

## Prvky 11. až 12. skupiny PS prvkov

### Elektrónová konfigurácia

$^{29}\text{Cu}$ [Ar] $3d^{10}4s^1$	$^{30}\text{Zn}$ [Ar] $3d^{10}4s^2$
$^{47}\text{Ag}$ [Kr] $4d^{10}5s^1$	$^{48}\text{Cd}$ [Kr] $4d^{10}5s^2$
$^{79}\text{Au}$ [Xe] $4f^{14}$ $5d^{10}6s^1$	$^{80}\text{Hg}$ [Xe] $4f^{14}$ $5d^{10}6s^2$

### Oxidačné čísla

Cu	Zn
<b>I, II,</b> III	<b>II</b>
Ag	Cd
<b>I</b>	<b>II</b>
Au	Hg
I, <b>III</b>	I, <b>II</b>

1. Charakteristické oxidačné čísla Cu sú **II** a **I**, Ag **I** a Au **III**.
2. Atómy Zn, Cd a Hg nemajú v zlúčeninách väčšie oxidačné číslo než **II**
3. Hg tvorí aj zlúčeniny, v ktorých má ox. č. **I**, **2/3** a **1/2** v katiónoch  $[\text{Hg-Hg}]^{2+}$ ,  $[\text{Hg-Hg-Hg}]^{2+}$  a  $[\text{Hg-Hg-Hg-Hg}]^{2+}$ .
4. Hydratovaná forma –  $\text{Cu}^{2+}$  ( $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ),  $\text{Ag}^+$   $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ .

**$\text{Cu}^+$  a  $\text{Au}^+$  - tendencia k disproportionácii**



**$\text{Cu}^{\text{I}}$  a  $\text{Au}^{\text{I}}$  – len v tuhých látkach a komplexoch**





# Typické koordinačné čísla pre najbežnejšie ióny prechodných d-prvkov

$M^+$	Coordination Numbers	$M^{2+}$	Coordination Numbers	$M^{3+}$	Coordination Numbers
$Cu^+$	2, 4	$Mn^{2+}$	4, 6	$Sc^{3+}$	6
$Ag^+$	2	$Fe^{2+}$	6	$Cr^{3+}$	6
$Au^+$	2, 4	$Co^{2+}$	4, 6	$Co^{3+}$	6
		$Ni^{2+}$	4, 6		
		$Cu^{2+}$	4, 6	$Au^{3+}$	4
		$Zn^{2+}$	4, 6		

2 Linear   $[CuCl_2]^-$ ,  $[Ag(NH_3)_2]^+$ ,  $[AuCl_2]^-$

4 Square planar   $[Ni(CN)_4]^{2-}$ ,  $[PdCl_4]^{2-}$ ,  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ ,  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

4 Tetrahedral   $[Cu(CN)_4]^{3-}$ ,  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ ,  $[CdCl_4]^{2-}$ ,  $[MnCl_4]^{2-}$

6 Octahedral   $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ ,  $[V(CN)_6]^{4-}$ ,  $[Cr(NH_3)_4Cl_2]^+$ ,  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ ,  $[FeCl_6]^{3-}$ ,  $[Co(en)_3]^{3+}$

## Chemické vlastnosti prvkov 11 a 12. skupiny

Z 3d-prvkov je ušľachtilým kovom len Cu. Typickým predstaviteľmi ušľachtilých kovov sú Ag, Au a Hg  $\Rightarrow$  nízka reaktivita, inertnosť voči neoxidujúcim kyselinám. Väčšina ušľachtilých kovov reaguje s roztokmi oxidujúcich kyselín, resp. zmesí kyselín. Napr. Cu reaguje s konc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



Group 1B:  
copper (Cu)



Group 1B:  
silver (Ag)



Group 1B:  
gold (Au)

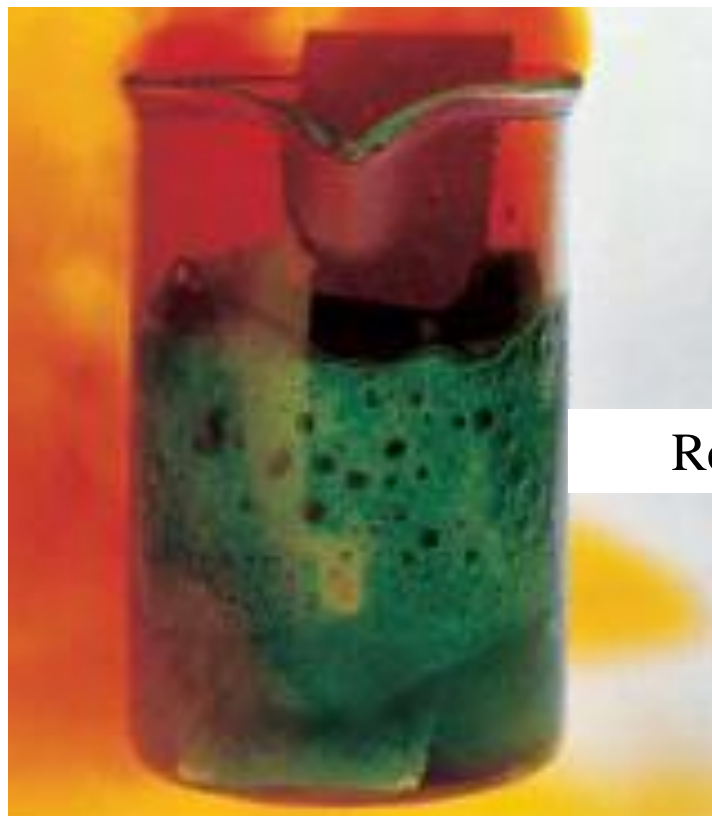
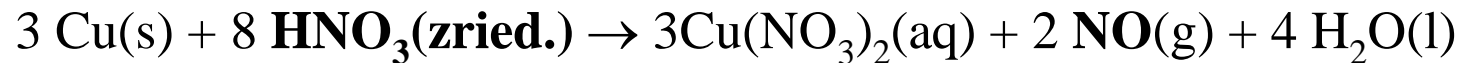


Crystalline silver contains cubic closest packed silver atoms.

**Table 23.3** Standard Electrode Potentials of Period 4  $\text{M}^{2+}$  Ions

Half-Reaction	$E^0$ (V)
$\text{Ti}^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ti}(s)$	-1.63
$\text{V}^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons \text{V}(s)$	-1.19
$\text{Cr}^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cr}(s)$	-0.91
$\text{Mn}^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}(s)$	-1.18
$\text{Fe}^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(s)$	-0.44
$\text{Co}^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Co}(s)$	-0.28
$\text{Ni}^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}(s)$	-0.25
$\text{Cu}^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}(s)$	0.34
$\text{Zn}^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}(s)$	-0.76

**S HNO<sub>3</sub> reaguje redoxnými reakciami napr. Cu, Ag a Hg:**



Reakcia Cu s HNO<sub>3</sub>



**prebytok Hg**



**prebytok HNO<sub>3</sub>**



# Niektoré charakteristické vlastností Cu

## Fyzikálne

Červenohnedý, **kovový lesk**



**Ľahko tvárovateľný** na  
plechy a drôty



Roztavený Cu so Zn tvorí mosadz

## Chemické



Na vlhkom vzduchu sa **pokrýva**  
**modrozeleným Cu(OH)<sub>2</sub>**



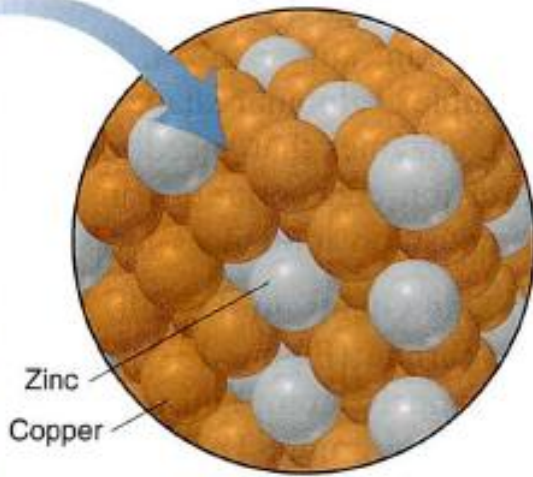
Reaguje s **HNO<sub>3</sub>** a konc. **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**



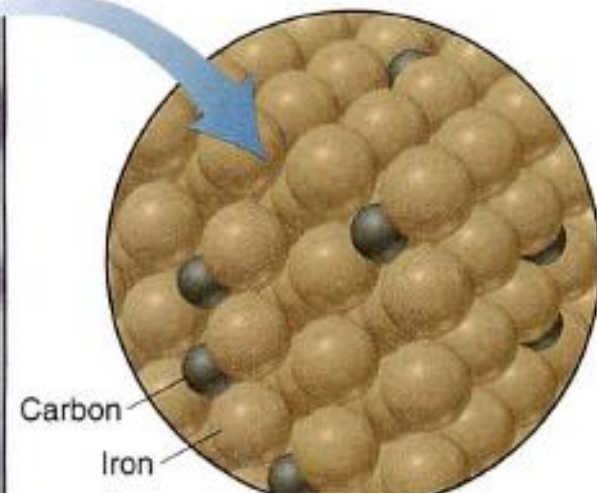
Vytvára **tmavomodrý roztok** v **NH<sub>3</sub>(aq)**



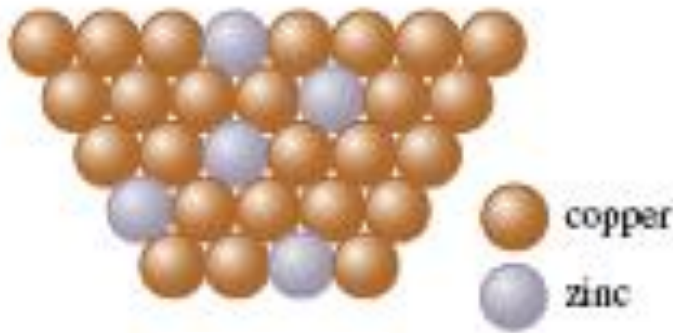




**Mosadz – substitučná zliatina**

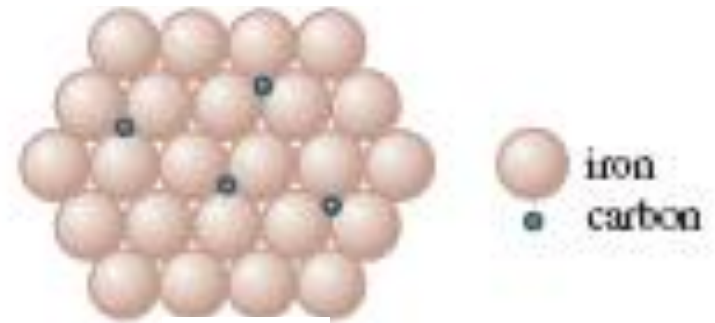


**Uhlíková ocel' – intersticiálna zliatina**



**Mosadz**

(a)



**Ocel'**

**Zliatiny obsahujúce Cu**

Mosadz

Bronz

Mincové

Au (18-karat)

Au (14-karat)

Cu (20–97), Zn (2–80), Sn (0–14), Pb (0–12), Mn (0–25)

Cu (50–98), Sn (0–35), Zn (0–29), Pb (0–50), P (0–3)

Cu (7.5), Ag (92.5)

Cu (5–15), Au (75), Ag (10–20)

Cu (12–28), Au (58), Ag (4–30)

## Typické zlúčeniny Cu

Oxidation  
State of  
Copper

Examples of  
Compounds

+1

$\text{Cu}_2\text{O}$  (red)

$\text{Cu}_2\text{S}$  (black)

$\text{CuCl}$  (white)

+2

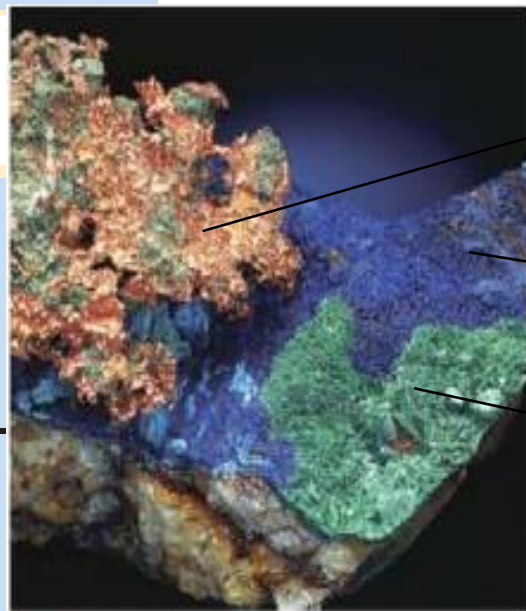
$\text{CuO}$  (black)

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

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (green)

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$

(blue)

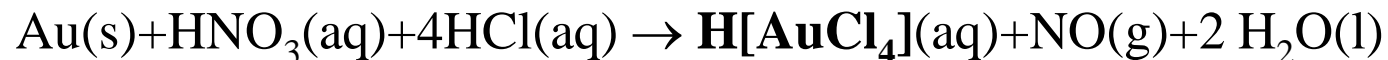


Červená meď v  
prírode ako Cu,  
modrý minerál azurit  
 $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  a  
zelený malachit  
 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$



Au sa nerozpúšťa v  $\text{HNO}_3$

**Najušľachtilejšie kovy** (napr. Au a Pt) **reagujú v lúčavke kráľovskej** (zmes vodného roztoku **konc. HCl a  $\text{HNO}_3$**  v **objemovom pomere 3 : 1**) za vzniku príslušných chloridokomplexov a NO

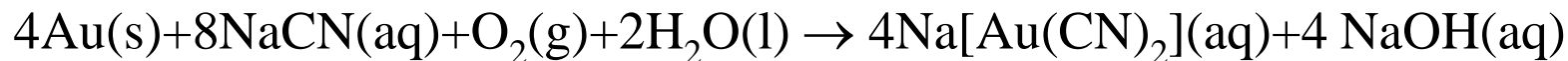




**Na reakcie *d*-prvkov vo vodných roztokoch vplývajú aj ich komplexotvorné vlastnosti.**



**Striebro a zlato** reaguje s roztokmi kyanidov len v prítomnosti kyslíka



**Cu, Ag** – reagujú s  $\text{H}_2\text{S}$  a  $\text{S}$

**Cu, Ag, Au** – reagujú s  $\text{X}_2$

Ag, Au – nereagujú s  $\text{O}_2$

Au – nereaguje a  $\text{H}_2\text{S}$  a  $\text{S}$

**Atómy kovov s malými polomermi**, ako sú  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Zr}^{\text{IV}}$ , sa vyskytujú v zlúčeninách s **jednoduchými aniónmi**, ako je  $\text{O}^{2-}$  (oxidy), alebo s **aniónmi zložitejšej povahy obsahujúcej vždy kyslíkové atómy**, ako sú:  $\text{CO}_3^{2-}$   $\text{SiO}_4^{4-}$  a pod.

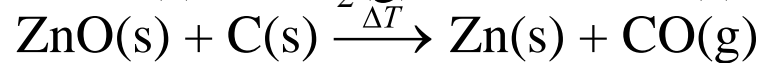
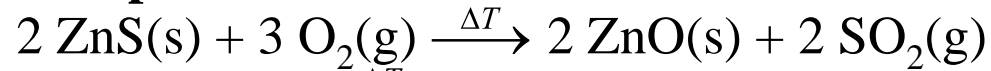
**Atómy väčších polomerov**, ako sú napr.  $\text{Ag}^{\text{I}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{I}}$  alebo  $\text{Hg}^{\text{II}}$ , sa v prírode nachádzajú v **sulfidoch** ( $\text{CuS}$  – *kovelín*,  $\text{CuFeS}_2$  – *chalkopyrit*,  $\text{Ag}_2\text{S}$  – *argenit*,  $\text{HgS}$  – *cinabarit*, *rumelka*). **S kovmi v rýdzej podobe** sa v prírode stretávame v prípade Au a Ag.

## Spôsob výroby kovov 11. a 12. skupiny

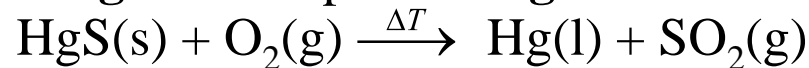
a) Reakcia oxidov kovových prvkov **s vodíkom** (napr. Cu z CuO)

b) Reakcie oxidov kovov **s uhlíkom**

Zn sa získava **pražením sulfidu a redukciou vzniknutého ZnO uhlíkom**:



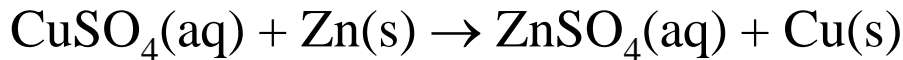
**Pražením HgS vzniká priamo Hg**:



**Cu** sa vyrába podobne hutníckym postupom na základe **praženia sulfidových rúd**.



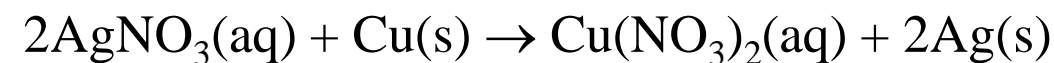
c) **Špecifické postupy** - z vodného roztoku  $\text{Cu}^{\text{II}}$  solí pôsobením menej ušľachtilého kovu



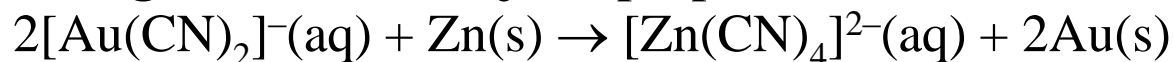
Copper wire  
Silver nitrate solution

Ag atoms coating wire  
Cu atoms in wire

$\text{Zn}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$



**Ag a Au sa väčšinou získavajú kyanidovým spôsobom** za vzniku kyanidokomplexov z ktorých sa **Ag alebo Au získajú napr. pôsobením Zn**



f) **Elektrolytické postupy** - podľa povahy kovu buď vo vodnom roztoku alebo, pokiaľ by kov reagoval s vodou, v tavenine. Napr. Cu sa získava elektrolýzou vodných roztokov, ktoré vznikli extrakciou rúd obsahujúcich Cu roztokom  $\text{H}_2\text{SO}_4$



**Ryžovanie Au:** veľký rozdiel v hustote Au ( $19.3 \text{ g.cm}^{-3}$ ) a piesku ( $2.5 \text{ g.cm}^{-3}$ )



**Získavanie Au akumuláciou v horčičných rastlinách** – dajú sa využiť aj ložiska s malým obsahom Au. Obsah v rastlinách –  $1 \text{ g Au na } 10^6 \text{ g vzorky}$

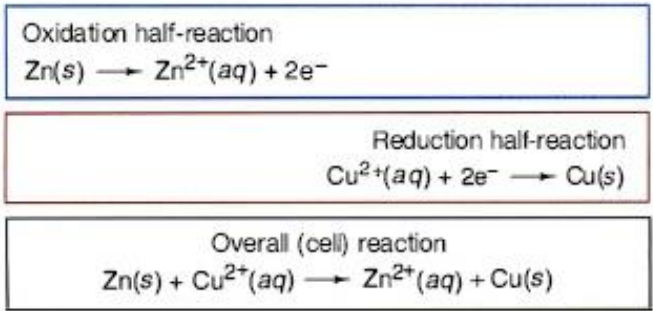
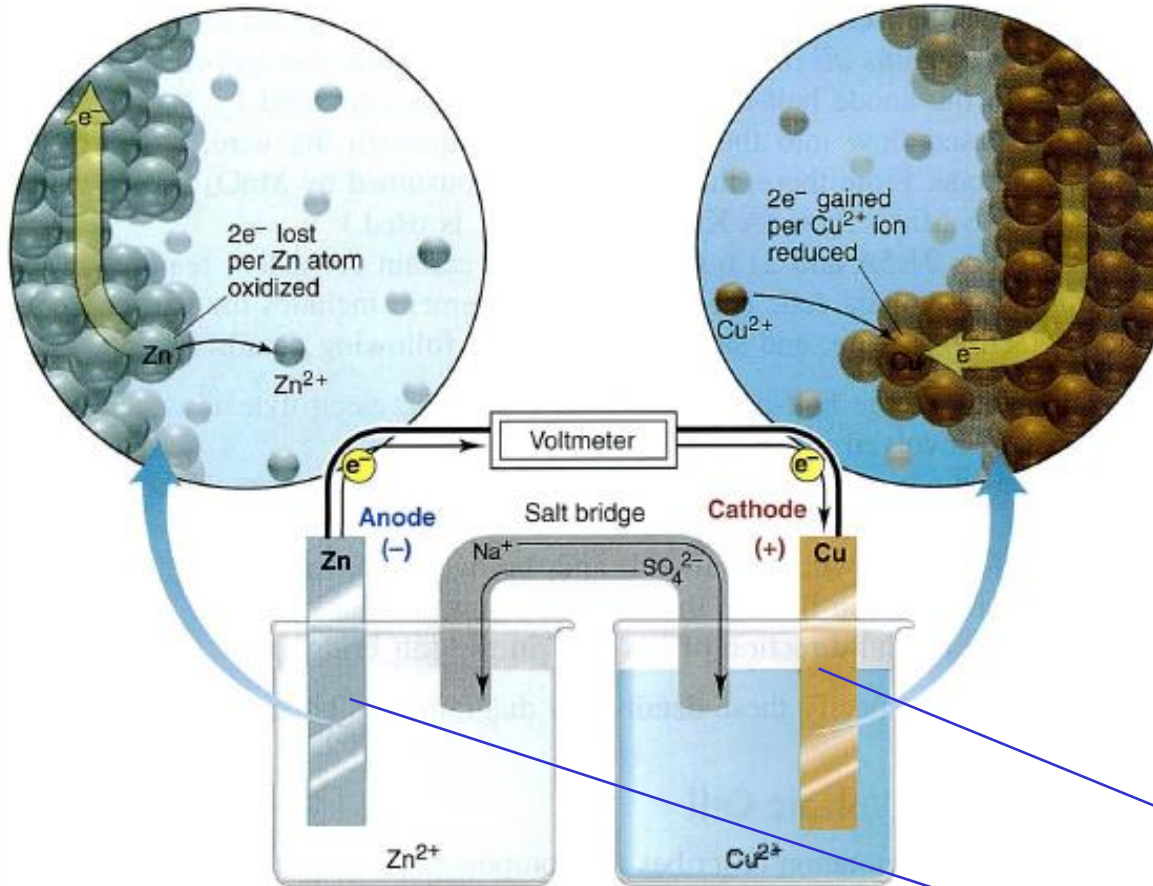


**Ohromujúca tvarovateľnosť Au:**

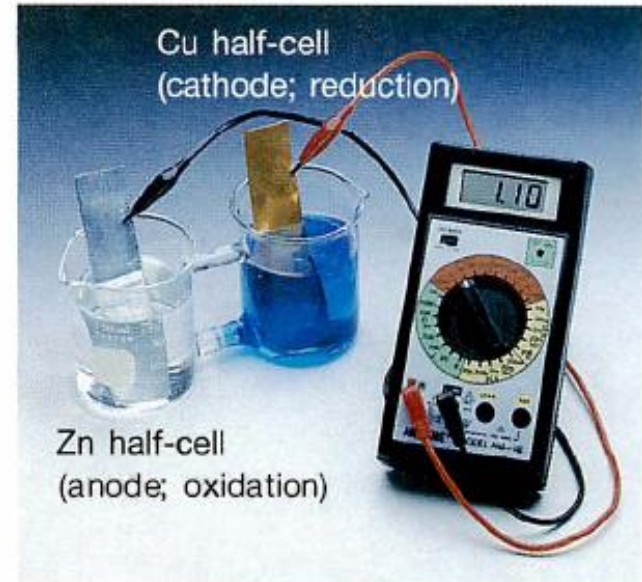
- výroba drôtu o hrúbke  $20 \mu\text{m}$  a dĺžke  $165 \text{ m}$
- výroba plechu ( $1 \text{ m}^2$ ) o hrúbke  $70 \text{ nm}$  ( $230$  atómov Au)



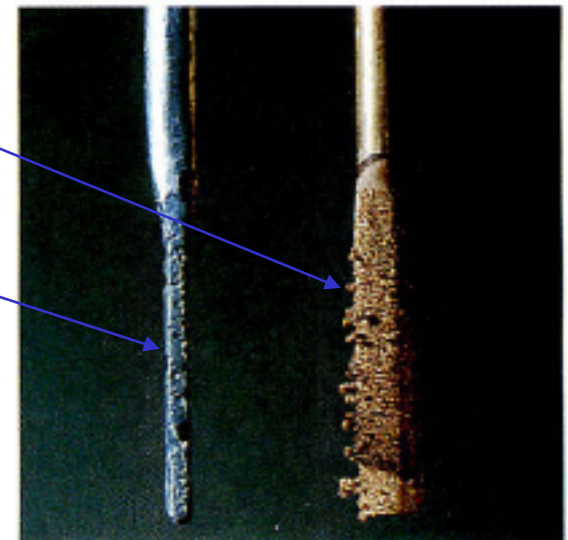
# Zn-Cu batéria pri štandardných podmienkach



A



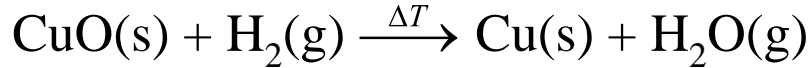
The zinc-copper cell at 298 K under standard-state conditions.



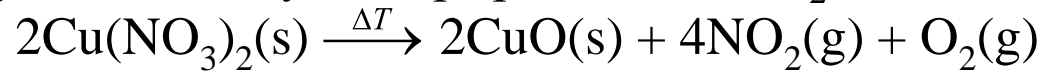


## Oxidy a hydroxidy prvkov 11. skupiny

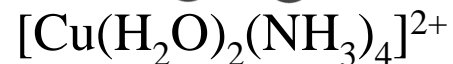
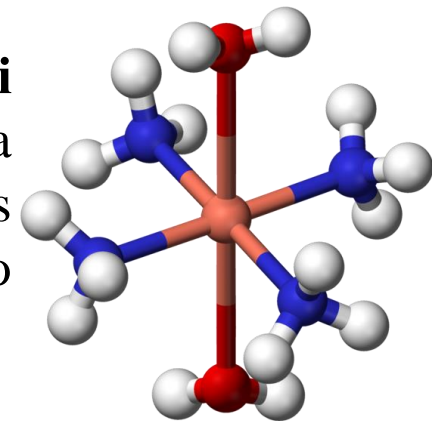
**Oxid meďnatý** - čierna tuhá látka, vo vode málo rozpustná. Reaguje s kyselinami za vzniku zlúčenín  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Ľahko sa redukuje C, organickými látkami a  $\text{H}_2$  pri teplote okolo  $250\text{ }^\circ\text{C}$



- používa sa ako **oxidovadlo v organickej analýze**. Získa sa **zohrievaním dusičnanu** alebo iných solí oxokyselín, prípadne  $\text{Cu(OH)}_2$ .



**Hydroxid meďnatý** je nerozpustný vo vode. **Reaguje so silnými kyselinami, ale aj s konc. roztokmi hydroxidov alk. kovov** za vzniku roztokov obsahujúcich  $[\text{Cu(OH)}_4]^{2-}$ .  $\text{Cu(OH)}_2$  reaguje s  $\text{NH}_3$  ( $[\text{Cu(H}_2\text{O)}_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ) - tento roztok sa označuje ako **Schweitzerovo činidlo** (rozpúšťa celulózu).



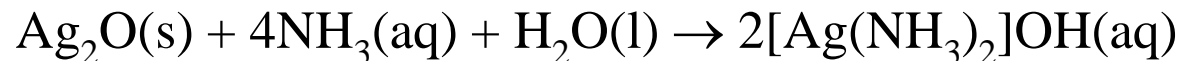
**Oxid meďný** - vo vode veľmi málo rozpustný. **So zriedenými kyselinami reaguje na meďné zlúčeniny** ( $\text{Cu}^+(\text{aq})$ ) sa vo vode **ihneď rozkladá** na zlúčeniny  $\text{Cu}^{\text{II}}$  a Cu)



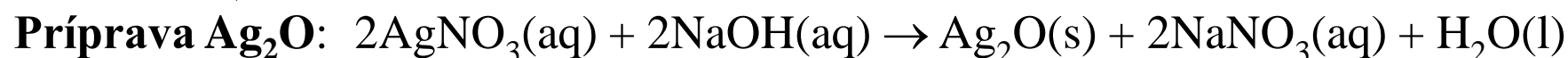
$\text{Cu}_2\text{O}$

**Oxid strieborný** - čierna látka s iónovou štruktúrou. Vo vode veľmi málo rozpustný.

Reakcia s  $\text{NH}_3$



Po dlhšom pôsobení roztoku  $\text{NH}_3$  na  $\text{Ag}_2\text{O}$  sa vylučuje nezvyčajne výbušná **zrazenina** (traskavé striebro).



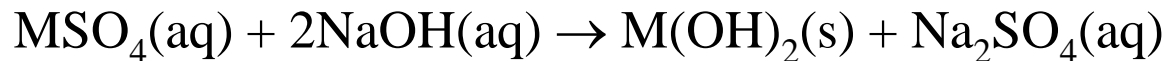
**Oxid zlatitý** - hnedá látka, ktorá sa pri teplote  $t > 150\text{ }^\circ\text{C}$  rozkladá za vzniku  $\text{O}_2$ . Vzniká opatrným zahrievaním  $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ktorý sa vylučuje pridaním hydroxidu alkalického kovu k vodným roztokom zlúčenín  $\text{Au}^{\text{III}}$  (napr.  $[\text{AuCl}_4]^-$ ).

### **Oxidy a hydroxidy prvkov 12. skupiny**

**Oxidy MO** -  $\text{ZnO}$  a  $\text{CdO}$  majú štrukt. typu *wurtzitu* ( $\text{ZnS}$ ), resp.  $\text{NaCl}$ .  $\text{HgO}$  sa skladá z nekonečných lomených reťazcov striedajúcich sa atómov Hg a O.

**Oxid zinočnatý** - vo vode nerozpustný. Má na rozdiel od **oxidu kademnatého** **amfotérne vlastnosti**. Pripravuje sa viacerými postupmi, napr. oxidáciou  $\text{ZnS}$   $\text{O}_2$ , alebo termickým rozkladom dusičnanu zinočnatého.

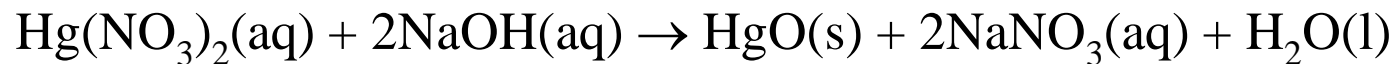
## **Príprava $M(OH)_2$ :**



**Hydroxid zinočnatý** a **hydroxid kademnatý** - sú biele zrazeniny.

$Zn(OH)_2$  je amfotérny (vzniká  $[Zn(OH)_4]^{2-}$ ).  $Cd(OH)_2$  je menej amfotérny. Obidva hydroxidy reagujú v roztoku  $NH_3$  za vzniku  $[M(NH_3)_4]^{2+}$ .

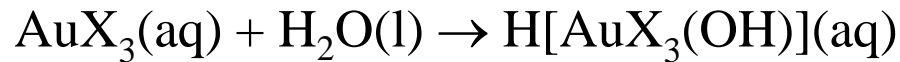
**Oxid ortuťnatý HgO** je vo vode nerozpustný. Reaguje s kyselinami za vzniku ortuťnatých zlúčenín. Príprava žltého HgO:



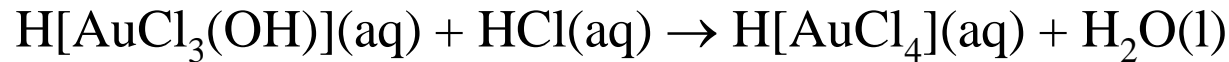
Červený HgO sa pripravuje miernym zohrievaním  $Hg(NO_3)_2$ .

## Halogenidy a halogenokomp. prvkov 11. skupiny

Najstálejšie sú halogenidy  $\text{Au}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{I}}$  a  $\text{Ag}^{\text{I}}$ . Chlorid zlatitý a bromid zlatitý s vodou reagujú za vzniku  $\text{H}[\text{AuCl}_3(\text{OH})]$ , resp.  $\text{H}[\text{AuBr}_3(\text{OH})]$ :



V nadbytku  $\text{HCl}$  vzniká  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ :



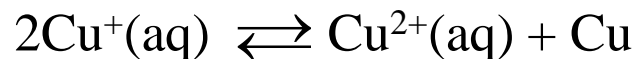
$\text{AuCl}_3$  a  $\text{AuBr}_3$  sa pripravujú syntézou s prvkov ( $t = 200\text{ }^\circ\text{C}$ )

Fluorid meďnatý má deformovanú rutilovú štruktúru, zatiaľ čo chlorid meďnatý a bromid meďnatý tvoria vrstevnaté štruktúry. Z vodných roztokov sa vylučujú vo forme hydrátov.

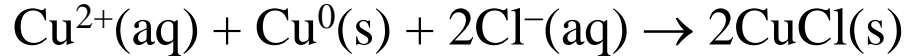
Halogenidy meďné - dobre je preštudovaná chémia vodných roztokov  $\text{Cu}^{\text{II}}$  a  $\text{Cu}^{\text{I}}$  (rovnováhu možno posúvať v dôsledku rôznych vplyvov). Zlúčeniny  $\text{Cu}^{\text{II}}$  sa redukujú aj ak sú v roztoku molekuly alebo ióny, ktoré majú redukčné vlastnosti ( $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ , tiomočovina a pod.) ktoré sa síce viažu s  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , avšak tvoria nestále zlúčeniny  $\Rightarrow$  nepodarilo v čistom stave pripraviť  $\text{CuX}_2$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{CN}, \text{NCS}$  a pod.).



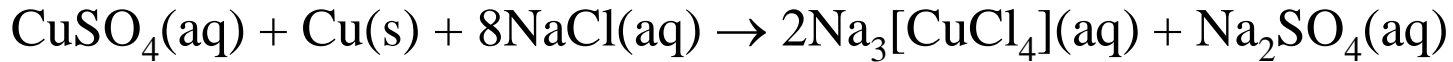
Posun rovnováhy v smere tvorby  $\text{Cu}^{\text{II}}$  zlúčenín vo vodných roztokoch však súvisí s rozkladom zlúč.  $\text{Cu}^{\text{I}}$  na  $\text{Cu}^{\text{II}}$  a  $\text{Cu}$  v dôsledku veľkého hydratačného tepla  $\text{Cu}^{2+}$



**CuX - vo vode málo rozpustné.** Vznik CuCl(s) v roztoku, ktorý obsahuje Cu<sup>2+</sup>(aq), Cu<sup>0</sup> a Cl<sup>-</sup> je termodynamicky výhodný (K = 1,6.10<sup>7</sup>)



Málo rozpustný **CuCl sa usadzuje na povrchu Cu a znemožňuje kvantitatívny priebeh reakcie** ⇒ pridáva sa dostatočné množstvo rozpustného chloridu (napr. NaCl)

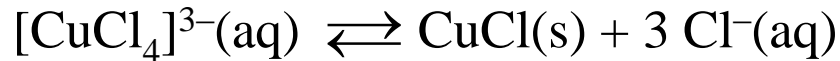


**CuX reagujú s X<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> a NH<sub>3</sub> za vzniku komplexov.** Napr.



**[CuCl<sub>4</sub>]<sup>3-</sup> sú stále len v koncentrovanom roztoku.**

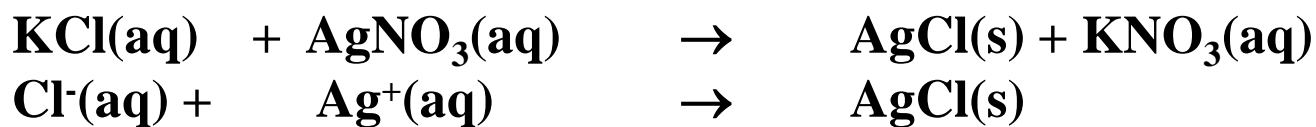
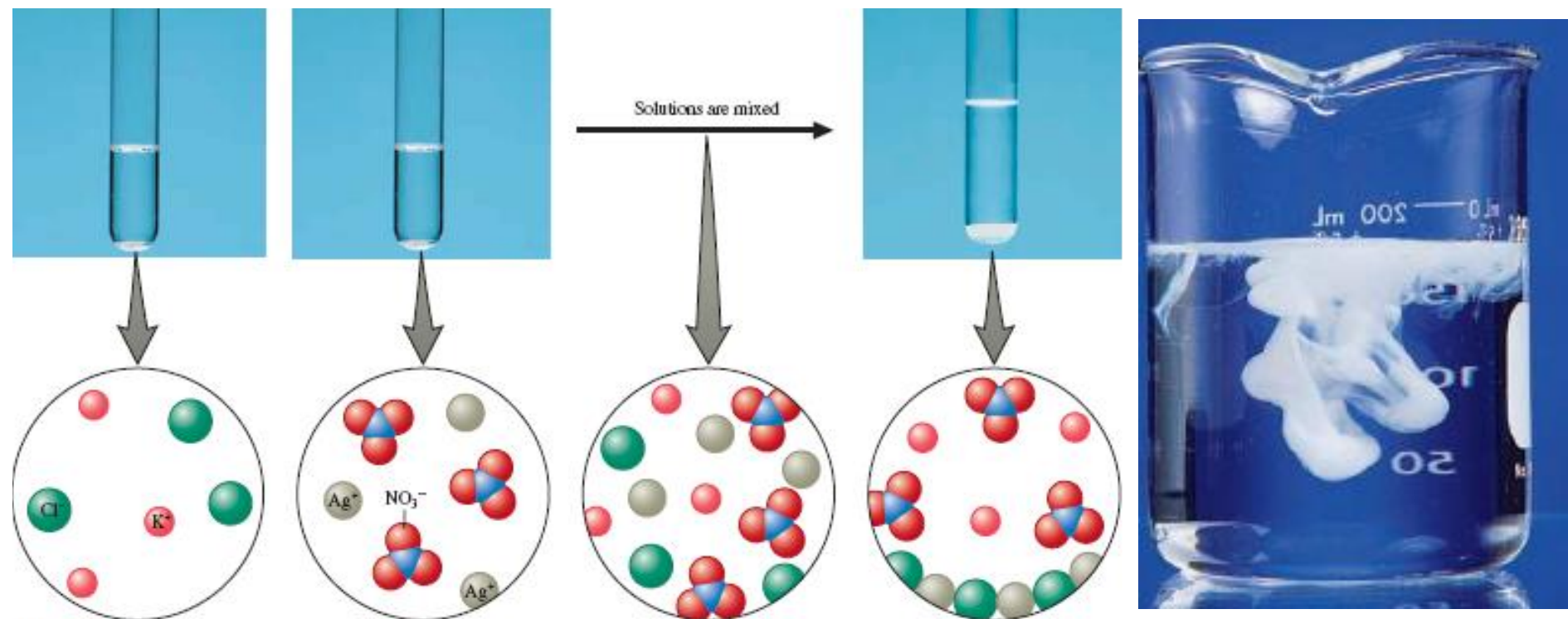
Zriedením sa vylučuje CuCl



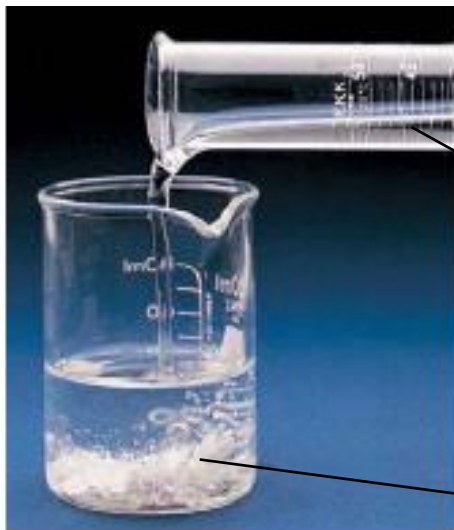
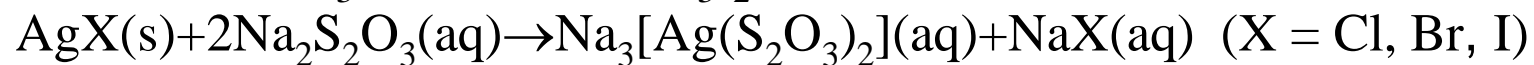
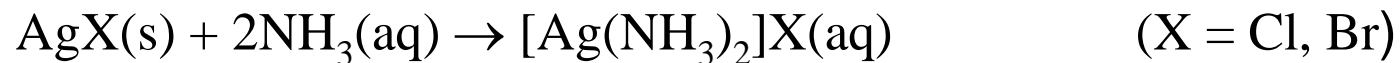


**Halogenidy strieborné AgX** – vznikajú reakciou vo vode rozpustných halogenidov s  $\text{AgNO}_3$ .

Sú citlivé na svetlo  $\Rightarrow$  fotografický proces.



**Halogenidy strieborné** - sú biele až žlté látky s iónovou štruktúrou. Vo vode sú veľmi málo rozpustné. Reagujú s  $\text{NH}_3$  a  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



K  $\text{AgCl(s)}$  pridávame  $\text{NH}_3(\text{aq})$

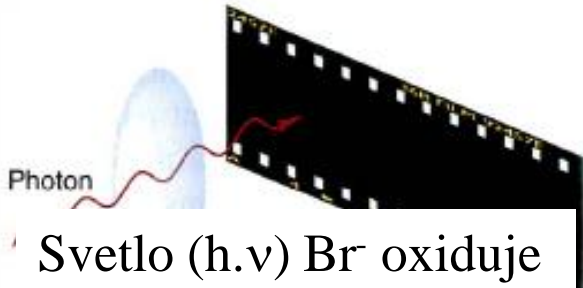
Vzniká  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl(aq)}$



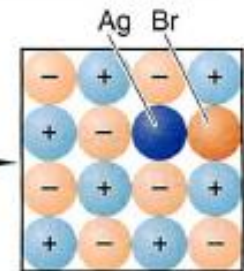
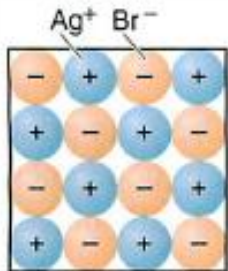
# Fotografický proces – postupné kroky vedúce k čierno-bielemu negatívu

## 1) Expozícia

① **Expose.** Photons hit film:  $\text{Br}^-$  is oxidized,  $\text{Ag}^+$  is reduced.



Svetlo ( $h\nu$ )  $\text{Br}^-$  oxiduje a  $\text{Ag}^+$  redukuje



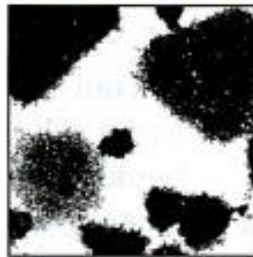
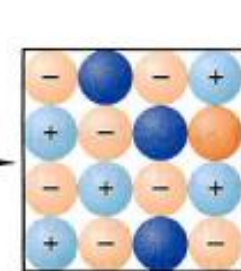
AgBr crystals before developing

## 2) Vývojka

② **Develop.** Additional  $\text{Ag}^+$  is reduced.



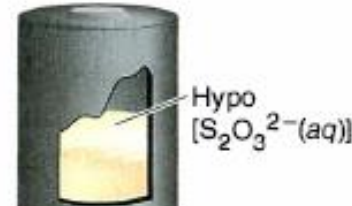
Ďalšia redukcia  $\text{Ag}^+$



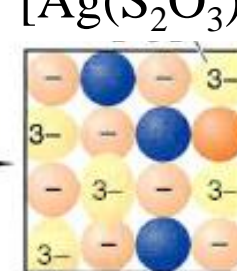
AgBr crystals after developing

## 3) Prídavok $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$ 4) Premývanie

③ **Fix.** Further reduction of  $\text{Ag}^+$  is prevented by forming  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}(\text{aq})$ .



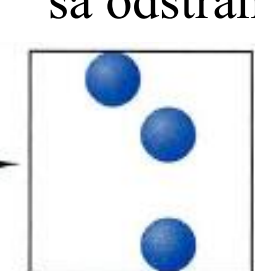
$\text{Ag}^+$  reaguje na  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$



④ **Wash.** Soluble species are removed, leaving Ag granules in place on film.



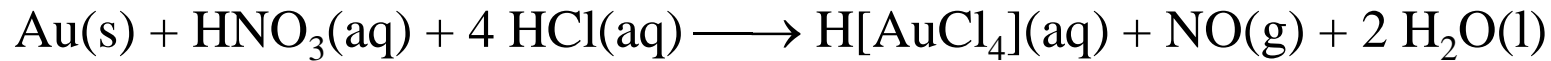
Rozpusťné častice sa odstraňujú



Negative

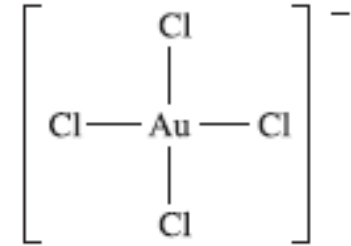
Figure 23.8 Steps in producing a black-and-white negative.

**H[AuCl<sub>4</sub>]·4H<sub>2</sub>O** - je tuhá látka (vzniká reakciou Au s lúčavkou kráľovskou alebo reakciou AuCl<sub>3</sub> s konc. HCl).

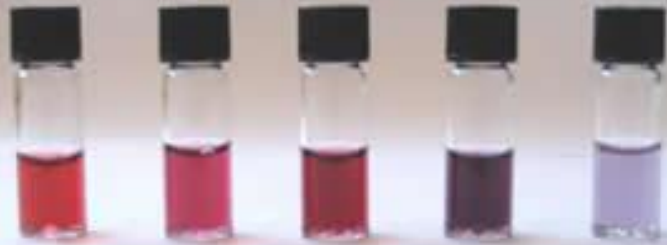


**Na[AuCl<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O** (zlatá soľ) je rozpustná vo vode a v éteri.

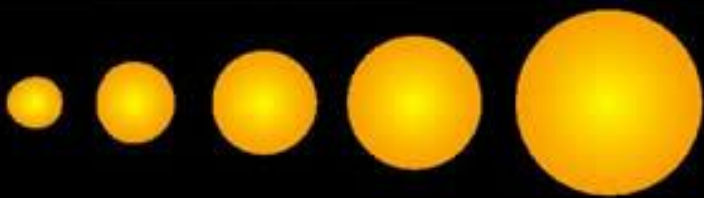
**Anióny [AuX<sub>4</sub>]<sup>-</sup>** sú štvorcové.



### Koloidné zlato



Redukciou [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> získame koloidné Au, ktoré má červenú farbu (podľa veľkosti) častíc Au.



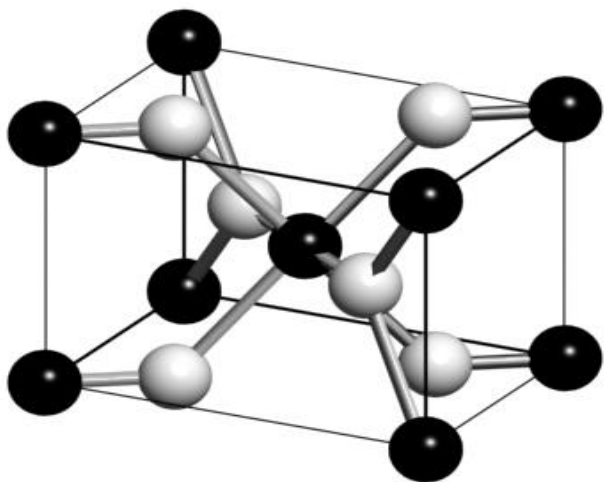
**Koloidné kovy (Au, Ag, Zn) sa používajú ako výživové doplnky.**



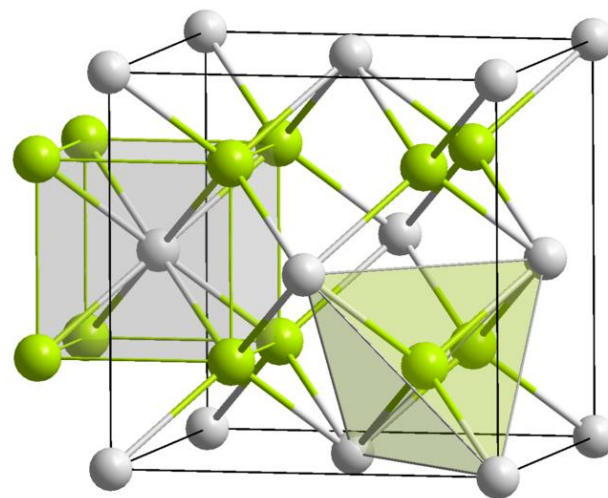
## Halogenidy a halogenokomplexy prvkov 12. skupiny

Poznáme halogenidy  $M^{II}X_2$ ,  $X = F, Cl, Br, I$ , a halogenidy  $Hg^I_2X_2$ ,  $X = F, Cl, Br, I$ .

**Z fluoridov (iónové zlúčeniny) má  $ZnF_2$  štruktúru rutilu ( $TiO_{6/3}$ ),  $CdF_2$  a  $HgF_2$  štruktúru fluoritu ( $CaF_{8/4}$ ). Ich pomerne vysoké  $t_r$ ,  $t_v$  a menšia rozpustnosť vo vode súvisia s veľkou mriežkovou energiou a neschopnosťou tvoriť komplexy.**



Štruktúru rutilu –  $TiO_2$



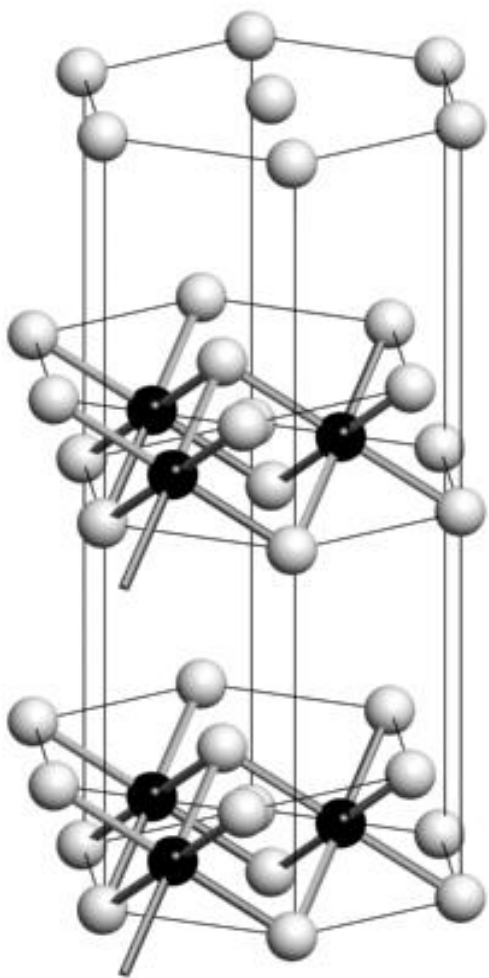
Štruktúru fluoritu –  $CaF_2$



**Chloridy, bromidy a jodidy  $Zn^{II}$ ,  $Cd^{II}$  a  $Hg^{II}$  majú kovalentný charakter.**

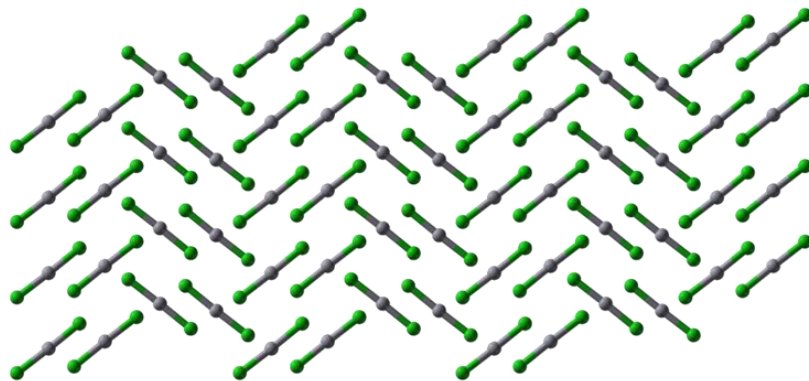
**Vo vode sa dobre rozpúšťajú** (ionovosť sa znižuje v rade  $Zn > Cd > Hg$ ).

**Chlorid zinočnatý** - tuhá látka s vrstevnatou štruktúrou. Vo vode sa rozpúšťa a hydrolyzuje. Pripravuje sa reakciou sulfidu, oxidu alebo zinkových odpadov s HCl.



**Jodid zinočnatý a jodid kademnatý majú typickú 2D vrstevnatú štruktúru.** Napr. v kryštálovej štruktúre  $CdI_2$  je každý kation  $Cd^{2+}$  **oktaédricky obklopený 6 iónmi  $I^-$** , zatiaľ čo každý ión  $I^-$  je obklopený **3  $Cd^{2+}$  v rohoch trojuholníka** (Niggliho vzorec  $\{CdI_{6/3}\}$ ). **Vrstevnatú štruktúru nachádzame najmä medzi hydroxidmi**, napr.  $Cd(OH)_2$ ,  $Fe(OH)_2$ , ale aj halogenidmi, napr.  $HgI_2$ .

**Chlorid ortuťnatý** (sublimát) - biela látka s lineárnou molekulovou štruktúrou Cl–Hg–Cl.

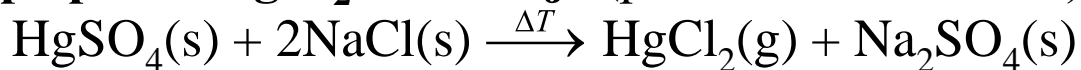


Štruktúru HgCl<sub>2</sub>

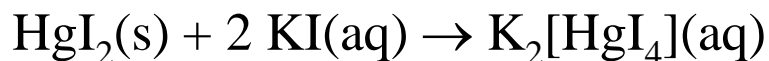
Vo vode je rozpustný ale málo ionizovaný. S NH<sub>3</sub> vo vodnom roztoku reaguje:



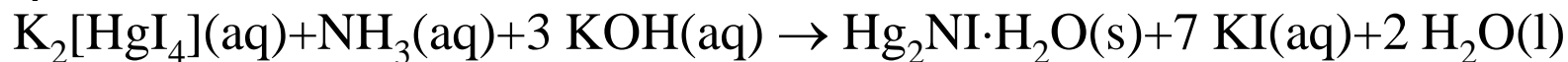
Pri príprave HgCl<sub>2</sub> sublimuje (preto názov sublimát):



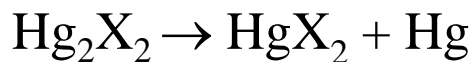
**Jodid ortuťnatý** - žltá alebo stálejšiu červenú modifikácia s vrstevnatou štruktúrou. Vo vode je nerozpustný. Rozpúšťa sa však organických rozpúšťadlách. Reaguje v nadbytku iónov I<sup>-</sup>:



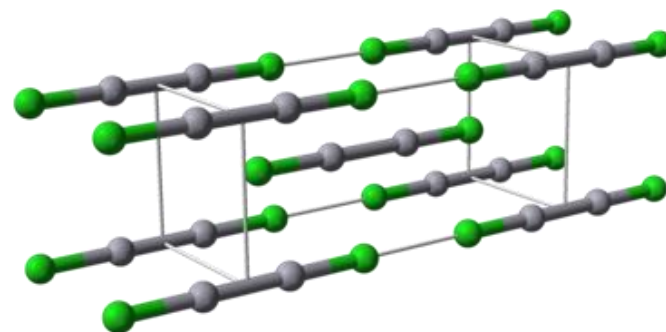
**K<sub>2</sub>[HgI<sub>4</sub>]** (Nesslerovo činidlo) reaguje s NH<sub>3</sub> (vzniká žltohnedý zákal – dôkaz NH<sub>3</sub>):



**Halogenidy ortuťné**  $\text{Hg}_2\text{X}_2$  obsahujú skupinu  $(\text{Hg}_2)^{\text{II}}$ . **Fluorid je vo vode rozpustný. Malá rozpustnosť  $\text{Hg}_2\text{X}_2$  obmedzuje ich hydrolýzu** vo vodnom roztoku. Pôsobením svetla, varom s vodou (aj v plynnom skupenstve) sa rozkladajú:



**$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  má vrstevnatú štruktúru.**



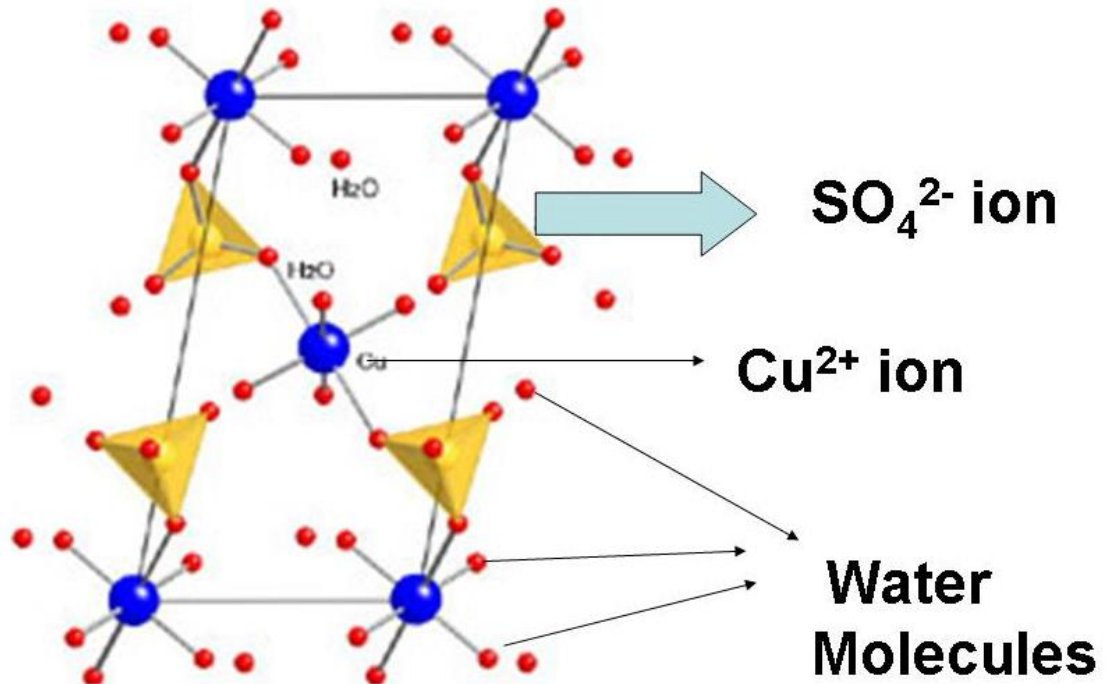
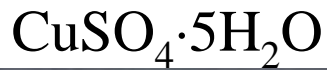
**$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  je vo vode je nerozpustný. Jeho názov kalomel pochádza od čierneho sfarbenia zrazeniny s ortuťou pri reakcii s amoniakom**



## Soli oxokyselín a koordinačné zlúčeniny 11. skupiny

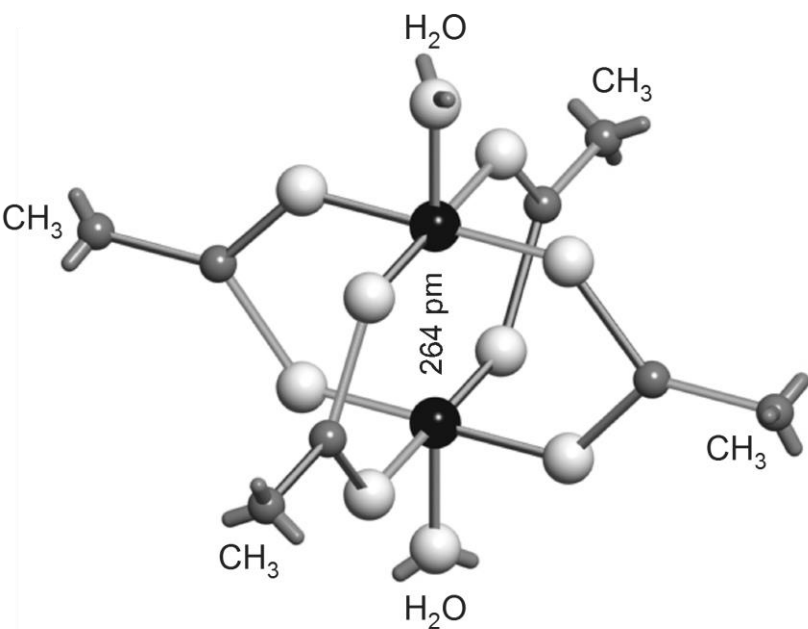
Koordinačné zlúčeniny  $\text{Cu}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ag}^{\text{III}}$  a  $\text{Au}^{\text{III}}$  ( $d^8$ ) majú štvorcový tvar a sú diamagnetické. Zlúčeniny  $\text{Au}^{\text{III}}$  sú typické pre chémiu Au.

Soli  $\text{Cu}^{\text{II}}$  sú vo vode rozpustné, modré sfarbenie súvisí s prítomnosťou  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (modrá skalica) má v kryštálovej štruktúre 4/5 molekúl  $\text{H}_2\text{O}$  koordinovaných štvorcovo na  $\text{Cu}^{\text{II}}$  (koordinačnú sféru  $\text{Cu}^{\text{II}}$  dopĺňajú 2 axiálne umiestnené atómy O z aniónov  $\text{SO}_4^{2-}$  na deformovaný oktaéder. Zostávajúca 1/5 molekúl  $\text{H}_2\text{O}$  nie je koordinovaná, ale sa viaže vodíkovými väzbami s koordinovanými molekulami  $\text{H}_2\text{O}$  a kyslíkovými atómami rôznych aniónov  $\text{SO}_4^{2-}$ .



$\text{Cu}^{\text{II}}$  vytvára veľký počet komplexov najmä s koordinačným č. 6 (ale aj 5 a 4). Pre  $\text{Cu}^{\text{II}}$  je charakteristická značná variabilita koordinačných polyédrov. Komplexy s koord. č. 6 sa vyznačujú variabilitou vzdialenosti  $\text{Cu}^{\text{II}}$ –donorový atóm, čo sa nazýva plasticita koordinačného polyédra. Komplexy  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ( $t_{2g}^6 e_g^3$ ) sú paramagnetické (1 nespárený elektrón - magnetické momenty  $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}} = 1,75$  až 2,20).

V niektorých viacjadrových komplexoch sú však magnetické momenty podstatne nižšie, čo súvisí so vzájomnou interakciou spinov nespárených elektrónov atómov  $\text{Cu}^{\text{II}}$ .

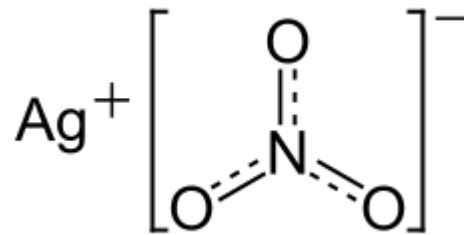


Napr. tetra- $\mu$ -acetáto-diakva-dimed'natý komplex má nižšiu hodnotu mag. momentu ( $\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}} = 1,4$  oproti 1,73), čo súvisí s jeho **dimérou štruktúrou**, v ktorej 2 atómy Cu sú spojené 4 acetátovými mostíkmi **Axiálne viazané molekuly  $\text{H}_2\text{O}$  možno nahradiť inými**, napr. O–, N– aj P–donorovými ligandmi, ktoré ovplyvňujú magnetické vlastnosti komplexov.

**Zlúčeniny  $\text{Cu}^{\text{I}}$ ,  $\text{Ag}^{\text{I}}$  a  $\text{Au}^{\text{I}}$  sú diamagnetické a ak neobsahujú ľahko polarizovateľné atómy alebo ligandy, aj bezfarebné. Oxidačné číslo I je najtypickejšie pre atóm Ag.**

**Mnohé zlúčeniny  $\text{Ag}^{\text{I}}$  sú vo vode málo rozpustné. Dobre rozpustný je najmä fluorid, dusičnan, chlorečnan a chloristan strieborný. Málo rozpustné soli  $\text{Ag}^{\text{I}}$  sa zväčša dobre rozpustné v roztokoch látok, schopných tvoriť koordinačné zlúčeniny, napr. v roztoku  $\text{NH}_3$  ( $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ), v roztoku  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  ( $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ ).**

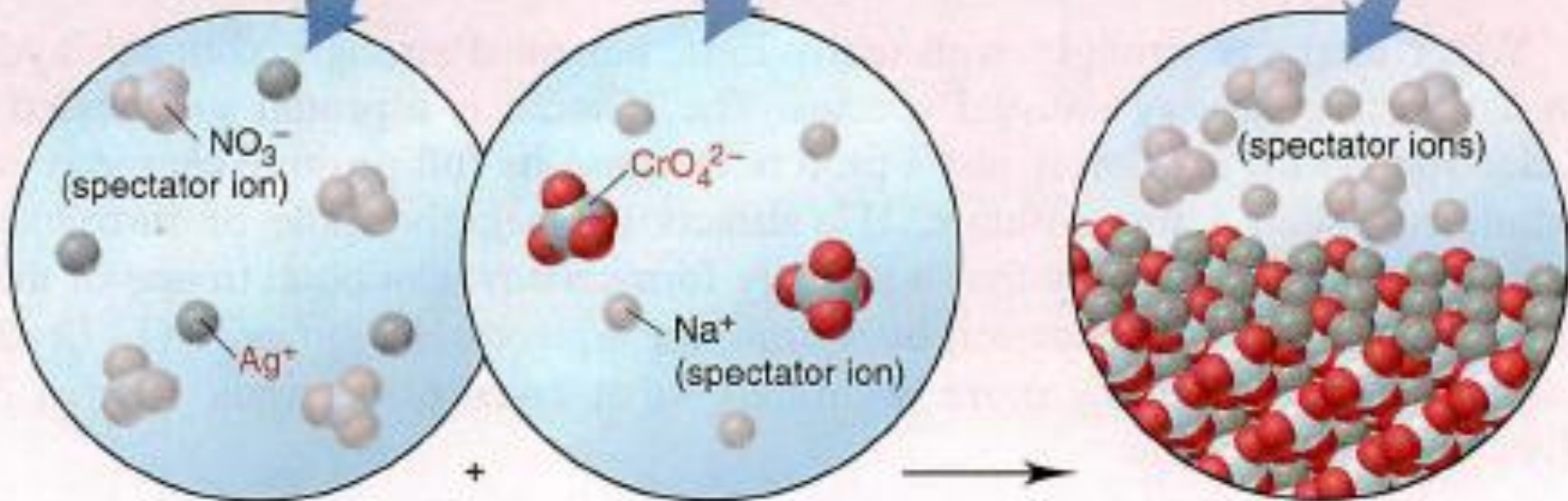
Dusičnan strieborný – bezfarebná tuhá iónová látka, ktorá je vo vode veľmi dobre rozpustná.  $\text{AgNO}_3$  sa najčastejšie **pripravuje reakciou Ag s  $\text{HNO}_3$** . Veľké množstvo dusičnanu strieborného **spotrebuje fotografický priemysel**.





# Tvorba málorozpustného chromanu strieborného reakciou

$\text{AgNO}_3(\text{aq})$  s  $\text{Na}_2\text{CrO}_4(\text{aq})$





## Soli oxokyselín a koord. zlúč. 12. skupiny

Zlúčeniny  $\text{Zn}^{\text{II}}$  a  $\text{Cd}^{\text{II}}$  sú **diamagnetické a bezfarebné**, zlúčeniny  $\text{Hg}^{\text{II}}$  sú tiež **diamagnetické**, ale **často intenzívne sfarbené** (prenos náboja z ligandov na **silnejšie polarizovaný  $\text{Hg}^{2+}$** ). Vo vodných roztokoch rozpustených solí  $\text{Zn}^{2+}$ , napr. dusičnanov, síranov, siričitanov, chloristanov, octanov sa nachádzajú **bezfarebné  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$**  ( $x = 4$  alebo  $6$ ).

Katióny  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$  sa nachádzajú aj v hydratovaných soliach oxokyselín, napr.  **$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$**  ( $n = 4, 6, 9$ ),  **$\text{ZnSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$**  ( $n = 6, 7$ ),  **$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$**  ( $n = 4, 9$ ),  **$\text{CdSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$**  ( $n = 8/3, 9$ ).  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$  vo vodných roztokoch **hydrolyzujú** (s niektorými aniónmi – napr. uhličitanmi sa **vylučujú zásadité soli**, napr.  $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a  $\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{Cd}(\text{OH})_2$ ).

Technicky najdôležitejší je **heptahydrát síranu zinočnatého** (biela skalica). Používa sa vo farbiarstve, na prípravu litopónu (reakciou s BaS), na impregnáciu dreva, pri galvanickom pokovovaní a v lekárstve.



**Z koordinačných zlúčenín  $\text{Zn}^{\text{II}}$  a  $\text{Cd}^{\text{II}}$  sú typické najmä  $[\text{M}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  a  $[\text{M}(\text{OH})_4]^{2-}$  s tetraédredrickým tvarom KP. **Trigonálne-bipyramidálny tvar KP** atómu Zn je pri  $[\text{Zn}(\text{acetylacetonáto})_2(\text{H}_2\text{O})]$  a  $[\text{Zn}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})]$ .**

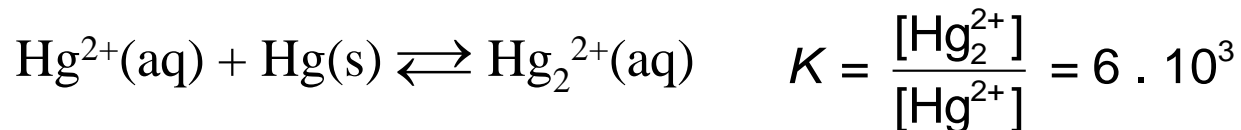
**Komplexy s koordinačným číslom 6**, napr.  $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $[\text{M}(\text{en})_3]^{2+}$  alebo  $[\text{M}(\text{bpy})_3]^{2+}$  možno izolovať pri **vysokej koncentrácii ligandov** alebo pomocou objemných aniónov.

**Soli  $\text{Hg}^{\text{II}}$  silných kyselín** (napr. dusičnan, síran, chloristan) sú **bezfarebné a vo vode dobre rozpustné**. Ich roztoky v **dôsledku hydrolyzy reagujú kyslo**.

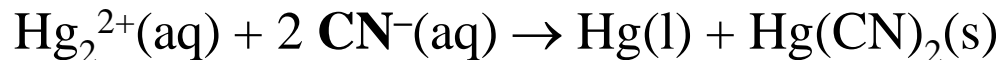
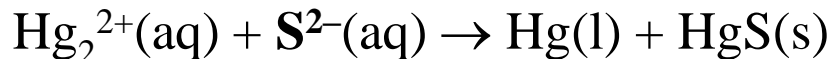
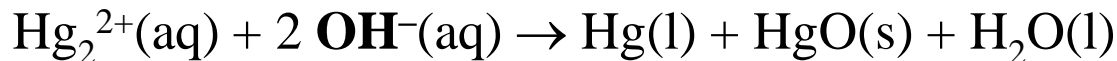
**Dusičnan ortuťnatý** - je stály v roztokoch **len v prítomnosti silnej kyseliny**. Pripravuje sa reakciou **Hg pri nadbytku  $\text{HNO}_3$** . Vo veľkom nadbytku aniónov  $\text{NO}_3^-$  vzniká  $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_4]^{2-}$  (s chelátovými dusičnanovými ligandmi).

K soliam  $\text{Hg}^{\text{II}}$ , ktoré sú **vo vode málo ionizované alebo rozpustné**, a preto **stále proti hydrolyze, patria napr. fosforečnany, tiokyanatany a kyanidy**.

**Ortuťné zlúčeniny** – obsahujú **katióny  $\text{Hg}_2^{2+}$** , ktoré boli dokázané **RTG štruktúrnou analýzou** kryštalických ortuťných zlúčenín (pričom sa zistili medziatómové vzdialenosti Hg–Hg 250 až 270 pm), **meraním mag. susceptibility** sa dokázalo, že **ortuťné zlúčeniny sú diamagnetické**. Určenie rovnovážnej konštanty reakcie



**Disproporcionácia  $\text{Hg}_2^{2+}$  na  $\text{Hg}^{2+}$  a  $\text{Hg}$  nastáva, keď vznikajú málo rozpustné alebo málo ionizované zlúčeniny  $\text{Hg}^{\text{II}}$ . Disproporcionáciu  $\text{Hg}_2^{2+}$  vyvoláva ľubovoľný reaktant, ktorý znižuje konc.  $\text{Hg}^{2+}$  (zrážanie alebo tvorbou komplexu), napr.**



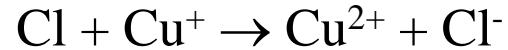
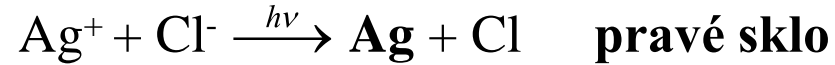
**Počet ortuťných zlúčenín nie je veľmi veľký.**

**Dihydrát dusičnanu ortuťného**  $[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$  a  $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  sú vo vode dobre rozpustné a z ich roztokov možno pripraviť ostatné menej rozpustné soli (síran, chlorečnan, bromičnan, jodičnan, octan). **Dobre rozpustné soli  $\text{Hg}_2^{2+}$  vo vode hydrolyzujú.**  $\text{Hg}_2^{2+}$  v porovnaní s  $\text{Hg}^{2+}$  tvorí veľmi málo stále komplexy.

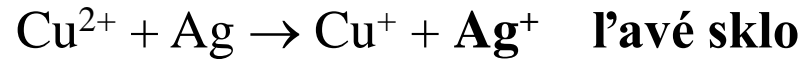
## Princíp fotocitlivých skiel:

Fotocitlivé sklá obsahujú okrem AgCl aj ióny  $\text{Cu}^+$  - majú dve funkcie:

1) Zabraňujú uvoľneniu Cl z kryštálu pri osvetlení:



2) Keď už skla nie sú vystavené svetlu  $\text{Cu}^{2+}$  ióny na povrchu oxidujú Ag a sklá sú opäť transparentné:



**Neosvetlené sklo (2)**

**Osvetlené sklo (1)**