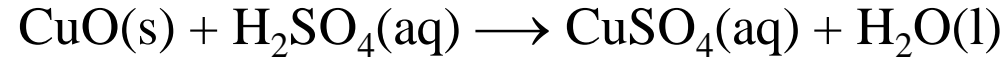


Soli kyslíkatých kyselín a koordinačné zlúčeniny *d*-prvkov

Soli kyslíkatých kyselín *d*-prvkov tvoria **početnú a veľmi významnú skupinu tuhých látok**. Atómy *d*-prvkov v nižších oxidačných stavoch sú **v soliach kyslíkatých kyselín prítomné spravidla vo forme katiónu** (napr. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, TiO^{2+}) spolu s **oxoaniómom**.

Na prípravu solí kyslíkatých kyselín sa používa niektorý z nasledovných postupov:

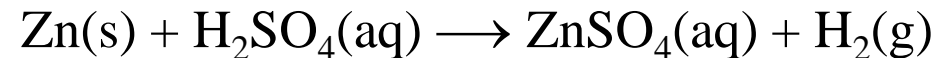
– **Reakcia príslušnej kyseliny s oxidom (alebo hydroxidom) kovu**, napr.



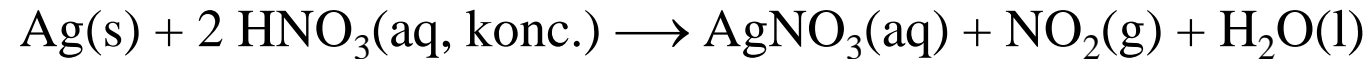
– **Reakcia príslušnej kyseliny s uhličitanom kovu**



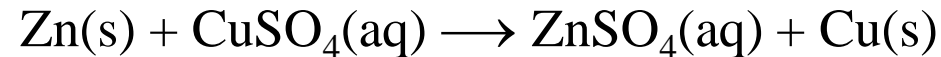
– **Reakcia kyseliny s neušľachtilým kovom**, napr.



resp. v **prípade kyseliny so silnými oxidačnými účinkami aj s ušľachtilým kovom**, napr.



– **Redoxné reakcie**, napr.



– **Zrážacie reakcie**, napr.



Používajú sa aj **iné špecifické spôsoby prípravy solí *d*-prvkov**, ktoré budú uvedené v ďalšom texte.

Atómy *d*-prvkov vo vyšších oxidačných stavoch zvyčajne vytvárajú samotný oxoanión, napr. chrómanový anión CrO_4^{2-} alebo osmičelanový(4-) anión OsO_6^{4-} .

Tieto soli sa väčšinou pripravujú rozpúšťaním príslušného oxidu *d*-prvku v roztoku hydroxidu, alkalickým oxidačným tavením, resp. aj inými postupmi, ktoré budú ďalej uvedené.

Sírany

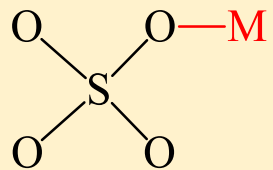
Sírany obsahujú tetraédrický anión SO_4^{2-} . Väzba s atómom kovu je prevažne iónová, len zriedkavo kovalentná alebo koordinačná. Sírany prechodných *d*-prvkov sú dobre rozpustné vo vode, pričom anión SO_4^{2-} nehydrolyzuje. Zahrievaním sa rozkladajú na oxid kovu a oxid sírový, napr.



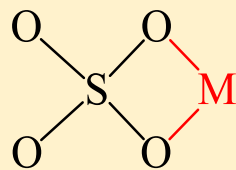
Mnohé sírany kryštalizujú v podobe hydrátov a viaceré majú triviálne názvy, napr. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (zelená skalica), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (modrá skalica), $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (biela skalica).

Často sa stretávame s podvojnými síranmi typu schönitov $\text{M}^{\text{I}}_2[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$, napr. $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$, (Mohrova soľ) alebo kamencov $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, napr. kamenec draselno-chromitý $\text{K}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

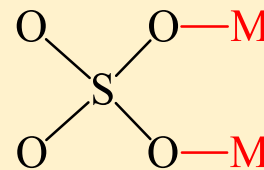
Síranový anión SO_4^{2-} sa v sulfátokomplexoch viaže ako koncový, chelátový alebo mostíkový ligand.



koncový



chelátový



mostíkový

Spôsoby koordinácie SO_4^{2-} v sulfátokomplexoch.

Kondenzačné reakcie kyslíkatých aniónov 5. a 6. skupiny

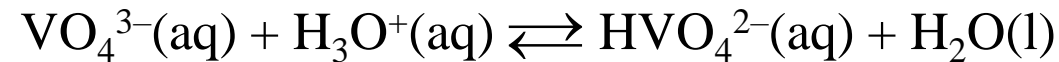
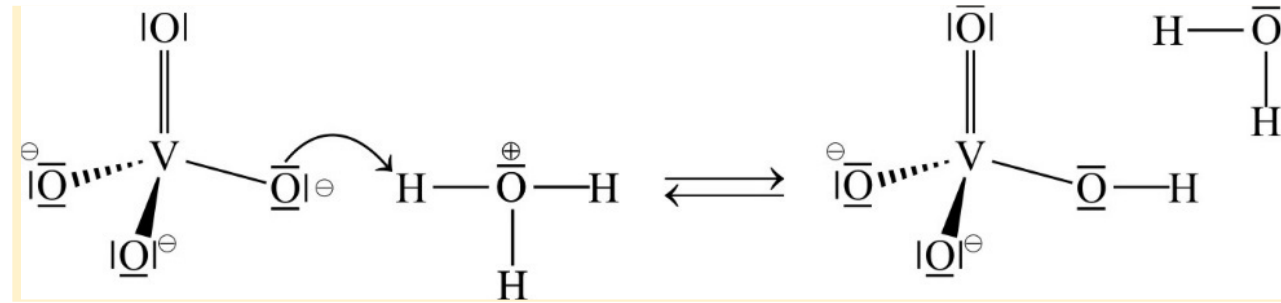
Pre oxoanióny *d*-prvkov 5. a 6. skupiny sú charakteristické kondenzačné reakcie, pri ktorých vznikajú izopolyanióny (oligoméry), napr. $V_{10}O_{28}^{6-}$ alebo $Mo_6O_{19}^{2-}$.

Kondenzačná reakcia je chemická reakcia, pri ktorej reagujú dve častice za vzniku zložitejšej častice a odštiepenia jednoduchej molekuly.

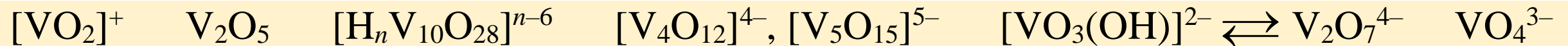
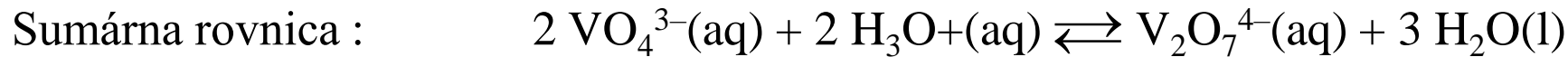
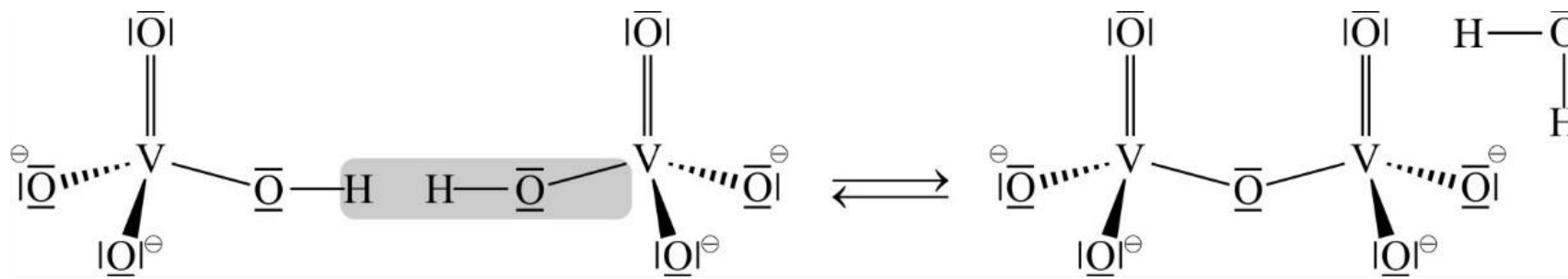
Izopolyanióny (homopolyanióny) sú anióny typu $M_xO_y^{n-}$, ktoré obsahujú aspoň dva atómy prvku M, pričom atómy M sú v nich pospájané mostíkovými atómami kyslíka.

Izopolyanióny vanádu obsahujú tetraédre $\{VO_4\}$, trigonálne-bipyramídy $\{VO_5\}$ alebo oktaédre $\{VO_6\}$ spojené spoločným vrcholom alebo spoločnou hranou koordinačného polyédra.

Stupeň kondenzácie vanadičnanových(3-) aniónov závisí od pH a od celkovej koncentrácie častíc V^V. Ak sa rozpustí V₂O₅ vo veľmi zásaditom roztoku (pH > 13), vznikajú izolované anióny VO₄³⁻. Okysľovanie zásaditého roztoku obsahujúceho anióny VO₄³⁻ vedie **najskôr k vzniku aniónu HVO₄²⁻**



Kondenzáciou dvoch aniónov HVO₄²⁻ ([VO₃(OH)]²⁻) vzniká divanadičnanový(4-) anión V₂O₇⁴⁻



pH = 0

pH = 6

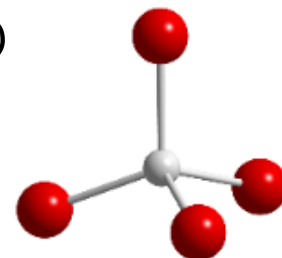
pH = 14

Častice V^V prítomné v roztoku v závislosti od pH

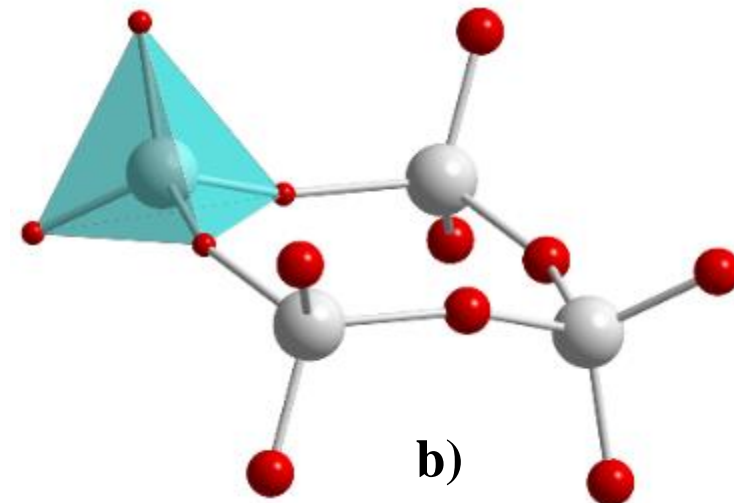
Postupným okysľovaním zásaditých roztokov môžu kryštalizovať zlúčeniny obsahujúce napr. anióny VO_4^{3-} (obr. a) HVO_4^{2-} , $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ a $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ (obr. b)

Štruktúry oxoaniónov vanádu.

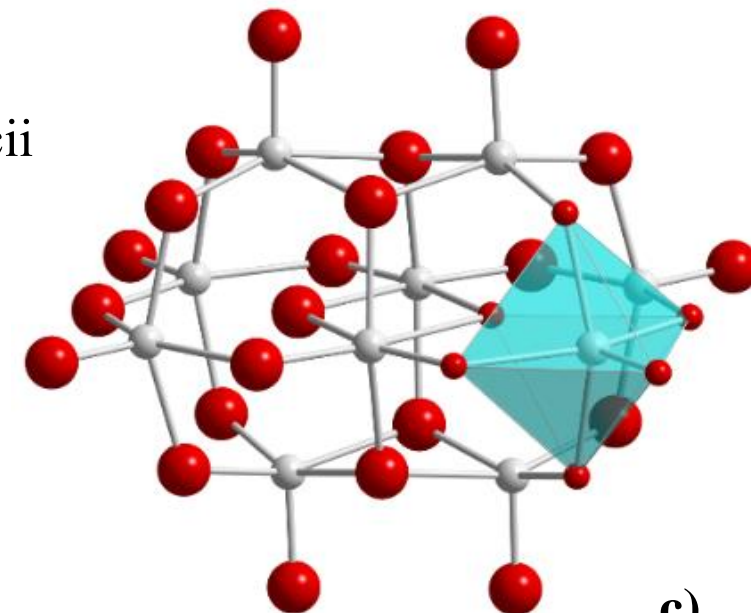
a) monomérený VO_4^{3-} , b) tetramérený $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$



a)



b)



c)

V kyslých roztokoch pri väčšej koncentrácii V^{V} dochádza k značnej kondenzácii a z roztokov kryštalizujú polyvanadičnany, napr. s aniónom $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$

Štruktúry oxoaniónov vanádu.

c) dekamérený $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ (obr. c)

Polyniobičnanové a polytantalíčanové anióny sa nachádzajú už v zásaditých roztokoch získaných vylúhovaním tavenín M_2O_5 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) hydroxidmi alebo uhličitanmi alkalických kovov. Najčastejšie sa vyskytujú v podobe hexaniobičnanových(8-) aniónov $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$, resp. hexatantalíčanových(8-) aniónov $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$.

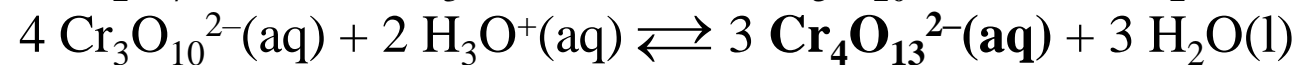
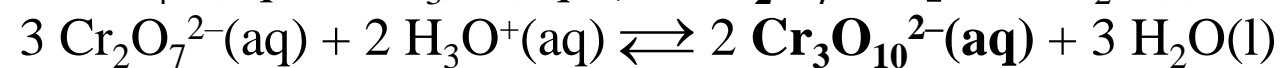
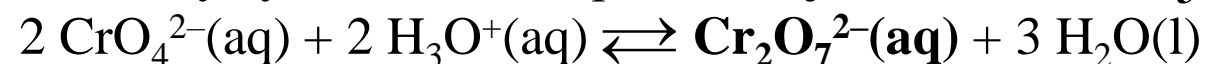
Tendencia k tvorbe izopolykyselín a ich solí pre prvky 6. skupiny **rastie od Cr k W**.

Reakciou CrO_3 s roztokmi hydroxidov vznikajú **žlté roztoky obsahujúce CrO_4^{2-}**



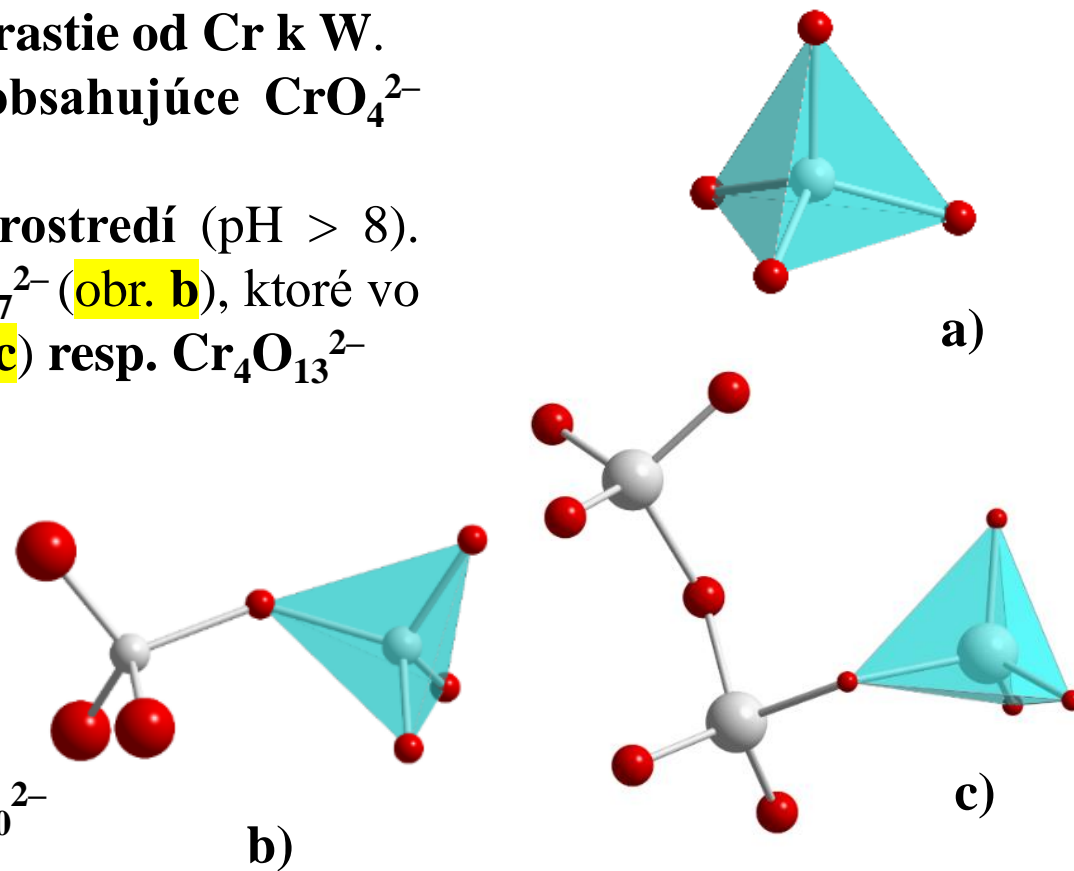
CrO_4^{2-} anión je vo vodnom roztoku stály len v zásaditom prostredí ($\text{pH} > 8$).

Okysľovaním roztoku vznikajú oranžovo sfarbené anióny $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (obr. b), ktoré vo veľmi kyslých roztokoch prechádzajú na červené $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ (obr. c) resp. $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$

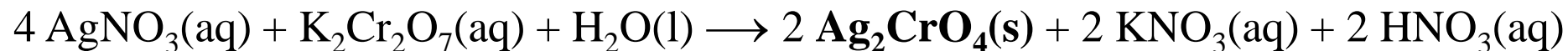


Štruktúry oxoaniónov chrómu.

a) monométny CrO_4^{2-} , b) dimétny $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, c) trimétny $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$



Typ soli, ktorý sa z roztokov vylučuje, závisí najmä od rozpustnosti chrómanov a dichrómanov. Napr. pridanie vodných roztokov zlúčenín Ag^{I} , Pb^{II} alebo Ba^{II} k vodnému roztoku dichrómanu draselného vedie k zrážaniu menej rozpustných chrómanov

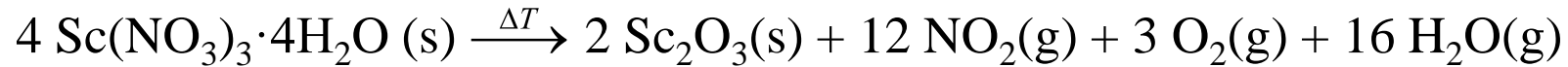


Soli kyslíkatých kyselín a komplexy prvkov 3. skupiny

Reakciou hydroxidov alebo oxidov Sc, Y a La so zriedenými roztokmi silných kyselín, napr. HNO₃, H₂SO₄ a pod., vznikajú soli, ktoré sú vo vode rozpustné. Soli slabších kyselín, napr. H₃PO₄, H₂CO₃, sú vo vode málo rozpustné.

Z vodných roztokov **kryštalizujú**, resp. sa **zrážajú ako hydráty**, napr. Sc₂(SO₄)₃·6H₂O, La₂(CO₃)₃·8H₂O, Sc(NO₃)₃·4H₂O.

Konečným produktom termickej dehydratácie týchto solí sú oxidy, napr.

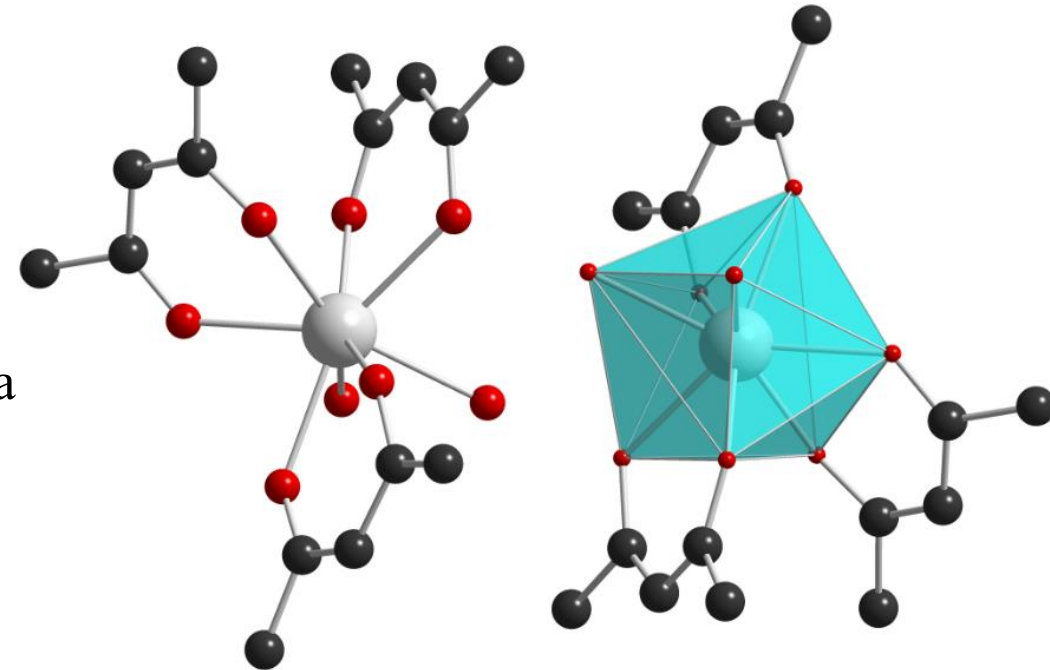


Tvorba koordinačných zlúčenín nie je pre Sc, Y a La také charakteristické ako pre ostatné *d*-prvky. Z atómov Sc, Y a La má **najväčšiu tendenciu** tvoriť koordinačné zlúčeniny Sc.

V komplexoch je pre atóm Sc typické **koord. číslo 6**, napr. [Sc(bpy)₃]³⁺, *mer*-[ScCl₃(H₂O)₃], *mer*-[ScCl₃(thf)₃] (thf = tetrahydrofurán), [Sc(acac)₃] (acac⁻ = acetylacetonátový anión).

V koord. chémii Y^{III} sú zvyčajne **koordinačné čísla 6 až 9**. Štruktúrne boli charakterizované soli obsahujúce akvakatióny $[Y(H_2O)_8]^{3+}$ (dodekaéder) a $[Y(H_2O)_9]^{3+}$ (trikrát zastrešená trigonálna prizma). **Ión Y^{3+}** je v zmysle teórie HSAB **tvrdá Lewisova kyselina** a v komplexoch **preferuje tvrdé O -donory**, resp. **N,O -donory**.

Napr. *trans*- $[YCl_4(thf)_2]^-$ (oktaéder), *trans*- $[YCl_2(thf)_5]^+$ (pentagonálna bipyramída) a $[Y(acac)_3(H_2O)_2]$ (dodekaéder, **obrázok**),

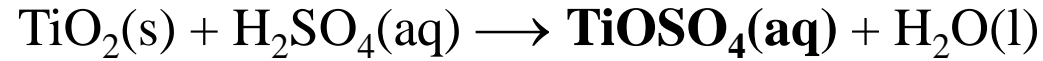


**Štruktúra komplexu $[Y(acac)_3(H_2O)_2]$
(atómy H nie sú znázornené)**

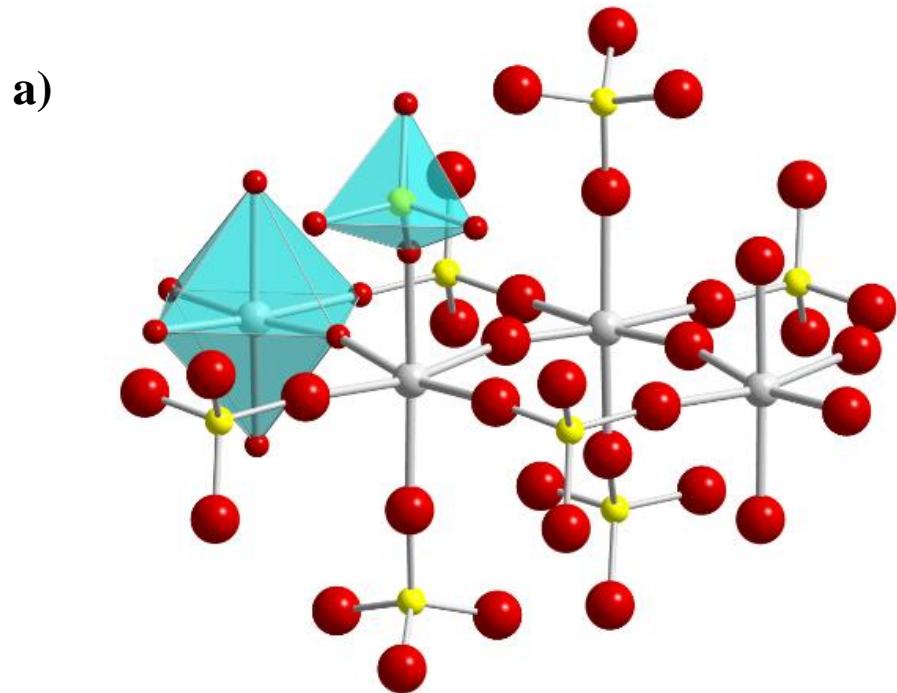
V koord. chémii La^{III} sú zvyčajne koordinačné čísla 8 až 12. Aj **ión La^{3+}** je **tvrdá Lewisova kyselina** a v komplexoch preferuje **tvrdé O -donory**, resp. **N,O -donory**, napr. $[La(acac)_3(H_2O)_2]$, $[La(edta)(H_2O)_3]^-$ a $[La(NO_3-O,O')_6]^{3-}$.

Soli kyslíkatých kyselín a komplexy prvkov 4. skupiny

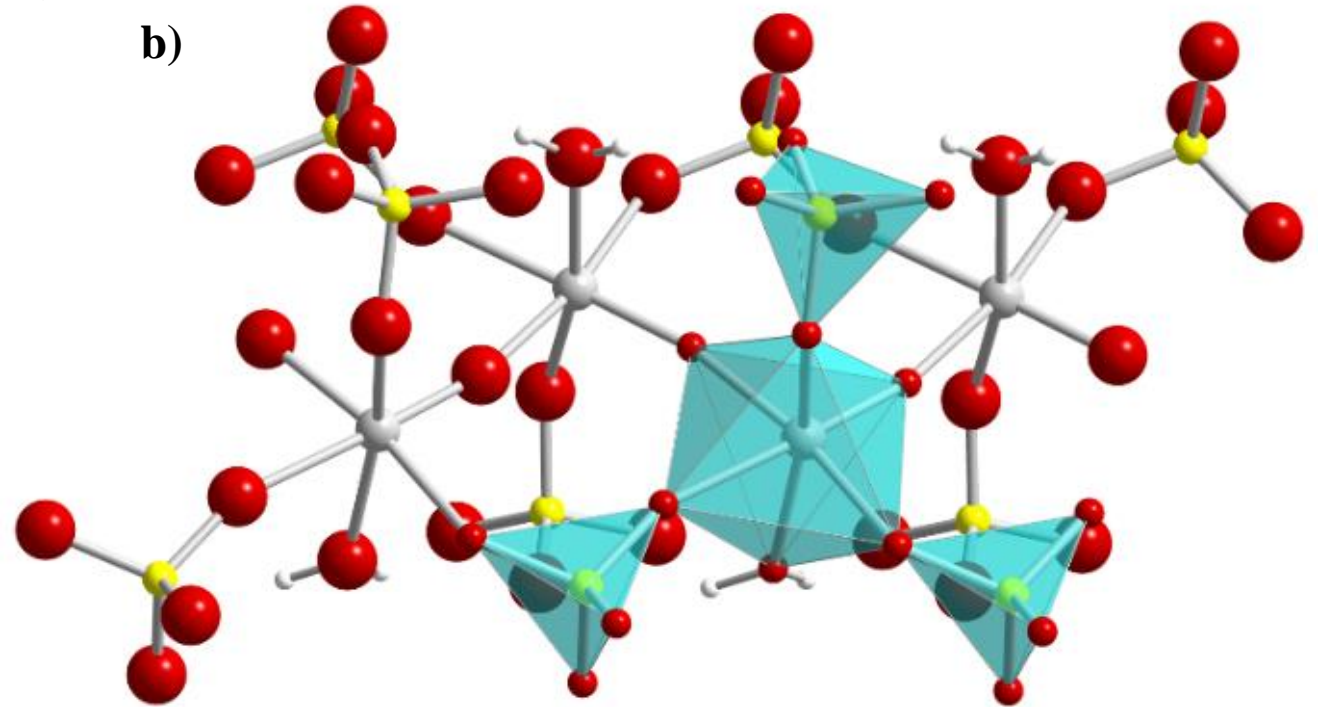
Malý kovalentný polomer Ti^{4+} a jeho relatívne veľký náboj vedú k tomu, že **komplex $[\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_x]^{4+}$ neexistuje**, v roztoku **sú prítomné katióny titanylu TiO^{2+}** . Napr. reakciou TiO_2 s H_2SO_4 vzniká roztok **TiOSO_4** (síranu titanylu)



Z tohto roztoku **kryštalizuje buď bezvodý TiOSO_4 alebo jeho monohydrát $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$** . Polymérne štruktúry oboch zlúčenín obsahujú oktaédre $\{\text{TiO}_6\}$. V bezvodom TiOSO_4 (**obr. a**) sú na atóm Ti^{IV} koordinované dva mostíkové atómy O a ďalšie štyri atómy O pochádzajú zo síranových aniónov. V prípade $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**obr. b**) je jeden atóm O síranového aniónu nahradený atómom O molekuly vody.



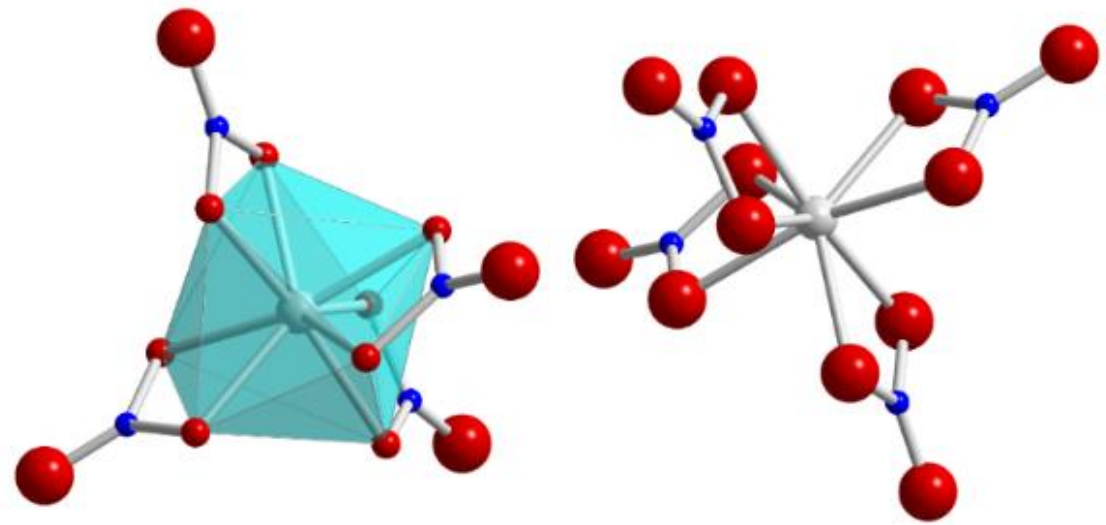
Polymérna štruktúra a) bezvodého TiOSO_4 ,



b) monohydrátu $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

V bezvodom prostredí možno pripraviť dusičnany $M(NO_3)_4$ ($M = Ti, Zr$), v ktorých je NO_3^- chelátovo koordinovaný ako nitrátoligand na atóm M^{IV} . Napr. v $Ti(NO_3)_4$ (obrázok, veľmi reaktívna biela látka, $t_f = 58\text{ }^\circ\text{C}$) je koordinačné číslo atómu Ti^{IV} 8, pričom donorové atómy tvoria ako centrálnemu atómu titanu dodekaéder.

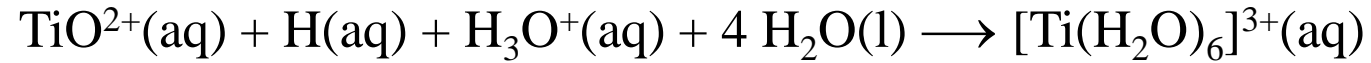
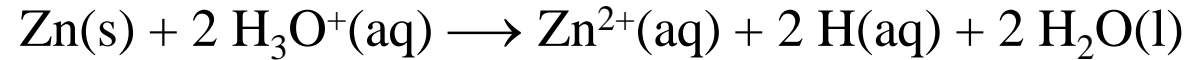
Kryštalová štruktúra obsahujúca molekuly $Ti(NO_3)_4$



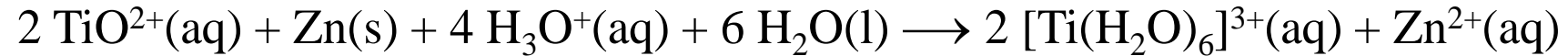
Akvakomplexy $[M^{IV}(H_2O)_x]^{4+}$ ($M = Zr, Hf$) sú stále len vo veľmi kyslom prostredí, z ktorého sa dajú pripraviť hydratované soli, napr. $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ alebo $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Takýto typ zlúčenín nie je pri Ti^{IV} známy.

Koordinačné zlúčeniny atómov Ti^{IV} , Zr^{IV} a Hf^{IV} sú diamagnetické, zväčša bezfarebné látky, čo vyplýva z elektrónovej konfigurácie d^0 týchto atómov. Pre komplexy Ti^{IV} je typické koordinačné číslo 6, ale sú známe aj komplexy s väčšími koordinačnými číslami. Pre atómy Zr^{IV} a Hf^{IV} sú v dôsledku ich väčších polomerov typické koordinačné čísla 7 a 8 a ako donorové atómy sú preferované tvrdé Lewisove zásady (atómy F, O, N).

Pri redukcii vodných roztokov TiO^{2+} v kyslom prostredí vodíkom v stave zrodu dochádza k vzniku červenofialového roztoku obsahujúceho katióny $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$



Sumárna reakcia:



Katióny $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ majú silné redukčné vlastnosti a roztoky musia byť chránené inertnou atmosférou



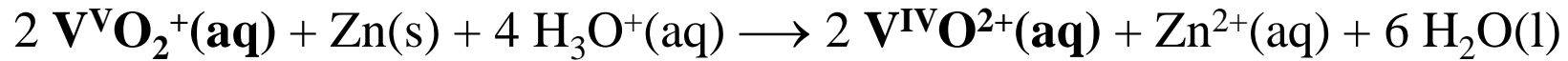
Je známych len **veľmi málo solí Ti^{III}** , napr. $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a niektoré kamence titanité $\text{M}^{\text{I}}\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, ktoré obsahujú oktaédrický hexaakvatitanitý katión $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Titanité komplexy sú zvyčajne oktaédrické, napr. *mer*- $[\text{TiCl}_3(\text{thf})_3]$.

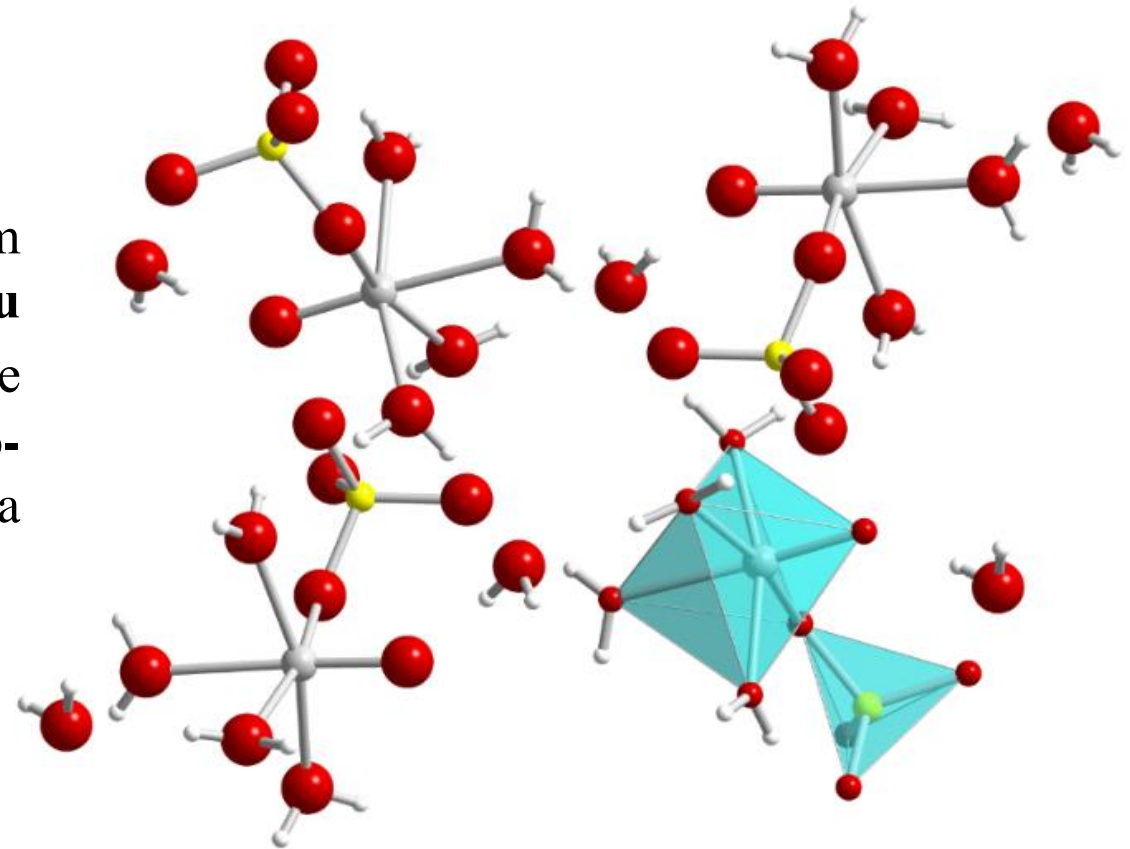
Centrálne atómy Ti^{III} majú jednoduchú elektrónovú konfiguráciu $t_{2g}^1 e_g^0$, preto sa použili ako model na interpretáciu elektrónových absorpčných spektier na základe teórie kryštálového poľa.

Soli kyslíkatých kyselín a komplexy prvkov 5. skupiny

Atómy V, Nb a Ta s rôznymi oxidačnými číslami tvoria **veľmi málo tzv. jednoduchých solí**, v ktorých sú atómy týchto prvkov súčasťou kationov. **V dusičnan-dioxide vanadičnom (dusičnane vanadylu(V)) VO_2NO_3 sa nachádza kation VO_2^+ . Redukciou žltého VO_2^+ vodíkom v stave zrodu vzniká modrý roztok obsahujúci kationy VO^{2+} .**

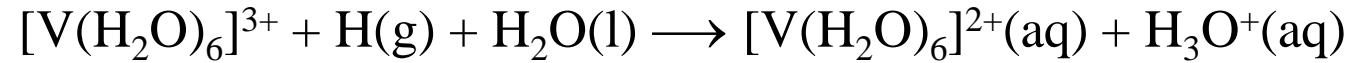
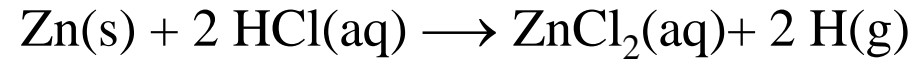


Kation $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}^{2+}$ je mimoriadne odolný proti redoxným premenám. Nachádza sa napr. v pentahydráte oxid-síranu vanadičitého $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (obrázok), ktorý je vhodnejšie uvádzať ako monohydrát tetraakva-oxido-sulfátovanadičitého komplexu $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Piata molekula vody je viazaná len vodíkovými väzbami.



Kryštalová štruktúra $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Katióny $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ a $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ sú silné redukovadlá. Fialový roztok $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ vzniká redukciou zeleného roztoku $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ vodíkom v stave zrodu

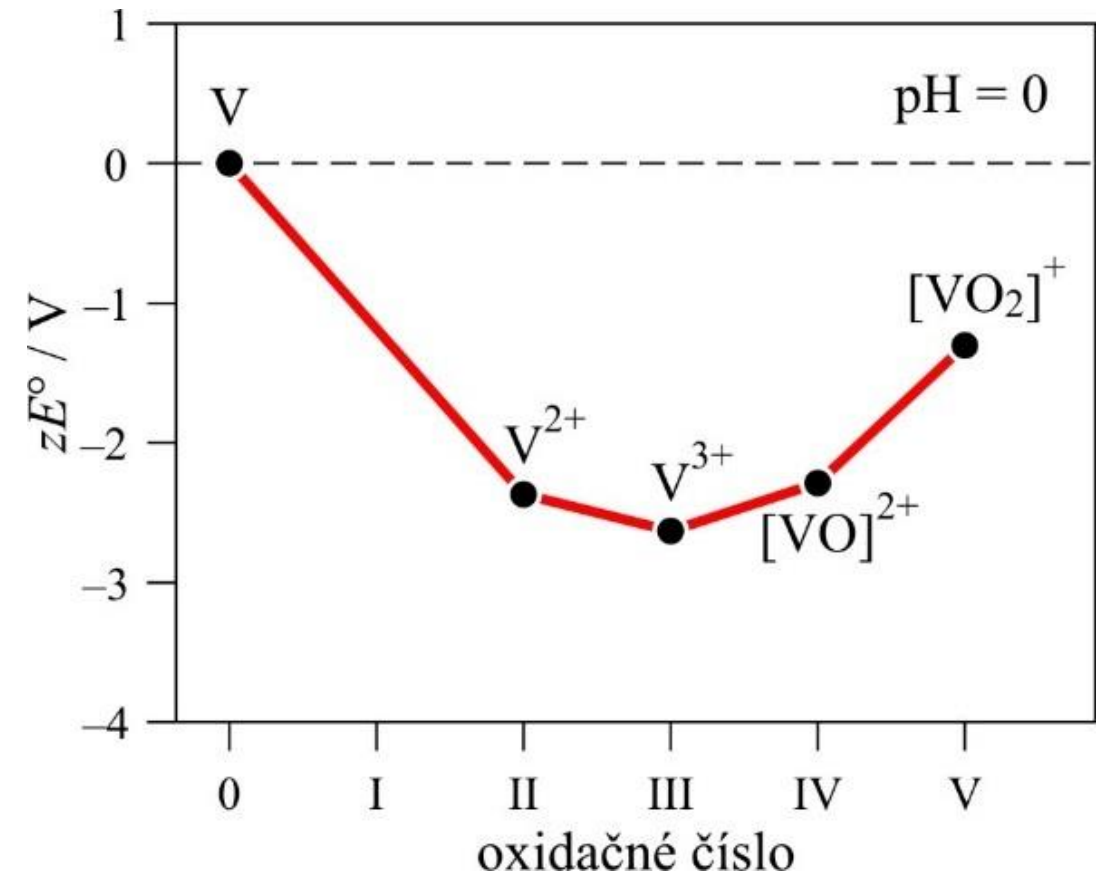


Sumárna rovnica:



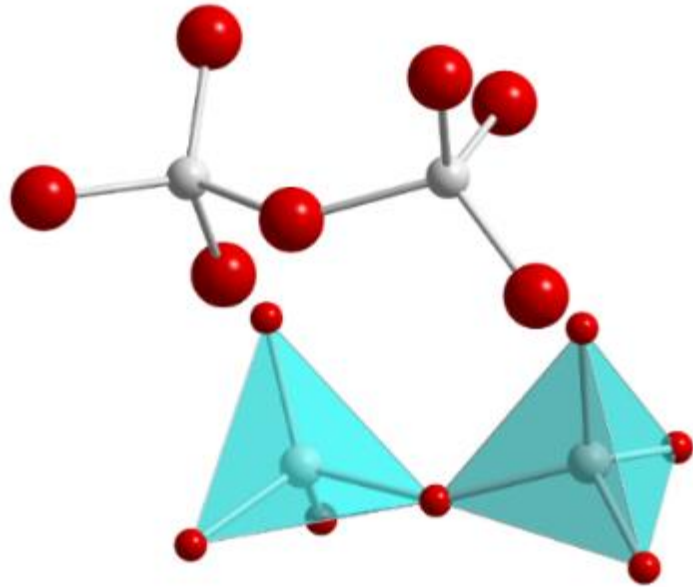
Z Frostovho diagramu vanádu pri $\text{pH} = 0$ vyplýva, že všetky oxidačné stavy vanádu **sú vo vodnom roztoku stále voči disproportionácii** (obrázok).

Frostov diagram vanádu pri $\text{pH} = 0$

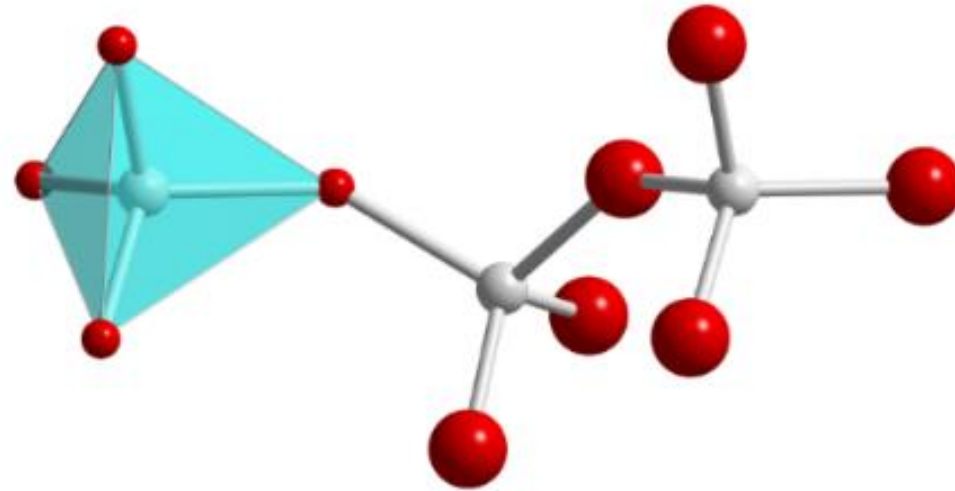


V_2O_5 je amfotérny a málo rozpustný. Vo vodných roztokoch zásad tvorí veľký počet rozpustných vanadičnanov a vo veľmi kyslých roztokoch katióny VO_2^+ .

Soli $M^I_3VO_4$ obsahujúce anióny VO_4^{3-} sa triviálne nazývajú ortovanadičnany. Anióny $V_2O_7^{4-}$ (obr. a) sú prítomné v štruktúre tzv. pyrovanadičnanov. Štruktúra solí $M^I VO_3$ a $M^{II}(VO_3)_2$ (obr. b), triviálne nazývaných metavanadičnany, obsahuje nekonečné reťazce, v ktorých sú tetraédre $\{VO_4\}$ spojené vrcholmi.



a) Štruktúra aniónu $V_2O_7^{4-}$



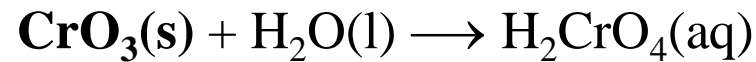
b) časť štruktúry polymérneho aniónu VO_3^-

Koordináčné zlúčeniny V^V sú diamagnetické. Známe sú rôzne peroxidokomplexy napr. $M^I_3[VO_2(O_2)_2]$ vznikajúce po pridaní peroxidu vodíka k vodným roztokom vanadičnanov. Katión $[V(H_2O)_6]^{3+}$, ktorý sa nachádza v kamenci $(NH_4)[V(H_2O)_6](SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Katión $[V(H_2O)_6]^{2+}$ je stály proti oxidácii vzdušným kyslíkom len v silne kyslom prostredí alebo v tuhom skupenstve v schönitoch $M^I_2[V(H_2O)_6](SO_4)_2$.

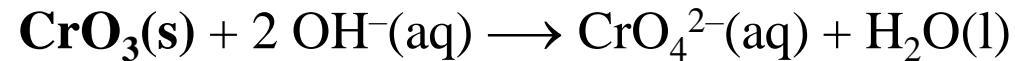
Soli kyslíkatých kyselín a komplexy prvkov 6. skupiny

Kondenzačné reakcie Cr^{VI} boli prebrané v úvode prednášky - opakovanie.

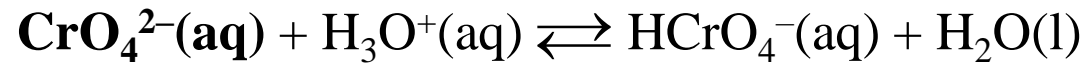
CrO₃ veľmi dobre reaguje s vodou za vzniku relatívne silnej kyseliny chrómovej H₂CrO₄ (pK_k ≈ 0,74)



CrO₃ reaguje aj s roztokmi hydroxidov



Okyslením žltého roztoku CrO₄²⁻ (obr. a) dochádza k protonizácii

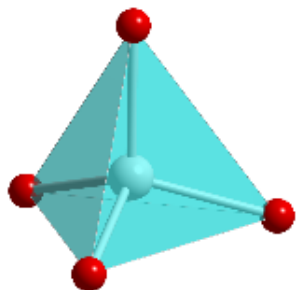


a následnej kondenzácii aniónov **HCrO₄⁻** za vzniku **oranžového roztoku dichrómanových aniónov Cr₂O₇²⁻ (obr. b)**

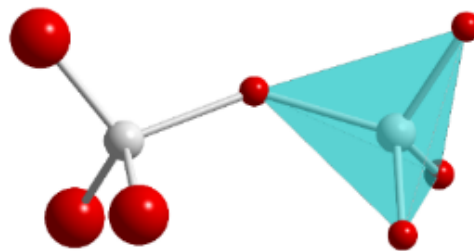


S ďalším znižovaním pH dochádza ku kondenzácii až na Cr₃O₁₀²⁻ (obr. c) a Cr₄O₁₃²⁻.

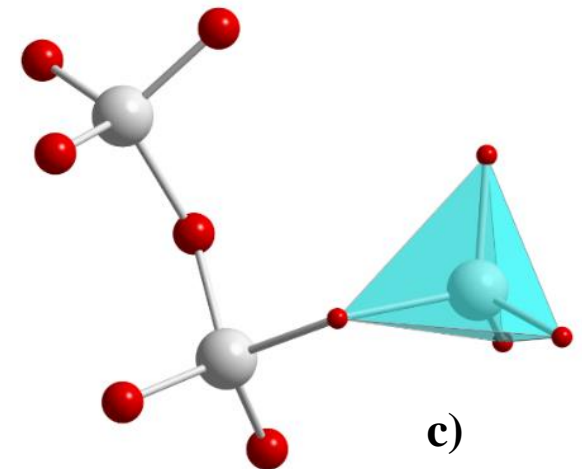
Tetraédrická štruktúra CrO₄²⁻ sa zachováva aj vo viacjadrových časticiach (izopolyaniónoch), kde sú tetraédre {CrO₄} spojené vrcholmi. Na rozdiel od zložitej štruktúry vanadičnanov, **neboli pri chrómanoch pozorované komplikovanejšie častice.**



a)



b)



c)

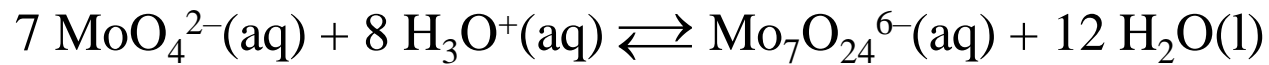
Štruktúry oxoaniónov chrómu.

a) monoméreny CrO₄²⁻, b) diméreny Cr₂O₇²⁻, c) triméreny Cr₃O₁₀²⁻

MoO₃ a WO₃ nereagujú s kyselinami, ale v zásadách sa tvoria anióny MO₄²⁻ alebo izopolyanióny. Chémia molybdénanov a volfrámanov je zložitá a ich aplikácie sú rôznorodé. Najjednoduchšie molybdénanové a volfrámanové ióny sú MoO₄²⁻ a WO₄²⁻. Tieto anióny sú prítomné napr. v sodných soliach Na₂MoO₄ a Na₂WO₄, ktoré sú často používané ako východiskové látky na prípravu iných zlúčenín Mo a W. Molybdénany a volfrámány alkalických kovov sa pripravujú reakciou MO₃ (M = Mo, W) s vodným roztokom hydroxidu alkalického kovu

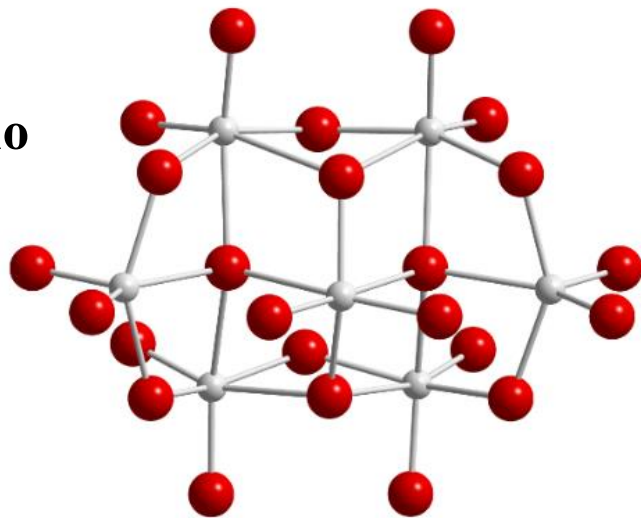


V kyslom roztoku v závislosti od pH kondenzujú na **polyanióny**, napr.

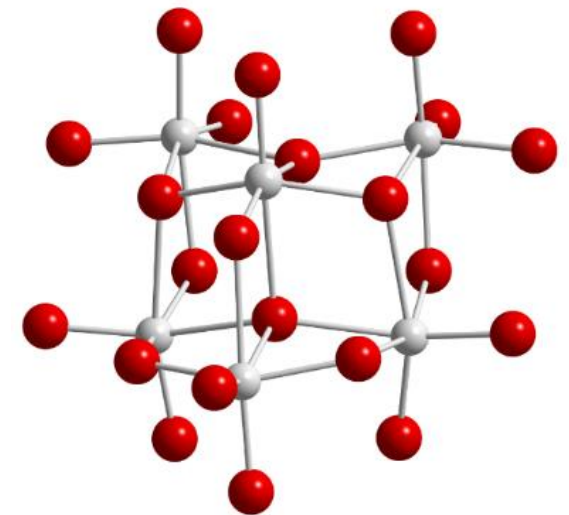


Štruktúra aniónu Mo₇O₂₄⁶⁻ ((**obrázok**)) je tvorená **oktaédrickými jednotkami {MoO₆}** spojenými **spoločnými hranami**. Pre volfrám sú pomery v roztoku komplikovanejšie než pri molybdéne a zahrňujú rovnováhy medzi časticami, ktoré obsahujú 6 až 12 atómov W. Anión W₆O₂₂⁸⁻ (**obrázok**) má podobné usporiadanie atómov ako Mo₇O₂₄⁶⁻. Ďalšie molybdénany a volfrámány je možné pripraviť úpravou pH alebo v nevodných roztokoch.

Štruktúra heptamérneho oxoaniónu Mo₇O₂₄⁶⁻

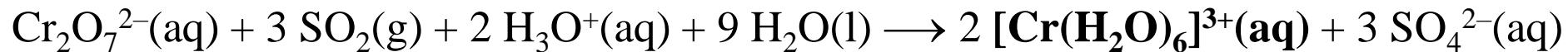


Štruktúra hexamérneho oxoaniónu W₆O₂₂⁸⁻



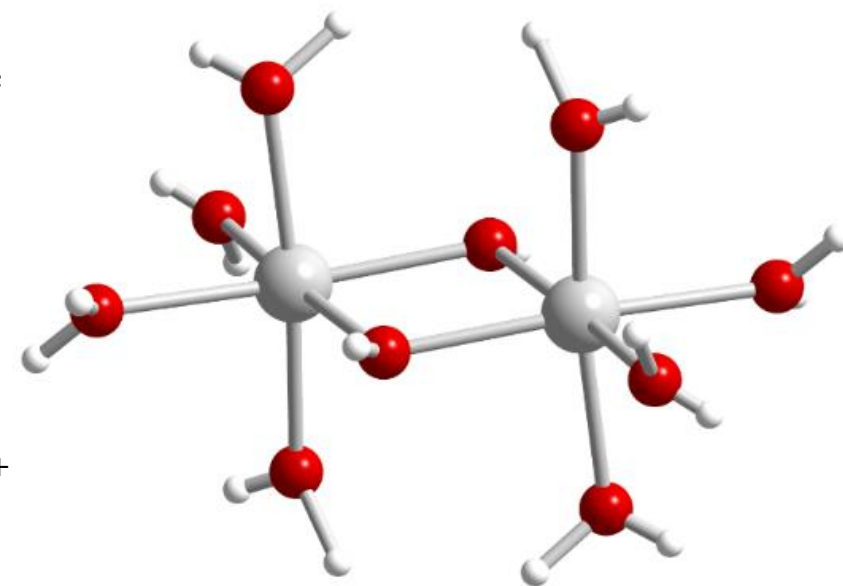
Komplexy Cr^{III}

Najstabilnejšie komplexy Cr^{III} majú koordinačné číslo 6 a oktaédrický tvar, napr. [Cr(H₂O)₆]³⁺, [Cr(OH)₆]³⁻, [Cr(en)₃]³⁺, [Cr(bpy)₃]³⁺, [Cr(phen)₃]³⁺, a pod. **Atóm Cr^{III} má elektrónovú konfiguráciu t_{2g}³**, preto sú všetky jeho komplexy paramagnetické. Charakteristickým predstaviteľom chromitých komplexov je **fialový roztok [Cr(H₂O)₆]³⁺**, ktorý sa získava redukciou vodného roztoku Cr₂O₇²⁻ oxidom siričitým v kyslom roztoku



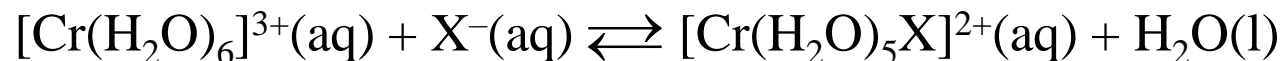
Najbežnejšou soľou obsahujúce kation [Cr(H₂O)₆]³⁺ je kamenec draselno-chromitý CrK(SO₄)₂·12H₂O.

Kation [Cr(H₂O)₆]³⁺ je kyslý (pK_k ≈ 4), v jeho roztoku sú prítomné častice **s hydroxidovými mostíkmi**, napr. [Cr₂(H₂O)₈(μ-OH)₂]⁴⁺ (**obrázok**)



Štruktúra kationu [Cr₂(H₂O)₈(μ-OH)₂]⁴⁺

Zlúčeniny chrómu Cr^{III} sú však vo vodných roztokoch často zelené, čo súvisí so **substitúciou molekúl vody inými ligandmi**, napr.



Príkladom je sfarbenie izomérov CrCl₃·6H₂O

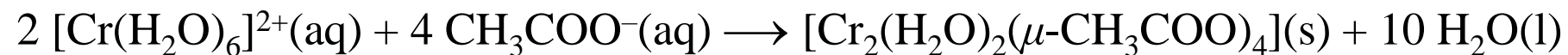
Zlúčeniny Cr^{II} sa vyznačujú silnými redukčnými vlastnosťami a tendenciou k tvorbe dvojjadrových zlúčenín s viacnásobnou väzbou $\text{Cr}-\text{Cr}$. Soli Cr^{II} s anorganickými aniónmi sa pripravujú reakciou Cr so zriedenými roztokmi kyselín bez prístupu kyslíka. Príprava je možná aj **redukciou chromitých solí vodíkom v stave zrodu**



Sumárna rovnica:

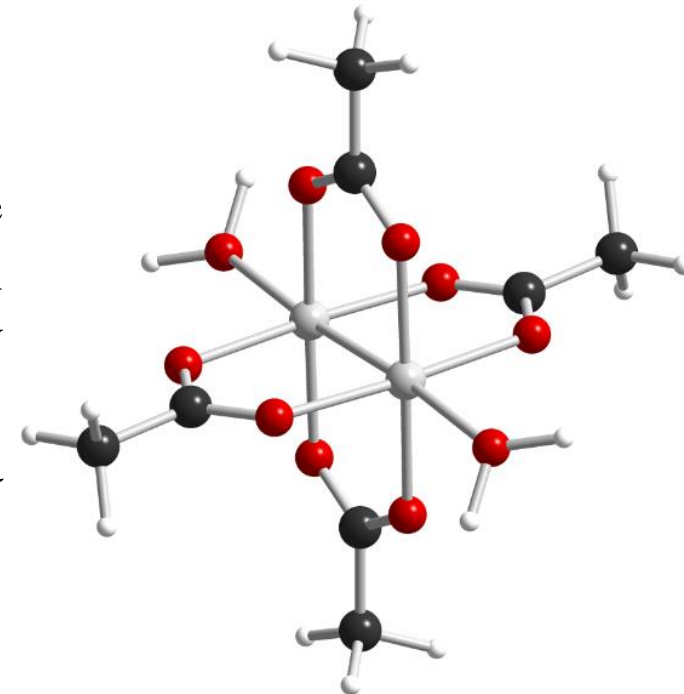


Vznikajúci jasnomodrý roztok obsahuje $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Zlúčeniny Cr^{II} sú po vysušení v tuhom stave dostatočne odolné proti oxidácii. Ako príklad komplexov Cr^{II} môžeme uviesť **dimérne karboxyláty so všeobecným vzorcom $[\text{Cr}_2\text{L}_2(\mu\text{-RCOO})_4]$** s násobnou väzbou kov–kov. Napr. **červený komplex $[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_4]$** sa zráža po pridaní vodného roztoku CrCl_2 k nasýtenému vodnému roztoku NaCH_3COO



Molekula $[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_4]$ (obrázok) obsahuje dva atómy Cr^{II} , dve molekuly vody a štyri acetátomostíky. **Každý atóm Cr^{II} má oktaédrickú geometriu.** Koordinačná sféra každého atómu Cr^{II} pozostáva z piatich atómov kyslíka, pričom štyri pochádzajú z acetátoligandov a piaty z koordinovanej molekuly vody. **Šieste miesto je obsadené druhým atómom Cr^{II} ,** ktorý sa nachádza oproti molekule vody. Atómy Cr^{II} sú spojené štvoritou väzbou.

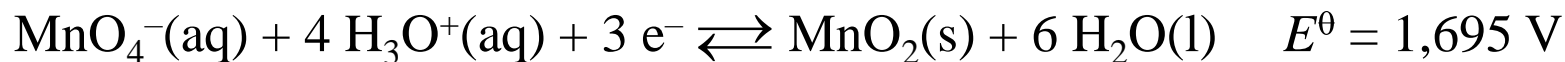
Kryštálová štruktúra molekuly $[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_4]$



Soli kyslíkatých kyselín a komplexy prvkov 7. skupiny

Soli s aniónmi anorg. alebo org. kyselín tvorí len Mn^{II} , Mn^{III} a Mn^{IV} (zriedka). Pre atómy Mn, Tc a Re s väčšími oxid. číslami je charakteristická tvorba tetraédrických oxoaniónov MO_4^{n-} ($n = 1$ až 3 pre Mn, $n = 1$ pre Tc, Re).

Zo solí Mn^{VII} (charakteristické fialové sfarbenie) je najdôležitejší KMnO_4 . Je to silné oxidovadlo, najmä v kyslom prostredí (obrázok)

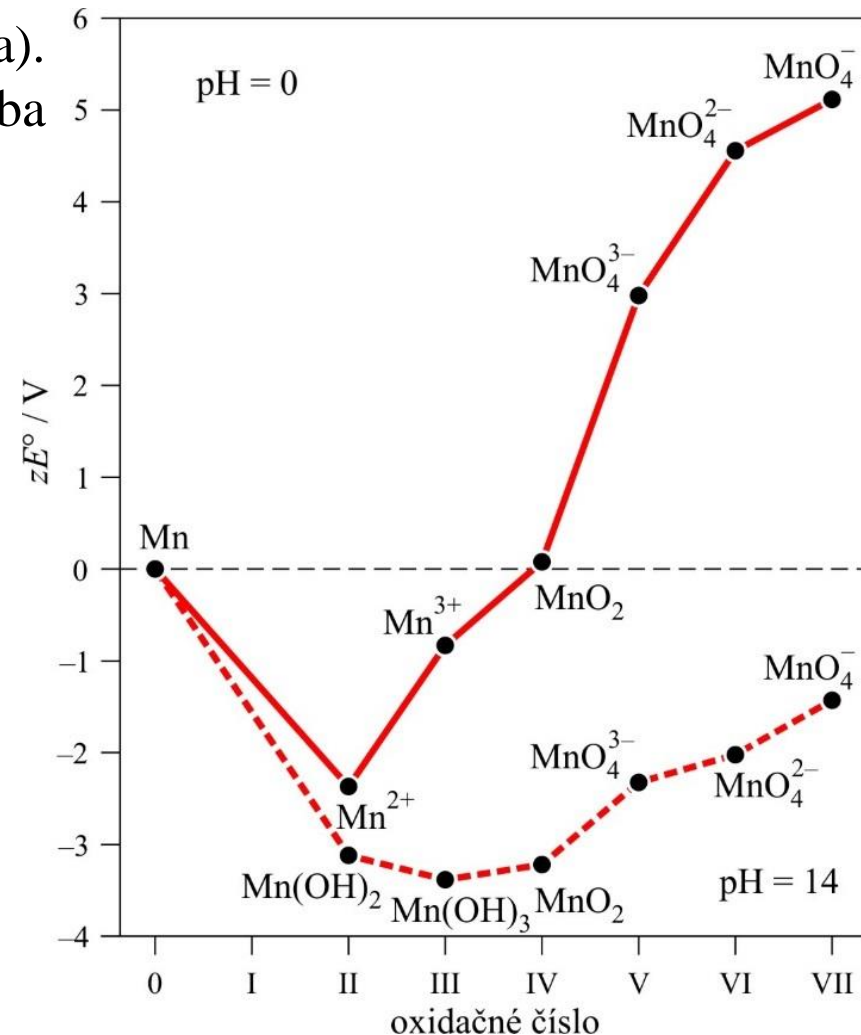


V zásaditom prostredí je slabším oxidovadlom (obrázok)

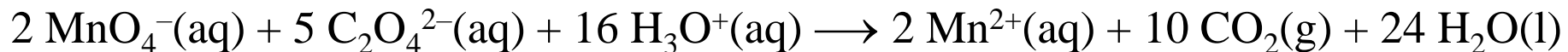


Zásadný vplyv na to, ktorá z redukcí prebehne, má pH.

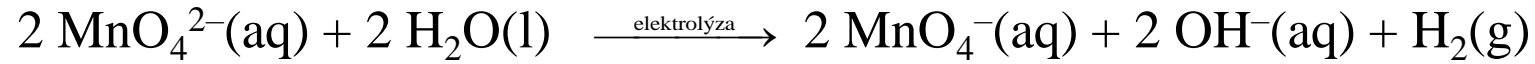
Úplný Frostov diagram pre mangán v kyslom a zásaditom prostredí.



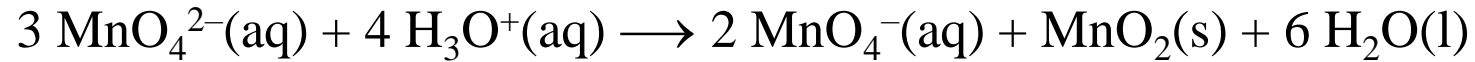
Okrem oxidačno-redukčných potenciálov, významné sú aj kinetické faktory. Napr. oxidácia aniónu $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ manganistanovým aniónom prebieha veľmi pomaly, pokiaľ sa nepridá Mn^{II} (autokatalýza) alebo sa roztok nezahreje



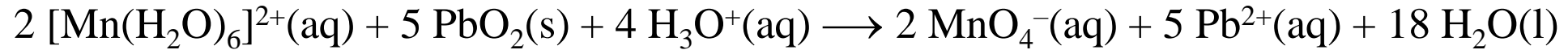
KMnO₄ sa priemyselne vyrába vo veľkom množstve z mangánanu draselného elektrolytickou oxidáciou



Laboratórne možno KMnO₄ pripraviť aj starším, menej efektívnym postupom, ktorý sa zakladá **na disproportionácii mangánanu v kyslom prostredí**

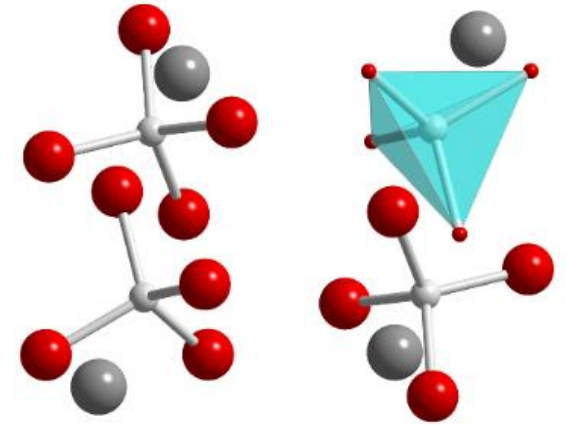


Manganistany možno pripraviť aj **z mangánatých solí účinkom silných oxidovadiel**, ako je napr. PbO₂

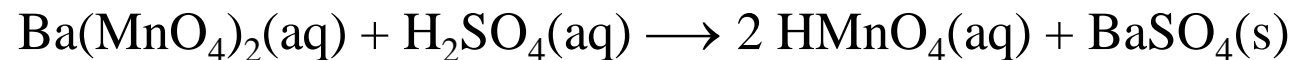


V tuhom stave tvorí KMnO₄ (**obrázok**) tmavofialové kryštály. V tetraédrickej anióne MnO₄⁻ sú všetky väzby rovnocenné, $l(\text{Mn}-\text{O}) = 163 \text{ pm}$.

Iónová kryštalová štruktúra KMnO₄



Silnú kyselinu HMnO₄ je možné pripraviť reakciou zriedeného roztoku H₂SO₄ s manganistanom bárnatým

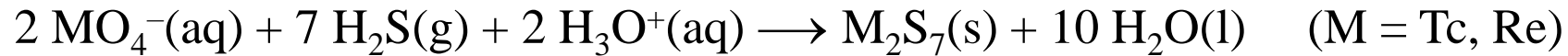


Odparením vodného roztoku HMnO₄ pri nízkych teplotách je možné pripraviť kryštály HMnO₄·2H₂O. Je to **veľmi silné oxidačné činidlo** a nad 0 °C sa explozívne rozkladá

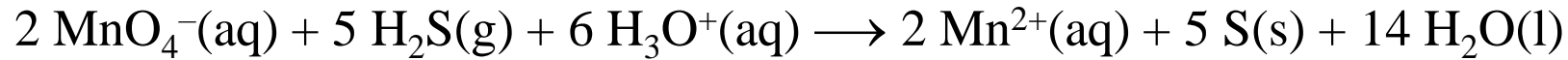


Pri reakcii manganistanov s koncentrovanou kyselinou sírovou vzniká Mn₂O₇.

Kyselina technecistá a renistá sú silné kyseliny. V kryštalickej forme boli izolované HReO_4 (žltá), $\text{HReO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (červený) a HTcO_4 (tmavočervená). Obe kyseliny reagujú s H_2S na **málo rozpustné sulfidy M_2S_7**

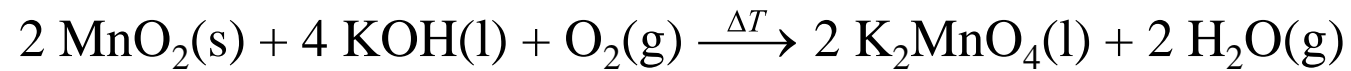


na rozdiel od MnO_4^- , ktorý sa pôsobením H_2S redukuje

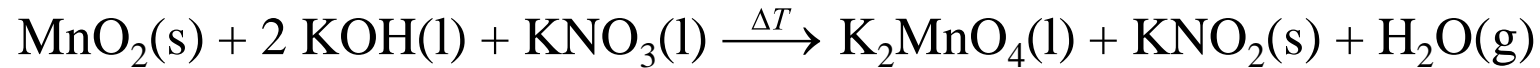


Technecistany a renistany sú najbežnejšie východiskové látky v chémii Tc a Re.

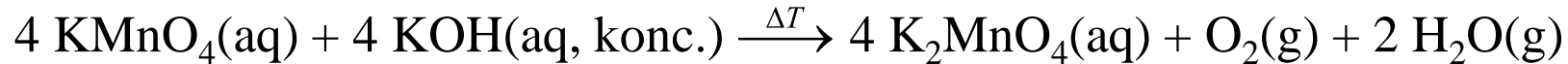
K_2MnO_4 (obrázok) sa priemyselne pripravuje alkalickým oxidačným tavením MnO_2 na vzduchu



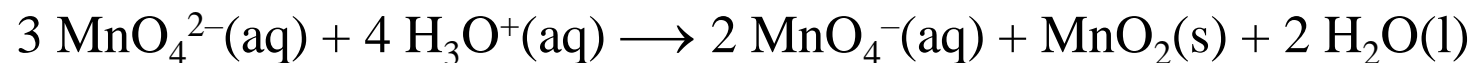
Ako oxidačné činidlo je možné **alternatívne použiť KNO_3 , KClO_3** a pod.



V laboratóriu môžeme K_2MnO_4 pripraviť aj **zahrievaním KMnO_4 v koncentrovanom roztoku KOH**

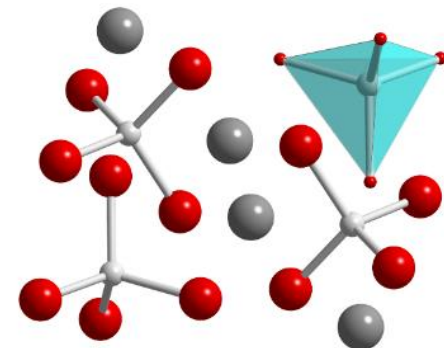


Mangánany sú nestále a disproportionujú už v prítomnosti slabých kyselín



Paramagnetický ión (d^1) MnO_4^{2-} je tetraédrický

Iónová kryštálová štruktúra K_2MnO_4 .



Soli obsahujúce anión MnO_4^{3-} sú modré a citlivé na vlhkosť. Najdostupnejšie sú K_3MnO_4 a Na_3MnO_4 , ktoré sa pripravujú **redukciou MMnO_4 (M= Na, K) v koncentrovaných roztokoch KOH alebo NaOH pri 0 °C**



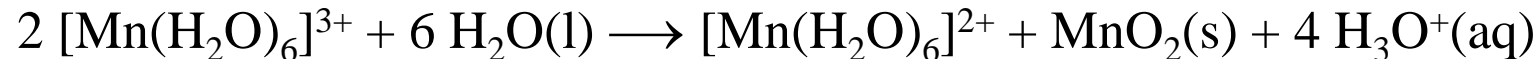
Roztoky MnO_4^{3-} musia byť veľmi zásadité, aby sa zabránilo disproporcionácii, ktorá ľahko prebieha v slabozásaditom roztoku



alebo v kyslom prostredí



Katión $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ je vo vodnom roztoku **značne hydrolyzovaný**. Z Frostovho diagramu Mn vyplýva, že katión $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ **je nestály a v kyslom alebo neutrálnom roztoku disproporcionuje**



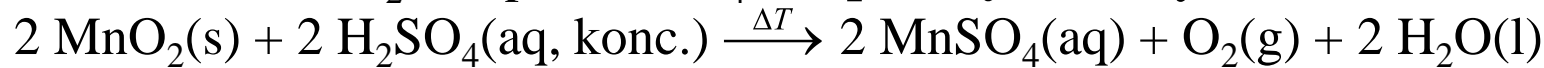
V styku s vodou sú preto **stále len vo vode nerozpustné manganité zlúčeniny alebo stále manganitanové komplexy**, napr. $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$. Katión $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ sa nachádza aj v kamenci $\text{CsMn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Ión Mn^{3+} tvorí stabilné zlúčeniny s **tvrdými zásadami** ako sú F^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CH_3COO^- .

Oktaédrické komplexy Mn^{III} (d^4) **sú väčšinou vysokospinové** (elektrónová konfigurácia $t_{2g}^3 e_g^1$). **Tvar oktaédrických komplexov Mn^{III} je deformovaný** v dôsledku Jahnovho-Tellerovho efektu.

Mangánaté soli sú zväčša **dobře rozpustné vo vode**, pričom sa tvoria katióny $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Tieto katióny slabo hydrolyzujú. **V zásaditom prostredí sa mangánaté katióny oxidujú kyslíkom rozpusteným vo vode.**

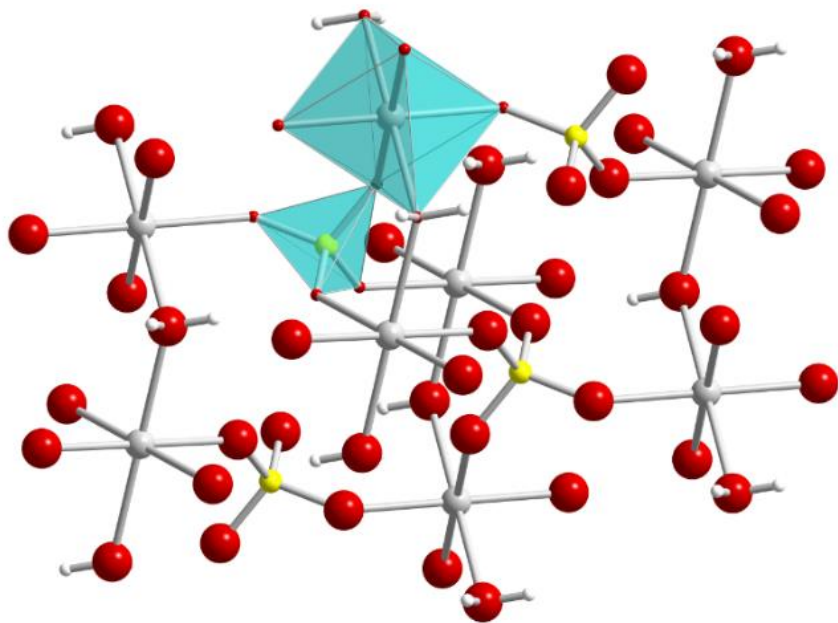


Soli Mn^{II} sa získavajú rôznymi metódami z MnO_2 . Napr. MnSO_4 sa **priemyselne vyrába zahrievaním MnO_2 s koncentrovanou H_2SO_4**

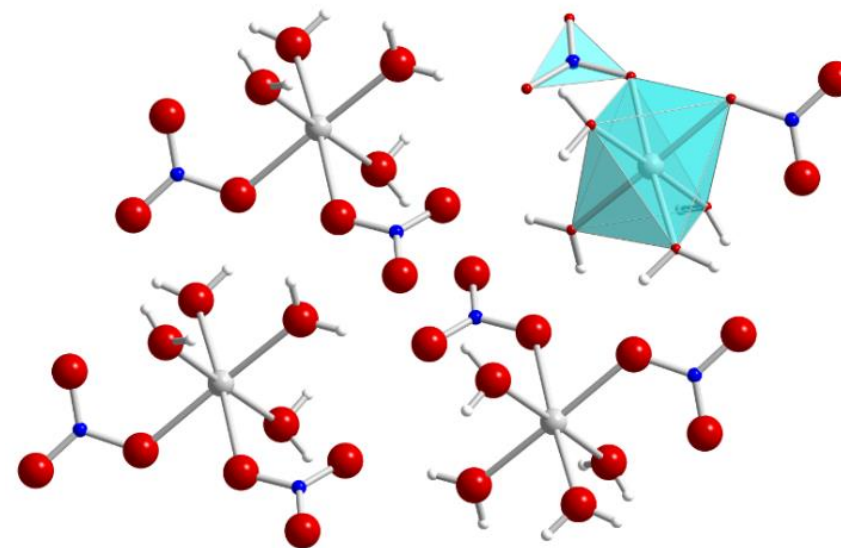


Ako mnoho iných síranov aj MnSO_4 tvorí rôzne hydráty – monohydrát, tetrahydrát, pentahydrát a heptahydrát.

Polymérna štruktúra $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (obrázok) obsahuje chromofór $\{\text{MnO}_6\}$ je tvorený štyrmi atómami O z mostíkovo viazaných síranových aniónov a dvomi atómami O molekúl vody, ktoré sú viazané mostíkovo v *trans*-polohách. V prípade $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (obrázok) je atóm Mn^{II} oktaédricky koordinovaný štyrmi molekulami vody a dvomi nitrátoligandmi, ktoré sa navzájom nachádzajú v *cis*-polohách (*cis*-tetraakva-bis(nitráto)mangánatý komplex).



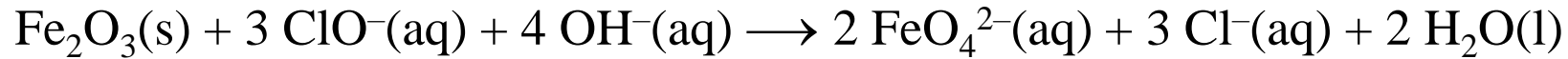
Polymérna (skeletová) štruktúra $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.



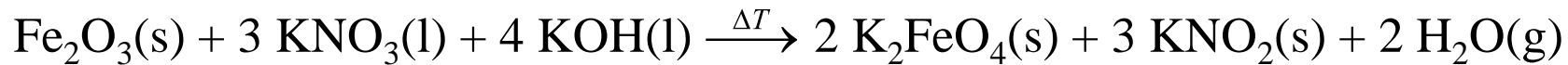
Kryštalová štruktúra obsahujúca molekuly *cis*- $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_2]$.

Fe, Ru a Os majú výraznú schopnosť tvoriť kryštalické hydráty solí oxokyselín a koordinačné zlúčeniny, pričom uprednostňujú oxidačné čísla VIII (Os), VI (najmä Ru a Os), III a II (najmä Fe a Ru).

Atóm Fe dosahuje najvyšší oxid. stav VI v anióne FeO_4^{2-} . Soli FeO_4^{2-} sa dajú v roztoku pripraviť oxidáciou Fe_2O_3 chlórnanom v zásaditom prostredí

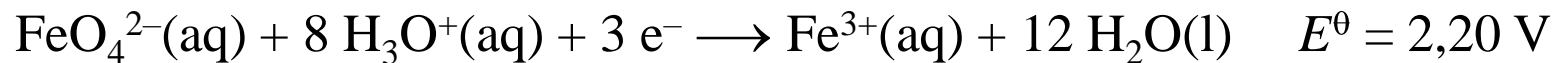


Železany možno pripraviť aj alkalickým oxidačným tavením, napr.



Sodné a draselné soli M_2FeO_4 sú fialovočervené a rozpustné vo vode. Štruktúra tuhého K_2FeO_4 (obrázok) obsahuje tetraédrické anióny FeO_4^{2-} . Známy je aj málo rozpustný BaFeO_4 . Železany sú paramagnetické látky s magnetickým momentom zodpovedajúcim dvom nespáreným elektrónom.

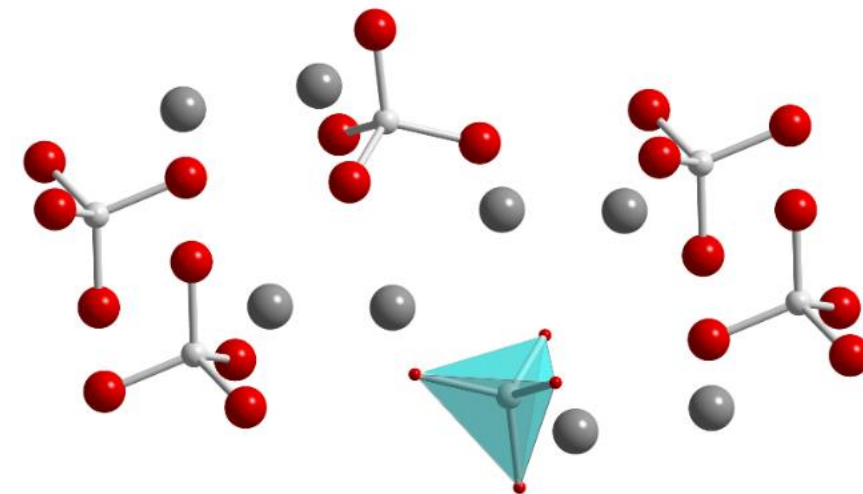
Železany sú silné oxidačné činidlá



Anión FeO_4^{2-} dokonca oxiduje vodu na dikyslík

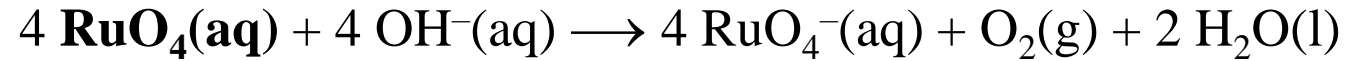


ale v zásaditom roztoku sú železany stále.

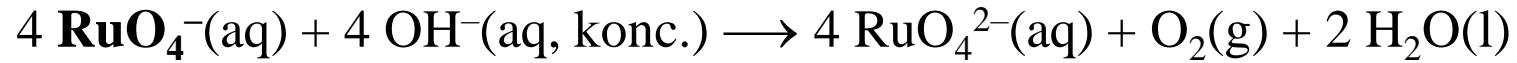


Iónová štruktúra K_2FeO_4 .

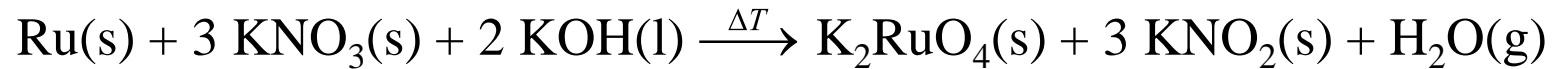
Po reakcii RuO_4 s vodnými roztokmi hydroxidov vznikajú rutenistany RuO_4^- a uvoľňuje sa O_2



V roztokoch koncentrovaných hydroxidov dochádza k ďalšej redukcii RuO_4^-

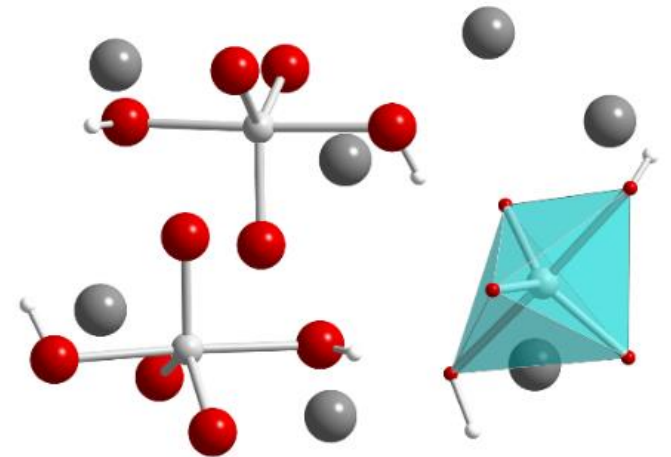


K_2RuO_4 je možné pripraviť aj z Ru alkalickým oxidačným tavením

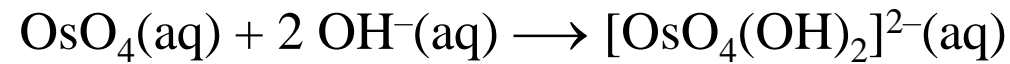


RuO_4^- a RuO_4^{2-} sú silné oxidačné činidlá, ale je možné ich v roztoku stabilizovať udržiavaním vhodného pH v neprítomnosti redukčných látok. V tuhom $\text{K}_2\text{RuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sú prítomné trigonálne-bipyramidálne anióny $[\text{RuO}_3(\text{OH})_2]^{2-}$, v ktorých dva hydroxido ligandy obsadzujú axiálne polohy.

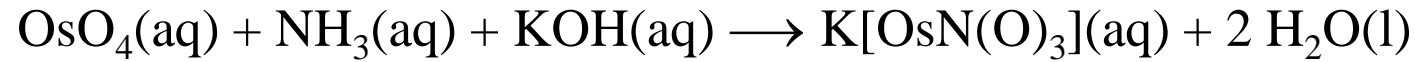
Kryštalová štruktúra $\text{K}_2[\text{RuO}_3(\text{OH})_2]$.



Rozpustením OsO_4 vo vodných roztokoch hydroxidov nedochádza k redukcii Os^{VIII} , ale vzniká $[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$

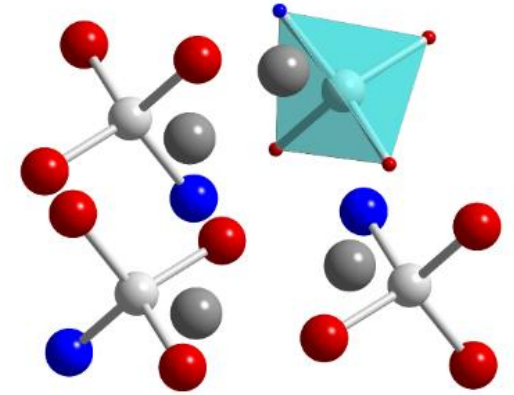


Anión $[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$ sa nachádza v kryštalickej zlúčenine $\text{Na}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Reakciou OsO_4 s vodným roztokom amoniaku v prítomnosti KOH vzniká $\text{K}[\text{Os}(\text{N})\text{O}_3]$



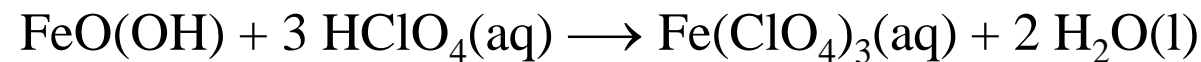
Anión $[\text{Os}^{\text{VIII}}\text{N}(\text{O})_3]^-$ (obrázok) bol prvým príkladom komplexného aniónu, v ktorom sa atóm dusíka viaže s atómom *d*-prvku násobnou väzbou. Tento anión má štruktúru deformovaného tetraédra a je stály v alkalickom roztoku.

Alkalickým oxidačným tavením Os vznikajú osmiany $[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]^{2-}$.

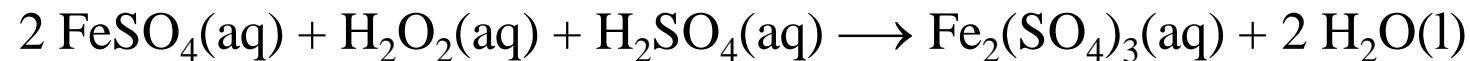


Kryštálová štruktúra $\text{K}[\text{Os}(\text{N})\text{O}_3]$

Z atómov prvkov 8. skupiny v oxidačnom stave III (d^5) len Fe vytvára soli s väčšinou aniónov oxokyselín. Hydrát $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ s rôznym obsahom vody sa pripravuje z vodného roztoku HClO_4 a $\text{FeO}(\text{OH})$



Síran železitý $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ vzniká oxidáciou FeSO_4 , napr. peroxidom vodíka v prítomnosti H_2SO_4

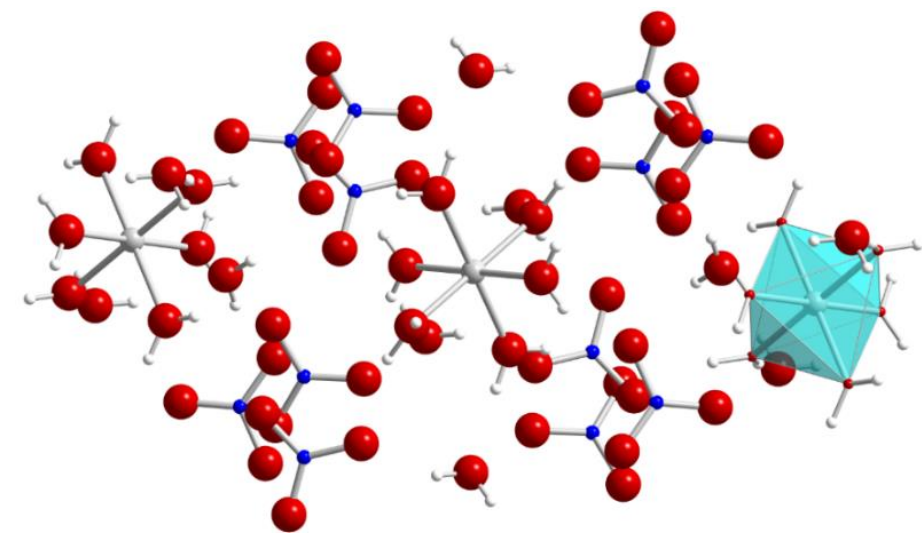


Dusičnan železitý sa vyrába oxidáciou Fe s roztokom HNO_3



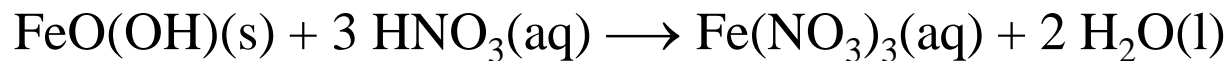
Komerčne je dostupný $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

(obrázok) $[\text{Fe(H}_2\text{O)}_6](\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

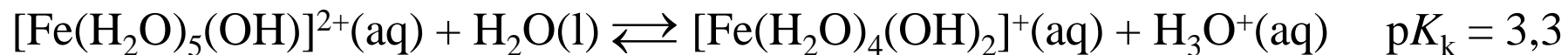
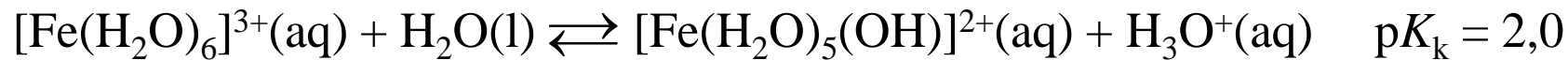


Iónová kryštálová štruktúra $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

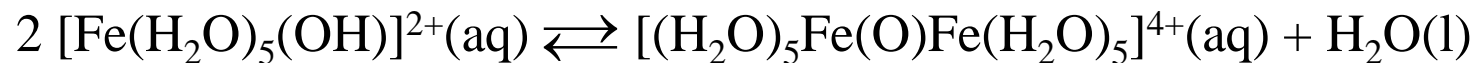
$\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{Fe(H}_2\text{O)}_6](\text{NO}_3)_3$) je možné pripraviť reakciou FeO(OH) s HNO_3



Fialový katión $[\text{Fe(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$ sa nachádza aj v kryštáloch **fialového kameňa $\text{Fe(NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$** . Všetky soli Fe^{III} sú vo vode rozpustné a ich **roztoky sú žltohnedé v dôsledku hydrolyzy $[\text{Fe(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$**

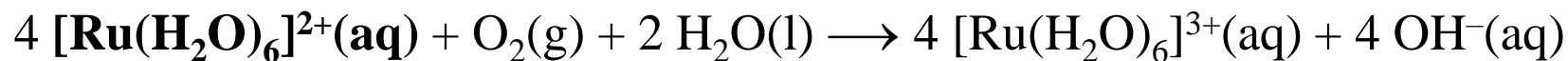


Medzi častice vznikajúce v roztoku patrí aj **dvojjadrový katión $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe(O)Fe(H}_2\text{O)}_5]^{4+}$**



Komplexy Fe^{III} sú prevažne **oktaédrické a vysokospinové ($t_{2g}^3 e_g^2$)**. Ak však obsahujú **ligandy s najsilnejším ligandovým poľom** (napr. $[\text{Fe(CN)}_6]^{3-}$, $[\text{Fe(bpy)}_3]^{3+}$, $[\text{Fe(phen)}_3]^{3+}$) **sú nízko-spinové (t_{2g}^5)**.

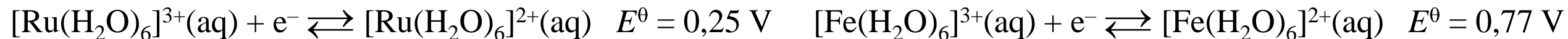
Oktaédrický $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ možno pripraviť oxidáciou $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ vzdušným kyslíkom



a nachádza sa aj v kamenci $\text{CsRu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Vo vodnom roztoku sa $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ **správa kyslo**



a **redukuje sa menej ochotne ako $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$**

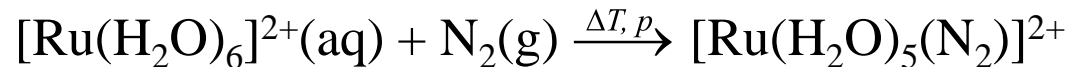


Os netvorí žiadne akvakatióny.

Ako Ru^{III} , tak aj Os^{III} tvorí veľký počet komplexov, napr. $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$, $[\text{Ru}(\text{en})_3]^{3+}$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py})]^{3+}$, $[\text{Os}(\text{acac})_3]$ a $[\text{Os}(\text{en})_3]^{3+}$. Komplexy rutenité a osmité sú nízkospinové s elektrónovou konfiguráciou t_{2g}^5 .

Substitučné reakcie v komplexoch Ru^{II} a Os^{II} sú ovplyvnené kinetickou inertnosťou nízkospinových iónov d^6 a príprava komplexov M^{II} často vychádza zo zlúčenín s vyššími oxid. stavmi, napr. $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ alebo $[\text{OsCl}_6]^{2-}$.

$[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ v atmosfére N_2 pri tlaku 20 MPa $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ reaguje



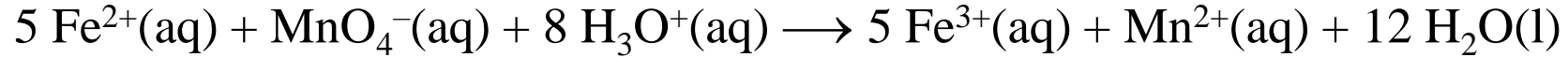
Väčšina komplexov s ligandom N_2 sa rozkladá už pri slabom zahriatí, ale komplexy Ru, Os a Ir je možné bez rozkladu zahrievať aj na teplotu 100 až 200 °C.

Charakt. znakom Ru^{II} je tvorba komplexov s **NO**, napr. $[\text{RuCl}_5(\text{NO})]^{2-}$, $[\text{Ru}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$ a $[\text{RuCl}(\text{NH}_3)_4(\text{NO})]$. Tieto komplexy obsahujú lineárnu skupinu Ru–N–O a **oxidačný stav Ru je určený len formálne**. Bez dostatočných informácií o štruktúrnych a spektrálnych vlastnostiach nitrozylových komplexov je oxid. stav atómu Ru nejasný.

Vodné roztoky solí Fe^{II} (*d*⁶) obsahujú hexaakvaželeznaté katióny [Fe(H₂O)₆]²⁺, ktoré len **málo hydrolyzujú**

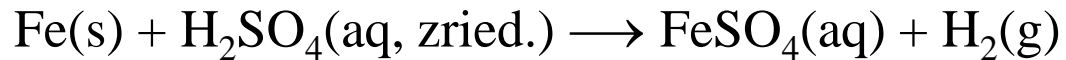


Lahko sa oxidujú rôznymi oxidovadlami, napr. aniónmi MnO₄⁻



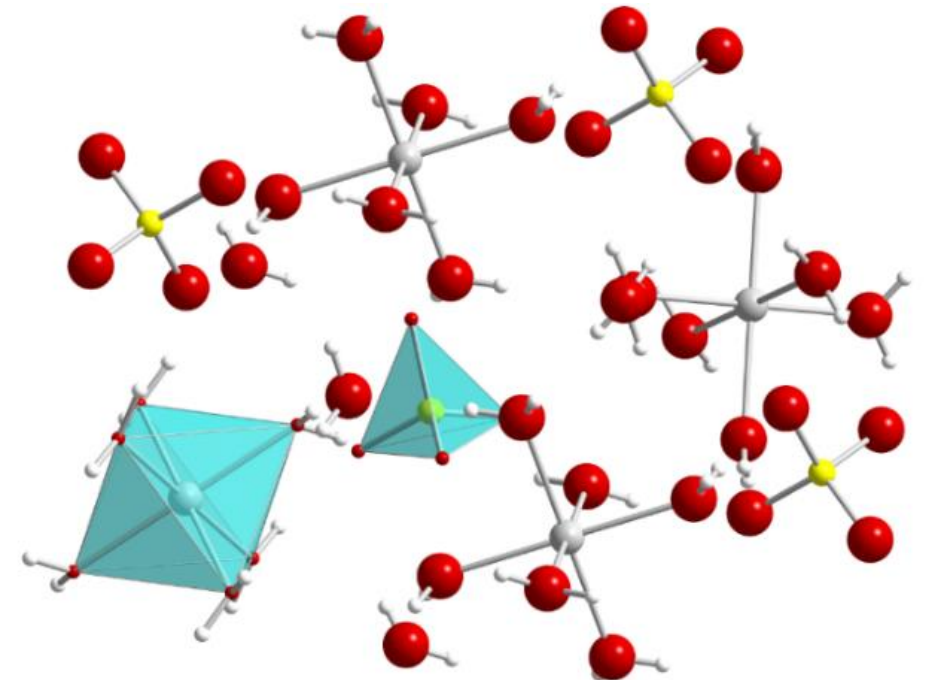
Síran železnatý je bežným zdrojom Fe^{II} a dodáva sa ako FeSO₄·7H₂O, ktorý sa **triviálne nazýva zelená skalica**. FeSO₄·7H₂O tvorí svetlozelené kryštály, ktoré pri dlhšom skladovaní na vzduchu strácajú vodu (vetrajú), postupne tvrdnú a v dôsledku povrchovej oxidácie Fe^{II} na Fe^{III} (vznik hydroxid-síranu železitého) **menia farbu na žltú až hnedú**. Vodné roztoky tejto látky dlhším státím taktiež hnednú. V kryšt. štruktúre FeSO₄·7H₂O (**obrázok**, [Fe(H₂O)₆]SO₄·H₂O) je šesť molekúl vody viazaných v katióne [Fe(H₂O)₆]²⁺ a siedma molekula vody sa viaže len vodíkovými väzbami.

FeSO₄ sa pripravuje sa **reakciou Fe so zriedenou kyselinou sírovou**



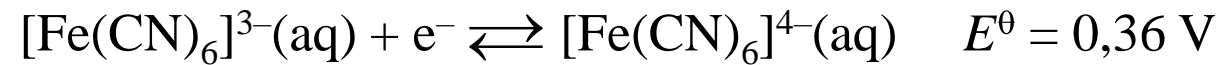
Používa sa v medicíne ako zdroj železa, na výrobu atramentu a pridáva sa do priemyselných hnojív na zabránenie spekavosti (vzniku hrudiek).

Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O (Mohrova soľ) je svetlozelená tuhá látka, ktorá patrí do skupiny schönitov. **Vo vodnom roztoku málo hydrolyzuje a je pomerne stála proti oxidácii vzdušným kyslíkom.**



Iónová kryštalová štruktúra FeSO₄·7H₂O

Komplexy Fe^{II} uprednostňujú oktaédrický tvar koordinačného polyédra. **Komplexy Fe^{II}** sú podľa sily ligandového poľa **vysokospinové** ($t_{2g}^4 e_g^2$) (napr. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) alebo **nížkospinové** ($t_{2g}^6 e_g^0$), a teda **diamagnetické a kineticky inertné** (napr. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$). **Redoxné vlastnosti komplexov Fe^{II}** sa menia v závislosti od zloženia koordinačnej sféry, napr.



Vo vodných roztokoch sú **ióny $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ nestále voči oxidácii**, aj keď podvojnú soli ako $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sú oveľa stálejšie. **Oxidácia červeného $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ na modrý $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ je omnoho ťažšia než oxidácia $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ na $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.** Stabilizácia Fe^{II} pomocou bpy a phen vyplýva z väčších štandardných redoxných potenciálov dvojice $[\text{FeL}_3]^{3+}/[\text{FeL}_3]^{2+}$ (L = bpy, phen).

Soli kyslíkatých kyselín a komplexy prvkov 9. skupiny

Modrý roztok obsahujúci nízkospinové katióny $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ môže byť **pripravený elektrolytickou oxidáciou okysleného vodného roztoku CoSO_4 pri $0\text{ }^\circ\text{C}$. Katión $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ je silné oxidačné činidlo**



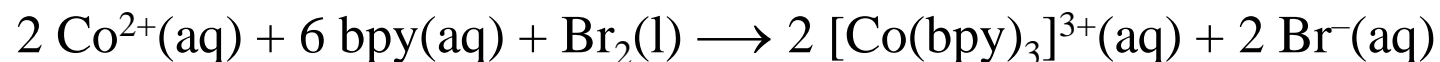
Preto je $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ **vo vodnom roztoku nestály**, dokonca až tak, že **oxiduje vodu na O_2** za súčasnej redukcie atómu Co^{III} na Co^{II}



Pre relatívnu nestabilitu katiónu $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ **je známych len málo kobaltitých solí oxokyselín**, napr. modrý síran $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, resp. málo rozpustný modrý kamenec $\text{CoCs}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, hoci ten sa po hodinách stávia rozkladá. **Substitúcia akvaliagndov v koordinačnej sfére $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$** , napr. za amminligandy, **vedie k výraznej zmene E^θ** . Oxidačný stav Co^{III} je pomerne stabilný v niektorých komplexoch, napr. s bpy, NH_3 , RNH_2 alebo CN^-



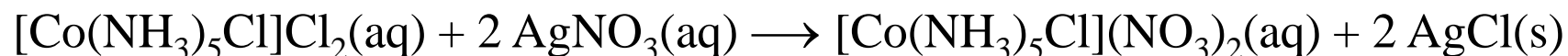
Komplexy Co^{III} (d^6) sú zvyčajne nízko-spinové, oktaédrické a kineticky inertné. Posledná vlastnosť znamená, že metódy prípravy komplexov Co^{III} sú zvyčajne založené na oxidácii podobných kineticky labilných zlúčenín Co^{II} *in situ*, napr. $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+}$ vzniká oxidáciou vodného roztoku CoCl_2 pomocou Br_2 v prítomnosti 2,2'-bipyridínu



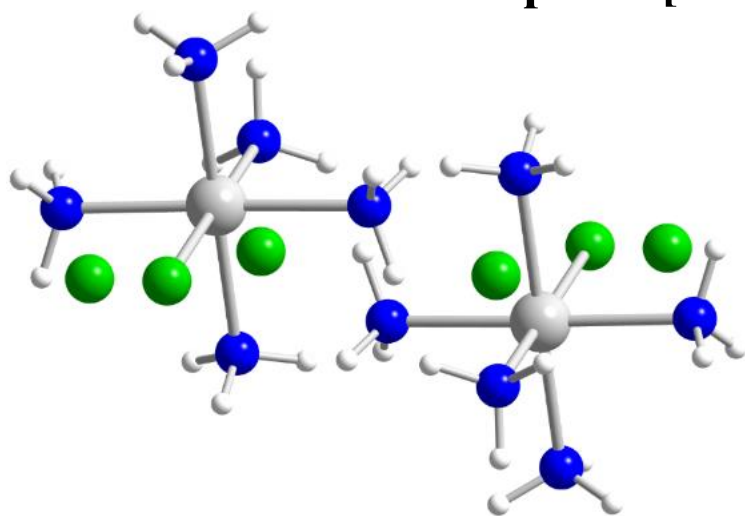
Podobne oxidácia vodného roztoku CoCl_2 vzdušným kyslíkom v prítomnosti NH_3 a NH_4Cl vedie k vzniku fialového roztoku chloridu pentaammin-chloridokobaltitého $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (obrázok)



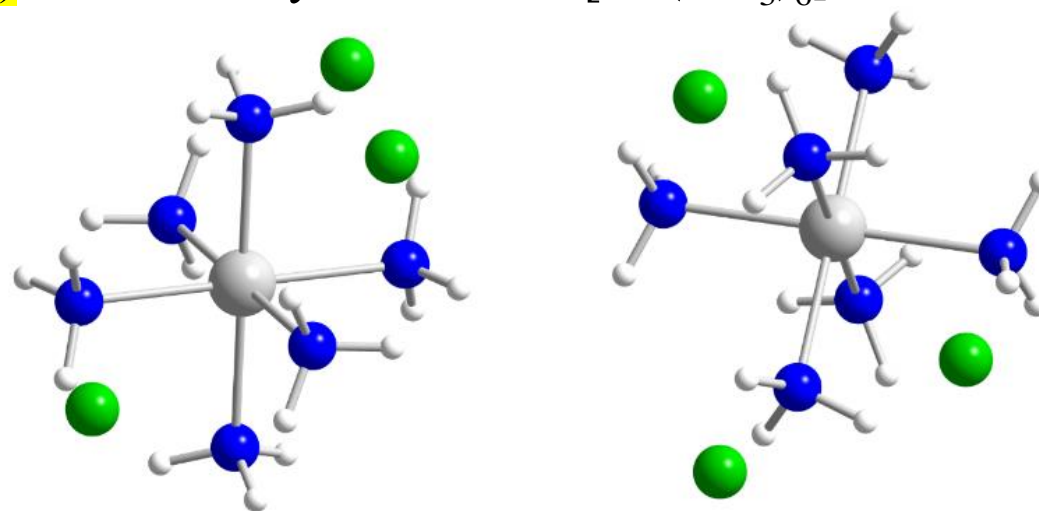
Skutočnosť, že na atóm Co^{III} je koordinovaný jeden Cl ligand a dva anióny Cl^{-} sú nekoordinované, je možné potvrdiť na základe stechiometrie reakcie



Povaha produktu môže závisieť od reakčných podmienok a v prípade poslednej reakcie prídavok aktívneho uhlia vedie k izolácii žltého komplexu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (obrázok) s oktaédrickým kationom $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$



Kryštalová štruktúra $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$

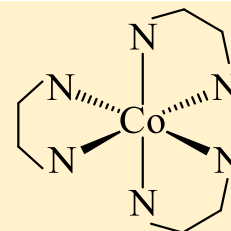
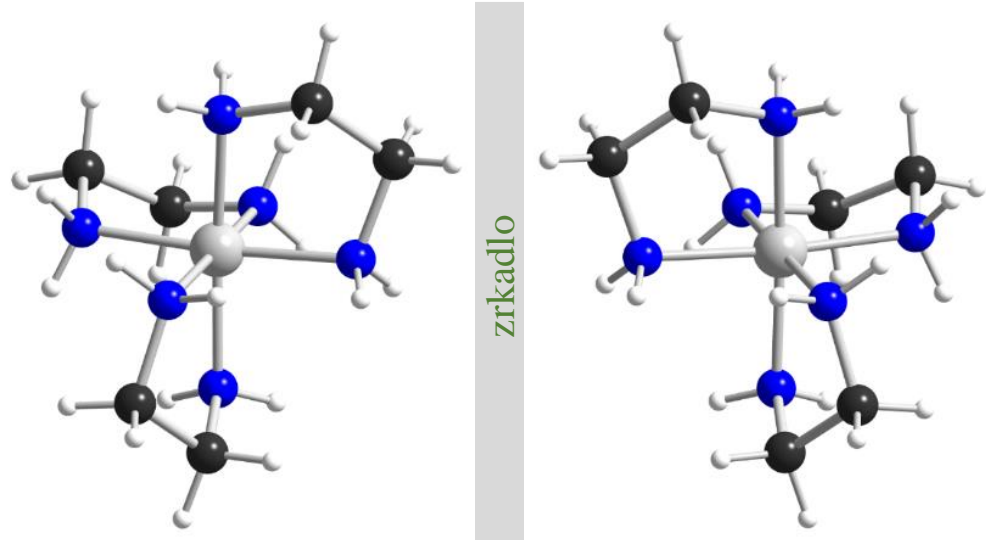


Kryštalová štruktúra $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

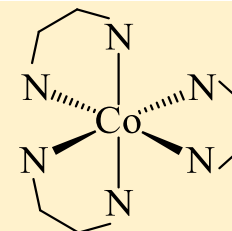
Pre kobaltité komplexy s dvojdonorovými ligandmi v koordinačnej sfére je možná existencia *cis/trans* a *mer/fac* geometrických izomérov, resp. Λ/Δ optických izomérov (Lambda/Delta) (obrázok) a kinetická inertnosť Co^{III} umožňuje ich separáciu. Príprava jednotlivých izomérov vyžaduje striktné nastavenie reakčných podmienok (pH roztoku, teplota,...).

Optické izoméry $\Delta\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (vľavo) a $\Lambda\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$ (vpravo)

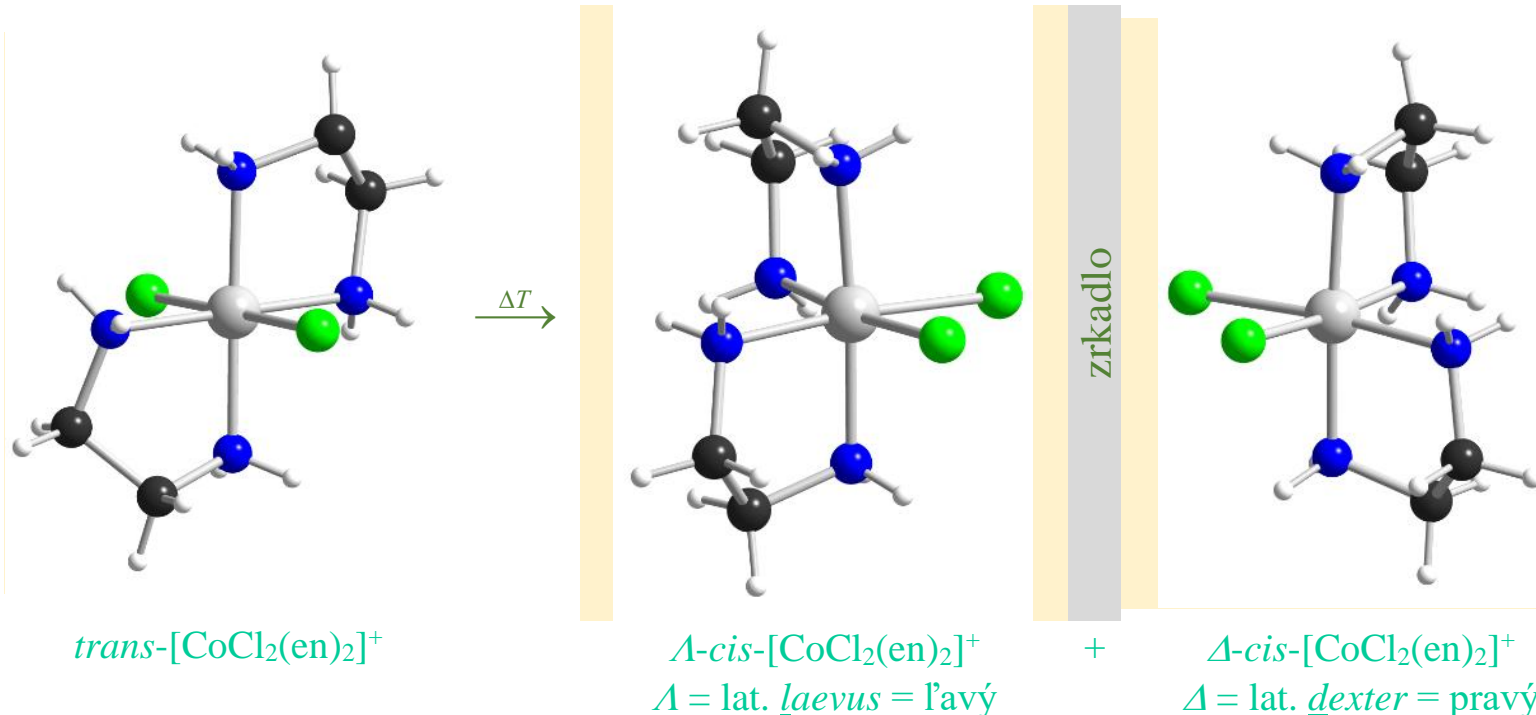
Napr. zelený *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (obr. a) sa pri zahrievaní vo vodnom mení na racemickú zmes červených enantiomérov $\Lambda\text{-cis}$ - $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ (obr. b), ako aj $\Delta\text{-cis}$ - $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$ (obr. c).



$\Delta\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$

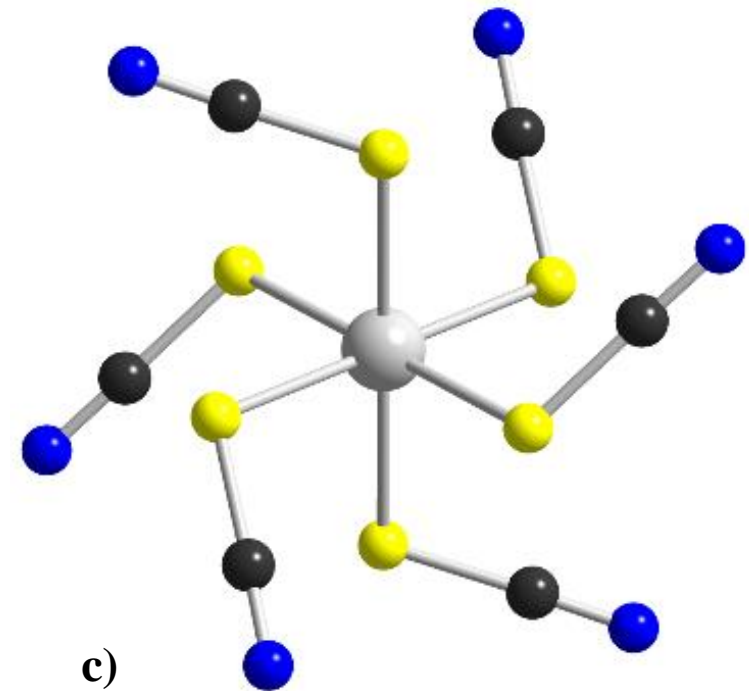
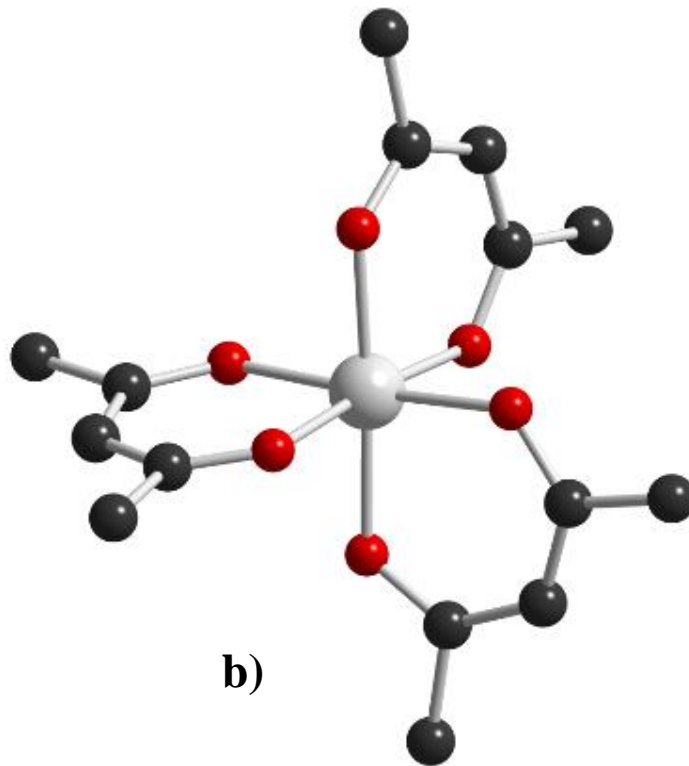
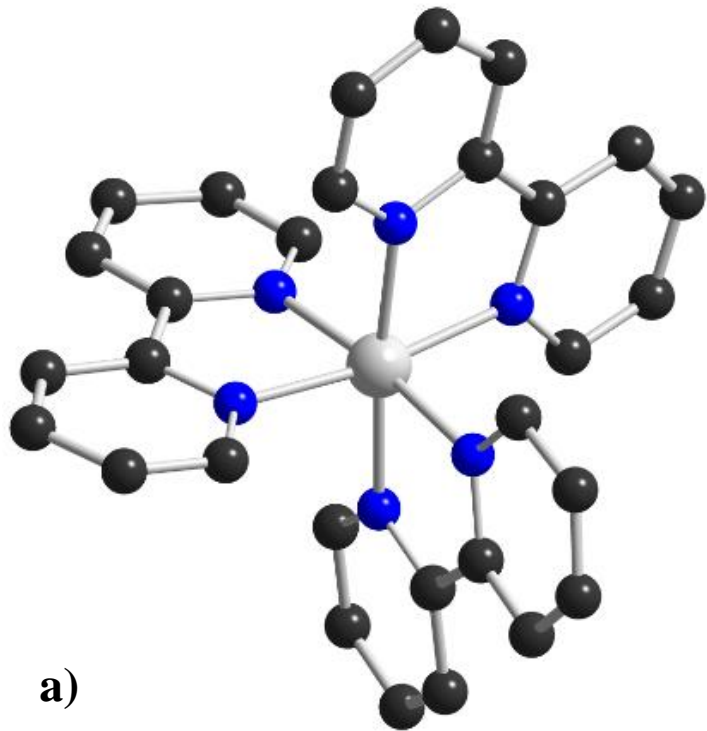


$\Lambda\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$



Štruktúra izomérov
 a) *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$,
 b) $\Lambda\text{-cis}$ - $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$
 c) $\Delta\text{-cis}$ - $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$

Žltý $\text{Rh}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obsahuje ión $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Na rozdiel od $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ je **katión $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ pomerne stály**. Katióny $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) sa nachádzajú v **kamencoch $\text{CsM}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$** . Na rozdiel od komplexov Co^{III} , **Rh^{III} a Ir^{III} komplexy neposkytujú redukciou komplexy Rh^{II} a Ir^{II}** , ale napr. z amminokomplexov vzniká **kovový prvok**. Všetky rodité komplexy sú diamagnetické s konfiguráciou atómu Rh^{III} t_{2g}^6 . Rh^{III} a Ir^{III} tvoria komplexy s **tvrdými N-donormi**, napr. $[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, $[\text{Rh}(\text{bpy})_3]^{3+}$ (**obr. a**), $[\text{Rh}(\text{en})_3]^{3+}$, a **O-donormi**, napr. $[\text{Rh}(\text{acac})_3]$, $[\text{Ir}(\text{acac})_3]$ (**obr. b**), $[\text{Rh}(\text{ox})_3]^{3-}$, ale aj s mäkkými **P-donormi**, napr. *fac*- a *mer*- $[\text{IrH}_3(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{RhCl}_4(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{RhCl}_2(\text{H})(\text{PPh}_3)_2]$, a **S-donormi**, napr. $[\text{Ir}(\text{SCN})_6]^{3-}$ (**obr. c**).



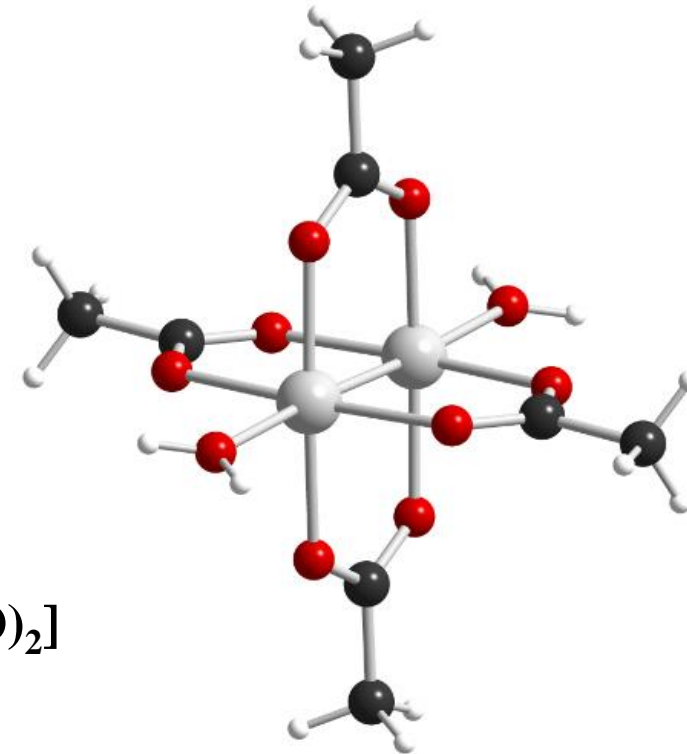
Štruktúra a) komplexného katiónu $[\text{Rh}(\text{bpy})_3]^{3+}$, b) komplexu $[\text{Ir}(\text{acac})_3]$, c) komplexného aniónu $[\text{Ir}(\text{SCN})_6]^{3-}$

Zatiaľ čo komplexy Co^{III} sú v podstate všetky oktaédrické, komplexy Co^{II} sú štruktúrne rôznorodejšie. Existujú tetraédrické (napr. $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{N}_3)_4]^{2-}$, $[\text{CoCl}_3(\text{MeCN})]^-$), štvorcové (napr. $[\text{Co}(\text{pc})]$, H_2pc = ftalocyanín), tetragonálne-pyramidálne (napr. $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$), oktaédrické (napr. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$), ale aj dodekaédrické komplexy (napr. $[\text{Co}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$).

Vodné roztoky jednoduchých solí obsahujú $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Zatiaľ čo katión $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ je stabilný, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ a komplexy Co^{II} s organickými amínmi sa ľahko oxidujú.

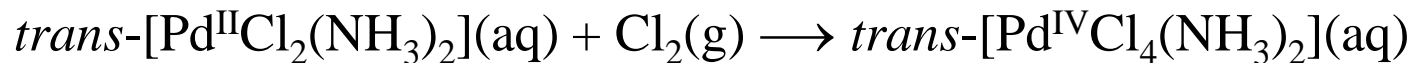
Komplexov Rh^{II} a Ir^{II} je relatívne málo. Najlepšie preštudované sú diméry typu $[\text{Rh}_2(\mu\text{-L})_4]$ (napr. $\text{L} = \text{RCOO}^-$) a $[\text{Rh}_2(\mu\text{-L})_4\text{L}'_2]$, ale analogické zlúčeniny Ir^{II} sú vzácné. Štruktúra komplexu $[\text{Rh}_2(\mu\text{-ac})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (obrázok) je znázornená na obrázku. Pokiaľ má axiálny ligand L' vhodne orientovaný druhý donorový atóm, môžu vznikáť polymérne reťazce s mostíkmi L' . Každý dimér obsahuje štruktúrnu jednotku $\{\text{Rh}_2\}^{\text{IV}}$, v ktorej na rozdiel od analogického diméru Cr^{II} s násobnou väzbou, je len jednoduchá väzba Rh-Rh .

Štruktúra molekuly $[\text{Rh}_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$

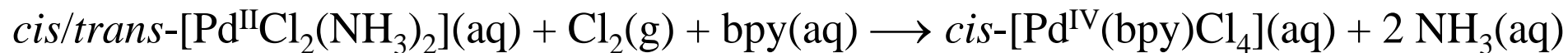


V prevažnej väčšine koordinačných zlúčenín má atóm Ni oxidačné číslo II (ojedinele I, III, IV), atómy Pd a Pt II a IV. Niektoré vlastnosti ich zlúčenín, najmä s oxidačným číslom II, sú analogické. Odlišnosti sa týkajú najmä tvaru koordinačného polyédra a rýchlosti substitučných reakcií. Pre Ni sú charakteristické rôzne tvary koordinačného polyédra. Pre zlúčeniny Pd^{II} a Pt^{II} je typický štvorcový, pre Pd^{IV} a Pt^{IV} oktaédrický tvar.

V oktaédrických komplexoch sú Pd^{IV} a Pt^{IV} v nízko-spinovom stave (t_{2g}^6), a teda diamagnetické. Počet komplexov Pd^{IV} je v porovnaní s Pt^{IV} omnoho menší a ich syntézy sú zvyčajne založené na oxidácii príslušných častíc Pd^{II}



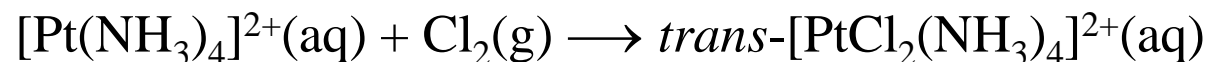
Didentátne ligandy, ako napr. bpy, si vynucujú vznik *cis*-izomérov



Pt^{IV} tvorí veľký počet termodynamicky a kineticky inertných oktaédrických komplexov, napr. amminkomplexy sú známe od počiatku koordinačnej chémie. V kvapalnom NH₃ sa pri -40 °C mení (NH₄)₂[PtCl₆] na [Pt(NH₃)₆]Cl₄



Zlúčeniny Pt^{IV} sa pripravujú oxidáciou zlúčenín Pt^{II}, napr. *trans*-[PtCl₂(NH₃)₄]²⁺ sa pripravuje oxidáciou [Pt(NH₃)₄]²⁺ chlórrom

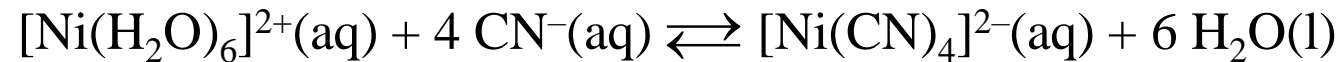


Pre komplexy Ni^{II} je známy veľký počet rôznych geometrických usporiadaní s koordinačnými číslami od 4 do 6. Poznáme **tetraédrické** (napr. [NiCl₄]²⁻, [NiBr₄]²⁻, [Ni(NCS)₄]²⁻), **štvorcové** (napr. [Ni(CN)₄]²⁻, [Ni(Hdmg)₂], H₂dmg = dimetylglyoxím), **trigonálne-bipyramidálne** (napr. [Ni(CN)₅]³⁻ v závislosti od katiónu), **tetragonálne-pyramidálne** (napr. [Ni(CN)₅]³⁻ v závislosti od katiónu) a **oktaédrické** (napr. [Ni(H₂O)₆]²⁺, [Ni(NH₃)₆]²⁺, [Ni(bpy)₃]²⁺, [Ni(en)₃]²⁺, [NiF₆]⁴⁻, [Ni(NCS)₆]⁴⁻) komplexy.

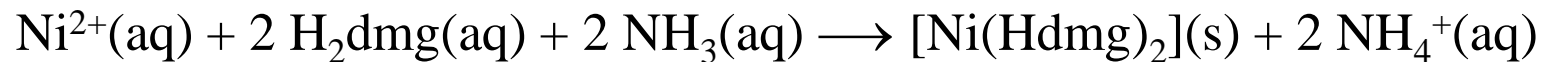
Najbežnejšie sú však **oktaédrické a štvorcové komplexy**. V prípade niektorých komplexov **dochádza k rovnováham medzi štvorcovou a tetraédrickou, ako aj medzi štvorcovou a oktaédrickou koordináciou**.

V zelených vodných roztokoch Ni^{II}, ktoré neobsahujú iné komplexotvorné činidlá, sa nachádza **katión [Ni(H₂O)₆]²⁺**. Ten je súčasťou aj **mnohých hydratovaných solí oxokyselín**, napr. Ni(NO₃)₂·6H₂O, NiSO₄·7H₂O, Ni(ClO₄)₂·6H₂O. Soli obsahujúce katión [Ni(NH₃)₆]²⁺ (napr. [Ni(NH₃)₆]Cl₂) sú **zvyčajne fialové a rozpúšťajú sa na modré roztoky**. Vo vodnom roztoku je **ión [Ni(NH₃)₆]²⁺ stály len v prítomnosti nadbytku NH₃**, bez jeho prítomnosti dochádza k postupnej substitúcii NH₃ za H₂O a vznikajú častice ako napr. [Ni(NH₃)₄(H₂O)₂]²⁺.

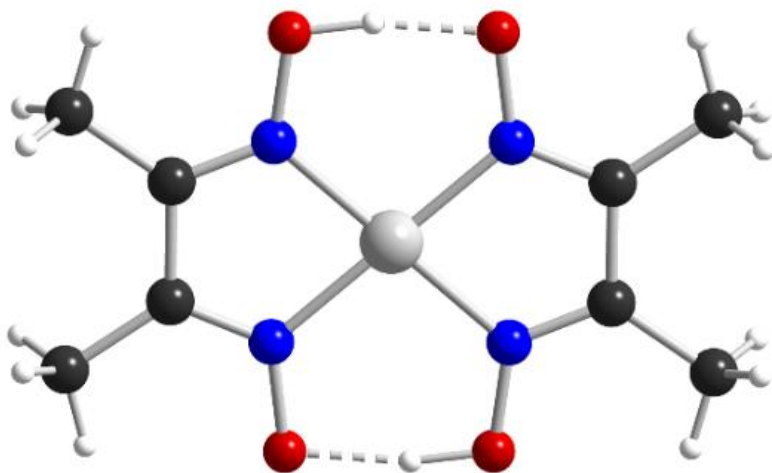
Štvorcové komplexy Ni^{II} sú majú rôzne sfarbenie. Reakciou Ni^{II} soli s roztokom kyanidu vzniká žltý vodný roztok obsahujúci **štvorcové [Ni(CN)₄]²⁻ anióny**



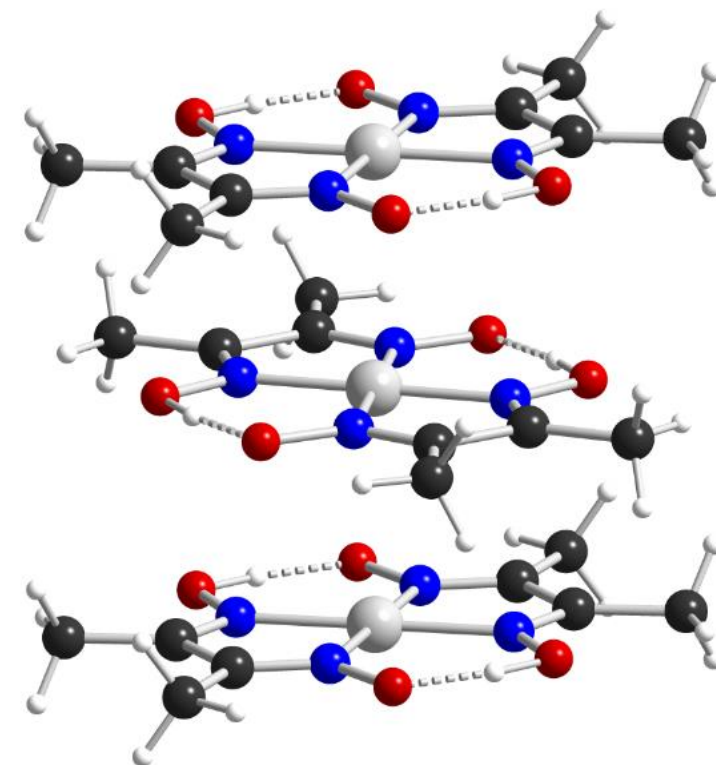
Typickým štvorcovým komplexom je aj **červený bis(dimetylglyoximáto)nikelnatý komplex** $[\text{Ni}(\text{Hdmg})_2]$, ktorý sa používa na dôkaz a kvantitatívne gravimetrické stanovenie kationov Ni^{2+} reakciou s amoniakálnym roztokom H_2dmg .



Komplex $[\text{Ni}(\text{Hdmg})_2]$ (obr. a) má molekulovú štruktúru. Dva aniónové ligandy Hdmg^- sú spojené silnými intramolekulovými vodíkovými väzbami, ktoré stabilizujú štvorcovú štruktúru. Vďaka tomu sú molekuly v kryštálovej štruktúre usporiadané tesne nad sebou do stĺpcov (obr. b).



a)



b)

Kryštálová štruktúra $[\text{Ni}(\text{Hdmg})_2]$ a) molekula $[\text{Ni}(\text{Hdmg})_2]$, b) usporiadanie molekúl $[\text{Ni}(\text{Hdmg})_2]$ do stĺpcov.

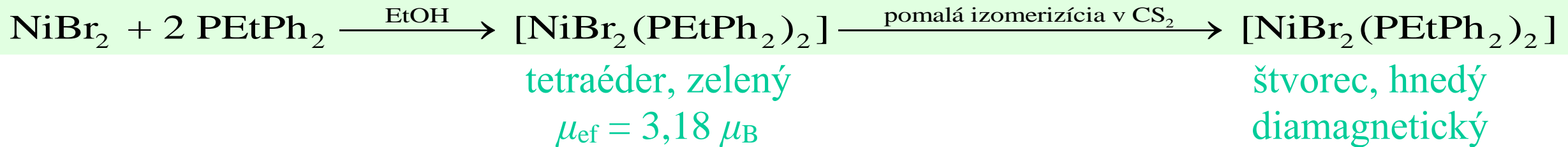
Mnoho komplexov Ni^{II} má rôzny typ koordinačného polyédra s koordinačným číslom 4 a 6 a často nie je ani jeden z nich výrazne preferovaný, ako ukazujú nasledujúce príklady.

Oktaédrické a štvorcové komplexy

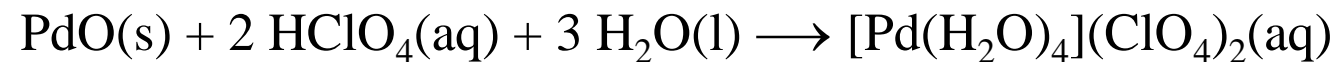
Komplex *trans*-[Ni(ClO₄)₂(py)₄] je modrá paramagnetická látka s oktaédrickým koordinačným polyédrom. Rovnaké zloženie má aj žltá komplexná zlúčenina [Ni(py)₄](ClO₄)₂, ktorý obsahuje štvorcové katióny [Ni(py)₄]²⁺.

Tetraédrické a štvorcové komplexy

Halogenidy typu NiX₂L₂ sú vo všeobecnosti štvorcové, ak neutrálny ligand L je trialkylfosfán PR₃ a tetraédrické, ak L je triarylfosfán PAr₃. Pre L = PEtPh₂ je známy zelený tetraédrický komplex [NiBr₂(PEtPh₂)₂], ktorý po rozpustení v CS₂ pomaly izomerizuje na hnedý štvorcový diamagnetický komplex [NiBr₂(PEtPh₂)₂].



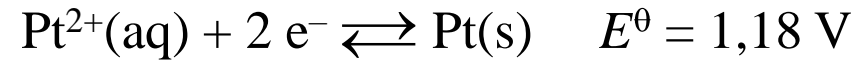
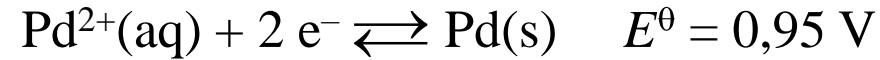
Reakciou PdO s kyselinou chloristou vzniká [Pd(H₂O)₄](ClO₄)₂ obsahujúci diamagnetické štvorcové katióny [Pd(H₂O)₄]²⁺.



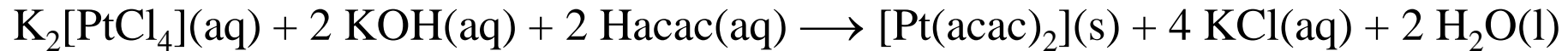
Ión [Pt(H₂O)₄]²⁺ sa v roztoku pripravuje pôsobením vodného roztoku AgClO₄ na [PtCl₄]²⁻

$$4 \text{Ag}^+(\text{aq}) + [\text{PtCl}_4]^{2-}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O(l)} \longrightarrow [\text{Pt(H}_2\text{O)}_4]^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{AgCl(s)}$$

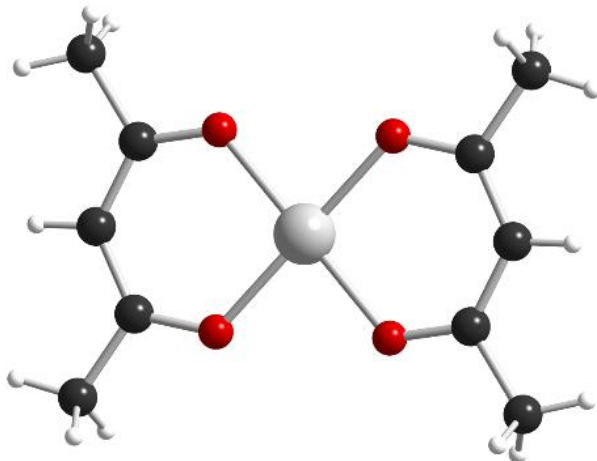
Malý počet komplexov s *O*-donormi je spôsobený tým, že Pd^{II} a Pt^{II} sú mäkké Lewisove kyseliny, ktoré preferujú mäkké donory, ako sú atómy síry a fosforu. Aj keď štruktúru $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SbF}_6]_2$ sa podarilo určiť röntgenovou štruktúrnou analýzou, tetraakvakatióny $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) sú relatívne nestále – oba katióny sú v porovnaní s $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ pomerne dobré oxidačné činidlá



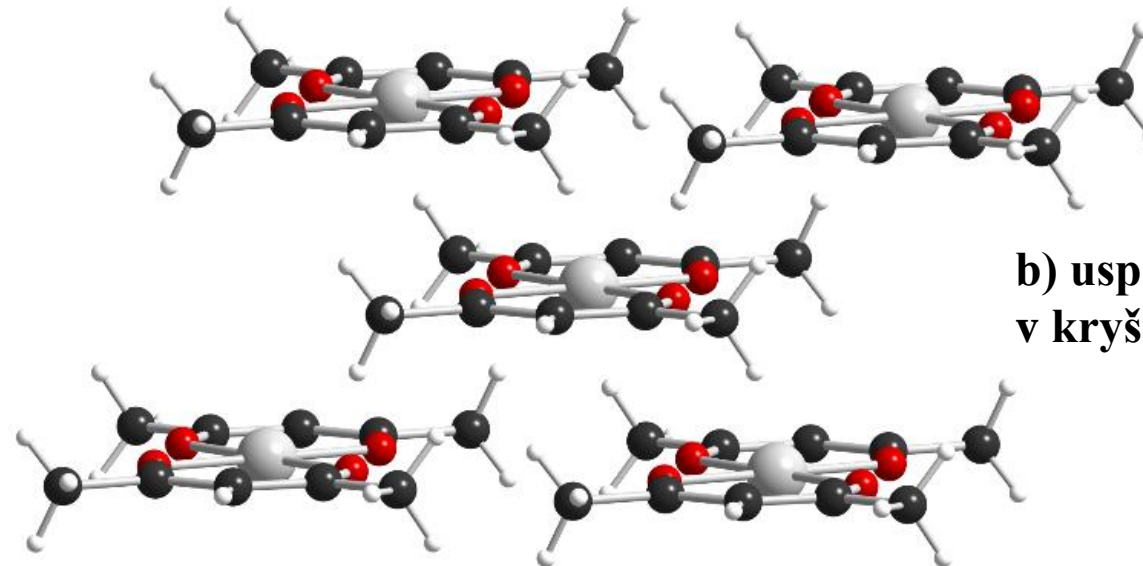
Reakciou $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ s KOH a nadbytkom 2,4-pentadiónu (acetylacetonu, Hacac) vzniká monométny žltý štvorcový bis(acetylacetonáto)platnatý komplex $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$ (obr. a, b)



Komplex $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$ sa používa ako prekursor na prípravu katalyzátorov založených na platine.

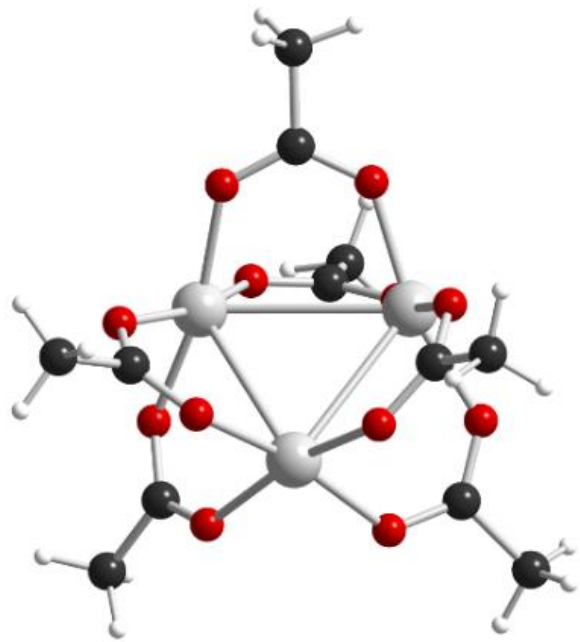


a) molekula $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$

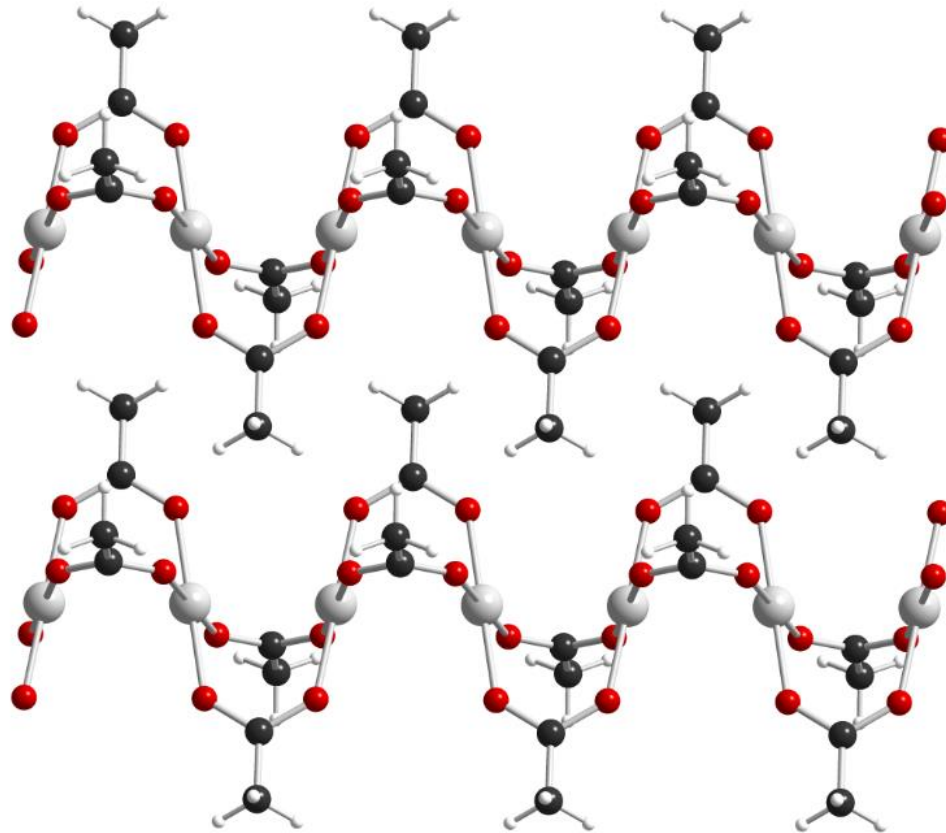


b) usporiadanie molekúl v kryštálovej štruktúre $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$

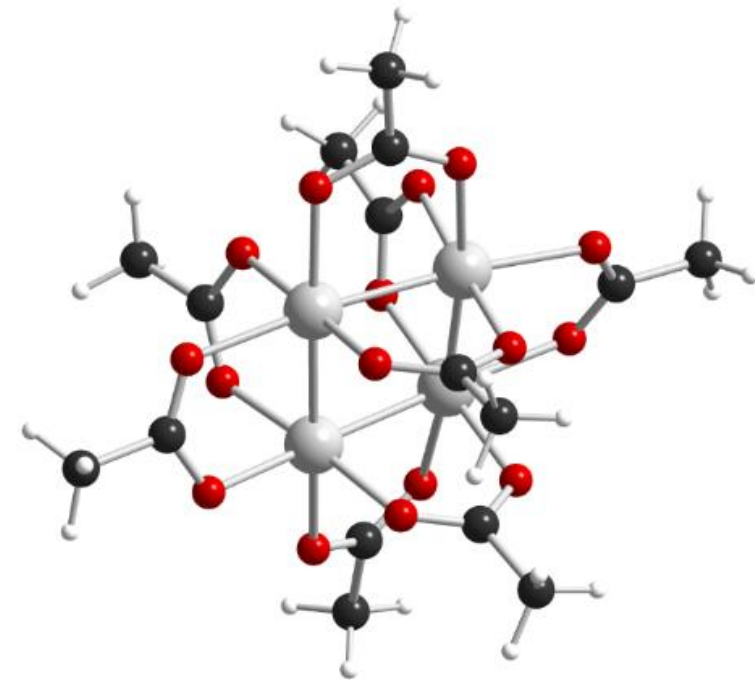
Červenohnedý octan paládnatý existuje v molekulovej trimérnej modifikácii $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_3$ (obr. a) alebo polymérnej modifikácii $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_n$ (obr. b). Atómy Pd sú v $[\text{Pd}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2]_3$ usporiadané do trojuholníka a každá dvojica atómov Pd je spojená dvomi mostíkovými acetáto ligandmi tak, že atómy Pd majú štvorcovú koordináciu. Octan platnatý má tetramérnu molekulovú štruktúru $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_4$ (obrázok) v ktorej sú štyri atómy Pt^{II} spojené väzbami Pt–Pt do štvorca.



a) trimérna molekula
 $[\text{Pd}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2]_3$



b) reťazcová polymérna
štruktúra $[\text{Pd}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2]_n$



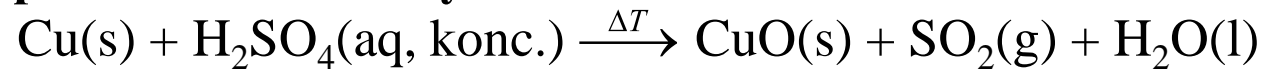
Tetramérna molekula
 $[\text{Pt}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2]_4$

Soli kyslíkatých kyselín a komplexy prvkov 11. skupiny

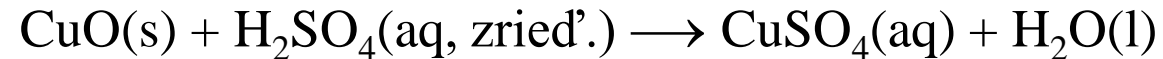
Oxidačné číslo III je pre zlúčeniny Au typické, avšak soli oxokyselín Au^{III} sú pomerne vzácne, rovnako ako zlúčeniny Cu^{III} a Ag^{III} . Komplexy atómov Cu^{III} , Ag^{III} a Au^{III} (d^8) majú zvyčajne štvorcový tvar, a teda sú diamagnetické. Oxidačné číslo II je typické len pre atóm medi. Oxidačné číslo I je charakteristické pre atóm striebra, menej stabilné je pre atómy medi a zlata.

Katióny $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ sa nachádzajú napr. v $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a Tuttonovej soli $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. V kryštálovej štruktúre je katión $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ zvyčajne deformovaný, napr. v $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sú tri rôzne dĺžky väzieb Cu–O 194 pm, 198 pm a 238 pm.

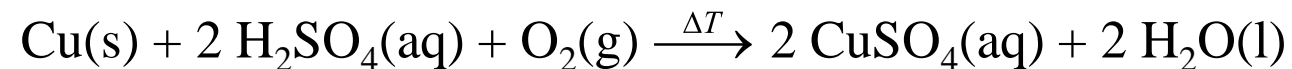
Zo solí oxokyselín prvkov 11. skupiny je najpoužívanejší pentahydrát síranu meďnatého (modrá skalica). Laboratórne sa najčastejšie pripravuje dvojkrokovou syntézou. V prvom kroku sa najskôr zahriatím medi v koncentrovanej H_2SO_4 pripraví oxid meďnatý



V druhom kroku CuO reaguje so zriedenou kyselinou sírovou

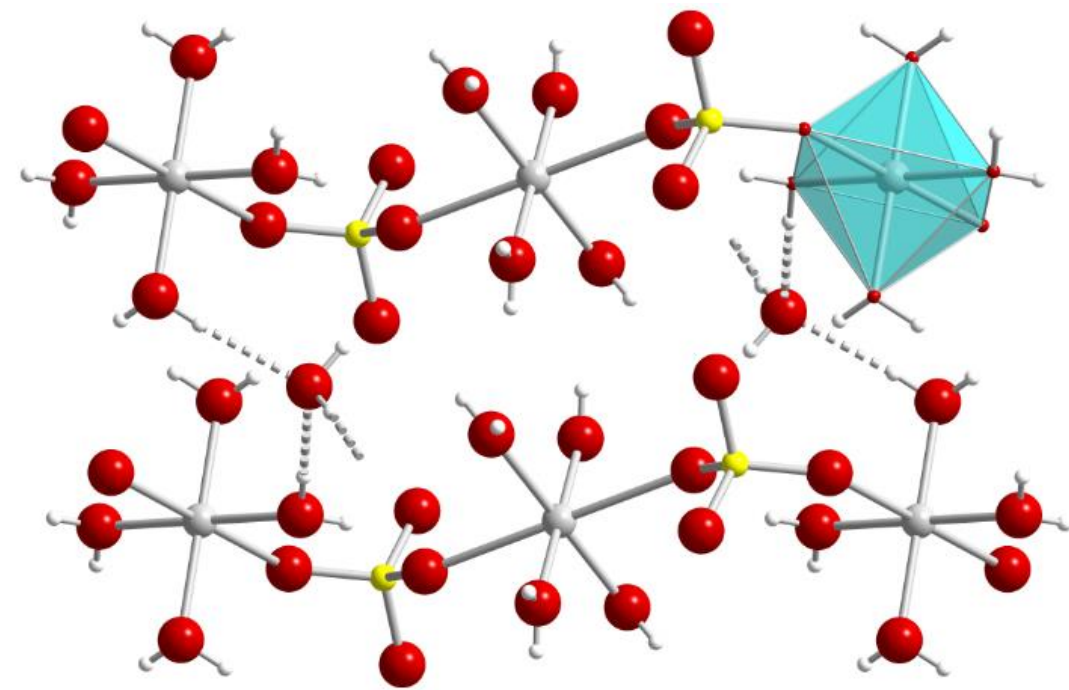


Pri priemyselnom postupe sa do teplej reakčnej zmesi medi s kyselinou sírovou vháňa dikyslík, čím sa priamo pripraví síran meďnatý

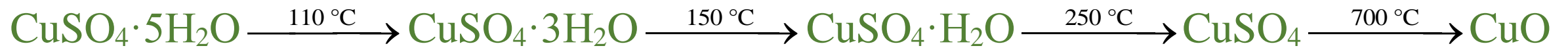


V kryštálovej štruktúre $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**obrázok**) sú na atóm Cu^{II} v ekvatoriálnych polohách koordinované štyri akvaligandy a v axiálnych polohách mostíkové síranové anióny. Tvar koordinačného polyédra je predĺžená tetragonálna bipyramída. Nekoordinované molekuly vody sú viazané iba vodíkovými väzbami. Zloženie modrej skalice teda presnejšie vystihuje vzorec $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\mu\text{-SO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ – monohydrát tetraakva-sulfátomed'natého komplexu.

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



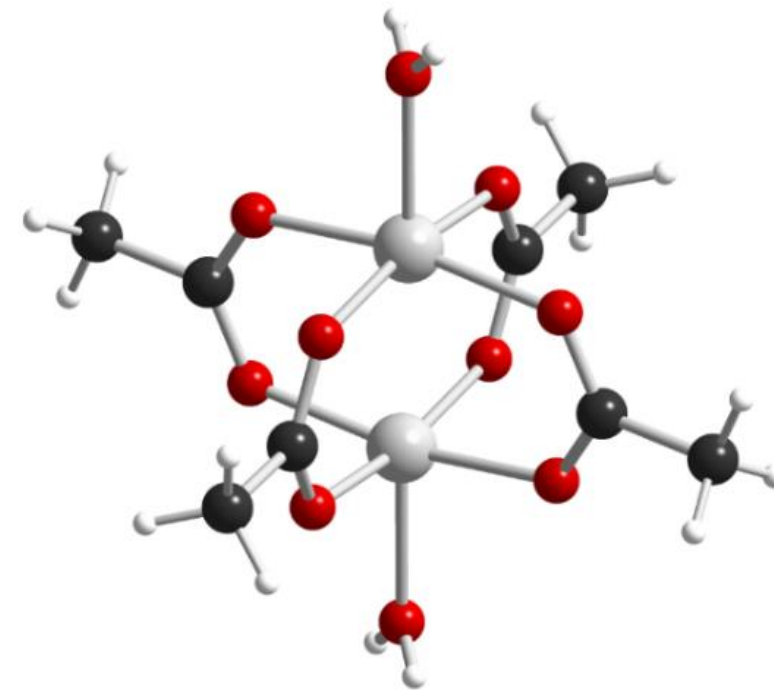
Pentahydrát síranu med'natého pri zahrievaní postupne uvoľňuje vodu, čím sa získa biely bezvodý CuSO_4 , ktorý sa d'alsím zvyšovaním teploty rozloží na oxid med'natý a oxid sírový.



Síran med'natý a dusičnan med'natý sú komerčne dostupné látky, ktoré sú východiskovými zlúčeninami na prípravu d'alsích med'natých zlúčenín. Tiež sa používajú ako fungicídy.

Uhličitan med'natý nie je známy, známe sú len modré, resp. **zelené hydroxid-uhličitaný med'natý**, ktoré sú vo vode nerozpustné. Vyskytujú sa aj v prírode ako minerály, napr. **zelený malachit** $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ alebo **modrý azurit** $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Často sa tieto zlúčeniny používajú ako východiskové zlúčeniny pri príprave iných med'natých solí.

Monohydrát octanu meďnatého $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (obrázok) je dimérny komplex $[\text{Cu}_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ a štruktúrne sa podobá na analogický chrómnatý komplex, avšak bez väzby $\text{Cu}\text{--}\text{Cu}$. V dimérnej štruktúre $[\text{Cu}_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ sú dva atómy Cu^{II} spojené štyrmi acetátovými mostíkmi. Axiálne viazané molekuly vody v komplexe $[\text{Cu}_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ je možné nahradiť aj inými, napr. *O*- alebo *N*-donorovými ligandmi.

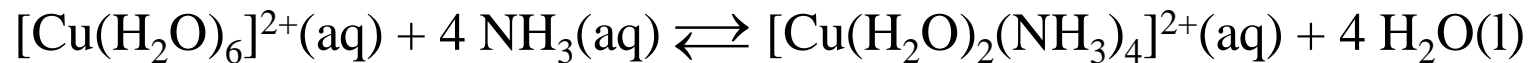


Molekulová štruktúra $[\text{Cu}_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$

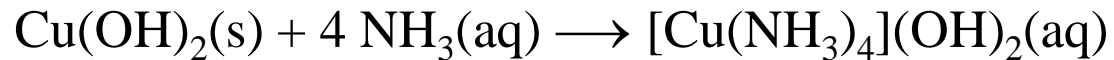
Komplexov Cu^{II} je známe obrovské množstvo, preto sa obmedzíme len na vybrané častice. Veľmi bežné sú komplexy Cu^{II} s *N*- a *O*-donorovými ligandmi, v ktorých prevažujú koordinačné čísla 4, 5 a 6. Pre komplexy Cu^{II} je charakteristická značná variabilita koordinačných polyédrov. Poznáme tetraédrické (napr. $[\text{Cu}(\text{NCS})_4]^{2-}$, $[\text{CuCl}_4]^{2-}$), štvorcové (napr. $[\text{Cu}(\text{ox})_2]^{2-}$), trigonálne-bipyramidálne (napr. $[\text{CuCl}_5]^{3-}$), tetragonálne-pyramidálne (napr. $[\text{CuCl}(\text{py})_4]^+$) a oktaédrické komplexy (napr. $[\text{Cu}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{phen})_3]^{2+}$).

V mnohých komplexoch je zrejмый vplyv Jahnovho-Tellerovho efektu (konfigurácia d^9), preto sa komplexy s koordinačným číslom 6 vyznačujú variabilitou väzbových vzdialeností medzi atómami Cu^{II} a donorovými atómami. Zvlášť veľká deformácia bola pozorovaná v prípade katiónu $[\text{Cu}(\text{bpy})_3]^{2+}$, v ktorom majú ekvatoriálne väzby dĺžku 203 pm a axiálne 223 a 245 pm.

Po pridaní amoniaku sa v katióne $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ nahradia len štyri molekuly vody

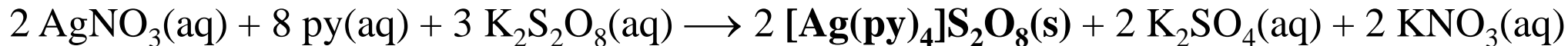


Soli obsahujúce katión $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ môžu byť pripravené len v kvapalnom amoniaku. Vo veľmi koncentrovaných roztokoch en vzniká $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$. **Tmavomodrý roztok $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ (Schweizerovo činidlo)** vzniká reakciou $\text{Cu}(\text{OH})_2$ s vodným roztokom NH_3



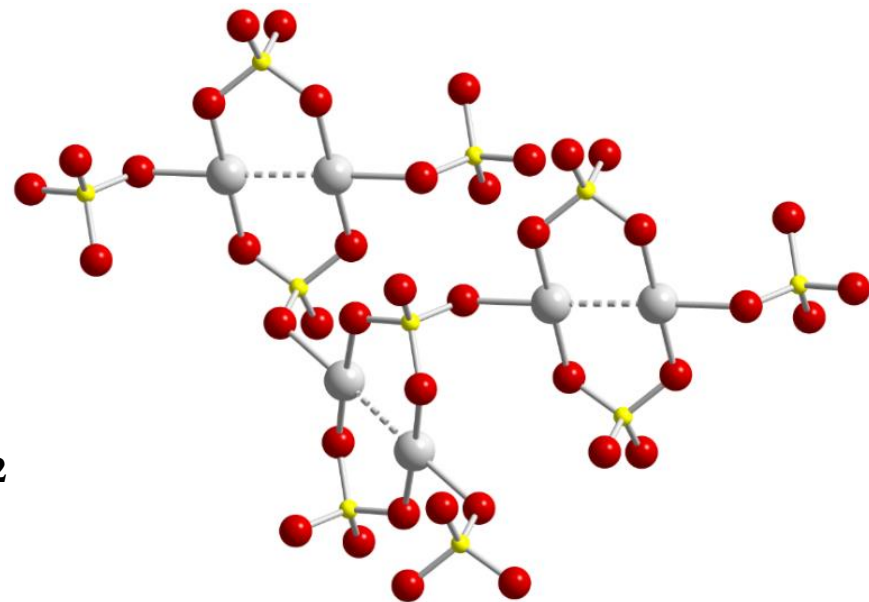
Roztok $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ má zvláštnu schopnosť rozpúšťať celulózu a ak sa roztok celulózy okyslí, vzniká syntetické viskózne vlákno. Vzhľadom k produkcii viskózy má táto reakcia historický význam.

Komplexy Ag^{II} sú paramagnetické a zvyčajne štvorcové. Je možné ich pripraviť z vodných roztokov solí Ag^{I} veľmi silnými oxidačnými činidlami v prítomnosti zodpovedajúcich ligandov

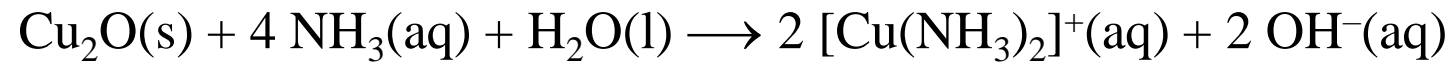


Zlúčeniny obsahujúce Au^{II} sú vzácne. **Poznáme napr. zlúčeninu $\text{Au}_2(\text{SO}_4)_2$, ktorá obsahuje dvojjadrové centrum $(\text{Au}_2)^{\text{IV}}$.**

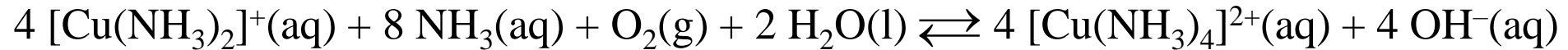
Kryštálová štruktúra zlúčeniny $\text{Au}_2(\text{SO}_4)_2$



Ión Cu^+ má konfiguráciu d^{10} a meďné soli sú teda **diamagnetické a bezfarebné**. Sfarbené sú len ak dochádza k prenosu náboja spojeného s absorpciou vo viditeľnej oblasti spektra, napr. v **červenom oxide meďnom**. Vo vode málo rozpustný Cu_2O reaguje s vodným roztokom NH_3 .



Katióny $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ sa v nadbytku amoniaku ľahko oxidujú kyslíkom za vzniku modrých katiónov $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

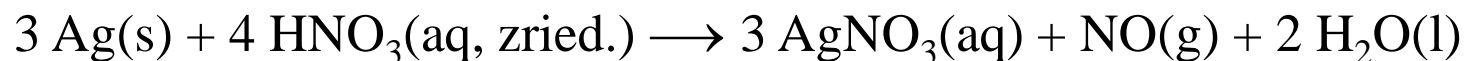
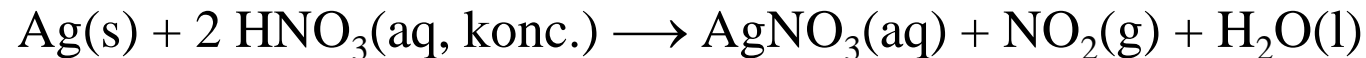


Komplex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ je príkladom **lineárnej koordinácie Cu^I** a okrem neho sa lineárne usporiadanie pozoruje napr. v $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ alebo $[\text{CuCl}_2]^-$. Častý tvar koordinačného polyédra komplexov **Cu^I je aj tetraéder** (napr. $[\text{CuCl}_4]^{3-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ $[\text{Cu}(\text{py})_4]^+$). **Atóm Cu^I sa chová ako mäkká Lewisova kyselina** a má tendenciu viazať sa s mäkkými Lewisovými zásadami, ako sú *S*- alebo *P*-donory, aj keď sú známe aj komplexy s *O*- a *N*-donormi.

Soli **Ag^I sú väčšinou bezvodé** a okrem **AgF , AgNO_3 a AgClO_4** sú málo rozpustné vo vode. V roztokoch rozpustných solí Ag^I sa uvažuje o prítomnosti lineárneho katiónu $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$.

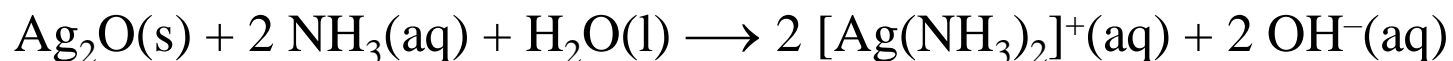
Najvýznamnejšou striebornou soľou je AgNO_3 . Je to bezfarebná, vo vode dobre rozpustná látka s relatívne malou teplotou topenia ($t_t = 209\text{ }^\circ\text{C}$). V kryštálovej štruktúre AgNO_3 sa na atóm Ag viaže šesť atómov kyslíka z dusičnanových aniónov, ktoré sú viazané mostíkovo alebo chelátovo. Medzi atómami striebra sú prítomné interakcie $\text{Ag}\cdots\text{Ag}$.

AgNO_3 sa pripravuje reakciou striebra s roztokom kyseliny dusičnej

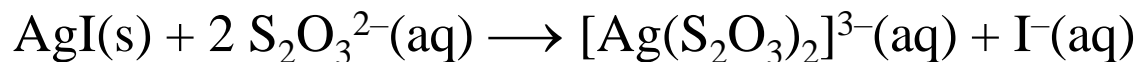


Veľa iných strieborných solí kyslíkatých kyselín, napr. **fosforečnan, uhličitan, síran alebo siričitan**, sú vo vode málo rozpustné a dajú sa získať zrážacími reakciami.

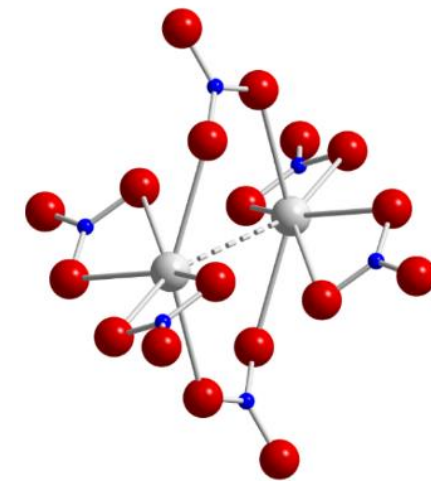
Málo rozpustné strieborné soli zväčša dobre reagujú s roztokmi obsahujúcimi vhodné ligandy, napr. v roztokoch amoniaku vzniká lineárny kation $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$



Pre **komplexy Ag^I** je bežné **lineárne**, ako aj **tetraédrické** usporiadanie, ale Ag^I je schopné koordinácie v rozmedzí koord. čísel od 2 do 6. V $\text{NH}_3(\text{l})$ sa naproti tomu tvoria **katióny $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]^+$** . V roztokoch tiosíranov vzniká



Jednoduché zlúčeniny Au^I sú **väčšinou veľmi málo rozpustné**, ale poznáme aj dobre rozpustných koord. zlúčenín Au^I , v ktorých je **lineárna koordinácia**, napr. $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Sú známe aj **trigonálne** a **tetraédrické** komplexy Au^I . **Au^I** , podobne ako Ag^I a Cu^I , **preferuje mäkké donory**, preto je známy veľký počet komplexov s väzbami Au-P a Au-S .



Kryštálová štruktúra AgNO_3

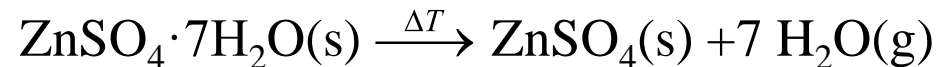
Soli kyslíkatých kyselín a komplexy prvkov 12. skupiny

Atómy Zn, Cd a Hg **uprednostňujú** v zlúčeninách **oxidačné číslo II**. Zinočnaté, kademnaté aj ortuťnaté zlúčeniny sú diamagnetické. Zinočnaté a kademnaté zlúčeniny sú bezfarebné, ortuťnaté zlúčeniny sú často intenzívne sfarbené.

Komerčne dostupnými oxozlúčeninami Zn^{II} a Cd^{II} sú **uhličitany, sírany a dusičnany**. Síran zinočnatý aj kademnatý sú veľmi dobre rozpustné vo vode. Kryštalický $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (biela skalica) **vzniká kryštalizáciou po reakcii Zn, ZnO, Zn(OH)₂ alebo ZnCO₃ so zriedenou kyselinou sírovou**, napr.



Pri zahrievaní $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dochádza najskôr pri teplote 250 °C k dehydratácii

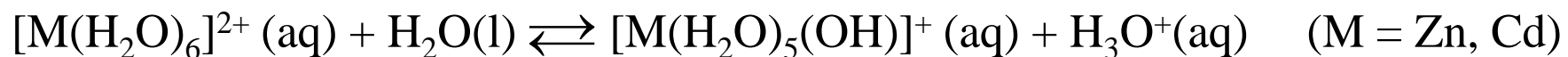


a pri teplote **nad 750 °C k rozkladu:**



Síran kademnatý možno pripraviť ako heptahydrát, za laboratórnych podmienok sa však z vodných roztokov vylučuje kryštalohydrát zloženia **$3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$** .

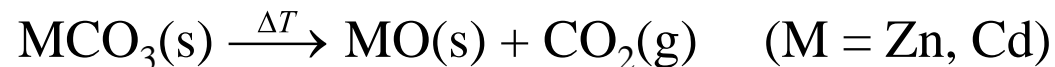
Hexahydráty $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obsahujú **v tuhom stave oktaédrické ióny $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$** . Ióny $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (M = Zn, Cd) **sú prítomné vo vodných roztokoch** a v dôsledku hydrolýzy uvedených katiónov sú ich **roztoky slabo kyslé**.



Málo rozpustné soli ZnCO_3 a CdCO_3 sa lab. pripravujú reakciou roztoku NaHCO_3 na vodné roztoky solí Zn^{II} a Cd^{II}



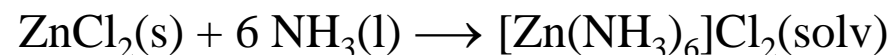
Vzhľadom na značný polarizačný účinok kationov Zn^{2+} a Cd^{2+} sa **uhličitany pri zahrievaní ľahko rozkladajú**



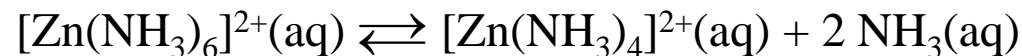
Pre komplexy Zn^{II} a Cd^{II} je známy **veľký počet rôznych koordinačných polyédrov**. Najbežnejšie sú koordinačné čísla 4, 5 a 6. Poznáme napr. **tetraédrické** ($[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$), **tetragonálne-pyramidálne** ($[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]$), ale aj **oktaédrické** komplexy ($[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{en})_3]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{acac})_3]^{-}$).

Je známe veľké množstvo komplexov Zn^{II} . Záujem o tieto komplexy súvisí najmä so štúdiom ich významu v živých systémoch. **Zn^{II} je na hranici medzi mäkkými a tvrdými centrálnymi atómami** a ľahko tvorí komplexy s rôznymi donorovými atómami, napr. s **tvrdými N- a O-donormi**, ale aj s **mäkkými S-donormi**.

Soli obsahujúce kationy $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ vznikajú **reakciami v kvapalnom amoniaku**, napr.



Avšak **vo vodnom roztoku sú oktaédrické kationy $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ v rovnováhe s tetraédrickými kationmi $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$**



Podobne sa vo vodných roztokoch NH_3 **vyskytujú $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$** , ale pri veľkých koncentráciách NH_3 **vzniká aj $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$** .

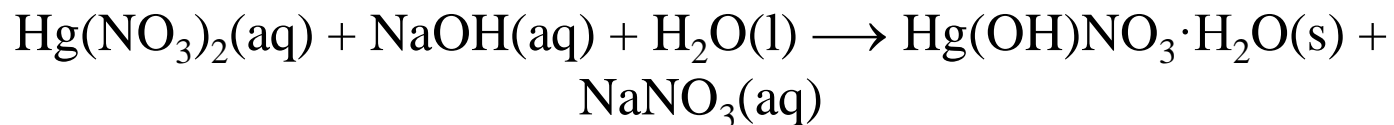
Komplex $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ má **tetragonálne-pyramidálnu** koordinačnú sféru. V štruktúre uvedeného komplexu sú v **ekvatoriálnych polohách chelátovo koordinované dv aniónové acetylacetonátoligandy** a v axiálnej polohe je koordinovaná molekula vody.

Kryštalová štruktúra molekulového komplexu $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]$

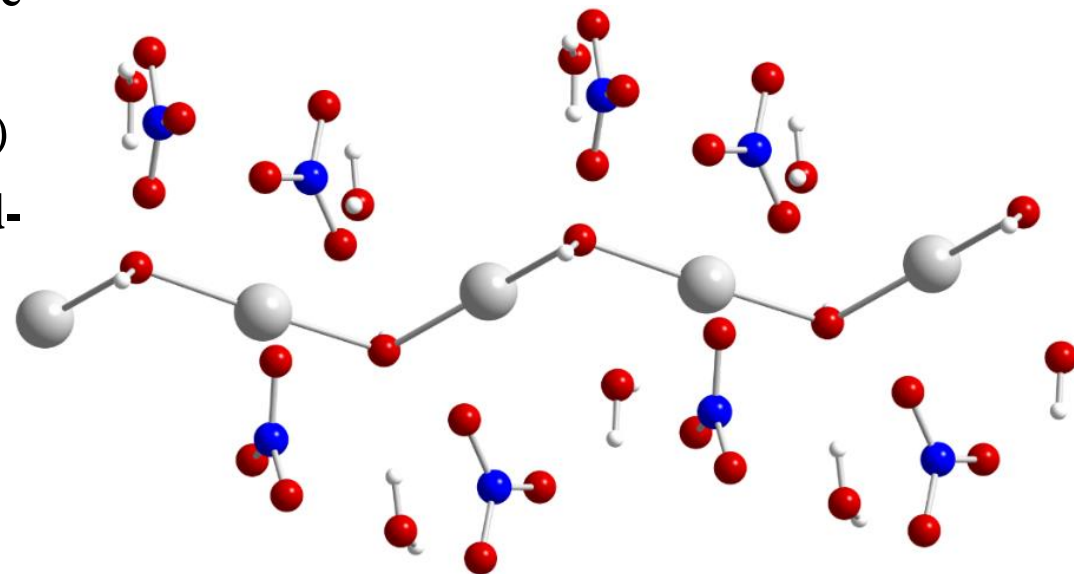
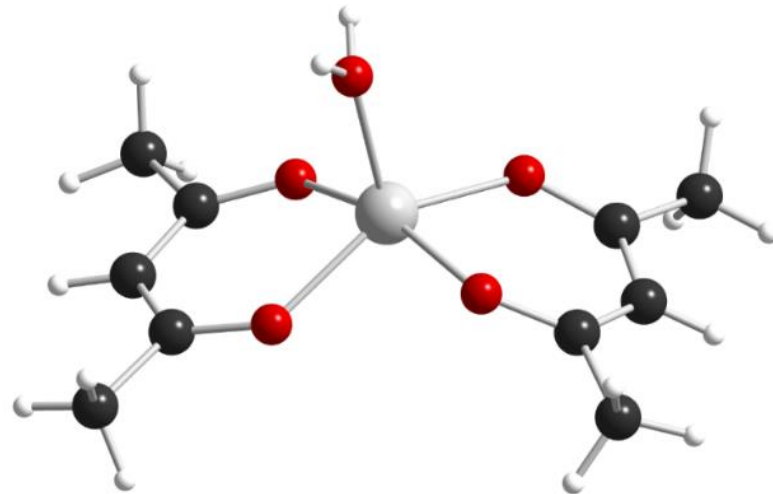
V **ortutnatých soliach silných kyselín** (napr. dusičnan, síran, chloristan) **prevládajú iónové interakcie**, a preto sú bezfarebné a vo vode dobre rozpustné. Ich roztoky v reagujú kyslo



V dôsledku uvedenej hydrolyzy je možné **získať mnoho hydroxid-solí**, napr. $\text{Hg}(\text{OH})\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (tzv. **zásaditý dusičnan ortutnatý**)

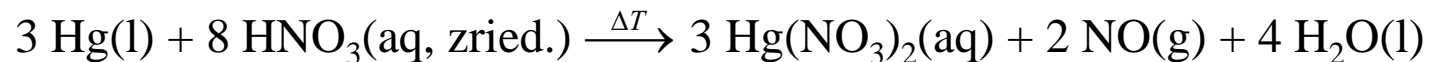
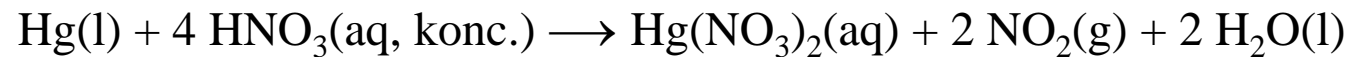


V jeho štruktúre sú prítomné **reťazce tvorené atómami Hg^{II}** a **mostíkovými skupinami OH**, dusičnanové anióny a molekuly vody.



Iónová kryštalová štruktúra $\text{Hg}(\text{OH})\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

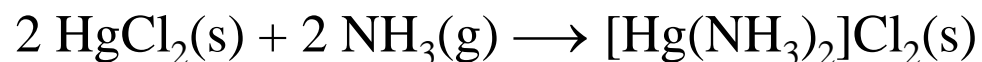
Hg(NO₃)₂ je stály v roztoku len za prítomnosti nadbytku silnej kyseliny. Pripravuje sa vo forme bezfarebných kryštálov reakciami



Vo veľkom nadbytku dusičnanových aniónov vzniká komplexný anión [Hg(NO₃)₄]²⁻ s chelátovo viazanými nitráto ligandmi a so štvorcovo-antiprizmatickým tvarom koordinačného polyédra (koordinačné číslo atómu Hg^{II} je 8). K soliam Hg^{II}, ktoré sú vo vode veľmi málo rozpustné, a preto stále voči hydrolýze, patria napr. fosforečnany, tiokyanatany a kyanidy.

Atóm Hg^{II} (*d*¹⁰) tvorí zvyčajne komplexy s koordinačnými číslami od 2 do 6: lineárne ([Hg(NH₃)₂]²⁺, [Hg(py)₂]²⁺), trigonálne ([HgI₃]⁻), tetraédrické ([Hg(en)₂]²⁺, [Hg(SCN)₄]²⁻, [HgI₄]²⁻) a oktaédrické ([Hg(en)₃]²⁺). Atóm Hg^{II} je mäkkým centrálnym atómom (mäkkou Pearsonovou kyselinou), a preto preferuje najmä koordináciu s *S*-donormi.

Príkladom komplexnej zlúčeniny Hg^{II} s koordinačným číslom 2 je [Hg(NH₃)₂]Cl₂, ktorý vzniká reakciou

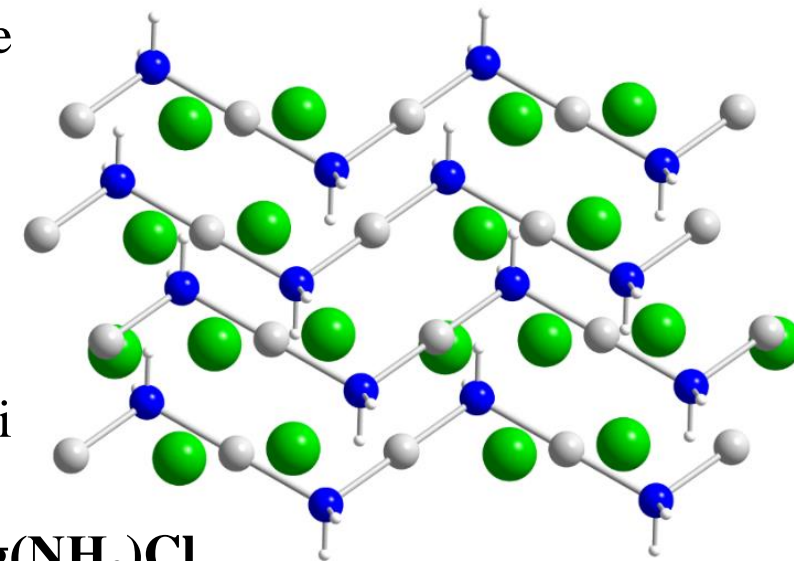


Po rozpustení [Hg(NH₃)₂]Cl₂ vo vodnom roztoku amoniaku vzniká zrazenina

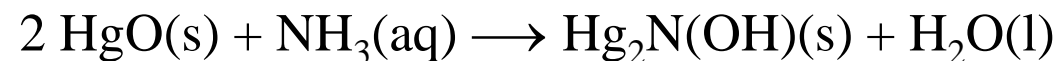


Štruktúra Hg(NH₂)Cl má reťazce tvorené atómami Hg^{II} a mostík. skupinami NH₂.

Iónová kryštalová štruktúra Hg(NH₂)Cl



Reakciou HgO s vodným roztokom amoniaku dochádza k tvorbe hydroxid-nitridu ortuťnatého

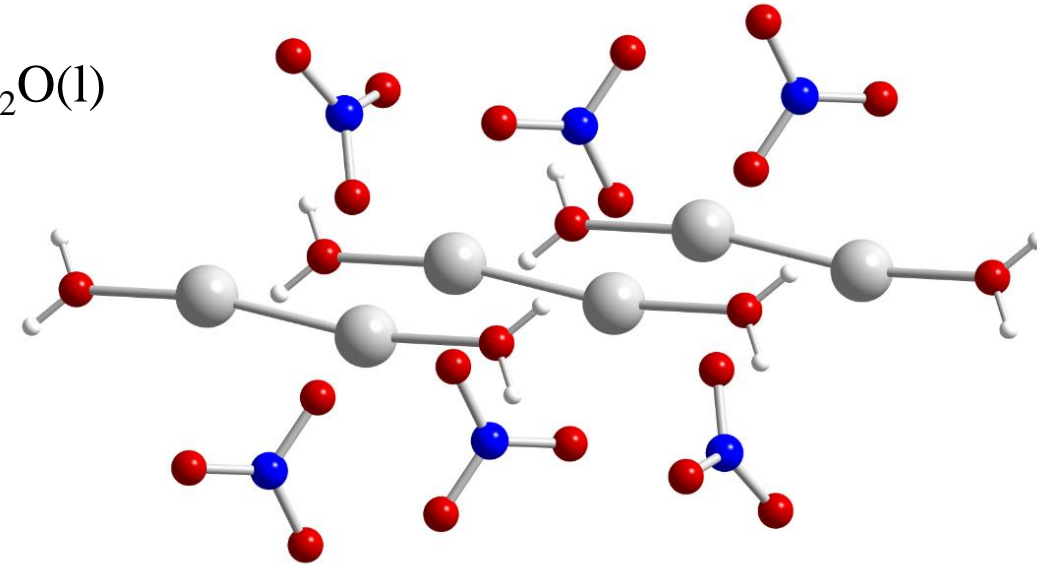


Ortuťné zlúčeniny obsahujú katióny Hg_2^{2+} so vzdialenosťou Hg–Hg 250 až 270 pm, čo zodpovedá **jednoduchéj väzbe**. Medzi známe ortuťné zlúčeniny patria vo vode dobre rozpustné $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Z ich roztokov možno pripraviť ostatné, menej rozpustné soli (síran, bromičnan, jodičnan, octan).

Vodný roztok $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ sa pripravuje **reakciou zriedenej kyseliny dusičnej s ortuťou** za studena



$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obsahuje **lineárne katióny $[\text{H}_2\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{OH}_2]^{2+}$** s väzbovou vzdialenosťou Hg–Hg 254 pm a **iónovo viazanými dusičnanovými aniónmi**. Bezvodý $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ je možné pripraviť sušením $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ v exsikátore nad konc. H_2SO_4 .



Iónová kryštalová štruktúra $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Roztok dusičnanu ortuťného je kyslý v dôsledku hydrolyzy



Katión Hg_2^{2+} tvorí len veľmi málo stále komplexy.