluzívnych zlúčenín.

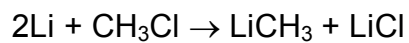


- komplexy alkalických kovov sa používajú na modelovanie prechodu iónov cez lipofilnú bunkovú membránu (napr. Na^+ zostáva mimo, ale K^+ vstupuje do bunky).

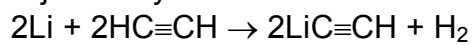
Organokovové zlúčeniny

- obsahujú väzbu $M-C$

- používajú sa na syntézu organických zlúčenín
- príprava:



- LiCH_3 – metanid lítny
- acetylidy (dikarbidy(2-)) majú iónový charakter:

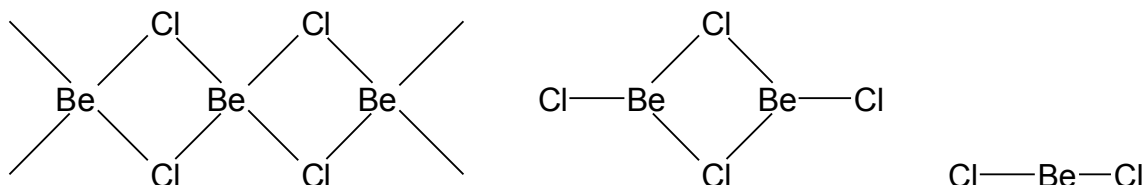


2.2.2 BERÝLIUM, HORČÍK A KOVY ALKALICKÝCH ZEMÍN

Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra (beryllium; magnesium; calcium; strontium; barium; radium)

VŠEOBECNÉ VLASTNOSTI S²-PRVKOV

- elektrónové konfigurácie: Be [He] 2s², Mg [Ne] 3s², Ca [Ar] 4s², Sr [Kr] 5s², Ba [Xe] 6s², Ra [Rn] 7s²
- berýlium a horčík tvoria prevažne kovalentné väzby, horčík s väčším podielom iónovosti.
- zlúčeniny kovov alkalických zemín tvoria prevažne iónové zlúčeniny.
- atóm berýlia má v zlúčeninách hybridizácie SP, SP² alebo SP³, horčík najčastejšie SP³ a SP³D².
- berýlium sa vlastnosťami podobá na hliník, má schopnosť tvoriť reťazce, napr. v tuhom BeCl₂. V parách pod 900 °C tvorí BeCl₂ dimérne molekuly a nad 900 °C monoméne.



- zlúčeniny berýlia sú prudko jedovaté (zámena Be²⁺/Mg²⁺ v organizme),
- horčík sa niektorými vlastnosťami podobá na zinok.

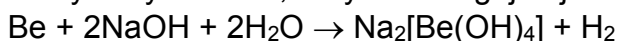
Výskyt

- berýlium je pomerne zriedkavé – v zemskej kôre sa vyskytuje v množstve 2 g/t, predovšetkým vo forme minerálu berylu (smaragdu): Be₃Al₂Si₆O₁₈.
- horčík je veľmi hojný prvok v zemskej kôre (27,64 kg/t), morská voda obsahuje asi 0,13 % horčíka. Z minerálov horčíka sú najdôležitejšie: dolomit (CaMg(CO₃)₂), magnezit (MgCO₃) a epsomit (MgSO₄·7H₂O), ale aj azbest, mastenec a spinel.
- vápnik patrí medzi veľmi rozšírené prvky (46,6 kg/t). Vyskytuje sa vo forme vápenca (CaCO₃), dolomitu, sadrovca (CaSO₄·2H₂O), kazivca (CaF₂) a iných minerálov a vo forme CaCO₃ tvorí podstatnú časť pevných častí tiel rôznych živočíchov (mäkkýše, niektoré článkonožce)
- stroncium a bárium sú v zemskej kôre približne rovnako zastúpené (384 a 390 g/t). Ich najvýznamnejšími minerálmi sú sírany: celestín (SrSO₄) a baryt (BaSO₄).
- rádium je rádioaktívny a veľmi zriedkavý prvok. Vyskytuje sa len spolu s uránom. Odhaduje sa, že sa v zemskej kôre nachádza v množstve 2 μg/t.

BERÝLIUM A HORČÍK

Elementárne kovy

- striebrobiele kovy, s výrazne rozdielnymi teplotami topenia a varu
- v tuhom stave sú dobrými vodičmi elektrického prúdu
- ľahko reagujú so zriedenými kyselinami, berýlium reaguje aj s alkalickými hydroxidmi:



- berýlium je menej reaktívne ako horčík, s halogénmi reaguje až pri 600 °C:

$$\text{Be} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{BeCl}_2$$
- na vzduchu sú pomerne stále, horčík reaguje s horúcou vodou:

$$\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$$
- po zapálení horia, pričom horčík vydáva intenzívne svetlo; berýlium pre túto reakciu musí byť v práškovom stave. Vznikajú pritom oxidy.
- horčík pri zvýšenej teplote reaguje aj s dusíkom za vzniku nitridu:

$$3\text{Mg} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Mg}_3\text{N}_2$$
- horčík reaguje s alkoholmi za vzniku alkoholátov, napr.:

$$\text{Mg} + 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{I}_2} \text{Mg}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2 + \text{H}_2$$
- horčík reaguje s halogénderivátmi za vzniku Grignardových činidiel využívaných v organickej syntéze na alkylácie. Grignardove činidlá sú veľmi citlivé na vlhkosť, preto sa reakcie musia robiť v bezvodých koordinujúcich rozpúšťadlách (napr. v éteroch):

$$\text{Mg} + \text{RX} \rightarrow \text{RMgX}$$

Použitie

Berýlium

- zliatiny obsahujúce $\approx 2\%$ Be, ktoré sú tvrdé, húževnaté, tepelne a chemicky odolné – používajú sa ako konštrukčné materiály. Zliatiny Be s meďou neiskria.

Horčík

- tak isto sa používa na výrobu zliatin, ktoré sú veľmi ľahké a dobre spracovateľné. Takéto zliatiny sa využívajú najmä v leteckom priemysle. Horčík sa používa aj ako redukovo na prípravu iných kovov z ich zlúčenín

Výroba

- najčastejšie elektrolýzou tavenín bezvodých chloridov

ZLÚČENINY

Hydridy

BeH₂

- reťazovitá tetraédrická štruktúra – elektrónovo-deficitné väzby.

MgH₂ {MgH₆}

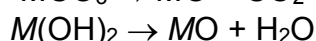
- prechod medzi elektrónovo-deficitnou väzbou a iónovou väzbou.

Halogenidy

- sú to bezfarebné, kryštalické látky
- v prípade berýlia sa z roztoku nedajú získať bezvodé zlúčeniny, len hydráty, ktoré však pri dehydratácii podliehajú hydrolyze

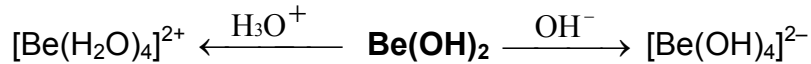
Binárne zlúčeniny s kyslíkom

- BeO a MgO sú tvrdé látky s vysokou teplotou topenia. Používajú sa ako žiaruvzdorné materiály a izolátory
- MgO sa používa ako plnivo do plastov, nosič katalyzátorov a ako výmurovka do vysokoteplotných pecí
- vznikajú termickým rozkladom uhličitanov a hydroxidov:



Hydroxidy

- tuhé vo vode nerozpustné látky
- vznikajú reakciou roztokov rozpustných solí s alkalickými hydroxidmi
- hydroxid berýlnatý je amfotérny:



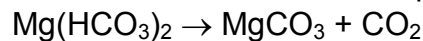
- hydroxid horečnatý nemá amfotérne vlastnosti, rozpúšťa sa len v kyselinách

Sulfidy, hydrogensulfidy

- bezfarebné, vo vode hydrolyzujú
- pripravujú sa priamym zlučovaním prvkov alebo neutralizáciou hydroxidov sulfánom.

Soli oxokyselín

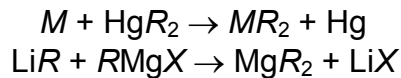
- uhličitaný sú bezfarebné (v práškovom stave biele), vo vode nerozpustné látky.
- hydrogenuhličitan horečnatý je vo vode rozpustný a spôsobuje prechodnú tvrdosť vody. Varením takejto vody sa rozkladá za vzniku nerozpustného uhličitanu:



- heptahydrát síranu horečnatého (epsomit, epsomská soľ) sa používa vo forme vodného roztoku ako prehľadadlo v zdravotníctve ($w = 20\%$). Má horkú chuť.
- chloristan horečnatý sa používa ako mimoriadne účinné vysušovadlo porovnateľné s P_4O_{10} : hmotnostná koncentrácia vody vo vysušenom vzduchu: $3,5 \text{ mg/m}^3$ (20°C).

Organokovové zlúčeniny

- $M(\text{CH}_3)_2$ – reťazcovitá štruktúra, vysoká reaktivita
- príprava:



- patria sem aj Grignardove činidlá (RMgX , $R = \text{alkyl}$, $X = \text{halogén}$)
- Grignardove činidlá podliehajú v éteroch (pričom sa éter koordinuje na Mg) nasledujúcim rovnovážnym reakciám:

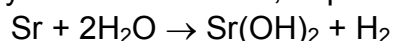


- používajú sa pri organických syntézach

KOVY ALKALICKÝCH ZEMÍN (Ca, Sr, Ba, Ra)

Elementárne kovy

- striebrobiele reaktívne kovy, používajú sa ako redukovadlá (metalotermická príprava kovov)
- sú ľahko ionizovateľné, farbía plameň (používajú sa ako prísada do ohňostrojov): vápnik a stroncium na červeno, bárium na zeleno
- reagujú s vodou za vzniku hydroxidov a vodíka, napr.:

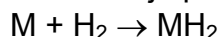


- vo vode a v roztoku HCl (žalúdočná šťava) rozpustné zlúčeniny bária aj stroncia (chloridy, dusičnany, uhličitaný) sú jedovaté
- pripravujú sa elektrolýzou roztavených chloridov a metalotermickou redukciov oxidov hliníkom

Zlúčeniny

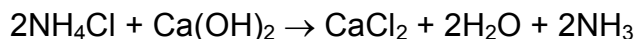
Hydridy

- iónové, reaktívne, silné redukovačlá. Vznikajú priamym zlučovaním prvkov:



Halogenidy

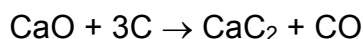
- fluoridy sú vo vode nerozpustné. Majú vysoké teploty topenia
- ostatné halogenidy sú dobre rozpustné vo vode, kryštalizujú ako hydráty
- chlorid vápenatý vzniká ako vedľajší produkt pri Solvayovom spôsobe výroby uhličitanu sodného:



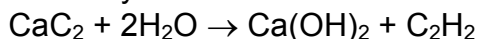
- používa sa ako vysušovadlo
- sústava $CaCl_2-H_2O$ ($w(CaCl_2) = 30\%$) má teplotu topenia $-55\text{ }^\circ\text{C}$. Využíva sa to pri príprave chladiacich zmesí, pri ochrane komunikácií a pri prípravu betónu na použitie pod $0\text{ }^\circ\text{C}$.

Dikarbidy(2-), t. j. acetylidy

- acetylid vápenatý sa vyrába reakciou uhlíka s oxidom vápenatým pri vysokej teplote:



- vo vode hydrolyzuje za vzniku acetylénu:



Oxidy

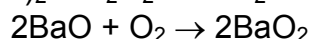
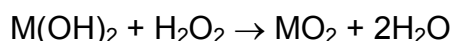
- kovy alkalických zemín tvoria oxidy s vysokými teplotami topenia a so štruktúrou typu NaCl.
- prípravujú sa termickým rozkladom uhličitanov alebo hydroxidov (reakcie sú vratné):



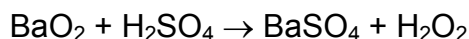
- oxid vápenatý sa nazýva pálené vápno

Peroxidy

- sú tuhé látky s podobnou štruktúrou ako dikarbidy(2-)
- majú oxidačné vlastnosti, používajú sa ako bieliace prostriedky
- prípravujú sa reakciou hydroxidov s peroxidom vodíka; v prípade bária reakciou oxidu s kyslíkom:

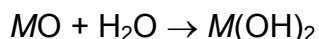


- peroxid bárnatý sa používa na laboratórnu prípravu peroxidu vodíka (nerozpustný síran bárnatý sa odfiltruje):



Hydroxidy

- sú silné zásady
- zásaditosť a rozpustnosť rastie v rade: $Ca(OH)_2 < Sr(OH)_2 < Ba(OH)_2$
- prípravujú sa reakciou oxidov s vodou:



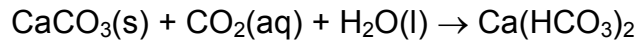
- hydroxid strontnatý a bárnatý kryštalizujú z vodných roztokov ako oktahydráty
- hydroxid vápenatý sa využíva pri úprave vody a na výrobu omietok (hasené vápno, vápenný hydrát), pri výrobe masla (znižovanie kyslosti smotany), pri výrobe cukru...

Uhličitaný

- bezfarebné kryštalické látky, pri vysokých teplotách prebieha termický rozklad



- teploty rozkladu klesajú so klesajúcim protónovým číslom atómu kovu: CaCO_3 (836 °C), SrCO_3 (1098 °C), BaCO_3 (1370 °C). Tento rad sa vysvetľuje na základe zvyšovania polarizačného účinku katiónu M^{2+} na anión CO_3^{2-} v poradí $\text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$. Čím má katión väčšiu polarizačnú schopnosť, o to viac deformuje anión a uľahčuje tepelný rozklad uhličitanu.
- CaCO_3 (vápenec) sa v prírode rozpúšťa pri styku s vodou obsahujúcou rozpustený oxid uhličitý, pričom vzniká hydrogenuhličitan vápenatý a spôsobuje prechodnú tvrdosť vody:



- v takejto forme preniká pôdou a horninami do jaskýň, kde jeho spätným rozkladom na uhličitan vznikajú kvaple.
- CaCO_3 sa používa ako plnivo, absorpčné činidlo, stavebný materiál a v zdravotníctve na znižovanie kyslosti prostredia v žalúdku.

Sírany

- termicky stabilné, vo vode málorozpustné zlúčeniny
- rozpustnosť klesá v rade $\text{CaSO}_4 > \text{SrSO}_4 > \text{BaSO}_4$.
- prítomnosť síranu vápenatého vo vode sa označuje pojmom trvalá tvrdosť vody. Dá sa odstrániť pomocou ionexov (vymieňačov iónov), napr.:
$$2(\text{Na}^+\text{zeolit}^-)(\text{s}) + \text{CaSO}_4(\text{aq}) \rightarrow (\text{Ca}^{2+}(\text{zeolit}^-)_2)(\text{s}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$$
- síran vápenatý sa produkuje ako odpad po odsírovaní. Používa sa ako surovina do stavebných hmôt
- tuhnutím sadry ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) vzniká sadrovec ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Koordinačné zlúčeniny

- mnohé hydráty solí obsahujú komplexné akvakatióny, napr. $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
- sú známe chelátové komplexy s EDTA, ktoré vznikajú pri pomerne vysokom pH. Vznik týchto komplexov sa využíva v odmernej analýze pri stanovení kovov alkalických zemín (chelatometria).
- medzi ďalšie známe komplexné zlúčeniny patria koronáty a kryptáty.

Biologický význam vápnika

- medzi biologicky významné minerály patria CaCO_3 , $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$, $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$
- vápenaté katióny majú významnú úlohu pri prenose informácií prostredníctvom nervových vlákien.

2.2.3 HLINÍK, GÁLIIUM, INDIUM, TÁLIIUM

Al, Ga, In, Tl (aluminium; gallium; indium; thallium)

VŠEOBECNÉ VLASTNOSTI

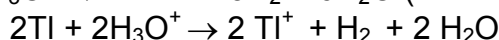
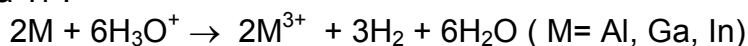
- elektrónové konfigurácie: Al [Ne] 3s² 3p¹, Ga [Ar] 3d¹⁰4s² 4p¹, In [Kr] 4d¹⁰5s² 5p¹, Tl [Xe] 5d¹⁰6s² 6p¹, majú voľné d-orbitály
- tvoria polárne kovalentné väzby
- najčastejšie oxidačné stupne III, menej II a I (So vzrastom protónového čísla rastie stabilita zlúčenín s oxidačným číslom I. Tento jav nastáva v súvislosti s tzv. inertným elektrónovým párom v *ns* orbitáloch).
- zlúčeniny typu MX_3 môžu reagovať ako Lewisove kyseliny za vzniku koordinačných zlúčenín typu MX_3L_n s koordinačným číslom 4, 5, 6.
- môžu tvoriť tiež elektrónovo deficitné viaccentrové väzby (pri reakciách so zlúčeninami bez voľných elektrónových párov a s nízkou elektronegativitou)

Výskyt

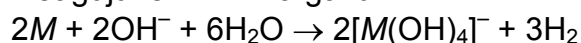
- v zemskej kôre sa vyskytujú rôzne: hliník 83 kg/t (3. najrozšírenejší prvok), gálium 19 g/t, indium 240 mg/t, tálium 700 mg/t
- hliník sa vyskytuje vo forme hlinítokremičitanov, bauxitu ($AlO_x(OH)_{3-2x} + SiO_2 + Fe_2O_3$), kryolitu ($Na_3[AlF_6]$), korundu ($\alpha-Al_2O_3$, drahokamy: rubín a zafír).
- Ga, In a Tl sú zriedkavé, vyskytujú sa len v zlúčeninách spolu s inými prvkami

Elementárne kovy

- striebrobiele kovy
- hliník je veľmi dobrý vodič elektrického prúdu, je kujný a ťažný
- gálium má veľký rozdiel medzi teplotou topenia (29,8 °C) a teplotou varu (2403 °C).
- na vzduchu sú – hliník sa pokrýva kompaktnou ochrannou vrstvičkou oxidu
- pri porušení ochrannej vrstvičky Al_2O_3 napr. ortuťou (vzniká amalgám), alebo roztokom $HgCl_2$ sa reaktivita hliníka prudko zvýši).
- odolnosť povrchu hliníka sa zvyšuje tzv. eloxáciou (anodickou oxidáciou hliníka)
- hliník pri zahriatí reaguje so všetkými nekovmi, ku kyslíku má zvlášť veľkú afinitu.
- so všetkými kovmi tvorí intermetalické zlúčeniny
- rozpúšťajú sa v zriedených kyselinách (konc. HNO_3 spôsobuje pasiváciu hliníka) za uvoľňovania vodíka (neušľachtilé kovy), pričom vznikajú katióny Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} a v prípade tália Tl^+ :



- S roztokmi hydroxidov reagujú len hliník a gálium:

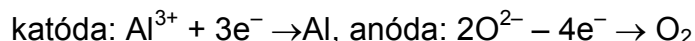


Výroba

Hliník

- reakcia bauxitu s NaOH pri 200 – 250 °C, pričom sa oddelí „červený kal“ (prímes oxidov Fe), zavádzaním CO_2 sa vyzráža $Al(OH)_3$, ktorý sa po oddelení a prečistení termicky rozloží na Al_2O_3 .

- z pripraveného Al_2O_3 sa elektrolyzou taveniny v zmesi s $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ pri 940 – 980 °C získa hliník:



- Ga, In a Tl sa vyrábajú z vedľajších produktov pri výrobe hliníka a iných kovov.

Použitie

Hliník

- drôty, fólie (alobal), zliatiny s meďou (dural), mangánom, horčíkom (halierové mince obsahujú 98 % Al a 2 % Mg).
- z hliníka a jeho zliatin sa vyrábajú ľahké konštrukčné materiály odolné voči korózii.

Gálium, indium

- výroba polovodičov (prísne požiadavky na čistotu),
- niektoré polovodivé zlúčeniny s arzénom, antimónom alebo fosforom dokážu konvertovať elektrickú energiu na svetelnú (laserové diódy) a naopak (detektory), napr. GaAs, InP, InAs, InSb.

ZLÚČENINY

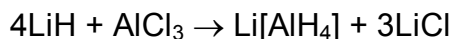
Hydridy a hydridokomplexy

GaH₃, InH₃, TlH₃

- málo stále.

Zlúčeniny hliníka a vodíka

- $(\text{AlH}_3)_n$ – bezfarebná neprchavá látka
- obsahuje koordinačný polyeder $\{\text{AlH}_6\}$ – ide o polymér s mostíkovými atómami vodíka a elektrónovo-deficitnými väzbami.
- $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ – biela kryštalická látka, v ktorej je atóm hliníka tetraédricky koordinovaný; vzniká reakciou hydridu lítneho a chloridu hlinitého:



- $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ je na suchom vzduchu stály, rozpúšťa sa v éteri, no v prítomnosti vody prudko hydrolyzuje:



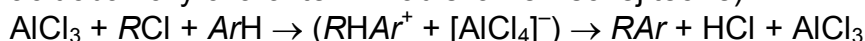
- tetrahydridohlinitan lítny sa používa ako univerzálne redukovo v organickej syntéze.

Halogenidy

- AlX – veľmi nestále zlúčeniny, známe len v plynnej fáze
- TlX – stabilné zlúčeniny, fotosenzibilné (podobne ako AgX)
- MX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), dimérne molekuly M_2X_6 , TlI_3 je redoxne nestála zlúčenina, v ktorej má tálium oxidačné číslo I, teda ide o trijodid(1-) tálny obsahujúci trijodidový anión, podobne ako v KI_3 .

AlCl_3

- v tuhom stave má vrstevnatú štruktúru
- v kvapalnom a plynnom stave tvorí diméry s mostíkovými atómami chlóru:
- pri zvýšených teplotách vznikajú monomérické častice AlCl_3 s tvarom trojbokej pyramídy.
- používa sa ako katalyzátor vo Friedelových-Craftsových a iných organických reakciách (ktoré majú acidobázický charakter z hľadiska Lewisovej teórie):



Halogenokomplexy hliníka

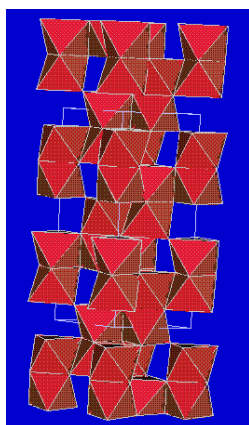
- $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ – biela, vo vode nerozpustná látka tvorená oktaédrami $\{\text{AlF}_6\}$, ktoré sú pospájané v rovine xy štyrmi mostíkovými atómami fluóru – používa sa pri výrobe Al
- keďže nedostačujú prírodné zdroje, pripravuje sa v priemysle synteticky
$$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{NaOH} + 6 \text{HF} \rightarrow \text{Na}_3[\text{AlF}_6] + 6 \text{H}_2\text{O}$$

Oxidy, hydroxidy

- typy: $M_2\text{O}_3$, $\text{MO}(\text{OH})$, $M(\text{OH})_3$, $M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$
- pri táliu: Tl_2O_3 , Tl_2O , TlOH

Oxid hlinitý

- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (korund)
- bezfarebná (väčšie kryštály) alebo biela (prášok) látka
- jeho kryštalová štruktúra je tvorená navzájom pospájanými oktaédrami $\{\text{AlO}_6\}$



Obr.2.2.3.1 Štruktúra korundu

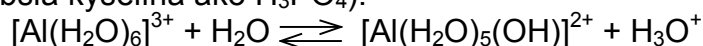
- je tvrdý, termicky aj chemicky veľmi inertný, má izolačné vlastnosti, používa sa v materiálovom inžinierstve.
- vyrába sa termickým rozkladom hydroxidu hlinitého:
$$2\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$$
- ak je v štruktúre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ časť atómov hliníka nahradená atómami Cr^{III} , získava červenú farbu a nazýva sa rubín (drahokam). V prípade substitúcie inými kovmi vznikajú iné drahokamy napr. smaragd, zafír
- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
- prášková látka s menej kompaktnou štruktúrou,
- je mäkký a má veľký povrch („aktivovaný Al_2O_3 “)
- vyrába sa termickým rozkladom hydroxidu-oxidu hlinitého pri teplote menšej ako $450\text{ }^\circ\text{C}$:
$$2\text{AlO}(\text{OH}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$$
- používa sa ako katalyzátor, nosič katalyzátorov pri heterogénnej katalýze a ako adsorbčné činidlo v chromatografii
- Oxid hlinitý vytvára s oxidmi dvojmocných kovov podvojnú oxidy (spinely) typu $M^{\text{II}}\text{Al}_2\text{O}_4$, pričom atómy prvku M sú tetraédricky a atómy hliníka oktaédricky koordinované.

Hydroxidy

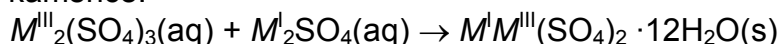
- $\text{Al}(\text{OH})_3$ aj $\text{Ga}(\text{OH})_3$ sú amfotérne:
$$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}(\text{aq})$$
$$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow [\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}(\text{aq})$$
- hydroxid tálly patrí medzi silné hydroxidy (podobne ako alkalické kovy).

Soli oxokyselín

- vo vodných roztokoch sa nachádzajú katióny $[M(H_2O)_x]^{n+}$, pričom $M = Al, Ga, In$ a $n = 3$, $x =$ najčastejšie 6. V prípade ak je $M = Tl$, $n = 1$ – tieto katióny sa najviac podobajú na Ag^+ .
- vo vodných roztokoch tieto katióny (s výnimkou tálneho) podliehajú hydrolyze: $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ má $pK_a = 4,95$ (približne na úrovni kyseliny octovej), $[Ga(H_2O)_6]^{3+}$ má $pK_a = 2,60$ (o niečo slabšia kyselina ako H_3PO_4):



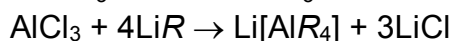
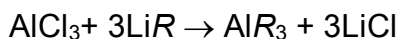
- pri hydrolyze vznikajú aj viacjadrové komplexy, napr.:
 $[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+} \rightleftharpoons [Al(H_2O)_{6-x}(OH)_x]^{n+} \rightleftharpoons Al(OH)_3 \rightleftharpoons (Al(OH)_3)_m$
- vyzrážaný $(Al(OH)_3)_4$ sa používa na čistenie vody od jemných rozptýlených častíc.
- hlinité soli slabých kyselín dosiaľ neboli pripravené pre hydrolyzu katiónu, známe sú len dusičnany, sírany, chloristany (vždy kryštalohydráty).
- kryštalizáciu roztokov obsahujúcich síran trojmocného a jednomocného prvku sa pripravujú tzv. kamence:



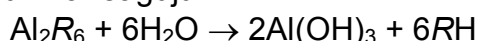
- zloženie kamencov lepšie vystihuje vzorec: $[M^I(H_2O)_6][M^{III}(H_2O)_6](SO_4)_2$, kde $M^I =$ (výnimočne Na^I), K^I , Rb^I , Cs^I , NH_4^+ , Ag^I , Tl^I a niektoré organické katióny, $M^{III} = Al^{III}$, Ga^{III} , In^{III} , Cr^{III} , V^{III} , Ti^{III} , Mn^{III} , Fe^{III} , Co^{III} .

Organokovové zlúčeniny

- Stabilita väzby $M-C$ sa znižuje v poradí: $Al > Ga \approx In > Tl$.
- organokovové zlúčeniny môžu vznikáť reakciou halogenidov s organokovovými zlúčeninami alkalických kovov:



- pri hliníku môžu tieto zlúčeniny obsahovať aj elektrónovo-deficitné viaccentrové väzby.
- Al_2R_6 – bezfarebné kvapalné alebo tuhé látky. Sú veľmi reaktívne, na vzduchu samozápalné. S vodou búrlivo reagujú:



- Zieglerove-Natove katalyzátory – adukty AlR_3 s komplexami prechodných prvkov, napr. $TiCl_3 \cdot Al(C_2H_5)_3$. Využívajú sa pri stereošpecifickej polymerizácii alkénov.

Biologické vlastnosti

- Hlinitý kation je v rozpustnej forme mierne toxický
- v prírode sa vylučuje napríklad z aluminosilikátov v pôdach pod pH 5, čo má za následok zhoršenie rastu koreňov v lesoch.
- Hlinité zlúčeniny sa používajú v antiperspirantoch.
- Rozpusťné zlúčeniny hliníka zrážajú bielkoviny (denaturácia) – majú adstringentné a antiseptické vlastnosti.
- Gél $(Al(OH)_3)_n$ sa používa ako antacidum
- Zlúčeniny tália sú prudko jedovaté.

2.2.4 GERMÁNIUM, CÍN, OLOVO

Ge, Sn, Pb (germanium; stannum, tin; plumbum, lead)

VŠEOBECNÉ VLASTNOSTI

- elektrónové konfigurácie: Ge [Ar] 3d¹⁰ 4s² 4p², Sn [Kr] 4d¹⁰ 5s² 5p², Pb [Xe] 5d¹⁰ 6s² 6p², majú voľné d-orbitály
- stabilita zlúčenín v závislosti od oxidačného čísla (efekt inertného páru):

Prvok	Oxidačné číslo II		Oxidačné číslo IV	
	Elektr. konfigur.	Stabilita	Elektr. konfigur.	Stabilita
Germánium	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²	nestabilná	[Ar] 3d ¹⁰	veľmi stabilná
Cín	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²	stabilná	[Kr] 4d ¹⁰	stabilná
Olovo	[Xe] 5d ¹⁰ 6s ²	veľmi stabilná	[Xe] 5d ¹⁰	nestabilná

- v zlúčeninách s oxidačným číslom IV sú väzby málo polárne
- molekuly typu MX₄ obsahujú 4 σ-väzby usporiadané tetraedricky
- v zlúčeninách s oxidačným číslom II sú väzby polárnejšie, pričom polarita stúpa s protónovým číslom.
- molekuly typu MX₂ majú lomený tvar (efekt inertného elektrónového páru)
- ochotne tvoria koordinačné zlúčeniny (s koord. číslom 6, hybridizácia SP³D²).
- všetky tri patria medzi ťažké kovy (ich hustota je väčšia ako 5 g/cm³)

Výskyt

- sú pomerne vzácne
- v zemskej kôre sa vyskytujú nasledovne: germánium 1,5 g/t, cín 2,1 g/t, olovo 13 g/t.
- vyskytujú sa predovšetkým v zlúčeninách s kyslíkom (SnO₂ – cassiterit) a sírou (PbS – galenit)

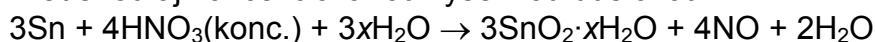
Elementárne prvky

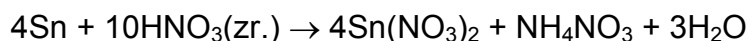
Germánium

- krehká sivobiela kryštalická látka so štruktúrou diamantu
- polokov, polovodič, je veľmi málo elektricky vodivý (2,1 S/m, čo je asi 18 · 10⁶ krát menej ako hliník), pričom jeho elektrická vodivosť stúpa s rastúcou teplotou
- teplota topenia 945 °C
- chemicky je málo reaktívne, reaguje len s koncentrovanými oxidujúcimi kyselinami

Cín

- striebrobiely, ľahko valcovateľný kov
- elektrická vodivosť cínu (9,1 MS/m) je asi 4× menšia ako hliníka
- má pomerne nízku teplotu topenia: 232 °C
- existuje v dvoch alotropických modifikáciách: β-Sn (tetragonálna sústava) je stabilný pri laboratórnej teplote. Pri dlhodobom ochladení pod 13,2 °C prechádza na α-Sn (sivý cín, kubická sústava). Z tohto dôvodu sa cínové predmety pri dlhodobom ochladení rozpadávajú na prášok.
- cín je na vzduchu stály a je odolný aj voči vode
- priamo reaguje s halogénmi, sírou, selénom a telúrom.
- reaguje so zriedenou aj koncentrovanou kyselinou dusičnou:

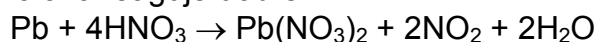




- reaguje aj s horúcimi roztokmi hydroxidov alkalických kovov za vzniku hexahydroxociničitanov a vodíka.

Olovo

- striebrobiely kov, niekedy s modrým nádychom
- je kujné
- má pomerne veľkú hustotu (11,342 g/cm³)
- má približne 8× nižšiu vodivosť ako hliník (olovo: 4,8 MS/m, hliník: 37,7 MS/m)
- je menej reaktívne, priamo reaguje s fluórom (aj za studena) a s chlórrom (pri zahriatí)
- kyselina chlorovodíková na olovo pôsobí len veľmi málo (vzniká málorozpustný PbCl₂ a vodík)
- s kyselinou dusičnou olovo reaguje dobre:



- pri použití zriedenej HNO₃ vzniká oxid dusnatý.
- pri reakcii olova s hydroxidmi vznikajú trihydroxoolovnatany a vodík.

Výroba

- germánium sa získava z odpadov pri výrobe iných prvkov, pričom sa vylúhuje roztokom HCl a Cl₂, následne sa izoluje GeCl₄, pri hydrolyze vznikne GeO₂, z ktorého sa redukciovou vodíkom získa germánium.
- cín sa získava redukciovou SnO₂ uhlím
- olovo vzniká pri pražení PbS a následnou redukciovou vzniknutého PbO koksom.

Použitie

Germánium

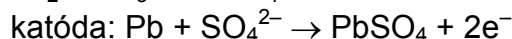
- používa sa pri výrobe polovodičových súčiastok:
- ak sa dopuje prvkom s piatimi valenčnými elektrónmi (napr. Sb) vznikne polovodič typu n (elektrónový),
- ak sa dopuje prvkom s tromi valenčnými elektrónmi (napr. In) vznikne polovodič typu p (dierový).

Cín

- používal sa na výrobu obalov (staniol)
- používa sa pri antikoróznej ochrane železa
- zliatina cínu a medi sa nazýva bronz
- zliatina cínu a olova sa nazýva klampiarska spájka.

Olovo

- používa sa pri výrobe akumulátorov; chemizmus oloveného akumulátora: vybíjanie (potenciálový rozdiel 2 V):



pri nabíjaní uvedené reakcie prebiehajú opačným smerom.

- olovo sa používa ako ochranný prostriedok pred rádioaktívnym žiarením
- využíva sa tiež na výrobu ochranných vrstiev podzemných káblov a pod.

ZLÚČENINY

Hyridy

- s rastúcim protónovým číslom klesá schopnosť tvoriť reťazce v binárnych zlúčeninách s vodíkom typu $M_{2n}H_{2n+2}$ – hydridy Ge s hodnotou $n > 9$, Sn $n > 2$, Pb $n > 1$ sú málo stábe.
- Väčšinou sú to plyny alebo ľahko prchavé kvapaliny

Halogenidy

- halogenidy typu MX_2 majú v tuhom stave polymérnu vrstevnatú štruktúru a sú málo rozpustné vo vode
- halogenidy typu MX_4 veľmi ľahko hydrolyzujú
- ľahko adujú anióny X^- za vzniku halogenokomplexov:
$$PbCl_4 + 2Cl^- \rightarrow [PbCl_6]^{2-}$$
- PbI_4 doteraz nebol pripravený zrejme pre silné oxidačné vlastnosti Pb^{IV} a redukčné vlastnosti I^- .

Oxidy

- spaľovaním kovov pri vysokých teplotách vzniká: GeO_2 , SnO_2 , PbO , resp. Pb_3O_4 ($Pb^{II}_2Pb^{IV}O_4$ – mínium)
- GeO , SnO a PbO sú amfotérne; prvé dva oxidy sa ľahko oxidujú (sú redukovadlá)
- GeO_2 , SnO_2 a PbO_2 sú tiež amfotérne (ochotnejšie však reagujú s hydroxidmi),
- PbO_2 je silné oxidačné činidlo:
$$5PbO_2 + 2Mn^{2+} + 4H_3O^+ \rightarrow 2MnO_4^- + 5Pb^{2+} + 6H_2O$$

Hydroxidy

- žltý $Ge(OH)_2$ vzniká hydrolýzou $GeCl_2$; jeho zloženie však pravdepodobne nezodpovedá vzorcu $Ge(OH)_2$
- podobne aj zlúčeniny vznikajúce zrážaním roztokov cínatých a olovnatých solí alkalickými hydroxidmi sa síce najčastejšie označujú ako hydroxidy ($Sn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$), no pri skúmaní ich štruktúry sa zistilo, že majú pomerne komplikované zloženie, napr. klastrová zlúčenina $[Sn_6O_4(OH)_4]$ alebo v prípade olova katión $[Pb_6O(OH)_6]^{4+}$ v roztoku a $Pb(OH)_2 \cdot xH_2O$ v tuhom stave
- „hydroxid olovnatý“ je amfotérny
- napospol ide o vo vode nerozpustné látky

Soli oxokyselín

- sú známe najmä s kovmi s oxidačným číslom II
- vo vodných roztokoch podliehajú hydrolýze za vzniku hydroxokomplexov alebo hydroxid-solí, napr. $Pb_2(OH)_2CO_3$.
- niektoré z rozpustných solí málo hydrolyzujú, lebo sú v roztokoch málo ionizované, napr. octan olovnatý.

Koordinačné a organokovové zlúčeniny

- koordinačné zlúčeniny sú známe najmä pri Ge^{IV} , Sn^{IV} , Pb^{II} (Pb^{IV} má silné oxidačné vlastnosti).

- spomedzi organokovových zlúčenín sú známe najmä R_4M ($R = \text{alkyl, aryl}$), R_3MY , R_2MY_2 a RM_3Y (ide o prchavé látky)
- medzi najznámejšie patrí etanid(1-) olovičitý (či z hľadiska organického názvoslovia tetraetylplumbán) $Pb(C_2H_5)_4$, tzv. tetraetylolovo, ktoré sa používal v minulosti ako antidetonačný prostriedok do benzínov (na zvýšenie oktánového čísla).

Biologické vlastnosti

- zlúčeniny cínu sú relatívne málo toxické, používajú sa proti črevným parazitom.
- rozpustné zlúčeniny olova sú toxické keďže blokujú $-SH$ skupinu v enzýmoch
- lokálne sa zlúčeniny olova používajú v dermatológii
- roztok octanu olovnatého („olovený cukor“) má adstringenčné vlastnosti

2.2.5 ARZÉN, ANTIMÓN, BIZMUT

As, Sb, Bi (arsenicum, arsenic; stibium, antimony; bismuthum, bismuth)

VŠEOBECNÉ VLASTNOSTI

- elektrónové konfigurácie: As [Ar] 3d¹⁰ 4s² 4p³, Sb [Kr] 4d¹⁰ 5s² 5p³, Bi [Xe] 5d¹⁰ 6s² 6p³, majú voľné d-orbitály
- majú maximálne oxidačné číslo V prevažne v kovalentných (väzbovosť 5) alebo koordinačných (väzbovosť 6) zlúčeninách.
- oxidačné číslo III sa vyskytuje najmä pri bizmute (efekt inertného páru), pričom bizmut niekedy vytvára aj ióny Bi³⁺, ktoré sú v prípade As³⁺, či Sb³⁺ mimoriadne zriedkavé. V tomto oxidačnom čísle môžu vytvárať 3, 4, 5 a 6 väzieb.

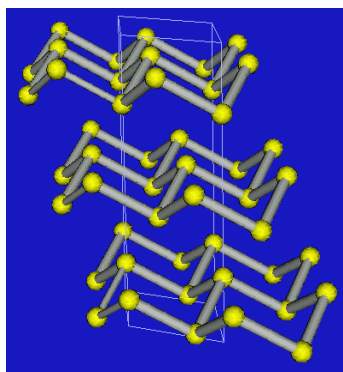
Výskyt

- v zemskej kôre sa vyskytujú nasledovne: arzén 1,8 g/t, antimón 200 mg/t, bizmut 8 mg/t. Ide predovšetkým o zlúčeniny s kyslíkom a sírou

Elementárne prvky

Arzén

- tvorí niekoľko alotropických modifikácií, pri laboratórnej teplote je najstabilnejší α -As, t. j. krehký sivý kovový arzén s pomerne nízkou elektrickou vodivosťou 3 MS/m. Nie je kujný.



Obr.2.2.5.1. Štruktúra sivého arzénu

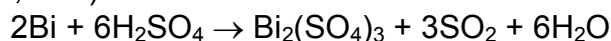
- v plynnej fáze tvorí tetraédrické molekuly As₄.
- chemické vlastnosti arzénu zodpovedajú viac polokovom ako kovom
- na vzduchu je stály, no pri zahrievaní sa oxiduje na oxid arzenitý
- s kovmi vytvára arzenidy
- reaguje so zriedenou kyselinou dusičnou za vzniku H₃AsO₃, pri použití koncentrovanej HNO₃ vzniká H₃AsO₄.

Antimón

- tvorí asi šesť alotropických modifikácií, najstabilnejšou je α -Sb – striebrosivý krehký kov (je menej elektricky vodivý ako arzén: 2,6 MS/m).
- je chemicky menej reaktívny ako arzén. Pri zahrievaní sa oxiduje za vzniku Sb₂O₃ alebo Sb₂O₅ v závislosti od podmienok.
- priamo reaguje aj s halogénmi a pri zvýšenej teplote aj so sírou
- s koncentrovanými oxidujúcimi kyselinami antimón reaguje za vzniku Sb₂O₅·xH₂O (s HNO₃) alebo Sb₂(SO₄)₃ (s H₂SO₄).

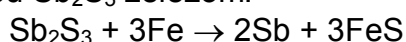
Bizmut

- je krehký biely kryštalický kov s ružovým nádychom; z viacerých modifikácií je opäť najstabilnejšia α -Bi. Veľmi zle vedie elektrický prúd (vodivosť 0,93 MS/m).
- pri zvýšenej teplote reaguje s kyslíkom, halogénmi a sírou.
- reaguje aj s oxidujúcimi kyselinami za vzniku príslušných solí (patrí medzi ušľachtilé kovy: $E^\circ(\text{BiO}^+/\text{Bi}) = 0,32 \text{ V}$):



Výroba

- arzén sa získava pražením niektorých minerálov a následnou kondenzáciou pár.
- antimón sa vyrába redukciou Sb_2S_3 železom:



- bizmut sa získava z odpadov pri výrobe zinku, olova alebo medi

Použitie

- kovy sa využívajú najčastejšie vo forme zliatin v elektrotechnike (GaAs, InAs, GaSb, AlSb, InSb)
- oxid arzenitý je súčasťou pesticídov a používa sa pri konzervácii dreva
- zásadité soli bizmutu majú dezinfekčný účinok, používajú sa v kozmetike a pri liečení črevných chorôb.

ZLÚČENINY

Hydridy ($M\text{H}_3$)

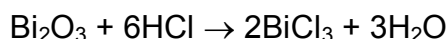
- sú nestále a jedovaté plynné látky; bizmután je mimoriadne nestály a ťažko pripraviteľný
- molekuly $M\text{H}_3$ majú trigonálne pyramidálnu štruktúru podobne ako amoniak a fosfán
- na rozdiel od amoniaku, príp. fosfánu netvoria kationy typu $M\text{H}_4^+$
- vznikajú napríklad reakciou arzenidov a antimonidov s kyselinami:
$$\text{Na}_3\text{As} + 3\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{AsH}_3 + 3\text{Na}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$$
$$\text{Zn}_3\text{Sb}_2 + 6\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{SbH}_3 + 3\text{Zn}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$$
- keďže molekuly $M\text{H}_3$ majú voľný elektrónový pár, môžu vystupovať ako ligandy v komplexných zlúčeninách (podobne ako amoniak)

Arzenidy, antimonidy a bizmutidy

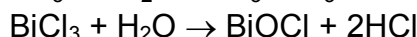
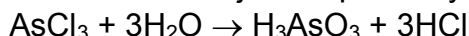
- najčastejšie ide o zlúčeniny typu M_3E , kde M = kovy 1. skupiny; a zlúčeniny typu M_3E_2 , kde M = kovy 2. a 12. skupiny; E = As, Sb, Bi.
- niektoré z nich sa dajú považovať aj za zliatiny (majú podobné vlastnosti ako kovy), najmä ak má kov M vyššiu elektronegativitu
- pripravujú sa priamym zlučovaním prvkov
- niektoré z nich majú výhodné materiálové vlastnosti

Halogenidy

- pripravujú sa priamym zlučovaním prvkov, prípadne reakciou oxidov s halogenovodíkmi, napr.:



- molekuly MX_3 majú tvar trojbokej pyramídy. Vo vode hydrolyzujú, pričom so vzrastajúcim protónovým číslom sa znižuje schopnosť hydrolyzovať.



- trihalogenidy majú charakter Lewisových kyselín, preto ľahko tvoria komplexy: $[\text{MX}_4]^-$, $[\text{MX}_5]^{2-}$, $[\text{MX}_6]^{3-}$.
- z pentahalogenidov sú známe len fluoridy a chlorid arzeničný.

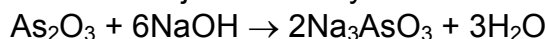
Oxidy, oxokyseliny a ich soli

- prípravujú sa najmä priamym zlučovaním prvkov (spaľovaním kovov) pri vysokých teplotách, hydrolyzou niektorých halogenidov, príp. pražením niektorých minerálov na vzduchu, napr. v prípade arzenopyritu:



As_2O_3

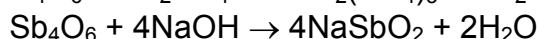
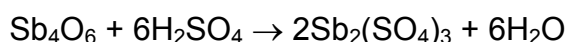
- v tuhom stave tvorí rozličné modifikácie (As_2O_3 , As_4O_6)
- v plynnom stave tvorí dimér As_4O_6 , podobnej štruktúry ako P_4O_6 .
- je toxický, spôsobuje dráždenie čriev a následné hnačky. Letálna dávka je 60 – 120 mg. Princíp jeho toxicity spočíva v blokácii $-\text{SH}$ skupín v bielkovinách.
- kedysi sa používal ako jed. Užívaním malých dávok sa dá vyvolať odolnosť organizmu voči nemu („arzenová kúra“). Potom je organizmus odolný aj voči letálnej dávke. V organizme sa ukladá najmä do vlasov a nechtov.
- Na dôkaz arzenu v organizme sa využíva Marshova skúška, ktorá spočíva v redukcii arzenu zinkom v kyslom prostredí, pričom sa vytvorí arzán. Vzniknutý plynný arzán sa vedie cez horúcu sklenú rúrku, na ktorej sa rozkladá za vzniku kovového arzenu, ktorý na rúrke vytvorí „arzenové zrkadlo“.
- patrí medzi amfotérne oxidy.
- reakciou s vodou vytvára slabú kyselinu trihydrogenarzenitú, ktorá je známa len v roztoku
- reakcou As_2O_3 s hydroxidmi vznikajú arzenitany:



- arzenitany patria medzi redukovadlá
- pôsobením kyseliny dusičnej na arzén vzniká kyselina arzeničná vo forme bezfarebných kryštálov $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ – je to slabá trosýtna kyselina so strednými oxidačnými účinkami
- soli kyseliny arzeničnej sú podobné soliam H_3PO_4

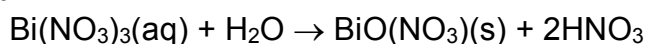
Sb_2O_3

- je tuhá polymérna látka tvoriaca aj dimérnu modifikáciu Sb_4O_6 .
- je nerozpustný vo vode.
- je amfotérny – reaguje s kyselinami aj hydroxidmi, má však zásaditejší charakter ako As_2O_3 :



Bi_2O_3

- má prevažne zásaditý charakter:
- $$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{BiO}(\text{NO}_3) + \text{H}_2\text{O}$$
- zrážaním hydroxidmi alebo hydrolyzou bizmutitých solí vznikajú najmä oxid- a hydroxid-soli, napr.:



2.2.6 SELÉN, TELÚR, POLÓNIUM

Se, Te, Po (selenium; tellurium; polonium)

VŠEOBECNÉ VLASTNOSTI

- elektrónové konfigurácie: Se [Ar] 3d¹⁰ 4s² 4p⁴, Te [Kr] 4d¹⁰ 5s² 5p⁴, Po [Xe] 5d¹⁰ 6s² 6p⁴, majú voľné d-orbitály
- selén a telúr majú nižšiu elektronegativitu ako síra, preto je oxidačné číslo –II u nich zriedkavejšie ako pri síre
- tvoria zvyčajne kovalentné väzby

Výskyt

- v zemskej kôre sa vyskytujú nasledovne: selén 50 mg/t, telúr 1 mg/t, polónium 0,3 ng/t.
- selén a telúr sa vyskytujú aj ako selenidy a teluridy a tvoria súčasť sulfidických rúd medi, striebra, zinku a železa, zriedkavejšie sa vyskytujú rýdze obyčajne spolu so sírou.
- polónium sa v prírode vyskytuje len vo forme rádioaktívneho izotopu ²¹⁰Po.

Elementárne prvky

Selén

- tvorí niekoľko alotropických modifikácií: nestále modifikácie α , β , γ sú tvorené molekulami Se₈; sivý „kovový“ selén s hexagonálnou kryštálovou štruktúrou; červený amorfný selén; sklovitý „čierny“ selén, ktorý je najbežnejšou formou selénu.
- sklovitý selén vzniká prudkým ochladením kvapalného selénu.
- v plynnom stave tvorí selén cyklické osematómové molekuly s paramagnetickými vlastnosťami.
- selén priamo reaguje s kyslíkom alebo aj so vzduchom (vzniká SeO₂) a tiež s halogénmi a kovmi. Reaguje s kyselinami aj hydroxidmi:



Telúr

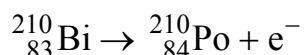
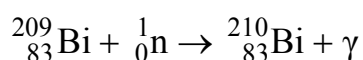
- telúr tvorí iba jedinou kryštalickou modifikáciou polymérneho Te

Polónium

- je kov, ktorý kryštalizuje v kubickej sústave

Výroba

- selén a telúr sa vyrábajú z vedľajších produktov pri rafinácii medi pomerne komplikovaným niekoľkostupňovým procesom.
- polónium sa nezáskava z prírodných zdrojov pre nízky výskyt. Vyrába sa z bizmutu ostreľovaním neutrónmi:



- vzniknuté polónium sa samovoľne rozkladá za uvoľnenia α -častíc s polčasom rozpadu 139 dní.

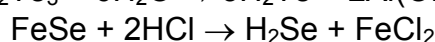
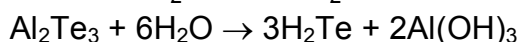
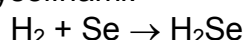
Použitie

- selén sa používa vo fotočlánkoch, ako polovodič (selenidy) a na farbenie skla (rubínovo sfarbené sklo).
- telúr sa používa ako polovodič a na výrobu zliatin (špeciálne druhy ocele).
- polónium sa používa ako zdroj svetla, termoelektrického napätia pre kozmické satelity a stanice.

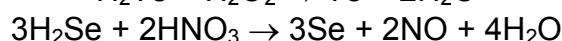
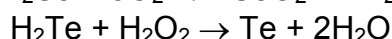
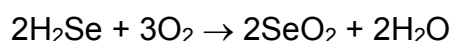
ZLÚČENINY

Selán, telán (H_2Se , H_2Te)

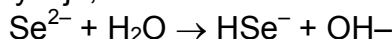
- sú to plynné látky, ktoré netvorí vodíkové mostíky. Majú podobnú štruktúru ako voda, či sulfán.
- pripravujú sa priamym zlučovaním prvkov, hydrolýzou teluridov alebo vytesňovaním zo selenidov a teluridov silnejšími kyselinami:



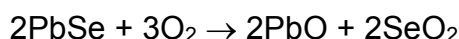
- selán a telán sa dobre rozpúšťajú vo vode (sú silnejšími kyselinami ako sulfán), no ľahko podliehajú oxidácii:



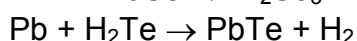
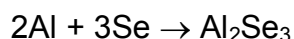
- soli selánu a telánu sa nazývajú selenidy a teluridy: $M^I HSe$, M^I_2Se , M^I_2Te
- sú vo vode nerozpustné s výnimkou zlúčenín s alkalickými kovmi
- vo vodných roztokoch hydrolyzujú,:



- ľahko podliehajú oxidácii:

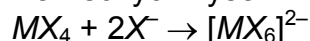


- pripravujú sa priamym zlučovaním prvkov alebo reakciou príslušných zlúčenín vodíka s kovmi:



Halogenidy

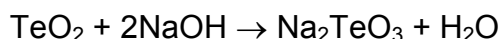
- pripravujú sa priamym zlučovaním prvkov a sú stálejšie ako halogenidy síry (výnimku tvoria SF_6 a TeF_6).
- pri seléne sú známe SeF_4 , $SeCl_4$ a $SeBr_4$
- telúr okrem toho tvorí aj TeI_4
- SeF_6 je voči vode pomerne inertný, podobne ako SF_6 , čo je spôsobené nízkou reakčnou rýchlosťou (kineticky inertná látka). Fluorid telúrový však ľahko hydrolyzuje.
- tetrahalogenidy majú vlastnosti Lewisových kyselín:



- hexahalogenidy sú plynné látky.

Oxidy

- SeO_2 vzniká pri spaľovaní selénu. Má polymérnu štruktúru.
- TeO_2 vzniká spaľovaním telúru. Má kovalentnú kryštalovú štruktúru. Vo vode sa zle rozpúšťa. Ľahšie sa rozpúšťa v roztokoch hydroxidov:

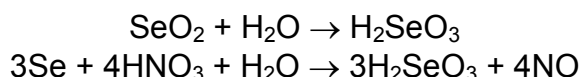


- SeO_3 vzniká pôsobením elektrického výboja na zmes pár selénu a kyslíka. Má pomerne silné oxidačné účinky. Je nestály.
- TeO_3 – voči vode je inertný ale po zahriatí s mnohými kovmi sa chová ako oxidačné činidlo.

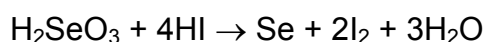
Oxokyseliny a ich soli

H_2SeO_3

- je bezfarebná kryštalická látka. Správa sa ako slabá dvojsýtna kyselina.
- vzniká reakciou oxidu seleničitého s vodou alebo oxidáciou selénu pôsobením kyseliny dusičnej:



- má oxidačné vlastnosti:



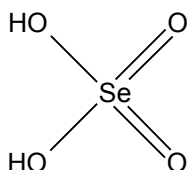
- tvorí dva rady solí: $M^1\text{HSO}_3$ a $M^1_2\text{SeO}_3$

H_2TeO_3

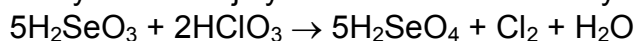
- známa len vo vodnom roztoku alebo vo forme solí
- pripravuje sa oxidáciou práškoveho Se zriedenou HNO_3



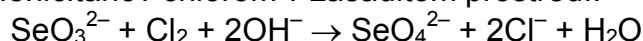
H_2SeO_4



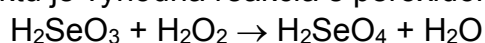
- vzniká oxidáciou kyseliny seleničitej kyselinou chlorečnou v kyslom prostredí:



- alebo oxidáciou seleničitanov chlómom v zásaditom prostredí:

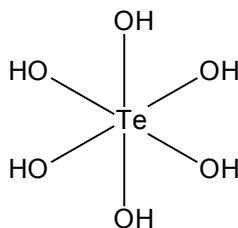


- z hľadiska čistoty produktu je výhodná reakcia s peroxidom vodíka:

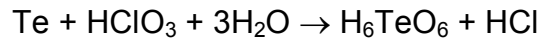


- kyselina selénová patrí medzi silné dvojsýtnne kyseliny. Má veľmi silné oxidačné vlastnosti (rozpúšťa niektoré ušľachtilé kovy).

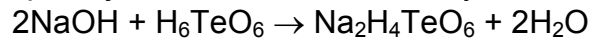
H_6TeO_6



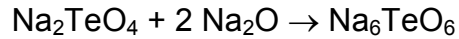
- kryštalická látka. Patrí medzi slabé kyseliny.
- má pomerne silné oxidačné vlastnosti.
- jej kryštalovú štruktúru tvoria častice $[\text{Te}(\text{OH})_6]$ s oktaédrickou koordináciou atómu telúru.
- vzniká oxidáciou telúru kyselinou chlorečnou:



- jej hydrogensoli sa pripravujú neutralizáciou vo vodných roztokoch:



- termickým rozkladom hydrogensoli a následným tavením s oxidom kovu možno získať normálnu soľ:



Biologický význam

- selén je biogénny prvok (vo mikromnožstvách), v stopových množstvách, napr. v pitnej vode, má úlohu pri karcinogéze (brzdí tvorbu rakovinových nádorov)
- telúr a polónium sú vysoko toxické.

3.1 TITÁN, ZIRKÓNIUM, HAFNIUM

Ti, Zr, Hf (titanium; zirconium; hafnium)

VŠEOBECNÉ VLASTNOSTI PRVKOV

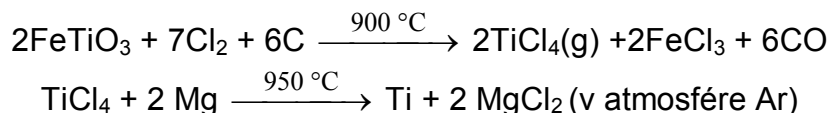
- titán: 4. skupina, 4. perióda, elektrónová konfigurácia: [Ar] 3d² 4s²
- zirkónium: 4. skupina, 5. perióda, elektrónová konfigurácia: [Kr] 4d² 5s²
- hafnium: 4. skupina, 6. perióda, elektrónová konfigurácia: [Xe] 5d² 6s²
- majú vysoké hodnoty ionizačných energií, preto netvorí jednoduché ióny M⁴⁺
- tvoria kovalentné väzby s využitím s-, p- a d-orbitálov
- koordinačné čísla 4 – 8: pri Ti najčastejšie 4 a 6. Zr a Hf majú sklon k tvorbe zlúčenín s vyššími koordinačnými číslami
- oxidačné čísla pri Ti: –II až IV. Najstabilnejšie je oxidačné číslo IV
- Zr a Hf má takmer vždy oxidačné číslo IV (nižšie sú mimoriadne nestabilné)
- Zr a Hf majú veľmi podobné vlastnosti (dôsledok lantanoidovej kontrakcie)

Výskyt

- v prírode sú rozptýlené (titán sa vyskytuje v zemskej kôre v množstve 6,32 kg/t, zirkónium 162 g/t, hafnium 2,8 g/t)
- všetky tri sa vyskytujú predovšetkým v zlúčeninách s kyslíkom (TiO₂ – rutil, ZrSiO₄ – zirkón, MSiO₄·xH₂O – alvit, M = Hf, Th, Zr)

Výroba

Titán (z ilmenitu – oxidu titaničito-železnateho) – Krollov proces



Zirkónium a hafnium

- možno ich získať redukciami MCl₄ (Krollov proces)
- alebo termickým rozkladom Ml₄ na volfrámovom vlákne (van Arkelova–de Boerova metóda – používaná aj pre iné kovy).

Elementárne kovy

- Striebrobiele kovy s vysokými teplotami topenia a varu, málo reaktívne
- V práškovom stave reagujú s nekovmi pri zvýšených teplotách za vzniku nestechiometrických produktov
- Všetky tri kovy reagujú s kyselinou fluorovodíkovou za vzniku fluorokomplexov, voči iným kyselinám sú odolné.

Použitie

Titán

- v čistom stave a vo forme zliatin (ľahké a húževnaté) ho využíva letecký priemysel

Zirkónium

- zliatina s obsahom 1% cínu sa používa na pokrývanie tyčí z UO₂ v jadrových reaktoroch chladených vodou (pre nízku absorpciu “tepelných” neutrónov)

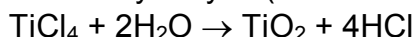
Hafnium

- na výrobu kontrolných tyčí v jadrových reaktoroch (pre vysokú absorpciu "tepelných" neutrónov)

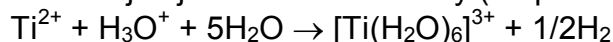
ZLÚČENINY

Halogenidy

- halogenidy MX_4 – silné Lewisove kyseliny, hydrolyzujú
- Zloženie: TiX_n , $n = 2 - 4$
- TiF_4 (tuhá látka) má polymérnu štruktúru zloženú zo vzájomne pospájaných oktaédrov $[TiF_6]^{2-}$. Ostatné halogenidy typu TiX_4 majú molekulovú (tetraedrickú) štruktúru.
- $TiCl_4$ (kvapalina) vo vode podlieha hydrolyze (na vzduchu preto dymí):



- $TiCl_4$ sa pripravuje reakciou: $TiO_2 + 2C + 2X_2 \rightarrow TiX_4 + 2CO$
- $TiCl_3$ má viaceré modifikácie, používa sa ako katalyzátor a ako silné redukadlo (najmä v organickej syntéze). Jeho vodné roztoky sú za neprístupu vzduchu stále a kryštalizuje z nich ako hexahydrát, ktorý obsahuje hexaakvatitanité katióny.
- $TiCl_2$ sa pripravuje redukciou $TiCl_4$ vodíkom. Je samozápalný. Má mimoriadne silné redukčné vlastnosti – redukuje aj atóm vodíka z vody (resp. oxónia):



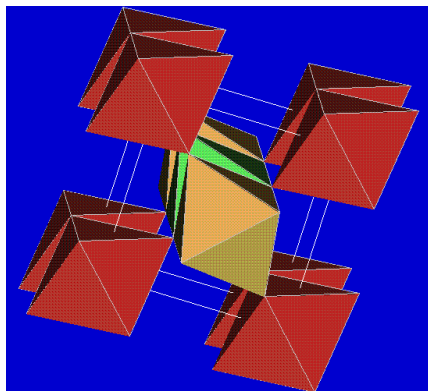
Hydridy, boridy, karbidy, nitridy

- nestechiometrické tuhé látky s vysokými teplotami topenia a kovovou vodivosťou

Oxidy

TiO_2

- tri modifikácie, najstabilnejší je rutil (koordinačné číslo Ti je 6). Používa sa ako biely pigment a plnivo.



Obr. 3.1.1. Štruktúra rutilu

ZrO_2

- málo reaktívna látka s vysokou teplotou topenia (≈ 2700 °C). Používa sa ako žiaruvzdorný materiál a konštrukčný materiál a po čiastočnej substitúcii Zr za iné katióny s oxidačným stupňom III alebo II ako tuhý elektrolyt (tuhá látka má iónovú vodivosť – v prípade ZrO_2 sú v štruktúre pohyblivé O^{2-} ióny). Tuhé elektrolyty majú v súčasnosti množstvo použití (napr. detektory, palivové články). V závislosti od teploty sa vyskytuje v rozličných modifikáciách. Prídavok Y_2O_3 , CaO alebo MgO k ZrO_2 stabilizuje kubickú štruktúru.

Podvojn  oxidy

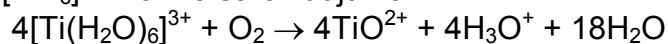
- Nereaktivne tvrd  látky. Z hľadiska štruktúry **nejde** o titaničitany obsahujúce anion TiO_3^{2-} , resp. TiO_4^{4-} . Niektoré sa využívajú ako pigmenty.
- Typ $M^{\text{II}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_3$: FeTiO_3 – ilmenit (t. j. $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$), CaTiO_3 – perovskit (t. j. $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$)
- Typ $M^{\text{II}}_2\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_4$ ($M^{\text{II}} = \text{Mg}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}$), t. j. $2\text{MO}\cdot\text{TiO}_2$: majú spinelov  štruktúru: M^{II} m  tetra drick  koordináciu, Ti oktaédrické.

Koordinaa n  zl u eniny zl u eniny

- Ti^{IV} (koordinaa n   isla hlavne 4, 5, 6), Zr^{IV} a Hf^{IV} (koordinaa n   isla hlavne 7,8)
- Diamagnetick , bezfarebn 
- TiCl_4 a TiBr_4 tvoria s vhodnými ligandmi ( tery, ketony, aminy, iminy...) koordinaa n  zl u eniny typu $[\text{TiX}_4\text{L}_2]$
- Alkoxidy $[\text{TiCl}_2(\text{OR})_2]$, $[\text{Ti}(\text{OR})_4]$ – kvapaln , ľahko sublimuj ce tuh  látky, citliv  na vlhkosť, hydrolyzujú za vzniku TiO_2 . Pripravujú sa reakcou chloridu titaničitého s alkoholmi:

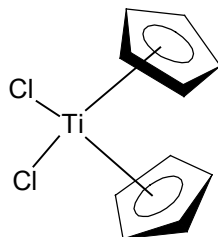
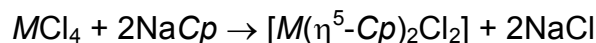
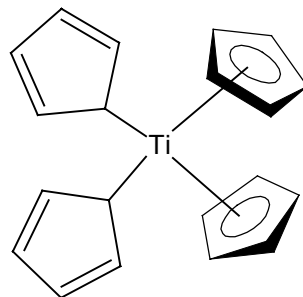
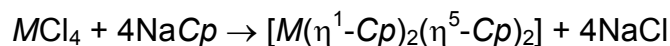
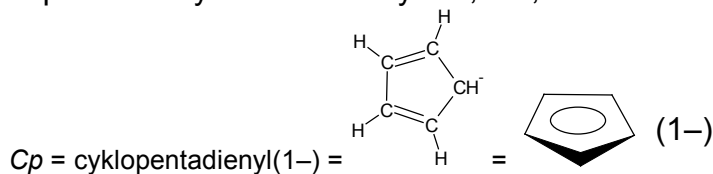


- Peroxokomplex tit nu, $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{OH})(\text{O}_2)]^+$ sa využíva na spektrofotometrick  stanovenie tit nu pre svoje v razn  oran ov  zafarbenie
- Komplexy Ti^{III} majú najčastejšie koordinaa n  čislo 6, napr. $[\text{TiCl}_3\text{L}_3]$ (L = elektricky neutrálny ligand), $[\text{TiX}_6]^{3-}$. Ľahko sa oxidujú na Ti^{IV} :



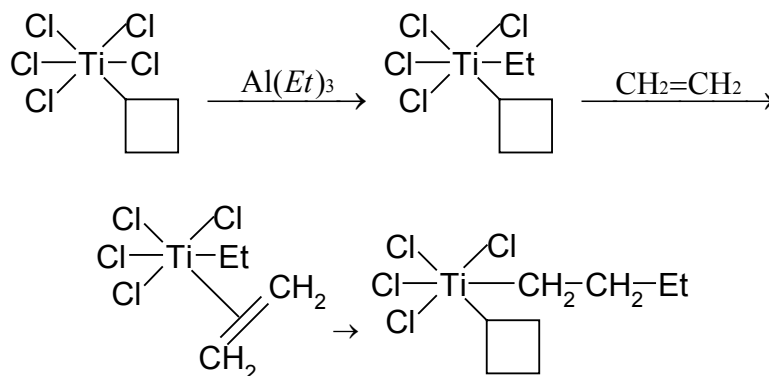
Organokovové zl u eniny

- Cyklopentadienylov  zl u eniny M^{IV} , M^{III} , M^{II} :



Zieglerova-Nattova reakcia (1955)

- Stereošpecifická polymerizácia propylénu a ďalších alkénov za miernych podmienok – vzniká kryštalický izotaktický polypropylén (reťazce polyméru sú rovnomerne usporiadané a zlepšujú sa jeho mechanické a optické vlastnosti):
- $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{Et})_3$ – aktívna látka je TiCl_3 (Et = etyl):



3.2 VANÁD, NIÓB, TANTAL

V, Nb, Ta (vanadium; niobium; tantalum)

VŠEOBECNÉ VLASTNOSTI PRVKOV

- vanád: 5. skupina, 4. perióda, elektrónová konfigurácia: [Ar] 3d³ 4s²
- niób: 5. skupina, 5. perióda, elektrónová konfigurácia: [Kr] 4d⁴ 5s¹
- tantal: 5. skupina, 6. perióda, elektrónová konfigurácia: [Xe] 5d³ 6s²
- oxidačné čísla –I až V, najstabilnejšie oxidačné číslo je V (vanád má dosť stabilný aj oxidačný stupeň IV)
- tvoria zlúčeniny s kovalentnými väzbami
- koordinačné čísla 4, 5, 6, ale aj 7 – 8
- silná tendencia prvkov tvoriť izopoly- a heteropolyzlúčeniny s oktaedricky, resp. tetraedricky koordinovanými centrálnymi atómami

Výskyt

- v prírode sú veľmi rozptýlené (vanád sa vyskytuje v zemskej kôre v množstve 136 g/t, niób 20 g/t, tantal 1,7 g/t)
- všetky tri sa vyskytujú predovšetkým v zlúčeninách s kyslíkom

Elementárne kovy

- mäkké striebrobiele kovy, málo reaktívne, pri styku s kyslíkom sa pasivujú
- S nekovmi reagujú pri zvýšených teplotách za vzniku intersticiálnych nestechiometrických produktov
- Všetky tri kovy reagujú s kyselinou fluorovodíkovou, voči iným kyselinám sú odolné s výnimkou vanádu, ktorý reaguje aj s oxidujúcimi kyselinami (HNO₃ a lúčavka kráľovská)

Použitie

Vanád

- prídavok do zliatin (4 – 5 % V do rýchlocezných ocelí).

Niób

- Nb₃Ge – supravodič, T_c = 22 K (napr. vinutia supravodivé magnety pre NMR)

Tantal

- pre mimoriadnu chemickú odolnosť sa používa na výrobu reakčných nádob

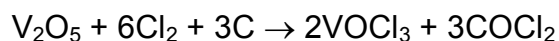
ZLÚČENINY

Halogenidy

- Zloženie: MX_n, n = 2 – 5
- Halogenidy so zložením MX₄ majú tetraédrickú štruktúru.
- Pripravujú sa priamym zlučovaním prvkov: M + 2X₂ → MX₄
- Podliehajú disproportionácii: 2VCl₄ → 2VCl₃ + Cl₂
- Podliehajú hydrolyze: VCl₄ + H₂O → VOCl₂ + 2HCl

Halogenidy-oxidy

- MOX₃ – hygroskopické, reagujú s vodou za vzniku M₂O₅·xH₂O
- MOX₂ – relatívne stabilné



Hydridy, boridy, karbidy, nitridy

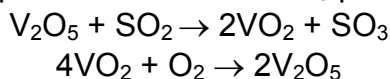
- nestechiometrické tvrdé látky s vysokými teplotami topenia a dobrou elektrickou vodivosťou.

Oxidy

- M_2O_5 , MO_2 , MO , V_2O_3 a veľa nestechiometrických oxidov – nestechiometria vedie k vysokej elektrickej vodivosti

V_2O_5

- oranžová látka s polymérnou štruktúrou
- kyslé vlastnosti – rozpúšťa sa v roztokoch silných hydroxidov. V závislosti od pomeru látkových množstiev $n(\text{M}'\text{OH})/n(\text{V}_2\text{O}_5)$ a od pH zo vzniknutých roztokov kryštalizujú rôzne typy vanadičnanov: $\text{M}'_3\text{VO}_4$, $\text{M}'_4\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{M}'\text{VO}_3$. Trioxovanadičnany majú polymérnu štruktúru, napr. v NaVO_3 sú reťazce tetraédrov VO_4 navzájom pospájaných vrcholmi:
- Pripravuje sa termickým rozkladom: $2\text{NH}_4\text{VO}_3 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- Má reverzibilné redoxné vlastnosti: $\text{V}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons 2\text{VO}_2 + 1/2\text{O}_2$
- Používa sa ako katalyzátor pri oxidácii SO_2 na SO_3 pri výrobe kyseliny sírovej:



VO_2

- tmavomodrá amfotérna látka
- s roztokmi kyselín reaguje za vzniku solí obsahujúcich katión VO^{2+} (napr. VOSO_4)
- s roztokmi hydroxidov reaguje za vzniku tetravanadičitanových aniónov $\text{V}_4\text{O}_9^{2-}$

V_2O_3 , VO

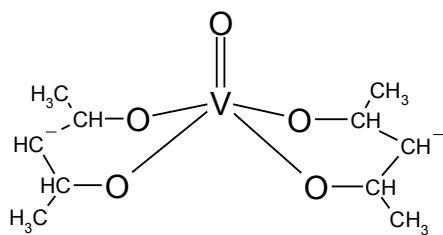
- zásadité vlastnosti
- s roztokmi kyselín reagujú za vzniku roztokov obsahujúcich hexaakvakatióny: $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Z týchto roztokov sa v alkalickom prostredí za neprístupu kyslíka vylučujú zrazeniny príslušných hydroxidov.

Izopoly- a heteropolyzlúčeniny

- Izopolyzlúčeniny (napr. $\text{Al}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 25\text{H}_2\text{O}$) sú kondenzačné polyméry, v ktorých sú viaceré atómy toho istého prvku pospájané kyslíkovými mostíkmi. Ak sú kyslíkovými mostíkmi pospájané atómy rôznych prvkov hovoríme o heteropolyzlúčeninách (napr. $\text{Na}_7[\text{PV}_{12}\text{O}_{36}] \cdot 38\text{H}_2\text{O}$).
- Polyédre VO_4 , VO_5 a VO_6 sa môžu spájať cez vrchol, hranu alebo stranu polyédra.
- Stupeň kondenzácie závisí od pH a koncentrácie látky – čím je pH nižšie a koncentrácia vyššia, tým kondenzovanejšie anióny vznikajú.

Soli oxokyselín, koordinačné zlúčeniny

- Soli s katiónmi V^{2+} a V^{3+} sú síce známe, no sú redoxne nestabilné (ľahko sa oxidujú)
- Atómy vanádu s oxidačnými číslami IV a V sa nevyskytujú vo forme jednoduchých katiónov, len vo forme vanadylových katiónov: VO^{2+} a VO_2^+ .
- Skupina VO^{2+} môže byť súčasťou komplexov, napr.:



- Atóm vanádu je súčasťou niektorých prírodných enzýmov (haloperoxidáza) a redoxných biokatalyzátorov.

3.3 CHRÓM, MOLYBDÉN, VOLFRÁM

Cr, Mo, W (chromium; molybdaenum, molybdenum; wolframium, tungsten)

VŠEOBECNÉ VLASTNOSTI PRVKOV

- chróm: 6. skupina, 4. perióda, elektrónová konfigurácia: [Ar] 3d⁵ 4s¹
- molybdén: 6. skupina, 5. perióda, elektrónová konfigurácia: [Kr] 4d⁵ 5s¹
- volfrám: 6. skupina, 6. perióda, elektrónová konfigurácia: [Xe] 5d⁴ 6s²
- tvoria kovalentné väzby s využitím s-, p- a d-orbitálov
- oxidačné čísla: –II až VI. Najstabilnejšie sú oxidačné čísla: Cr^{III}, Mo^{VI}, W^{VI}
- Pri Crⁿ: n = III najstabilnejší stav, n > III oxidačné činidlo, n < III redukčné činidlo, n ≤ 0 komplexy s ligandmi schopnými tvoriť datívne π-väzby, napr. [Cr(CO)₅]²⁻, [Cr(η⁶-C₆H₆)₂].
- Zlúčeniny obsahujúce M^{VI} tvoria stabilné väzby s atómami kyslíka v oxoaniónoch: CrO₄²⁻, pri Mo^{VI} a W^{VI} oktaédre v izo- a heteropolyaniónoch.

Výskyt

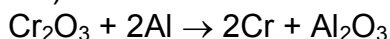
- v prírode sú rozptýlené (chróm sa vyskytuje v zemskej kôre v množstve 122 g/t, molybdén a volfrám po 1,2 g/t)
- všetky tri sa vyskytujú predovšetkým v zlúčeninách s kyslíkom alebo sírou (napr. FeCr₂O₄ – chromit, MoS₂ – molybdenit, CaWO₄ – scheelit)

Výroba

Chróm



- (produktom je ferochróm, zliatina Fe a Cr s obsahom 60 % Cr, používa sa ako prídavok do ocelí):
- čistý chróm sa pripravuje viacstupňovo: najprv sa pripraví chróman sodný vzdušnou oxidáciou taveniny chromitu v prítomnosti hydroxidu sodného. Chróman sa po oddelení od reakčnej zmesi zredukuje uhlíkom za vzniku Cr₂O₃ a tento sa potom následne redukuje hliníkom (aluminotermia) alebo kremíkom:



Molybdén a volfrám

- pre ich vysoké teploty topenia sa ich nerasty zväčša len chemicky upravujú na iné zlúčeniny (napríklad na polymolybdénany, oxid volfrámový). Kovové prvky sa pripravujú v práškovom stave a ďalej sa upravujú lisovaním a spekaním pri vysokých teplotách v atmosfére vodíka.

Elementárne kovy

- Striebrobiele kovy (v práškovom stave tmavosivé bez lesku) s vysokými teplotami topenia (pre W je teplota topenia 3 390 °C). Na vzduchu sú stále.
- Všetky tri kovy podliehajú alkalickému oxidačnému taveniu za vzniku príslušných oxoaniónov MO₄²⁻.
- Nepasivovaný chróm reaguje s roztokom HCl aj H₂SO₄, nereaguje s HNO₃ a lúčavkou kráľovskou pre ľahkú pasiváciu. S kyselinami (až na chróm) reagujú ťažko. Molybdén je odolný voči pôsobeniu koncentrovanej HCl·aq. Koncentrované oxidujúce kyseliny (HNO₃, H₂SO₄) s ním reagujú najmä za tepla. Dobre reaguje s lúčavskou kráľovskou. Volfrám je voči kyselinám veľmi stály pre pasiváciu. Reaguje so zmesou HNO₃ a HF.

Použitie

- Prvky 6. skupiny sa používajú na povrchovú ochranu, v metalurgii a v katalýze. Volfrám našiel svoje uplatnenie vo forme vlákien v žiarovkách.

ZLÚČENINY

Binárne zlúčeniny s B, C a N

- intersticiálne zlúčeniny, tvrdé, žiaruvzdorné nereaktívne látky. W_2C (karbid divolfrámu, widium) sa pre svoju mimoriadnu tvrdosť využíva na pokrývanie hlavíc vrtákov.

Zlúčeniny M^{II}

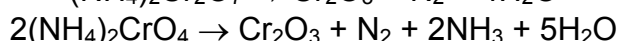
- silné redukčné činidlá, používajú sa na odstraňovanie stopových zvyškov kyslíka z čistých plynov ($CrCl_2$ nanosené na silikagéle)

Zlúčeniny M^{III}

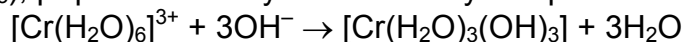
- Pri chróme pomerne stabilné zlúčeniny, pri molybdéne a volfráme nestabilné.

Oxid chromitý

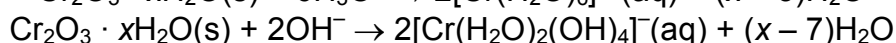
- Ťažkotaviteľný vo vode nerozpustný zelený prášok. Používa sa ako pigment (chrómová zeleň)
- Pripravuje sa termickým rozkladom dichrómanu alebo chrómanu amónneho:



- Zrážaním roztokov chromitých solí alkalickými hydroxidmi vzniká zelená zrazenina – bližšie nešpecifikovaná zlúčenina nazývaná rôzne: hydratovaný oxid alebo hydroxid chromitý ($Cr(OH)_3$), príp. triakva-trihydroxochromitý komplex:



- Pri zrážaní prebiehajú aj kondenzačné reakcie za vzniku viacjadrových komplexov, napr.: $[(H_2O)_3(OH)_2CrOCr(OH)_2(H_2O)_3]$, takže konečný produkt môže byť zmesou viacerých zlúčenín, jeho zloženie sa preto zjednodušene vyjadruje vzorcom $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$. Má amfotérny charakter – s kyselinami tvorí chromité soli, s hydroxidmi akva-hydroxochromitanové komplexy:



Chromité komplexy

- Atóm chrómu v nich má koordinačné číslo 6.
- Sú kineticky inertné pre stálosť konfigurácie t_{2g}^3 .
- Chromitý kamenec, $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, obsahuje katióny $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$. Používa sa v garbiarstve pri spracovaní koží. Jeho studený roztok je sivofialový, pri zahriatí sa zmení na zelený v dôsledku hydrolyzy a tvorby viacjadrových komplexov.
- Pri $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ je známa hydratačná izoméria – látka tvorí izoméry: $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ (sivofialový), $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2 \cdot H_2O$ (svetlozelený) a $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$ (tmavozelený). V roztoku je medzi uvedeným komplexnými kationmi vzájomná rovnováha.

Zlúčeniny M^{IV} a M^V

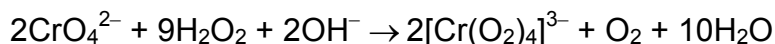
- Chróm tvorí málo stabilné zlúčeniny s týmito oxidačnými číslami. Medzi najvýznamnejšie patria:

CrO₂

- vyznačuje sa kovovou vodivosťou a feromagnetickými vlastnosťami. Používa sa na záznam v magnetických médiách

Tetraperoxo chromičnanový anión, [Cr(O₂)₄]³⁻ (je červeno sfarbený)

- vzniká v mierne zásaditom prostredí pri reakcii chrómanových aniónov s peroxidom vodíka:



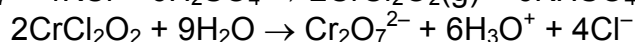
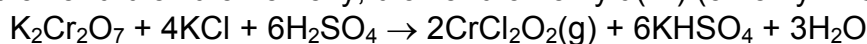
Molybdén a volfrám

- tvoria s týmito oxidačnými číslami stabilnejšie zlúčeniny ako chróm predovšetkým s halogenidovými a pseudohalogenidovými ligandmi.
- MoS₂ (vrstevnatá štruktúra) sa využíva pri výrobe mazív a ako katalyzátor pri hydrogéncii.

Zlúčeniny M^{VI}

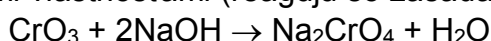
Halogenidy-oxidy

- ich oxidačné účinky sa znižujú v poradí Cr > Mo > W.
- v prítomnosti vody podliehajú hydrolyze
- CrCl₂O₂ – dichlorid-dioxid chrómový, dichlorid chromylu(VI) (chromyl = CrO₂²⁺)



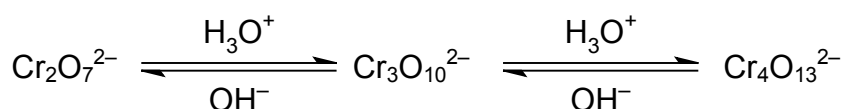
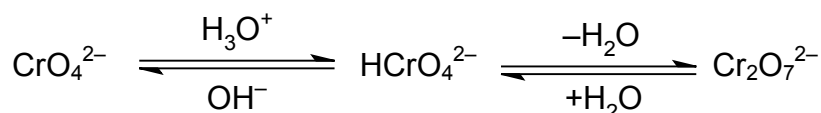
Oxidy

- kryštalické látky s kyslými vlastnosťami (reagujú so zásadami), napr.:

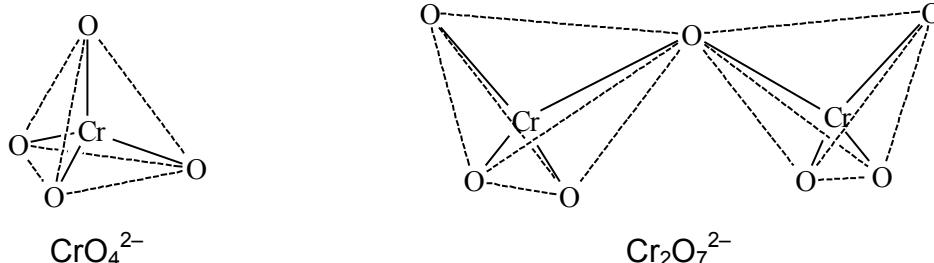


Oxoanióny chrómu

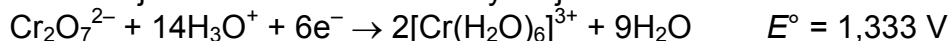
- pri znižovaní pH dochádza ku kondenzácii aniónov a vzniku dimérov a pri vyššej koncentrácii a veľmi nízkom pH aj tri- a tetramérov:



- Tetraédre CrO₄ v di-, tri- a tetraméroch sú spojené prostredníctvom vrcholov:



- Chrómanové a najmä dichrómanové anióny majú silné oxidačné vlastnosti:

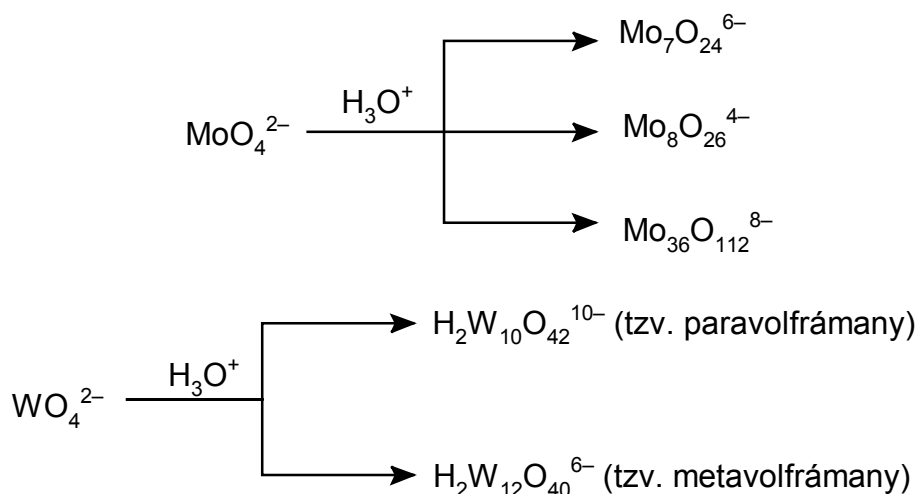


- Tieto oxidačné vlastnosti sa využívajú v odmernej analýze (metóda sa nazýva dichromátometria) na stanovenie oxidovateľných látok (redukovadiel), napríklad železnatých solí.

- Chrómanové anióny sa zrážajú kationmi Ag^+ , Pb^{2+} a Ba^{2+} . Výrazne žltá látka PbCrO_4 sa používa ako pigment (chrómová žltá).
- Chrómany sú (na rozdiel od Cr^{III}) karcinogénne a mutagénne látky, preto s nimi treba zaobchádzať veľmi opatrne.

Oxoanióny molybdénu a volfrámu

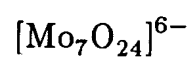
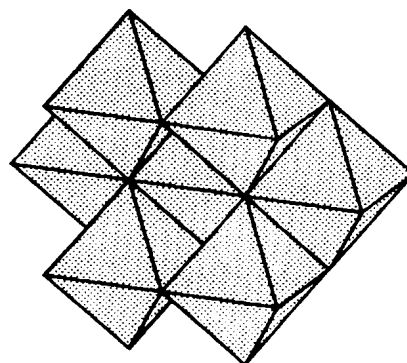
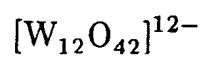
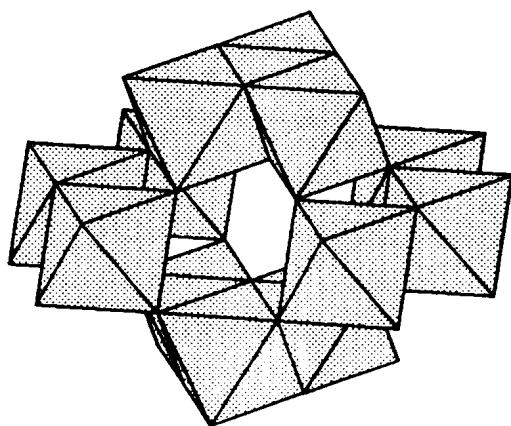
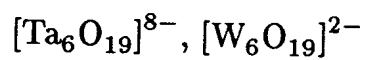
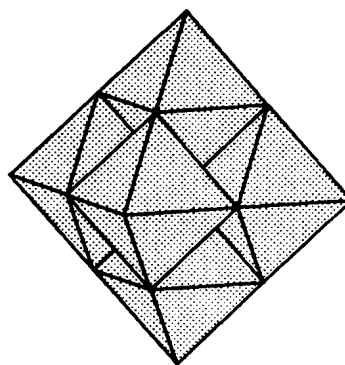
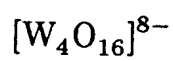
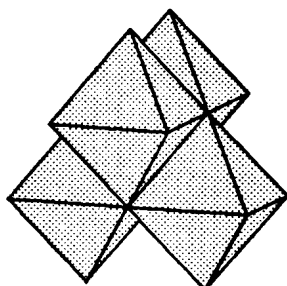
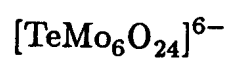
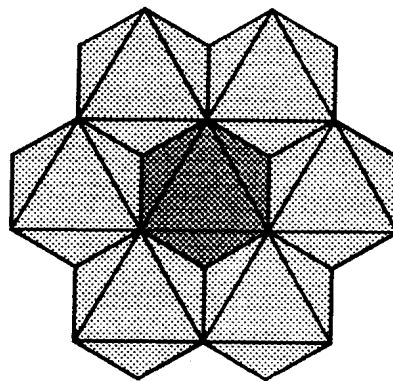
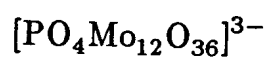
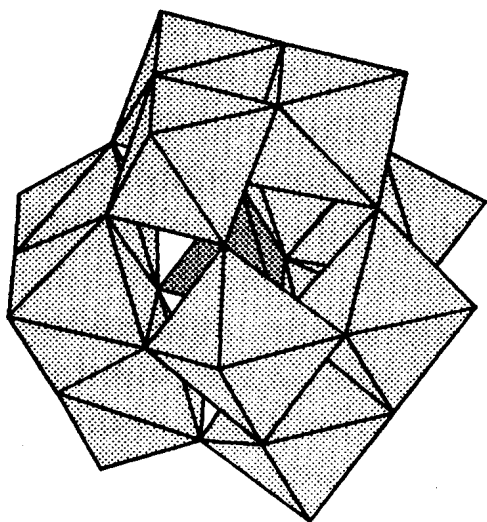
- pri molybdéne a volfráme je komplikovanejší priebeh kondenzačných reakcií ako pri chróme. Izopolyanióny molybdénu obsahujú tetra- a oktaédre navzájom spojené vrcholmi a hranami, pri volfráme sú oktaédre WO_6 pospájané najčastejšie hranami.
- v alkalických roztokoch molybdénanov a volfrámanov sa teda nachádzajú monomérmne jednotky – MoO_4^{2-} a WO_4^{2-} . Okysľovaním týchto roztokov dochádza ku kondenzácii, pričom v prípade molybdénu sa rovnováha ustáľuje v priebehu niekoľkých minút, no pri volfráme to môže trvať i niekoľko týždňov.
- Príklady kondenzačných reakcií:



- Molybdénany a volfrámány sú bezfarebné alebo biele látky a nemajú na rozdiel od chrómanov oxidačné vlastnosti. Vo vode sú zvyčajne málo rozpustné. Tvorí heteropolyzlučeniny, napr. $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$.

Biologicky významné vlastnosti

- Zlúčeniny Cr^{III} sa zúčastňujú na metabolizme cicavcov, preto chróm patrí medzi esenciálne stopové prvky.
- Molybdén ako jediný prvok z druhého radu prechodných prvkov je súčasťou enzýmov najznámejšia je nitrogenáza v bielkovinovej zložke nazývanej molybdoferreredoxín (spolu so železom) a zúčastňuje sa na redukcii látok obsahujúcich trojitú väzbu, čo je zvlášť významné najmä pri dusíku, ktorý sa redukuje na amoniak. Tento enzým sa nachádza v baktériách vyskytujúcich sa v koreňoch strukovín, ktoré vďaka tomu môžu viazať vzdušný dusík a obohatovať ním pôdu.



Obr. 3.4.1 Štruktúra niektorých heteropoly- a izopolyaniónov Mo a W

3.4 MANGÁN, TECHNÉCIUM, RÉNIUM

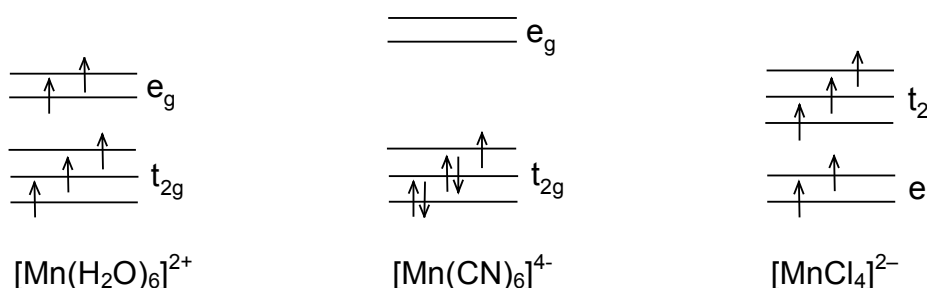
Mn, Te, Re (manganum, manganese; technetium; rhenium)

VŠEOBECNÉ VLASTNOSTI PRVKOV

- mangán: 7. skupina, 4. perióda, elektrónová konfigurácia: [Ar] 3d⁵ 4s²
- technécium: 7. skupina, 5. perióda, elektrónová konfigurácia: [Kr] 4d⁵ 5s²
- réniium: 7. skupina, 6. perióda, elektrónová konfigurácia: [Xe] 5d⁵ 6s²
- oxidačné čísla Mn: –III až VII, najčastejšie II (stály, t_{2g}⁵), IV, VII (silné oxidačné vlastnosti najmä v kyslom prostredí).
- oxidačné čísla Tc a Re: IV, V a VII (bez oxidačných vlastností), zlúčeniny Tc^{II} a Re^{II} sú veľmi zriedkavé
- vysoké oxidačné čísla sa vyskytujú len ak tvoria silné väzby s atómami kyslíka.
- so vzrastom oxidačných čísel vzrastá kyslý charakter oxidov: MnO (zásaditý), MnO₂ (amfotérny), vyššie oxidačné čísla – tvorba oxoaniónov.

Spôsob väzby mangánu

- Mn^{II} – 3d⁵ stabilná konfigurácia
- Oktaédrické aj tetraédrické komplexy



- Mn^{VII}O₄⁻ – tetraédrický tvar, σ-väzby sú doplnené prítomnosťou π-väzieb. Farebnosť je spôsobená "pásmom prenosu náboja".

Zlúčeniny Re

- s oxidačným číslom < VII obsahujú klastre s násobnými väzbami Re–Re, napr. v Re₃X₉. Záporné oxidačné čísla sú stabilizované ligandmi schopnými tvoriť datívne π-väzby.

Výskyt

- mangán je tretí najrozšírenejší prechodný prvok (po Fe a Ti) v množstve 1,06 kg/t. Vyskytuje sa vo forme MnO₂ (burel), v niektorých oxidových rudách, často spolu so železom, a tiež v konkréciách (zhlukov zmesí oxidov obsahujúcich hlavne oxidy Mn, Fe menej oxidy Ni, Co a Cu) na dne oceánov.
- technécium sa v prírode vyskytuje len v stopách ako produkt prirodzeného rozpadu uránu. Najstabilnejší izotop ⁹⁹Tc má polčas rozpadu 2140 rokov.
- réniium je mimoradne vzácny prvok (0,7 mg/t).

Výroba mangánu

- elektrolýzou solí Mn^{II}
- aluminotermicky: 3Mn₃O₄ + 8Al → 9Mn + 4Al₂O₃
- redukciou rúd obsahujúcich železo (vznikajú zliatiny so železom – feromangán s obsahom 75 – 80 % Mn).

Elementárne kovy

- majú typickú kovovú štruktúru
- mangán v práškovom stave zhorí s kyslíkom na Mn_3O_4 . Pri zvýšenej teplote reaguje s nekovmi.
- technécium a rénius majú vysoké teploty topenia. Sú menej reaktívne ako mangán. S kyslíkom reagujú pri zvýšenej teplote za vzniku Tc_2O_7 , resp. Re_2O_7 . Nereagujú s neoxidujúcimi kyselinami. S oxidujúcimi kyselinami vzniká $HTcO_4$, resp. $HReO_4$.

Použitie

- Mangán sa pridáva do ocelí, pričom zvyšuje ich tvrdosť a odolnosť voči opotrebovaniu a nárazu. Technécium nemá významnejšie praktické použitie. Rénius sa v zmesi s platinou používa ako katalyzátor v ropnom priemysle.

ZLÚČENINY

Zlúčeniny Mn^{II}

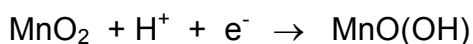
- v neutrálnom prostredí sa nachádza $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$.
- $Mn(OH)_2$ vzniká zrážaním mangánatých solí hydroxidmi za neprístupu vzduchu, inak sa oxiduje na $MnO(OH)$ a $MnO_2 \cdot xH_2O$ (pričom tmavne).
- MnO sa pripravuje redukciou vyšších oxidov; nemá stechiometrické zloženie. Je nerozpustný vo vode. S kyselinami reaguje za vzniku mangánatých solí:
$$MnO + 2H_3O^+ + 3H_2O \rightarrow [Mn(H_2O)_6]^{2+}$$
- mangánaté soli kryštalizujú zvyčajne vo forme slaboružových kryštalohydrátov: $MnSO_4 \cdot 4H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $MnCl_2 \cdot 6H_2O$

Zlúčeniny Mn^{III}

- vo vodnom roztoku sú nestále a podliehajú disproporcionácii:
$$2Mn^{3+} + (12+x)H_2O \rightarrow [Mn(H_2O)_6]^{2+} + MnO_2 \cdot xH_2O + 4H_3O^+$$
- stále sú len nerozpustné zlúčeniny: $Mn_2O_3 \cdot H_2O$, MnF_3
- stabilné sú niektoré komplexy Mn^{III} , napr. $[Mn(CN)_6]^{3-}$

Zlúčeniny $Mn^{IV} - MnO_2$

- má nestechiometrické zloženie od $MnO_{1,83}$ do MnO_2 .
- tmavá kryštalická látka, nerozpustná vo vode
- používa sa ako depolarizátor v Zn-C primárnych suchých článkoch, pričom prebieha reakcia:



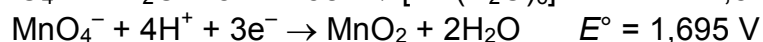
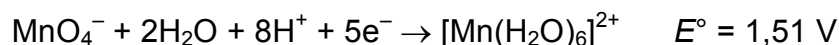
- tiež sa používa ako pigment (farbenie keramiky a skla)
- v kyslom prostredí sa správa ako oxidovadlo:
$$MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$

Zlúčeniny Mn^{VI}

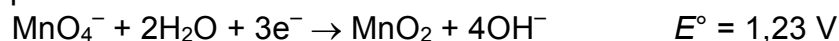
- mangánany sú stále len v silne zásaditom prostredí
- v kyslom prostredí rýchlo disproporcionujú:
$$3MnO_4^{2-} + 4H_3O^+ \rightarrow 2MnO_4^- + MnO_2 + 6H_2O$$
- pri reakcii so siričitanom sodným vznikajú manganičnany MnO_4^{3-} .

Zlúčeniny Mn^{VII}

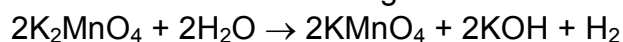
- Sú silné oxidačné činidlá najmä v kyslom a neutrálnom prostredí:



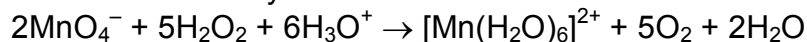
- v zásaditom prostredí sú slabšie oxidačné činidlá:



- pripravujú sa elektrochemickou oxidáciou mangánanov:



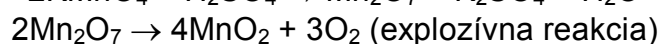
- KMnO_4 je tmavofialová lesklá kryštalická látka. Používa sa v chémii ako oxidovadlo:



- a v každom lekárske (ako dezinfekčné činidlo alebo fungicídne činidlo).

- HMnO_4 je stála len vo vodnom roztoku

- Mn_2O_7 je tmavozelená olejovitá kvapalina s mimoriadne explozívnyimi vlastnosťami:



Biologická úloha mangánu

- Dôležitý stopový (esenciálny) prvok. Katalyzuje redoxné procesy v organizme – procesy prebiehajúce cez viaceré oxidačné stavy
- nedostatok mangánu spôsobuje poškodenie rastu stromov.

3.5 ŽELEZO

Fe (ferrum, iron)

VŠEOBECNÉ VLASTNOSTI PRVKU

- 8. skupina, 4. perióda, elektrónová konfigurácia: [Ar] 3d⁶ 4s²
- v zlúčeninách nadobúda oxidačné čísla –II až VI, najčastejšie II a III
- tvorí polárne kovalentné väzby (malý stupeň iónovosti): $\chi_{\text{Fe}} = 1,8$.
- najčastejšie koordinačné čísla sú: 4 napríklad v [FeCl₄][–] a 6 napríklad v [Fe(H₂O)₆]²⁺ a [Fe(CN)₆]^{3–}.

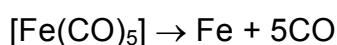
Elementárny kov

- Tvorí 3 alotropické modifikácie: α -Fe (do 906 °C), γ -Fe (do 1401 °C), δ -Fe (nad 1401 °C)
- Teplota topenia: 1535 °C
- Feromagnetikum ($T_C = 1041$ K)
- Železo je pomerne mäkké a kujné.
- Je to neušľachtilý kov: $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44$ V, $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = -0,037$ V
- Na vlhkom vzduchu hrdzavie:



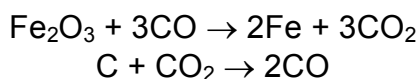
Príprava železa

- elektrolyticky, redukciov oxidov pomocou vodíka, termickým rozkladom:



Výroba železa

- Vysokoteplotný hutnícky postup: redukciov oxidových rúd pomocou CO (200 °C – 2000 °C):



- Produkty: surové železo ($\approx 5 - 10$ % prímiesí), troska (CaSiO₃), vysokopečný plyn (30 % CO).
- Surové železo sa ďalej skujňuje prehánaním vzduchu cez roztavené surové železo, pričom dochádza k spaľovaniu uhlíka a iných prímiesí (využívajú sa Siemensove-Martinove pece).
- Produkty skujňovania: oceľ (0,2 – 1,7 % C), kujné železo (< 0,2 % C).

Výskyt železa

- veľmi rozšírené (62 kg/t v zemskej kôre)
- minerály: Fe₂O₃ (hematit), Fe₃O₄ (magnetit), FeO(OH)·xH₂O (limonit), FeCO₃ (siderit), FeS₂ (pyrit).

Použitie

- vo forme ocele
- vo forme zliatin: s Ni/Cr ako nehrdzavejúca oceľ, s Co ako vysokomagnetická oceľ.

BINÁRNE ZLÚČENINY

Halogenidy

- FeX_2 , FeX_3 (FeI_3 je nestabilný), častá tvorba hydrátov

FeCl_3

- červenohnedá tuhá látka, hygroskopická (na vzduchu sa rozplýva)
- v parách tvorí dimérne molekuly Fe_2Cl_6
- Príprava: $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{FeCl}_3$
- Za horúca sa rozkladá: $2\text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{Cl}_2$

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

- hnedožltá, tuhá látka, dobre rozpustná vo vode.
- z hľadiska štruktúry ide o $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.
- koaguluje bielkoviny.
- Príprava: reakcia železa s $\text{HCl}\cdot\text{aq}$
- Používa sa ako moridlo pri farbení tkanív.

Oxidy, hydráty oxidov

- nestechiometrické, podobnosť štruktúr, obsah Fe^{II} , Fe^{III}

Fe_2O_3

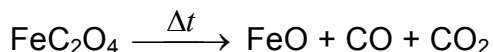
- dve modifikácie
- príprava hematitu: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \xrightarrow{\Delta t} \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$

Fe_3O_4

- čierna feromagnetická látka
- správa sa ako zmes FeO a Fe_2O_3 : $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + 2\text{FeCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$
- príprava: $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta t} \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$ (príprava vodíka)

FeO

- čierna pyroforická samozápalná látka
- na vzduchu sa ľahko oxiduje
- príprava termickým rozkladom šťaveľanu železnatého (bez prístupu vzduchu):

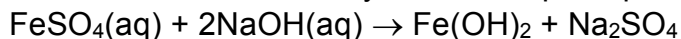


$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

- červenohnedý gél
- vysušením sa získa $\text{FeO}(\text{OH})$

$\text{Fe}(\text{OH})_2$

- biela tuhá látka, nerozpustná vo vode
- dá sa pripraviť zrážaním z roztokov železnatých solí bez prístupu vzduchu:



Sulfidy a niektoré iné zlúčeniny

FeS

- nestechiometrická zlúčenina čiernej farby
- vzniká zrážaním z roztokov železnatých solí: $\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{FeS(s)}$
- na vzduchu sa ľahko oxiduje

FeS₂ (pyrit)

- ide o disulfid(2-) železnatý
- žltá, vo vode nerozpustná látka
- používa sa na výrobu kyseliny sírovej

Fe₃C (karbid triželeza, cementit)

- tvorí sa pri rozpúšťaní uhlíka v roztavenom surovom železe
- dodáva oceli jej dobré mechanické vlastnosti

Ferity, M^{II}Fe^{III}₂O₄

- pripravujú sa tavením Fe₂O₃ s M^{II}CO₃
- používajú sa v pamäťových systémoch jednoduchých počítačov, keďže ich magnetický stav možno meniť vhodnými impulzmi

SOLI KYSLÍKATÝCH KYSELÍN

Zlúčeniny Fe^{II} (3d⁶)

- zelené alebo modrozelené kryštalické látky (v bezvodom stave biele)
- vodné roztoky obsahujú [Fe(H₂O)₆]²⁺, ktorý takmer vôbec nepodlieha hydrolyze (pK_a = 10,1); jeho kyslosť je približne na úrovni kyslosti HCO₃⁻ (pK_a = 10,25) alebo fenolu (pK_a = 10,25).
- [Fe(H₂O)₆]²⁺ je veľmi náchylný na oxidáciu najmä pri zvýšenom pH a zvýšenej teplote

FeSO₄·7H₂O (zelená skalica)

- pripravuje sa reakciou železa s roztokom kyseliny sírovej:
$$\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2$$
- používa sa v medicíne (zdroj železa) a ako prídavok do atramentu

(NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O (Mohrova soľ)

- v jeho vodných roztokoch sa Fe²⁺ ťažšie oxiduje kyslíkom v dôsledku hydrolyzy NH₄⁺ a následného zníženia pH roztoku
- používa sa ako základná látka v odmernej analýze

Zlúčeniny Fe^{III} (3d⁵)

- hydráty sú svetloružové až bezfarebné
- najznámejšie sú podvojný sýrany (kamence) M^IFe^{III}(SO₄)₂·12H₂O (M = K, NH₄, Rb, Cs)
- v štruktúre obsahujú [Fe(H₂O)₆]³⁺, ktorý vo vodných roztokoch podlieha rozsiahlej hydrolyze (pK_a = 2,19), teda jeho kyslosť je asi na úrovni kyslosti H₃PO₄ (pK_a = 2,12):
$$\begin{aligned} [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O} &\rightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+ \\ 2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} &\rightarrow [(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \end{aligned}$$

KOORDINAČNÉ ZLÚČENINY ŽELEZA

Zlúčeniny Fe^{II} (3d⁶)

- väčšinou oktaédrické komplexy, nízko- (S = 0) aj vysokospinové (S = 4/2).
- zriedkavejšie sú tetraédrické komplexy Fe^{II}, napr. [FeCl₄]²⁻

K₄[Fe(CN)₆].3H₂O (žltá krvná soľ)

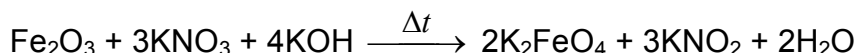
- netoxická stabilná látka, rozpustná vo vode
- s rozpustnými železitými soľami tvorí tmavomodrú zrazeninu:
$$K_4[Fe(CN)_6] + Fe^{3+} \rightarrow 3K^+ + KFe[Fe(CN)_6]$$
 (berlínska modrá)

Zlúčeniny Fe^{III} (3d⁵)

- väčšinou oktaédrické, vysokospinové komplexy
- v hydratovaných kryštalických soliach sa nachádza zväčša [Fe(H₂O)₆]³⁺
K₃[Fe(CN)₆] (červená krvná soľ)
 - rozpustná vo vode
 - je toxická (uvoľňuje CN⁻)
 - má oxidačné vlastnosti (využitie v odmernej analýze)
 - s rozpustnými železnatými soľami tvorí tmavomodrú zrazeninu:
$$K_3[Fe(CN)_6] + Fe^{2+} \rightarrow 2K^+ + KFe[Fe(CN)_6]$$
 (Turnbullova modrá)
- Na₂[Fe(CN)₅NO] nitroprusid sodný – reakciou so S²⁻ vznikajú červenofialové komplexy obsahujúce komplexné jednotky [Fe(CN)₅NOS]⁴⁻ - reakcia na kvalitatívny dôkaz sulfidových iónov

Zlúčeniny Fe^{VI} (3d²)

- sú veľmi zriedkavé
- známy je červený tetraédrický anión FeO₄²⁻
- železany sú silné oxidovadlá – E°(FeO₄²⁻/Fe³⁺) = 1,7 V; oxidujú aj vodu:
$$4FeO_4^{2-}(aq) + 10H_2O(l) \rightarrow 4Fe^{3+}(aq) + 20OH^-(aq) + 3O_2(g)$$
- sú stále len v zásaditých roztokoch, v kyslých sa rozkladajú
- pripravujú sa reakciou v tuhej fáze pri zvýšenej teplote:



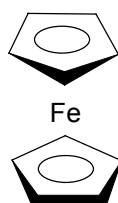
Organokovové zlúčeniny železa

Karbonyly

- [Fe(CO)₅] – bezfarebná toxická kvapalina
- [Fe₂(CO)₉] – žltá kryštalická látka, dvojjadrový komplex: [(CO)₃Fe(CO)₃Fe(CO)₃]
- [Fe₃(CO)₁₂] – tmavozelená kryštalická látka (klaster).

Ferocén, [Fe^{II}(η⁵-C₅H₅)₂]

- oranžová stabilná kryštalická látka, možno ju presublimovať, na aromatickom kruhu možno uskutočniť viaceré reakcie bez toho, aby sa rozpadol komplex
- nerozpustný vo vode, rozpustná v organických rozpúšťadlách
- má sendvičovú štruktúru:

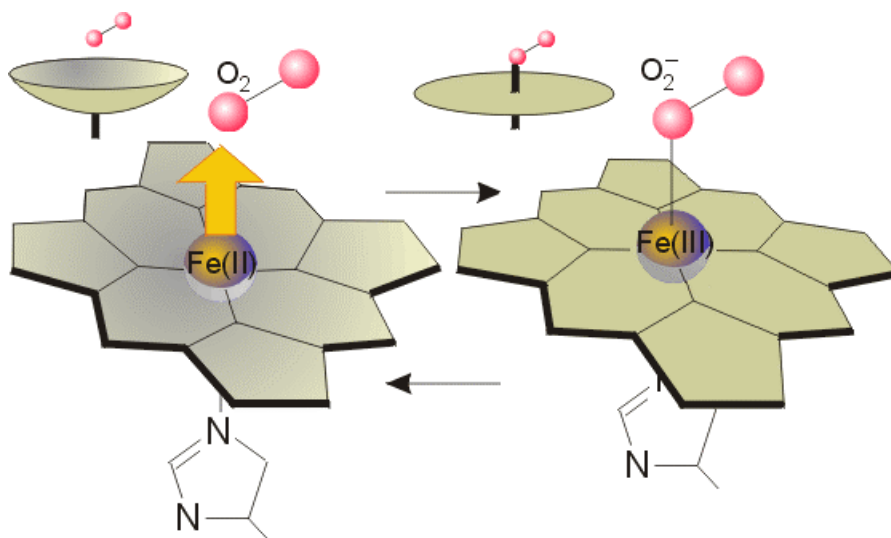


Biologicky významné komplexy železa

- Transportné komplexy železa – Fe^{III} – “siderochrómy”
- Feritíny – akumulačné komplexy železa v pečeni a pankrease
- Fe-S proteíny – redoxné biokatalyzátory v rôznych reakciách

Hemoglobín

- Ide o vysokospinový komplex Fe^{II}, pričom atóm železa je nad rovinou cyklu
- Koordináciou molekuly kyslíka vzniká nízko-spinový komplex Fe(III); mechanizmus zatiaľ nie je celkom objasnený:



Obr. 3.6.1 Koordinácia kyslíka na hemoglobín (prevzaté z D. F. Shriver, P. W. Atkins, Inorganic Chemistry, Oxford University Press, 1999)

- Komplex je chránený peptidovým reťazcom. Spätňý transport CO₂ z tkanív do pľúc prebieha prostredníctvom interakcie CO₂ s aminoskupinami.
- Hemoglobín – transport O₂ v krvi
- Myoglobín – transport O₂ v tkanivách
- Otrava hemoglobínu
 - a) CO tvorí pevný karbonylový komplex (karbonylhemoglobín)
 - b) dusitany, resp. dusičnany irreverzibilne oxidujú Fe(II) na Fe(III) v myoglobíne:

$$\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Mb} + \text{NO}_2^- + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}}\text{-Mb-NO} + 3\text{H}_2\text{O}$$

3.6 KOBALT, NIKEL

Co, Ni (cobaltum, cobalt; niccolum, nickel)

VŠEOBECNÉ VLASTNOSTI PRVKOV

- kobalt: 9. skupina, 4. perióda, elektrónová konfigurácia: [Ar] 3d⁷ 4s²
- nikel: 10. skupina, 4. perióda, elektrónová konfigurácia: [Ar] 3d⁸ 4s²
- oxidačné čísla: –I až IV, pri kobalte najmä II (jednoduché zlúčeniny) a III (koordinačné zlúčeniny); pri nikle predovšetkým II.

Výskyt kobaltu a niklu

- pomerne nízky (Ni 99 g/t, Co 29 g/t v zemskej kôre) predovšetkým v zlúčeninách so sírou, arzénom a antimónom.

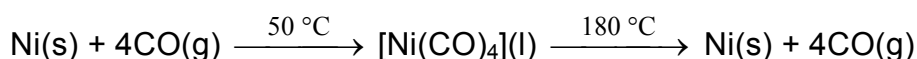
Elementárne kovy

- striebrobiele sfarbenie, pri laboratórnej teplote feromagnetické (slabšie ako Fe)
- na vzduchu sú stále (nekorodujú), sú kujné a ťažné
- pri vyšších teplotách reagujú s kyslíkom a inými nekovmi

Výroba kobaltu a niklu

- kobalt: úprava polymetalických rúd so získaním rúd Co₃O₄ a následná redukcia uhlíkom, vodíkom alebo hliníkom
- nikel: sled nasledujúcich operácií: úprava sulfidických rúd a ich praženie, redukcia vzniknutého NiO uhlíkom, nakoniec sa nikel čistí po rozpustení elektrolyticky

Príprava čistého niklu



Použitie kobaltu a niklu

- zliatiny, katalyzátory
- ochrana proti korózii (poniklovanie)
- rádioterapia pomocou ⁶⁰Co (polčas rozpadu 5,3 roka)
- sekundárne elektrické články. akumulátory (Ni/Cd alkalické články), stále. Ich nevýhodou je veľká špecifická hmotnosť. Výkonnejšie sú Ni-MH (nikel-metalhydridové M = Ti, Zr, V, Cr) články – akumulátory do fotoaparátov a pod.

BINÁRNE ZLÚČENINY

Oxidy, hydroxidy

CoO, NiO

- majú nestechiometrické zloženie, Co^{II}_{1–3x}Co^{III}_{2x}O

Co₃O₄

- pripravuje sa zahrievaním CoO na 600 – 700 °C, analóg magnetitu (Fe₃O₄)

Co(OH)₂

- vzniká ako modrá zrazenina pri zrážaní kobaltnatých solí roztokmi hydroxidov
- slabo amfotérny, vzdušným kyslíkom sa oxiduje

Ni(OH)₂

- vzniká ako zelená zrazenina pri zrážaní nikelnatých solí roztokmi hydroxidov
- nie je amfotérny, je odolný voči oxidácii vzdušným kyslíkom

Sulfidy

CoS, NiS

- čiernej farby
- vznikajú zrážaním roztokov kobaltnatých a nikelnatých solí: $Me^{2+} + S^{2-} \rightarrow MeS(s)$

CoS₂, NiS₂

- majú analogické štruktúry ako pyrit

Halogenidy

- Takmer bez výnimky sú známe len MeX_2

CoCl₂

- modrá hygroskopická látka
- používa sa ako indikátor vlhkosti (napríklad v silikagéli); viazaním vody vzniká jasnorožový hexahydrát – $CoCl_2 \cdot 6H_2O$.

NiCl₂

- zlatožltá kryštalická látka rozpustná vo vode
- z vodného roztoku kryštalizuje ako hexahydrát – $NiCl_2 \cdot 6H_2O$

SOLI KYSLÍKATÝCH KYSELÍN

Kobalt

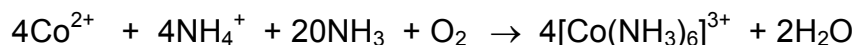
- najbežnejšie: $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $CoCO_3 \cdot xH_2O$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (kobaltnatá skalica), $Co_2(SO_4)_3$, $Co_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$
- kobaltnaté kremičitany – modré smalty, modré sklo (kobaltnaté sklo)

Nikel

- najbežnejšie: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (nikeltnatá skalica), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

KOORDINAČNÉ ZLÚČENINY

- Co^{III} ($3d^6$) - najmä oktaédrické štruktúry
existuje veľké množstvo komplexov, hlavne s N-donorovými ligandami – sú nízkospinové a teda diamagnetické
pripravujú sa oxidáciou kobaltnatých zlúčenín kyslíkom alebo peroxidom vodíka v prítomnosti potenciálnych ligandov a prítomnosti katalyzátora, ktorým je obyčajne aktívne uhlie:

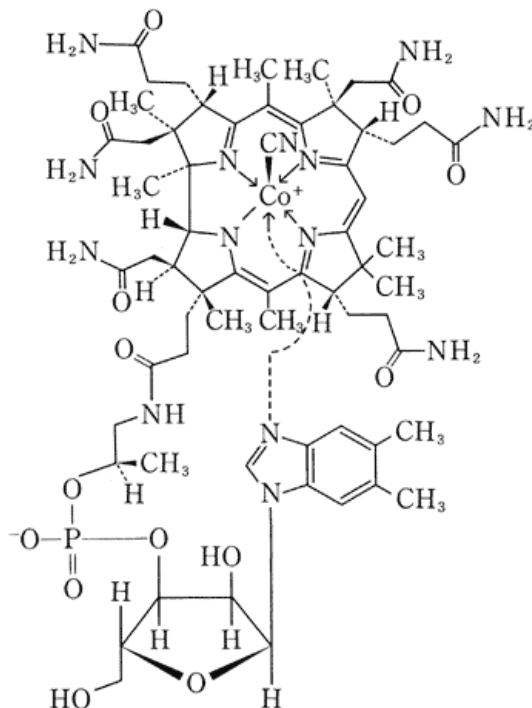


- Co^{II} ($3d^7$)- najmä oktaédrické a tetraédrické štruktúry
- Ni^{II} ($3d^8$) - veľká rozmanitosť štruktúr, najčastejšie oktaédrické a štvorcovoplanárne, no sú známe aj iné koordinačné polyédre: trigonálna bipyramída a tetragonálna pyramída.
- rôzne spektrálne a magnetické vlastnosti
- karbonyly, organokovové zlúčeniny $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ – toxické

Biologicky významné komplexy kobaltu Co^{II}

Vitamín B_{12} (kyanokobalamín)

- Co^{II} v porfyrínovom cykle

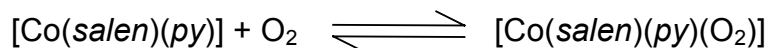


Obr.3.6.1. Aktívne centrum kyanokobalamínu

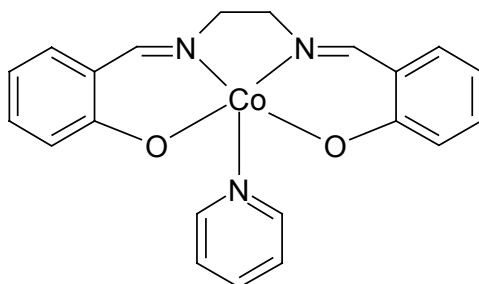
- izolovaný z pečene
- nevyhnutný na tvorbu krvi
- používa sa pri liečbe anémie a v neurológii

Syntetická reverzibilná fixácia kyslíka

syntetický analóg enzýmov ako hemoglobín



$[\text{Co}(\text{salen})(\text{py})]$:



kyslík sa reverzibilne koordinuje na voľné šieste koordinačné miesto v komplexe

3.7 PLATINOVÉ KOVY

VŠEOBECNÉ VLASTNOSTI PRVKOV

Ľahké platinové kovy ($\rho \approx 12 \text{ g/cm}^3$), 8. – 10. skupina, 5. perióda

- ruténium, elektrónová konfigurácia [Kr] $4d^7 5s^1$
- ródium, elektrónová konfigurácia [Kr] $4d^8 5s^1$
- paládium, elektrónová konfigurácia [Kr] $4d^{10} 5s^0$

Ťažké platinové kovy ($\rho \approx 22 \text{ g/cm}^3$), 8. – 10. skupina, 6. perióda

- osmium, elektrónová konfigurácia [Xe] $5d^6 6s^2$
- irídium, elektrónová konfigurácia [Xe] $5d^7 6s^2$
- platina, elektrónová konfigurácia [Xe] $5d^9 6s^1$

Výskyt

- malé zastúpenie
- v prírode sa vyskytujú v rozptýlenej forme
- v nezlúčenej forme

Použitie

- katalyzátory (spotreba presahuje dostupné zdroje) – používajú sa vo forme vrstiev nanosených na nosičoch, napr. na silikagéli a pod.
- paládium špecificky rozpúšťa H_2 (pri $80 \text{ }^\circ\text{C}$ absorbuje vodík v množstve zodpovedajúcom až 935-násobku svojho vlastného objemu; používa sa ako vodíkový filter). Tomuto zodpovedá približné zloženie Pd_4H_3 a taká koncentrácia vodíka, akú dosahuje v skvapalnenom stave.
- platina rozpúšťa vodík 9× menej ako Pd, rozpúšťa aj kyslík
- platinové kovy sa využívajú ako chemicky odolné materiály.

Reaktivita

- premenlivosť oxidačných stavov
- sklon k tvorbe koordinačných zlúčenín
- ušľachtilosť
- odolnosť voči pôsobeniu nekovov (reagujú len pri vyšších teplotách v práškovom stave)
- relatívna odolnosť voči pôsobeniu kyselín
- ťažko tavitelné, málo prchavé

RUTÉNIUM, OSMIUM

Ru, Os (ruthenium, osmium)

VŠEOBECNÉ VLASTNOSTI PRVKOV

- podobné vlastnosti
- oxidačné čísla: –II až VIII, najčastejšie IV a VI (VIII pri osmiu)

Oxidy

RuO

- modročierna kryštalická látka
- pripravuje sa spaľovaním ruténia v prítomnosti kyslíka

RuO₄

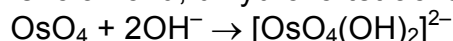
- oranžová jedovatá kvapalina
- má oxidačné účinky
- pripravuje sa oxidáciou zlúčenín ruténia aniónmi MnO₄[–] v kyslom prostredí

OsO₂

- pripravuje sa redukciou OsO₄

OsO₄

- prchavá toxická zápachajúca kryštalická látka, pripravuje sa zahrievaním osmia na vzduchu
- má miernejšie oxidačné účinky ako RuO₄
- používa sa ako katalyzátor
- v silne zásaditom roztoku dochádza ku koordinácii dvoch hydroxoskupín za vzniku tmavočerveného komplexného aniónu, dihydroxo-tetraoxoosmičelanového:



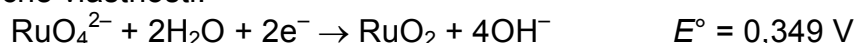
Oxoanióny

RuO₄[–]

- v tavenine a v roztoku má tmavozelenú farbu
- v zásaditom prostredí prejavuje oxidačné vlastnosti

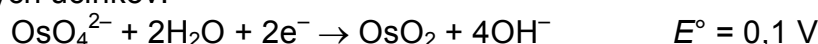
RuO₄^{2–}

- vzniká pri tavení ruténia s hydroxidom a dusičnanom alkalického kovu
- v roztoku má oranžové sfarbenie
- slabé oxidačné vlastnosti:



OsO₄^{2–}

- bez oxidačných účinkov:



Halogenidy, sulfidy

Ruténium

- tvorí zlúčeniny najčastejšie s oxidačnými číslami III, IV, V

Osmium

- tvorí zlúčeniny najčastejšie s oxidačnými číslami II, III, IV, VI, VIII

Koordinačné a organokovové zlúčeniny

- najčastejšie s oxidačnými číslami centrálného atómu II, III, IV (Os aj VIII)
- s koordinačnými číslami do 6
- pri ruténiu je známy veľký počet komplexov s nitrozylovou skupinou

RÓDIUM, IRÍDIUM

Rh, Ir (rhodium, iridium)

VŠEOBECNÉ VLASTNOSTI PRVKOV

- oxidačné čísla: –I až VI (pre Rh najčastejšie I a III, pre Ir I, III, IV)

Oxidy

- rozpúšťajú sa v kyselinách na príslušné soli
- Príprava oxidov:
- Rh_2O_3 : $4\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \xrightarrow{\Delta t} 2\text{Rh}_2\text{O}_3 + 12\text{NO}_2 + 3\text{O}_2$
- Ir_2O_3 : zahrievanie irídia s KHSO_4
- IrO_2 zahrievanie práškového irídia na vzduchu

Halogenidy

- RhX_3
- IrX_3 , IrX_4 , s fluórom aj IrF_6

Koordinačné zlúčeniny

- veľké množstvo
- najčastejšie s oxidačnými číslami III a oktaedrickou koordináciou

PALÁDIUM, PLATINA

Pd, Pt (palladium, platinum)

- majú stabilnú elektrónovú konfiguráciu, preto sú málo reaktívne
- oxidačné čísla: I, II, III, IV, VI, najčastejšie II a IV; netvorí zlúčeniny s vysokými oxidačnými číslami

Oxidy

- PdO – nestály, amfotérny
- pri reakcii platiny s kyslíkom vzniká zmes oxidov: PtO , Pt_2O_3 , PtO_2 .

Halogenidy

PdX_2

PtX_2 , PtX_4

- z chloridov platiny v prítomnosti nadbytku HCl vznikajú komplexné kyseliny a ich soli:
 $\text{PtCl}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2[\text{PtCl}_4]$, soli: $M'_2[\text{PtCl}_4]$



Koordinačné zlúčeniny

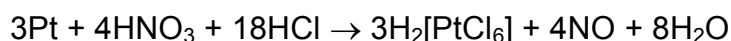
- Početné, kineticky inertné – veľké počty izomérov
- Najčastejšie ligandy: NH_3 , Cl^- , Br^- , pyridín, amíny, CN^-
- v závislosti od použitého katiónu a ligandu sa môžu tvoriť dvoj- a viacjadrové aniónové komplexy
- organokovové zlúčeniny sú najčastejšie π -komplexy (napríklad s molekulami alkénov)

Oxidačné číslo II, koordinačné číslo 4

- komplexy so štvorcovoplanárnou koordináciou, napr. $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, ...
- mnohé zlúčeniny môžu mať súčasne komplexný katión aj anión, napríklad *Magnusova soľ* $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$.

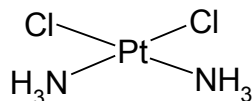
Oxidačné číslo IV, koordinačné číslo 6

- napríklad anión $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, ktorý vzniká pri reakcii platiny s lúčavkou kráľovskou (lúčavka kráľovská je zmes koncentrovanej kyseliny dusičnej a chlorovodíkovej v objemovom pomere 1 : 3):



Použitie koordinačných zlúčenín

- Koordinačné zlúčeniny paládia a platiny sa využívajú ako katalyzátory, resp. vznikajú ako medziprodukty katalytických reakcií.
- Medicínske využitie má napríklad "cis-platina", t. j. *cis*-diammin-dichloroplatnatý komplex, ktorý pôsobí ako antineoplastikum:



3.8 MEĎ, STRIEBRO, ZLATO

Cu, Ag, Au (cuprum, copper; argentum, silver; aurum, gold)

VŠEOBECNÉ VLASTNOSTI PRVKOV

- meď: 11. skupina, 4. perióda, elektrónová konfigurácia: [Ar] 3d¹⁰ 4s¹
- striebro: 11. skupina, 5. perióda, elektrónová konfigurácia: [Kr] 4d¹⁰ 5s¹
- zlato: 11. skupina, 6. perióda, elektrónová konfigurácia: [Xe] 5d¹⁰ 6s¹
- oxidačné čísla 0 – V, najčastejšie: Cu I a II, Ag I, Au III.

Výskyt

- meď sa vyskytuje v zemskej kôre v množstve 68 g/t najmä vo forme oxidov, sulfidov a podvojných či zmiešaných solí, napr. Cu₂O (kuprit), Cu₂CO₃(OH)₂ (malachit), CuFeS₂ (chalkopyrit)
- striebro a zlato sa vyskytujú v zemskej kôre v množstve 80 mg/t, resp. 4 mg/t väčšinou rýdze, no pri striebre je známy aj minerál Ag₂S (argentit).

Elementárne kovy

- meď je na suchom vzduchu stabilná, vo vonkajšom prostredí sa pokrýva zelenou vrstvou hydroxid-uhlíčitanu meďnatého (malachitu)
- striebro je v čistom vzduchu stabilné, vo vonkajšom prostredí alebo pri styku s bielkovinami sa pokrýva vrstvou sulfidu strieborného (černenie striebra).
- zlato je na vzduchu stabilné
- všetky tri kovy sú dobré elektrické vodiče (Ag je najlepší vodič tepla a el. prúdu), zlato je mimoriadne kujné (všetkým tri kovy sa označujú aj ako „mincové kovy“)
- v smere Cu → Ag → Au stúpa ušľachtilosť, klesá reaktivita
- meď a striebro reagujú s kyselinou dusičnou, napr.:
$$3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$$
- zlato nereaguje s HNO₃, ale s lúčavkou kráľovskou:
$$\text{Au} + \text{HNO}_3 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$$

Výroba

Meď

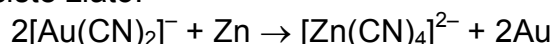
- praženie rúd: $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{S} \rightarrow 6\text{Cu} + \text{SO}_2$
- extrakcia rúd roztokom H₂SO₄ a následná elektrolýza vzniknutého roztoku CuSO₄

Striebro

- vyrába sa ako vedľajší produkt pri výrobe neželezných kovov

Zlato

- amalgámový spôsob: pôsobenie ortuti na zlatonosnú horninu, pričom sa rýdze rozptýlené zlato v ortuti rozpustí (vznikne kvapalný amalgám), oddelenie od hlušiny a následným oddestilovaním ortuti sa získa čisté zlato
- kyanidový spôsob: vychádza z pôsobenia roztoku NaCN na zlatonosnú horninu, pričom vznikne roztok dikyanozlatnanu sodného. Po oddelení od hlušiny sa pridá zinok, ktorý z roztoku vyredukuje čisté zlato:



Použitie

Meď

- elektrotechnika, zliatiny – bronz (90 % Cu, 10 % Sn), mosadz (70 % Cu, 30 % Zn)

Striebro

- elektrotechnika, katalýza, klenotníctvo

Zlato

- elektrotechnika, klenotníctvo, medicína

ZLÚČENINY S OXIDAČNÝM ČÍSLOM I (nd^{10})

Oxidačné číslo I je typické najmä pre striebro. V zlúčeninách tvorí lineárne usporiadanie.

Oxidy

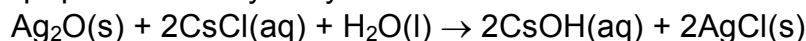
Cu_2O

- červená tuhá látka
- pripravuje sa reakciou meďných solí s alkalickými hydroxidmi; vznikajúci CuOH sa následne rozkladá
- vzniká aj pri redukcii meďnatých solí v zásaditom prostredí (pri použití Fehlingových roztokov sa reakcia využíva na dôkaz redukujúcich cukrov v organickej chémii)
- pri reakcii so zriedenou kyselinou sírovou dochádza k disproportionácii na Cu^0 a Cu^{II} :



Ag_2O

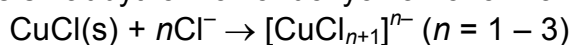
- čierna tuhá látka
 - pripravuje sa reakciou roztokov dusičnanu strieborného a alkalického hydroxidu:
- $$2AgNO_3 + 2NaOH \rightarrow Ag_2O + 2NaNO_3 + H_2O$$
- rozpúšťa sa v roztoku amoniaku za vzniku $[Ag(NH_3)_2]^+$, dlhším stáťím tohto roztoku však vzniká veľmi nebezpečné "traskavé striebro" – biela tuhá látka Ag_3N .
 - používa sa na prípravu niektorých hydroxidov:



Halogenidy

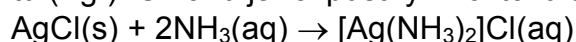
CuX ($X = Cl, Br, I$)

- biele tuhé látky, nerozpustné vo vode
- chlorid meďný reaguje s nadbytkom chloridových aniónov za vzniku chlorokomplexov:



AgX ($X = F, Cl, Br, I$)

- fluorid strieborný je žltá, vo vode mimoriadne dobre rozpustná látka ($w_{nas.} = 64,23\%$ pri $25^\circ C$)
- ostatné halogenidy sú vo vode nerozpustné látky s farbami od bielej ($AgCl$) cez svetložltú ($AgBr$) po žltú (AgI). Chlorid je rozpustný v roztoku amoniaku:



- halogenidy sú citlivé na svetlo, čo sa využíva vo fotografickom priemysle ($AgBr$):

1. pri fotografovaní: $Br^- \xrightarrow{h \cdot \nu} Br + e^-$; $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$ (latentné zárodky)
2. pri vyvíjaní: $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$ (redukcia hydrochinómom)
3. pri ustaľovaní: $AgBr + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaBr$

Ostatné soli

- Cu^+ a Au^+ vo vodnom roztoku podliehajú disproporcionácii: $2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$
- stále sú len strieborné soli

AgNO_3

- bezfarebná tuhá látka, mimoriadne dobre rozpustná vo vode ($w_{\text{nas.}} = 71,40\%$ pri $25\text{ }^\circ\text{C}$)
- pripravuje sa reakciou striebra s kyselinou dusičnou:
$$3\text{Ag} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{AgNO}_3 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$$
- koaguluje bielkoviny, preto sa používa v medicíne ("lapis"), napríklad pri liečbe krvácania z nosa – roztokom AgNO_3 sa naleptajú cievy v Kieselbachovom mieste.

ZLÚČENINY S OXIDAČNÝM ČÍSLOM II

Oxidačné číslo II je typické pre meď ($3d^9$).

Halogenidy meďnaté CuX_2 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)

- líšia sa sfarbením: fluorid je bezfarebný, chlorid je hnedý a bromid je čierny.
- z vodných roztokov kryštalizujú ako dihydráty
- pri pokuse o prípravu jodidu dochádza k redukcii Cu^{II} na Cu^{I} a konečným produktom je Cu_2I_2 .

CuO

- čierna tuhá látka, nerozpustná vo vode
- pripravuje sa termickým rozkladom dusičnanu meďnatého:
$$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{CuO} + 2\text{NO}_2 + 1/2\text{O}_2$$
- pri zvýšenej teplote ($300\text{ }^\circ\text{C}$) sa rozkladá:
$$2\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$$
- používa sa ako katalyzátor buď čistý alebo vo forme zmesných oxidov (napr. $\text{CuO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$)

$\text{Cu}(\text{OH})_2$

- modrá tuhá látka, nerozpustná vo vode
- pripravuje sa zrážaním roztokov meďnatých solí alkalickými hydroxidmi:
$$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) + 2\text{NaOH}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{NaNO}_3(\text{aq})$$
- rozpúšťa sa v kyselinách za tvorby solí

Meďnaté soli s kyslíkatými kyselinami

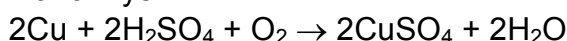
- je ich veľké množstvo
- mnohé z nich sú z hľadiska štruktúry koordinačnými zlúčeninami

Koordinačné zlúčeniny medi

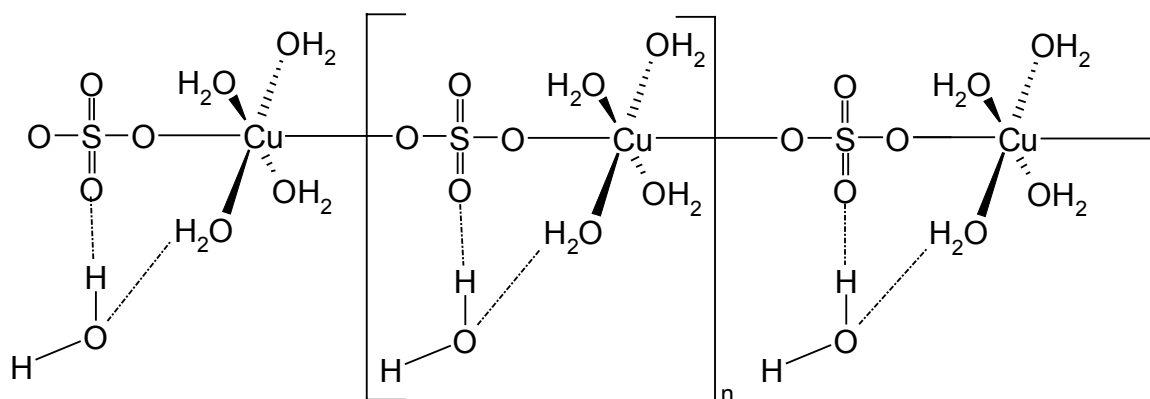
- existuje veľké množstvo koordinačných zlúčenín s rôznou stereochemiou
- majú modré až zelené sfarbenie, sú paramagnetické ($S = 1/2$), $[\text{Ar}] 3d^9$

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

- triviálny názov: modrá skalica
- priemyselne sa pripravuje sa reakciou medi s koncentrovanou kyselinou sírovou, pričom sa do roztoku vháňa kyslík:

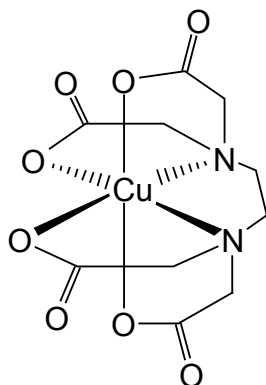


- zahrievaním dochádza k postupnej dehydratácii (2 molekuly vody, 2 molekuly vody, 1 molekula vody)
- štruktúra $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ je polymérna (“nekonečný” reťazec $-\text{Cu}-\text{O}-\text{S}-\text{O}-$). Atóm medi má koordinačné číslo 6 a koordinačný polyéder má tvar deformovaného oktaédra. Na atóm medi sú štvorcovoplanárne koordinované štyri molekuly vody. V zostávajúcich dvoch vrcholoch sa nachádzajú atómy kyslíka zo síranových aniónov. Piata molekula vody je mimo koordinačnej sféry atómu medi. Viaže sa vodíkovými mostíkmi na síranové anióny a koordinované molekuly vody.
- vzorec lepšie vyjadrujúci skutočnú štruktúru: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$

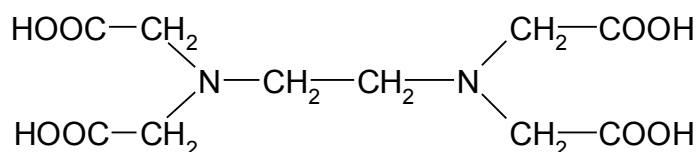


Koordinačné zlúčeniny medi s organickými ligandmi (najčastejšie chelátovými)

- využívajú koordináciu donorových atómov kyslíka a dusíka, napríklad v komplexe $[\text{Cu}(\text{edta})]^{2-}$:



- edta^{4-} je chelátový šesťdonorový ligand odvodený od H_4edta (zvyčajný názov: kyselina etyléndiamíntetraoctová), ktorá má štruktúru:

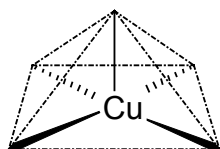


Koordinačné polyédre Cu^{II}

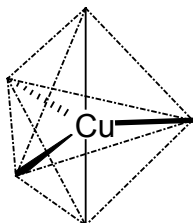
mávajú okrem deformovaného oktaédra tvar

- tetraédra, napr. v $\text{Cs}_2[\text{CuCl}_4]$

- štvorcovej pyramídy:

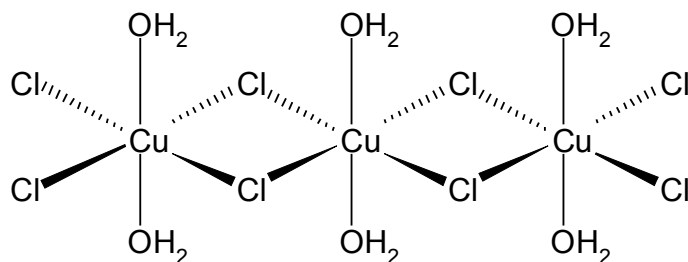


- trigonálnej bipyramídy:



Polymérne komplexy

- Okrem $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ možno medzi polymérne komplexy zaradiť napríklad aj $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, v ktorom má atóm medi koordinačné číslo 6 (deformovaný oktaéder), pričom v axiálnych polohách sú koordinované molekuly vody a v ekvatoriálnych polohách sú koordinované mostíkové atómy chlóru. Štruktúra je teda tvorená reťazcami deformovaných oktaédrov navzájom pospájaných hranami.

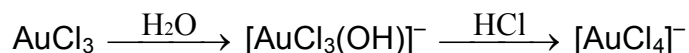


ZLÚČENINY S OXIDAČNÝM ČÍSLOM III

- toto oxidačné číslo je typické pre atómy zlata v zlúčeninách, $[\text{Xe}] 5d^8$
- zriedkavo sa v ňom vyskytujú aj atómy medi v niektorých zlúčeninách.

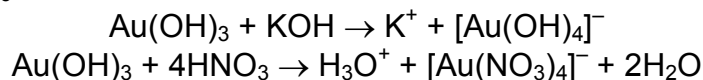
AuCl_3 , AuBr_3

- červené tuhé látky
- vo vode hydrolyzujú
- chlorid zlatitý v prítomnosti nadbytku HCl prechádza na tetrachlorozlatitanový anión (podobne reaguje aj bromid v prítomnosti HBr):



Au_2O_3

- hnedá tuhá látka
- najznámejší oxid zlata
- pripravuje sa zrážaním roztokov zlatitých solí hydroxidom alkalického kovu a následnou dehydratáciou vzniknutého $\text{Au}(\text{OH})_3$, resp. $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Au}(\text{OH})_3$ aj Au_2O_3 sú amfotérne:



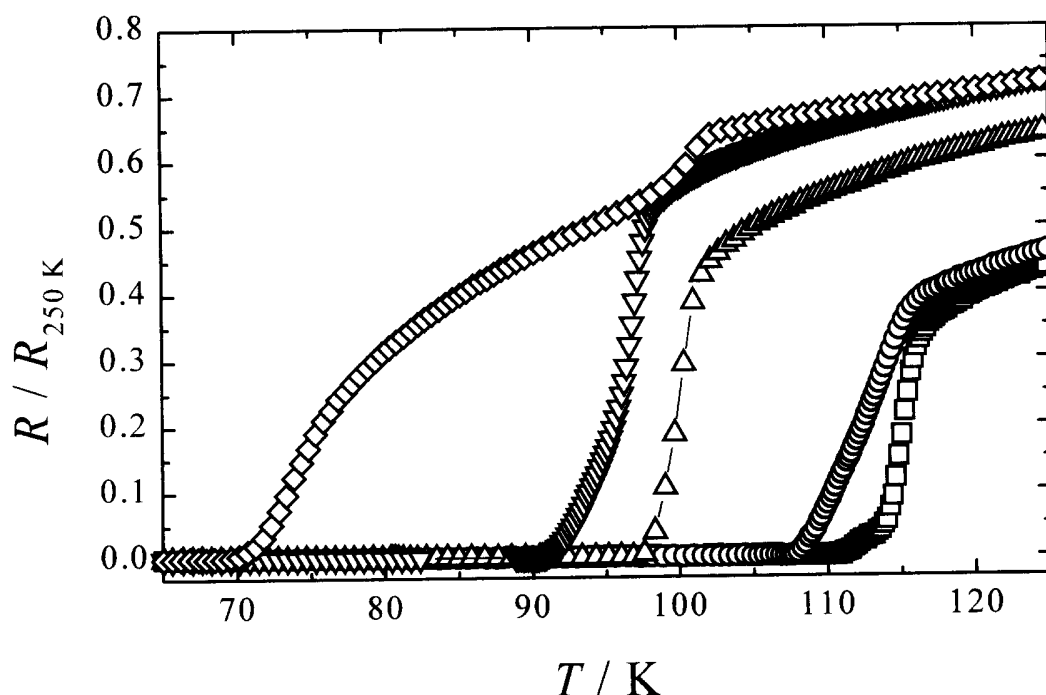
Koordináčné polyédre prvkov 11. skupiny $M(III)$

- sú štvorcovoplanárne (konfigurácia $(n - 1)d^8 ns^0$) ako analogické komplexy $Pd(II)$ a $Pt(II)$.

VYSOKOTEPLTNÉ SUPRAVODIČE

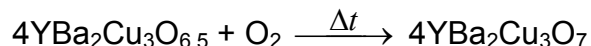
Pri supravodičoch dochádza pri teplote T_c k poklesu odporu až na nulu.

Vysokoteplotné supravodiče sú látky, pri ktorých $T_c > T_v(N_2)$, t. j. $T_c > 77,35$ K



Obr. 3.8.1. Závislosť elektrického odporu niektorých vysokoteplotných supravodičov od teploty s hodnotami T_c od 70 K do 112 K

- Najperspektívnejší z hľadiska praktického použitia je supravodič $YBa_2Cu_3O_7$
- Najjednoduchší spôsob jeho prípravy je spekaním príslušných oxidov, resp. uhličitanov a následným dokysličením:



- Pre prenos supravodivého prúdu je dôležité, že časť medi sa nachádza v oxidačnom stupni 2+ a časť v stupni 3+



BIOLOGICKÝ VÝZNAM PRVKOV 11. SKUPINY

- Zlúčeniny Cu, Ag majú oligodynamický účinok
- zlúčeniny Cu – fungicídny (protiplesňový) účinok. Používajú sa napríklad vo forme Bordeauxskej zmesi vo vinohradníctve (ale aj vo forme rôznych koordináčnych zlúčenín)
- zlúčeniny Cu a Au sa používajú ako antireumatiká
- Cu – súčasť enzýmov (hemocyanín), “modré” a “biele” proteíny.

3.9 ZINOK, KADMIUM, ORTUŤ

Zn, Cd, Hg (zincum, zinc; cadmium; hydrargyrum, mercury)

VŠEOBECNÉ VLASTNOSTI PRVKOV

- zinok: 12. skupina, 4. perióda, elektrónová konfigurácia: [Ar] 3d¹⁰ 4s²
- kadmium: 12. skupina, 5. perióda, elektrónová konfigurácia: [Kr] 4d¹⁰ 5s²
- ortuť: 12. skupina, 6. perióda, elektrónová konfigurácia: [Xe] 5d¹⁰ 6s²
- oxidačné čísla 0 a II, pri ortuti aj I (Hg₂²⁺)

Výskyt

- zinok sa vyskytuje v zemskej kôre v množstve 76 g/t, kadmium 160 mg/t, ortuť 80 mg/t
- všetky tri sa vyskytujú predovšetkým v zlúčeninách so sírou (chalkofilné prvky)
- najnámejšie minerály: ZnS (sfalerit), HgS (cinabarit, rumelka), ZnCO₃ (smithsonit), ZnO

Elementárne kovy

- biele, lesklé, nad 100 °C dobre kujné a ťažné. Ortuť má nízku energiu väzby v kovovej štruktúre (veľa elektrónov v protiväzbových pásoch) a preto má najnižšiu teplotu topenia zo všetkých kovov ($t_f = -38,9$ °C, $t_v = 357$ °C).
- Zinok a kadmium sú neušľachtilé, reagujú aj so zriedenými neoxidujúcimi kyselinami:
$$\text{Zn} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + (x-2)\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+} + \text{H}_2$$
- Zinok sa v kyseline dusičnej rozpúšťa bez vývoja vodíka, čo je spôsobené redukciou dusičnanových aniónov vodíkom v stave zrodu (*in statu nascendi*, monovodík) na nižšie oxidy dusíka alebo až na amoniak – v závislosti od koncentrácie kyseliny:
$$\text{NO}_3^- + 8\text{H} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + 5\text{H}_2\text{O}$$
- Zinok reaguje aj s koncentrovanejšími roztokmi silných hydroxidov:
$$\text{Zn} + 2\text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + \text{H}_2$$
- Ortuť reaguje s horúcou koncentrovanou kyselinou sírovou a tiež s koncentrovanou a zriedenou kyselinou dusičnou. Podľa vzájomného pomeru kyseliny a ortuti vznikajú ortuťné alebo ortuťnaté zlúčeniny.
- Všetky tri prvky reagujú (niekedy pri zvýšenej teplote) s kyslíkom, sírou, halogénmi a inými prvkami.
- Ortuť tvorí s mnohými prvkami zliatiny (amalgámy), ktoré sa považujú za intermetalické zlúčeniny. Ortuť sa nezlieva s mangánom, železom, kobaltom a niklom.

Výroba

Zinok

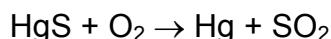
- praženie sulfidu a následná redukcia oxidu uhlíkom
- reakcia ZnO s kyselinou sírovou a následná elektrolýza

Kadmium

- oddeľovanie od zinku frakčnou destiláciou

Ortuť

- praženie HgS na vzduchu



Použitie

Zinok

- povrchová ochrana, plech, redukovač (prášok), zliatiny (mosadz), elektródy v suchých článkoch
- primárne elektrické články – suché články Zn – MnO₂/NH₄Cl - grafitová elektróda

Kadmium

- povrchová ochrana, zliatiny
- sekundárne elektrické články – NiCd akumulátory – (Ni – NaOH – Cd)
- jadrová technika – regulačné tyče – pohlcuje neutróny

Ortuť

- výbojky, teplomery, stomatológia (amalgám Hg/Ag₃Sn výplne zubných kazov), analytická chémia – referenčná kalomelová elektróda, polarografia

ZLÚČENINY

Halogenidy ($M^II X_2$, $Hg^I X_2$)

Fluoridy

- iónové zlúčeniny, vo vode málo rozpustné. HgF a Hg₂F₂ vo vode okamžite hydrolyzujú za vzniku HF a HgO, resp. zmesi HgO a Hg.

Chloridy, bromidy, jodidy zinku a kadmia

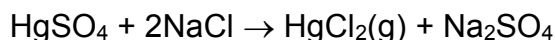
- v bezvodnej forme sú to kovalentné zlúčeniny, z vodných roztokov kryštalizujú v podobe kryštalohydrátov

Chloridy a jodidy ortuti

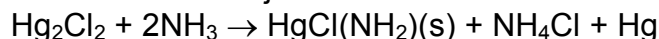
- HgCl₂ (triviálny názov: sublimát) – biela, silne jedovatá látka, rozpustná vo vode avšak málo disociovaná (existencia molekúl Cl–Hg–Cl vo vodnom roztoku). V minulosti sa používala ako antiseptikum. V prítomnosti amoniaku tvorí bielu zrazeninu amidu-chloridu ortuťnatého:



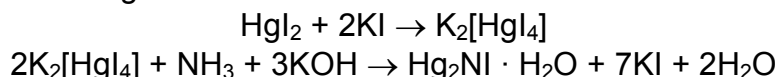
- Pripravuje sa zahrievaním zmesi síranu ortuťnatého a chloridu sodného, pričom HgCl₂ zo zmesi odsublimuje:



- Hg₂Cl₂ (triviálny názov: kalomel) – biela tuhá nejedovatá látka, nerozpustná vo vode. Využíva sa na prípravu referenčných kalomelových elektród v potenciometrii. V prítomnosti amoniaku dochádza k disproporcionácii ortuti a tvorbe sivej zrazeniny amidu-chloridu ortuťnatého a kovovej ortuti:



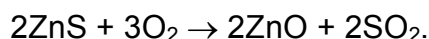
- HgI₂ tuhá látka existujúca v žltej aj červenej modifikácii, je nerozpustná vo vode. V nadbytku roztoku KI sa rozpúšťa za vzniku koordinačnej zlúčeniny, ktorej alkalický vodný roztok sa nazýva *Nesslerovo činidlo* a používa sa na dôkaz amoniaku (vzniká žltohnedá zrazenina Hg₂NI · H₂O):



Oxidy, hydroxidy, sulfidy

Oxidy

- tuhé látky, ich farba závisí od teploty, čo je zapríčinené defektmi v štruktúre, napr.:
$$ZnO \text{ (biely)} \rightarrow ZnO_x + yO_2$$
- Oxid zinočnatý (zinková beloba) sa pripravuje pražením sulfidu zinočnatého na vzduchu:



- Používa sa ako maliarsky pigment a ako súčasť niektorých liečiv pri kožných ochoreniach (masti, púdre). Je amfotérny, rozpúšťa sa aj v roztokoch kyselín (vznikajú zinočnaté soli) aj v roztokoch zásad (vznikajú hydroxozinočnanové anióny).
- Pri zahrievaní mení farbu od bielej do žltej. Pri obohatení Zn do koncentrácie 0,03 % možno farbu meniť až po červenú (vplyv defektov v štruktúre)
- Oxid ortuťnatý tuhá látka vyskytujúca sa v žltej a červenej modifikácii. Je nerozpustný vo vode. Reaguje s kyselinami za vzniku ortuťnatých solí. Používa sa v preparatívnej chémii a v medicíne.

Hydroxidy

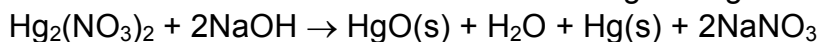
- dajú sa pripraviť len pri zinku a kadmiu. Zvyčajne sa pripravujú zrážaním vodných roztokov solí roztokmi alkalických hydroxidov, napr.:



- Zn(OH)_2 a Cd(OH)_2 sú biele, vo vode nerozpustné látky. Hydroxid zinočnatý je navyše amfotérny, hydroxid kadmenný nemá amfotérne vlastnosti (rozpúšťa sa len v kyselinách).
- Pri pokuse o prípravu hydroxidu ortuťnatého vzniká oxid ortuťnatý, podobne ako pri striebre:

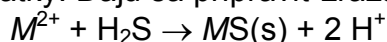


- Pri podobnej reakcii dusičnanu ortuťného vzniká zmes HgO a Hg :



Sulfidy, $M^{II}S$

- tuhé, vo vode nerozpustné látky. Dajú sa pripraviť zrážaním roztokov solí sulfánom:



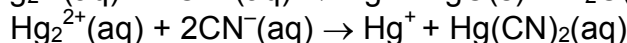
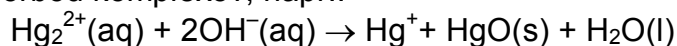
- ZnS je biely, CdS je žltý (kadmiová žltá). Sfarbenie HgS závisí od spôsobu prípravy: pri zrážaní je čierny, v prírode sa nachádza v dvoch modifikáciách: červenej (α -forma, rumelka, cinabarit) a čiernej (β -forma, metacinabarit), ktorá sa pri zahrievaní mení na α -formu.

Ióny Zn^{II} , Cd^{II} , Hg^{II} a Hg_2^I vo vodných roztokoch

- Vo vodných roztokoch bežných solí sa nachádzajú diamagnetické bezfarebné katióny $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$ a $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$ (x je väčšinou 4 alebo 6). Z hľadiska hydrolyzy je zinočnatý katión veľmi slabá kyselina (asi na úrovni HCN), kadmenný katión hydrolyze nepodlieha (kyslosť je asi na úrovni fenolu).
- Hg^{II} sú niekedy sfarbené, keďže v ich UV-VIS spektrách sa nachádzajú "pásky prenosu náboja" (charge transfer). Sú diamagnetické. Vo vodných roztokoch sa katión $[\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$ vyskytuje zriedka, keďže mnohé z nich sú málo disociované (napr. chlorid, bromid, tiokyanatan a najmä kyanid). Uvedený katión podlieha hydrolyze.
- Zlúčeniny Hg^I vystupujú vždy v dimérnej forme charakteristickej väzbou $\text{Hg}^I\text{--Hg}^I$, pričom vo vodných roztokoch sa môže vyskytovať katión Hg_2^{2+} , v ktorého koordinačnej sfére sa nachádzajú molekuly vody ($[\text{H}_2\text{O--Hg--Hg--H}_2\text{O}]^{2+}$) alebo iné ligandy. Katión Hg_2^{2+} podlieha disproporcionácii:



- Disproporcionácia prebieha najmä v prítomnosti látok, ktoré znižujú koncentráciu Hg^{2+} zrážaním alebo tvorbou komplexov, napr.:



- Diakvadiortuťný katión tiež podlieha hydrolyze.

Soli oxokyselín

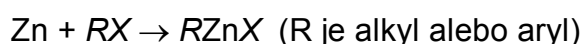
- $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (biela skalica), tvorí bezfarebné kryštály, používa sa na impregnáciu dreva.
- $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ alebo $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ sa pripravuje reakciou kadmia alebo uhličitanu kadmatého s kyselinou sírovou. Používa sa ako východisková látka na prípravu iných zlúčenín kadmia.
- $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ je bezfarebná látka kryštalizujúca z vodného roztoku ako dihydrát. Pripravuje sa reakciou nadbytku ortuti so zriedenou kyselinou dusičnou alebo pôsobením ortuti na dusičnan ortuťnatý.

KOORDINAČNÉ ZLÚČENINY

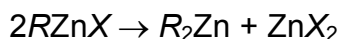
- Koordinačné polyédre koordinačných zlúčenín Zn, Cd majú najčastejšie tvar tetraédra, napr.: $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{CdX}_4]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^-).
- Pri Hg^{II} je najčastejšie koordinačné číslo dva (lineárne molekuly) alebo štyri (tetraéder).

ORGANOKOVOVÉ ZLÚČENINY

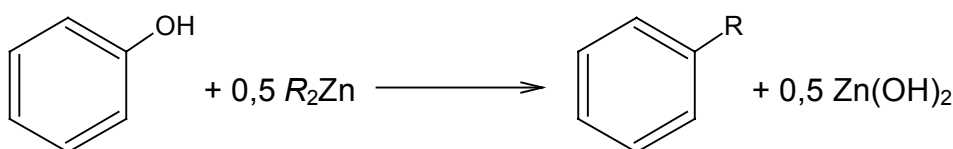
- Obsahujú predovšetkým σ - väzbu $M-C$, π -datívna väzba je zriedkavá.
- Pripravujú sa napríklad reakciou halogénderivátov uhľovodíkov s kovovým zinkom v inertnej atmosfére:



a oddestilovaním R_2Zn :



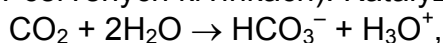
- Využívajú sa napríklad na alkyláciu pri substitučných reakciách:



BIOLOGICKÉ ÚČINKY

Zinok

- významný biogénny prvok – denná potreba 10 – 20 mg.
- Karbonátdehydratáza – prvý objavený metaloenzým obsahujúci zinok. Nachádza sa v rastlinách a zvieratách (v červených krvinkách). Katalyzuje reakciu:



ktorá slúži na reguláciu pH organizmu

Kadmium

- je veľmi toxické, pretože blokuje $-\text{SH}$ skupiny na cysteínových zvyškoch.

Ortuť

- vo vode rozpustné zlúčeniny sú veľmi toxické, ešte vyššiu toxicitu majú organoortuťnaté zlúčeniny. Niektoré zlúčeniny ortuti majú antiparazitárne a antiseptické účinky.

3.10 SKANDIUM, YTRIUM, LANTÁN, AKTÍNIUM, LANTANOIDY, AKTINOIDY

Sc, Y, La, Ac (scandium; yttrium; lanthanum; actinium)

VŠEOBECNÉ VLASTNOSTI PRVKOV

- skandium: 3. skupina, 4. perióda, elektrónová konfigurácia: [Ar] 3d¹ 4s²
- ytrium: 3. skupina, 5. perióda, elektrónová konfigurácia: [Kr] 4d¹ 5s²
- lantán: 3. skupina, 6. perióda, elektrónová konfigurácia: [Xe] 5d¹ 6s²
- aktínium: 3. skupina, 7. perióda, elektrónová konfigurácia [Rn] 6d¹ 7s²
- Sc, Y, La, Ac - v zlúčeninách majú oxidačné číslo III, sú najelektropozitívnejšie zo všetkých prechodných prvkov, vytvárajú väzby s vysokým podielom iónovosti, tvoria zväčša bezfarebné diamagnetické iónové zlúčeniny
- skandium má podobné vlastnosti ako hliník
- ytrium a lantán sa podobajú na kovy alkalických zemín.
- za lantánom začína rad prvkov nazývaných "lantanoidy" (Z 58 – 71) – zaplňajú orbitály 4f
- za aktíniom začína rad prvkov nazývaných "aktinoidy" (Z 90 – 103) – zaplňajú orbitály 5f
- všetky známe izotopy aktinoidov sú rádioaktívne. Ďalšie rádioaktívne izotopy vznikajú z nich kontinuálnymi procesmi rádioaktívnej premeny. Existujú štyri prírodné rádioaktívne premenové rady, z nich sú v prírode prítomné tri, počiatocnými nuklidmi sú:
 - ²³²Th -tóriový premenový rad, (A = 4n)
 - ²³⁸U - uránový premenový rad, (A = 4n + 2)
 - ²³⁵U - aktíniový premenový rad, (A = 4n + 3)Konečným produktom týchto troch premenových radov sú nerádioaktívne nuklidy olova.
štvrtý rad bol pripravený umelo: neptúniový premenový rad, počiatocný nuklid ²³⁷Np (A = 4n + 1). Pri tomto izotope je doba polpremeny 2,1 x 10⁶ rokov, preto v prírode rádionuklidy tohto premenového radu nie sú prítomné.
- Pozn. po poslednom prvku aktinoidov Lr nasleduje v periodickej sústave štvrtý 6 d rad prechodných prvkov s hodnotami Z ≥ 104, ktorý je v súčasnosti neukončený a ďalšie prvky sa pripravujú jadrovými syntézami (napr. unnilquadium ¹⁰⁴Unq atď.). Príprava prvkov jadrovými syntézami je veľmi obtiažna (náročné zariadenia), pripravujú sa v množstvách niekedy len niekoľkých atómov a majú veľmi krátke doby rádioaktívnej polpremeny. Zatiaľ boli pripravené prvky s atómovými číslami do 110.

Výskyt

- V zemskej kôre sa prvé tri kovy síce vyskytujú 2× viac ako olovo, či 300× viac ako striebro (skandium 25 g/t, ytrium 31 g/t, lantán 35 g/t), no pre svoju rozptýlenosť sú pomerne vzácne. V prírode sa vyskytuje nuklid ²²⁷Ac s dobou rádioaktívnej polpremeny 21,7 rokov len ako prímes v stopových množstvách v uránových rudách.
- Lantanoidy sa v prírode vyskytujú v pomerne dostatočnom množstve, ale sú veľmi rozptýlené. Pre veľkú podobnosť vlastností sa od seba navzájom len veľmi ťažko oddeľujú (využíva sa iónovýmenná chromatografia resp. mnohonásobná rozpúšťadlová extrakcia pričom sa ióny distribuujú medzi vodnú a organickú fázu obsahujúcu komplexotvorné činidlo).
- Všetky aktinoidy sú rádioaktívne. Urán a tórium sa vyskytujú voľne v prírode (smolinec-U₃O₈ – oxid s viacerými oxidačnými stupňami U), keďže majú dostatočne

dlhé doby rádioaktívnej polpremeny. Ostatné aktinoidy boli pripravené po r. 1940 jadrovými reakciami.

Elementárne kovy Y, Sc, La, Ac

- Striebrobiele neušľachtiteľné kovy, ktoré reagujú s vodou za vývoja vodíka (najmä v práškovom stave alebo pri zahriatí). Ich reaktivita stúpa so vzrastajúcim protónovým číslom. Ochoťne reagujú so zriedenými kyselinami.
- Pripravujú sa elektrolýzou tavenín chloridov.

Zlúčeniny Y, Sc, La, Ac

- v roztokoch sú prítomné hydratované ióny M^{3+} , ktoré však podliehajú hydrolyze (najmä skandium).
- hydridy (MH_2) sú kovového typu a sú elektricky vodivé. Pripravujú sa priamou reakciou kovu s vodíkom.
- oxidy M_2O_3 vznikajú horením prvkov na vzduchu alebo dehydratáciou hydroxidov:
$$2La(OH)_3 \rightarrow La_2O_3 + 3H_2O$$
- oxidy sú ťažkotaviteľné látky, ochotne reagujú s vodou za vzniku hydroxidov pri exotermickej reakcii.
- hydroxidy $M(OH)_3$ sú vo vode nerozpustné biele látky, ktoré sa pripravujú zrážaním vodných roztokov alkalickými hydroxidmi. Hydroxid skanditý je amfotérny, hydroxid ytritý a lantanitý sú zásadité.
- aktínium vytvára silne iónové zlúčeniny a jeho hydroxid je silne zásaditý
- halogenidy MX_3 sú rozpustné vo vode (s výnimkou fluoridov); z roztokov kryštalizujú ako hydráty
- koordinačné zlúčeniny sú zriedkavejšie ako pri ostatných prechodných kovoch. Ako ligandy sa uplatňujú najmä O-donorové ligandy. Skandium má koordinačné číslo 6, yttrium a lantán 8 a 9.
- organokovové zlúčeniny sú zriedkavé.

Použitie Y, Sc, La, Ac

- syntéza materiálov, elektrotechnika
- yttriový granát – $Y_3Fe_5O_{12}$ – filter mikrovln v radarových systémoch
- $Y_3Al_5O_{12}$ – náhrada diamantov pri výrobe šperkov
- $YBa_2Cu_3O_7$ – vysokoteplotný supravodič, $T_c = 92$ K.

LANTANOIDY

(prvky vzácnych zemín)

Z	Názov	Značka	Elektrónová konfigurácia	Oxidačné číslo	Farba akvakomplexov M^{3+}
58	cér	Ce	[Xe] $4f^1 5d^1 6s^2$	III, IV	bezfarebný
59	prazeodým	Pr	[Xe] $4f^3 6s^2$	III, IV	zelený
60	neodým	Nd	[Xe] $4f^4 6s^2$	III	modrý
61	prométium	Pm	[Xe] $4f^5 6s^2$	III	ružový
62	samárium	Sm	[Xe] $4f^6 6s^2$	II, III	žltý
63	európium	Eu	[Xe] $4f^7 6s^2$	II, III	bezfarebný
64	gadolínium	Gd	[Xe] $4f^7 5d^1 6s^2$	III	bezfarebný
65	terbium	Tb	[Xe] $4f^9 6s^2$	III, IV	bezfarebný
66	dyspróziu	Dy	[Xe] $4f^{10} 6s^2$	III	žltý
67	holmium	Ho	[Xe] $4f^{11} 6s^2$	III	žltý
68	erbium	Er	[Xe] $4f^{12} 6s^2$	III	ružový
69	túlium	Tm	[Xe] $4f^{13} 6s^2$	III	zelený
70	yterbium	Yb	[Xe] $4f^{14} 6s^2$	II, III	bezfarebný
71	lutécium	Lu	[Xe] $4f^{14} 5d^1 6s^2$	III	bezfarebný

Pozn. Na zapamätanie poradia lantanoidov možno využiť túto českú mnemotechnickú pomôcku: **L**aciné **c**eny **p**rasat **n**edovolily **P**rometeovi **s**méstí **E**uropu, **k**dyž **t**áboráky **d**ýmaly **h**oroucí **e**ructickou **t**mou **i**bišku **l**učního.

- Lantanoidy sú skupinou 14 prvkov nasledujúcich po lantáne. V elektrónovom obale sa postupne zaplňajú vnútorné orbitály $4f$. Obsadzovanie týchto orbitálov lokalizovaných vo vnútri atómov má malý vplyv na väzbové schopnosti. Časť valenčnej sféry, ktorá ovplyvňuje väzbové schopnosti je v podstate nezmenená a chemické vlastnosti sú výrazne analogické La.
- V elementárnom stave sú lantanoidy striebrolesklé, ťažkotaviteľné kovy. Na vlhkom vzduchu rýchlo strácajú lesk. Po zahriatí na 200 – 400 °C v atmosfére vzduchu sa zapalujú a horia.
- Ich zlúčeniny sú často paramagnetické (nespárené f elektróny). Tvorí iónové väzby.
- V komplexoch majú najčastejšie koordinačné čísla 6 – 9.
- Najčastejší je oxidačný stupeň III. Niektoré lantanoidy vystupujú aj v oxidačných stupňoch II, resp. IV a to vtedy keď sa získajú stabilné elektrónové konfigurácie napr. Ce(IV) – konfigurácia Xe, Eu(II) a Tb(IV) – konfigurácia $4f^7$, Yb(II) – konfigurácia $4f^{14}$.
- Kovy sa pripravujú elektrolýzou roztavených chloridov. Sú neušľachtilé a značne reaktívne.
- Oxidy a hydroxidy sú zásadité, málo rozpustné tuhé látky.
- Oxidácia kovov vedie k oxidom typu Me_2O_3 , výnimkou je Ce tvoriaci CeO_2 .

Zlúčeniny v oxidačnom stupni III

- Oxidy - zloženie M_2O_3 . Majú vysokú teplotu topenia. Sú zásadotvorné. Dobre reagujú s kyselinami.
- Hydroxidy – $M(OH)_3$ pripravujú sa zrážacími reakciami rozpustných solí lantanoidov s alkalickými hydroxidmi
- Oxidy, sulfidy, nitridy a karbidy lantanoidov sa vzhľadom na vysokú teplotu topenia používajú pri výrobe žiaruvzdorných materiálov.

Zlúčeniny v oxidačnom stupni IV

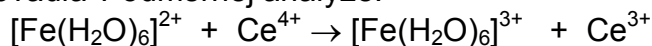
- Hlavne Ce, čiastočne aj Tb a Pr.
- CeO_2 - vysoká teplota topenia (2500 °C), chemicky odolný, použitie v materiállovej chémii

Zlúčeniny v oxidačnom stupni II

- Vyskytujú sa u Sm, Eu, Yb.
- Redukčné činidlá
- Analogické vlastnosti ako zlúčeniny Sr^{2+} resp. Ba^{2+}

Použitie lantanoidov

- Ich použitie v poslednom čase výrazne stúpa:
- prímеси v elektrotechnickej a konštrukčnej keramike
- katalyzátory pri spracovaní ropy (vo forme oxidov)
- polovodičové žiarivé diódy (LED) a lasery (úzke optické prechody)
- zliatiny s kobaltom – permanentné magnety
- fluorescenčné povrchy (monitory, televízne obrazovky)
- ceričité soli – oxidovadlá v odmernej analýze.



AKTINOIDY

- Prvky nasledujúce po aktíniu zaplňujú orbitály 5f. V ich prípade zaplňovanie podlieha veľkým nepravidelnostiam a podobnosť prvkov s aktíniom je oveľa menej výrazná ako u lantanoidov. Tórium, protaktínium, a čiastočne urán sú veľmi podobné príslušným prvkom zo 6. periódy, t. j. Th → Hf, Pa → Ta a U → W.
- Chemické sledovanie vlastností aktinoidov s vyšším atómovým číslom je často obtiažne pre ich rádioaktívnu premenu a vyžarované žiarenie. Hlavné použitie aktinoidov a ich zlúčenín je v jadrovej technológii a pri výrobe jadrových zbraní. V malom merítku sa urán už dlho používa na farbenie skla a keramiky (veľmi atraktívne žlté a zelené zafarbenie).

Z	Názov	Najbežnejší izotop	Elektrónová konfigurácia	Oxidačné čísla *	Doba rádioaktívnej polpremeny
90	tórium	^{232}Th	$[\text{Rn}] 6d^2 7s^2$	III, IV	$1,40 \times 10^{10}$ r
91	protaktínium	^{231}Pa	$[\text{Rn}] 5f^2 6d^1 7s^2$	III, IV, V	$3,28 \times 10^4$ r
92	urán	^{238}U	$[\text{Rn}] 5f^3 6d^1 7s^2$	III, IV, V, VI	$4,47 \times 10^9$ r
93	neptúnium	^{237}Np	$[\text{Rn}] 5f^4 6d^1 7s^2$	III, IV, V, VI, VII	$2,14 \times 10^6$ r
94	plutónium	^{239}Pu	$[\text{Rn}] 5f^6 7s^2$	III, IV, V, VI, VII	$2,41 \times 10^4$ r
95	amerícium	^{241}Am	$[\text{Rn}] 5f^7 7s^2$	II, III, IV, V	432 r
96	curium	^{244}Cm	$[\text{Rn}] 5f^7 6d^1 7s^2$	III, IV	18,11 r
97	berkélium	^{249}Bk	$[\text{Rn}] 5f^9 7s^2$	III, IV	320 d
98	kalifornium	^{252}Cf	$[\text{Rn}] 5f^{10} 7s^2$	II, III	2,64 r
99	einsteinium	^{253}Es	$[\text{Rn}] 5f^{11} 7s^2$	II, III	20,5 d
100	fermium	^{257}Fm	$[\text{Rn}] 5f^{12} 7s^2$	II, III	100,5 d
101	mendelevium	^{256}Md	$[\text{Rn}] 5f^{13} 7s^2$	II, III	76 min
102	nobelium	^{255}No	$[\text{Rn}] 5f^{14} 7s^2$	II, III	3,1 min
103	lawrencium	^{256}Lr	$[\text{Rn}] 5f^{14} 6d^1 7s^2$	III	28 s

Pozn. Okrem uvedených izotopov boli pripravené aj iné, u ktorých sa doby rádioaktívnej polpremeny líšia od horeuvedených

Najstabilnejšie oxidačné čísla sú vyznačené hrubo.

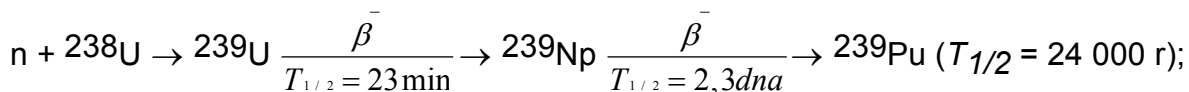
r – rok, d – deň

- Tórium a urán sa získavajú z nerastov. Ostané sa získavajú jadrovými premenami.
- Vo väčšine dnes fungujúcich jadrových reaktorov sa používa prírodný $^{238}_{92}\text{U}$ ($^{238}_{92}\text{U}$ s prímiesou 0,712 % $^{235}_{92}\text{U}$ a 0,006 % ^{234}U) obohatený o 2 - 3 % $^{235}_{92}\text{U}$. V niektorých typoch reaktorov sa používa ako palivo prírodný urán.
- Ako zdroj energie slúži riadená reťazová jadrová reakcia, ktorá je vyvolaná tepelnými neutrónmi (majú pomalú rýchlosť). Pri rozpade jadra sa uvoľňuje jadrová väzbová energia:



Nie celkom doriešeným problémom je dlhodobé skladovanie vyhoretého vysoko rádioaktívneho jadrového paliva

- $^{239}_{94}\text{Pu}$ vzniká z $^{238}_{92}\text{U}$ v jadrových reaktoroch vo forme prímеси PuO_2 v matrici UO_2 pri pôsobení tepelných neutrónov:



- $^{239}_{94}\text{Pu}$ je dôležitý ako palivo v tzv. „rýchlych“ alebo „množivých“ reaktoroch (pri reťazovej reakcii nastáva „množenie“ nového štiepneho materiálu $^{239}_{94}\text{Pu}$ jadrovou reakciou z $^{238}_{92}\text{U}$).
- $^{239}_{94}\text{Pu}$ sa tiež používa do jadrových zbraní, pretože veľmi ochotne podlieha štiepnej reakcii. Jeho kritická hmotnosť (10 kg) je menšia ako kritická hmotnosť $^{235}_{92}\text{U}$. Pu je mimoriadne toxický.
- Teplo získané pri rozpade $^{238}_{94}\text{Pu}$ sa využíva v malých jadrových reaktoroch, pričom pri jadrovej reakcii sa uvoľňuje len málo prenikavé α žiarenie. Teplo sa mení pomocou termoelektrických článkov na elektrickú energiu a veľmi spoľahlivé a stabilné reaktory pracujú bez pohyblivých súčastí (reaktory v kozmických zariadeniach, kardiostimulátoroch a pod.)

Najdôležitejšie zlúčeniny aktinoidov:

- Zlúčeniny stabilnejších izotopov uránu a tória sú relatívne dobre dostupné, sú nízko rádioaktívne (vyžarujú α žiarenie) a majú dlhé doby rádioaktívnej polpremeny. Preto sa dá s nimi pracovať v bežných laboratórnych chemických podmienkach.
- **Oxid toričitý** – ThO_2 – má najvyššiu teplota topenia zo všetkých oxidov (3 320 °C). Zmes 99 % ThO_2 a 1 % CeO_2 sa používa do žiarivých pančušiek plynových lúčových žiaroviek.
- **Oxid uraničitý** - UO_2 – jadrové palivo v palivových článkoch termických jadrových reaktorov. Používa sa vo forme tyčí alebo peliet. Palivové články sú chránené pred reakciou s chladiacim médiom ochrannou vrstvou, napr. zliatinami Zr.
- Pripravuje sa zo smolince po extrakcii U a jeho následnej koncentrácii a úprave.
- V jadrových reaktoroch vzniká množstvo štiepných produktov, ktoré absorbujú neutróny. Aby sa jadrová reakcia nezastavila pred tým, ako sa spotrebuje všetok $^{235}_{92}\text{U}$ a $^{239}_{94}\text{Pu}$, palivové články sa z reaktora periodicky vyberajú a oddeľujú sa štiepne produkty od U a Pu. Pritom sa používajú zrážacie a redoxné reakcie, rozpúšťadlová extrakcia a delenie na meničoch iónov. Komplex týchto technologicky veľmi komplikovaných operácií sa nazýva „*prepracovanie jadrového paliva*“.
- **Fluorid uránový** – UF_6 – sublimuje pri 56 °C, používa sa na oddelenie ^{235}U od ^{238}U na základe rozdielnej difúzie cez pórovité membrány, resp. vo vysoko otáčkových plynových centrifúgach – „*obohacovanie jadrového paliva*“ – prírodný urán sa obohacuje o $^{235}_{92}\text{U}$.

POUŽITÁ A ODPORÚČANÁ LITERATÚRA

COTTON, F. A., WILKINSON, G. W.: *Anorganická chemie*. 1. vyd. Praha : Academia, 1973.

COTTON, F. A., WILKINSON, G. W, GAUS P. L.: *Basic Inorganic Chemistry*, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons. Inc. 1995.

GAŽO, J. a i.: *Všeobecná a anorganická chémia*. 3. vyd. Bratislava : ALFA; Praha : SNTL, 1981.

GREENWOOD N. N. EARNSHAW A.: *Chemie prvků*. 1. vyd. Praha : Informatorium, 1993.

MOCIK, S. a i.: *Anorganická chémia*. 1. vyd. Bratislava : Univerzita Komenského, 1982. Skriptá.

ONDREJOVIČ, G. a i.: *Anorganická chémia*. 1. vyd. (a ďalšie). Bratislava : ALFA, 1993.

Shriver D. F. , Atkins P. W.: *Inorganic Chemistry*, Third Edition, Oxford University Press, 1999

Chemistry: Web Elements Periodic Table: <http://www.webelements.com/>