

Prvky 14. skupiny

Do 14. skupiny patria prvky *uhlík*, *kremík*, *germánium*, *cín* a *olovo*. Atómy týchto prvkov majú konfiguráciu valenčnej vrstvy ns^2np^2 . Uhlík a kremík sú prvky nekovové, germánium je polokov a olovo a čiastočne aj cín sú kovy. **Všetky prvky 14. skupiny sú tuhé látky.**

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

Elektrónová konfigurácia a väzbové vlastnosti prvkov 14. skupiny

Elektrónové konfigurácie prvkov 14. skupiny, charakteristiky atómov prvkov (ionizačná energia, elektrónová afinita, elektronegativita a pod.), polomery atómov, príp. iónov a najčastejšie sa vyskytujúce oxidačné čísla týchto atómov sú uvedené v nasledujúcej tabuľke.

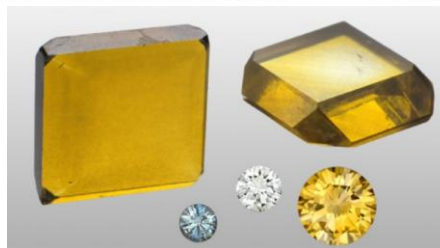
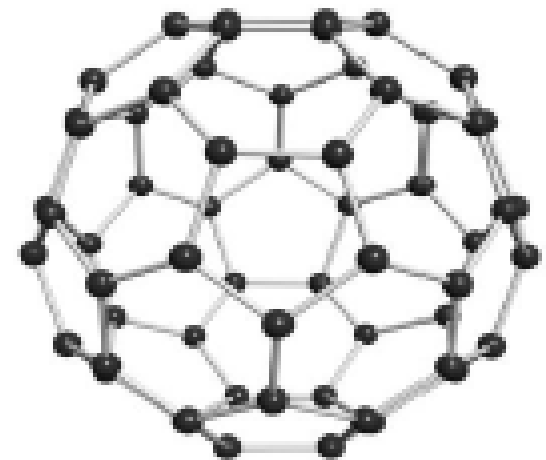
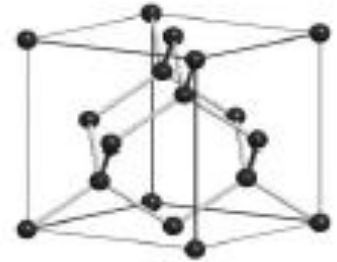
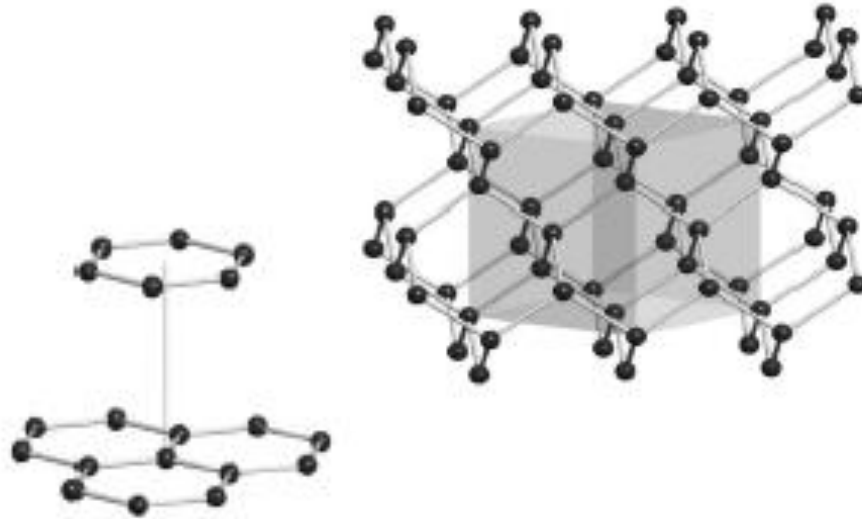
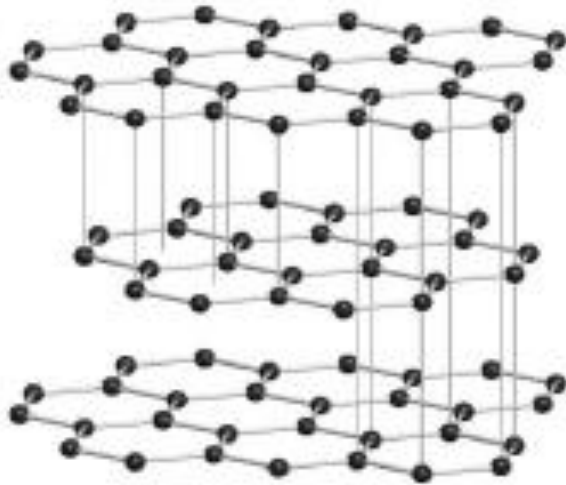
Vlastnosti atómov prvkov 14. skupiny

| Vlastnosť | ${}_{7}\text{C}$ | ${}_{15}\text{Si}$ | ${}_{32}\text{Ge}$ | ${}_{50}\text{Sn}$ | ${}_{82}\text{Pb}$ |
|--|-------------------------|-------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---|
| Elektrónová konfigurácia | $[\text{He}] 2s^2 2p^2$ | $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$ | $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^2$ | $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^2$ | $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$ |
| Ionizačná energia, I_1/eV | 11,3 | 8,2 | 7,89 | 7,34 | 7,41 |
| Elektrónová afinita, A_1/eV | -1,3 | -1,4 | -1,34 | -1,25 | -0,36 |
| Elektronegativita, χ_p | 2,5 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 |
| Atómový polomer, r_a/pm | 77,2 | 117,6 | 137 | 162 | 175 |
| Kovalentný polomer, $r_k(\text{X}^{\text{II}})/\text{pm}$ | | | 137 | 162 | 175 |
| $r_k(\text{X}^{\text{IV}})/\text{pm}$ | 30 | 54 | 122 | 162 | 175 |
| Iónový polomer, $r_i(\text{X}^{2+})/\text{pm}$ | | | 73 | 118 | 121 |
| Oxidačné čísla | -IV, II, IV | -IV, II, IV | II, IV | II, IV | II, IV |

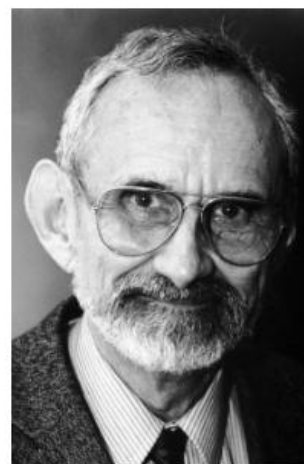
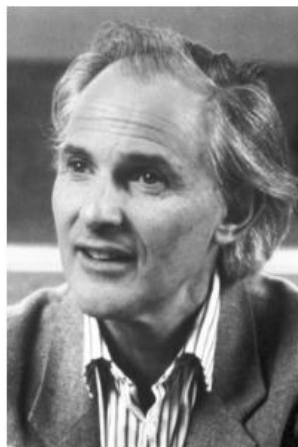
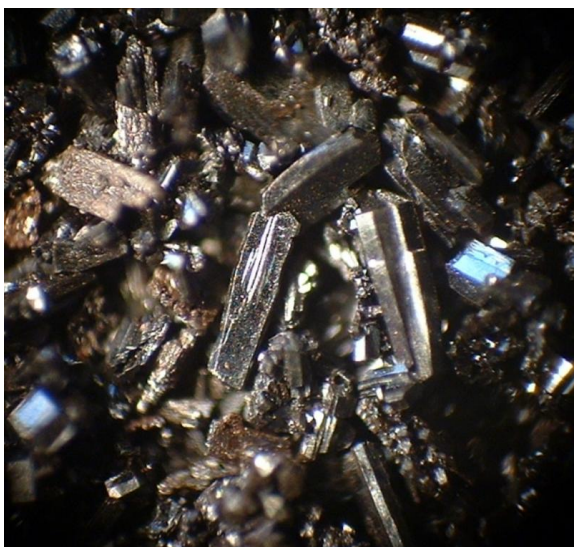
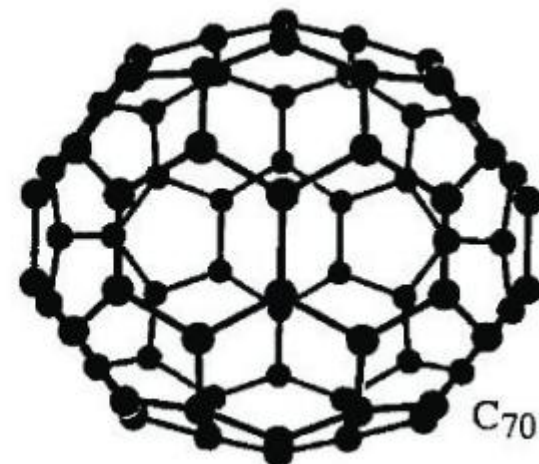
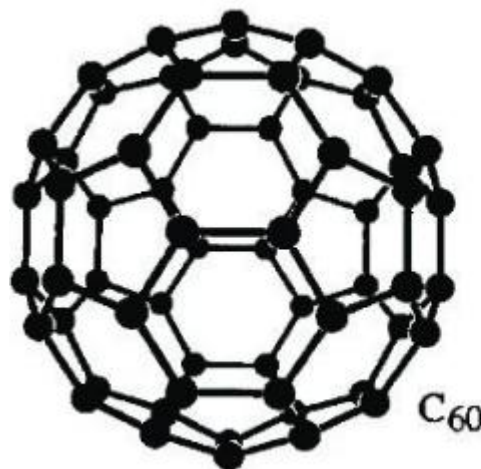
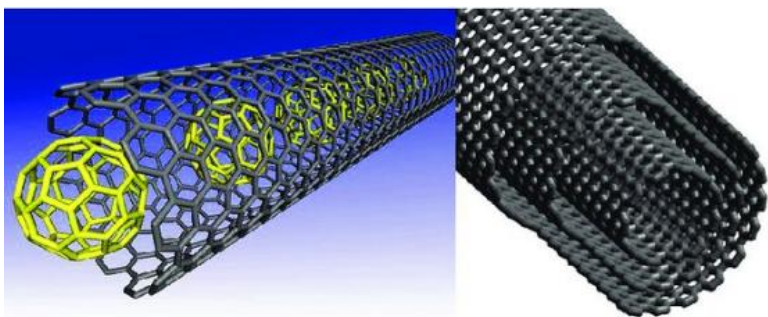
Do elektrónovej konfigurácie nasledujúcich vzácnych plynov chýbajú atómom 14. skupiny 4 elektróny a na valenčnej vrstve sa nachádzajú tiež 4 elektróny. Preto sa tieto prvky môžu vyskytovať v svojich zlúčeninách v oxidačných číslach od $-IV$ do IV . V tejto skupine sa intenzívne prejavuje „**efekt inertného elektrónového páru**“. Prejavuje sa to v tom, že zlúčeniny olova v oxidačnom čísle II sú stabilné a v oxidačnom čísle IV sú silné oxidovadlá. Zlúčeniny cínu sú na rozdiel od zlúčenín olova bežné v oxidačných číslach II aj IV.

Vlastnosti prvkov 14. skupiny

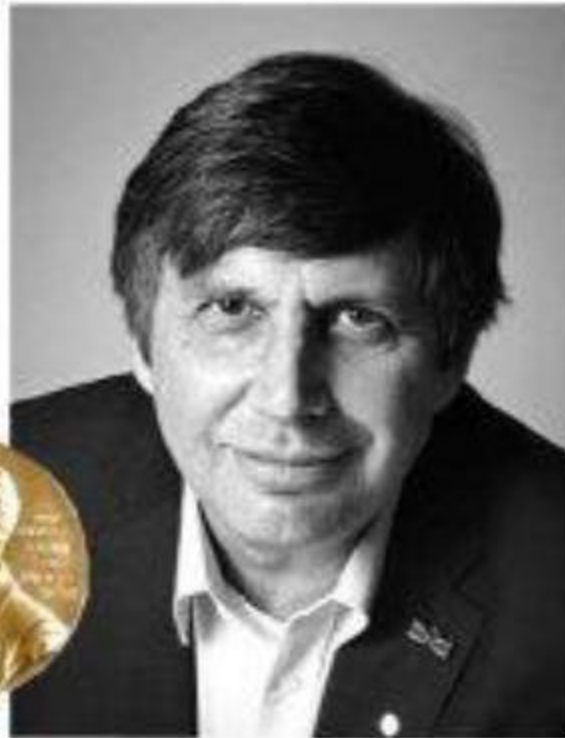
Uhlík ako jednoduchá látka sa vyskytuje za normálnych podmienok v tuhom stave ($t_f = 3800\text{ }^\circ\text{C}$), známe sú jeho štyri alotropické modifikácie: **grafit**, **diamant**, **fullerén** a **grafén**.



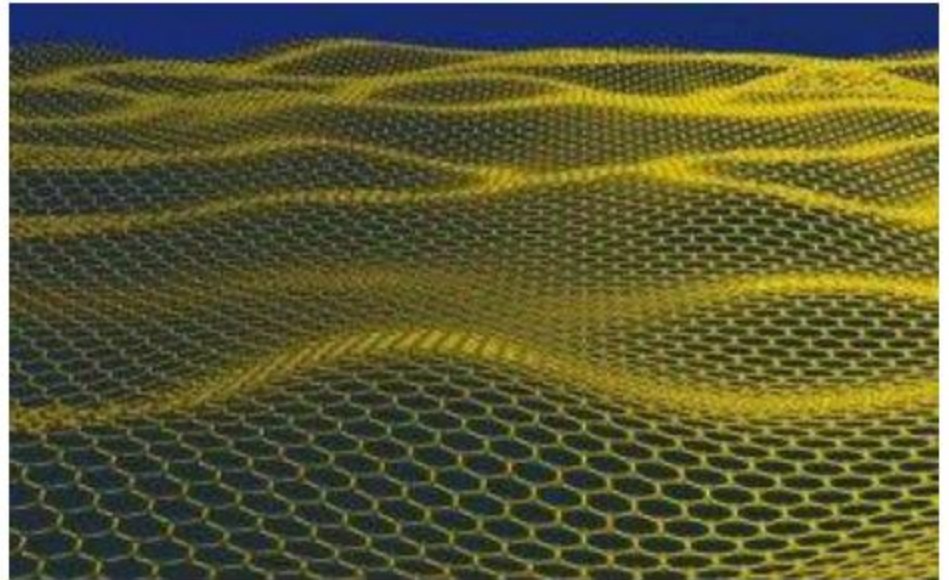
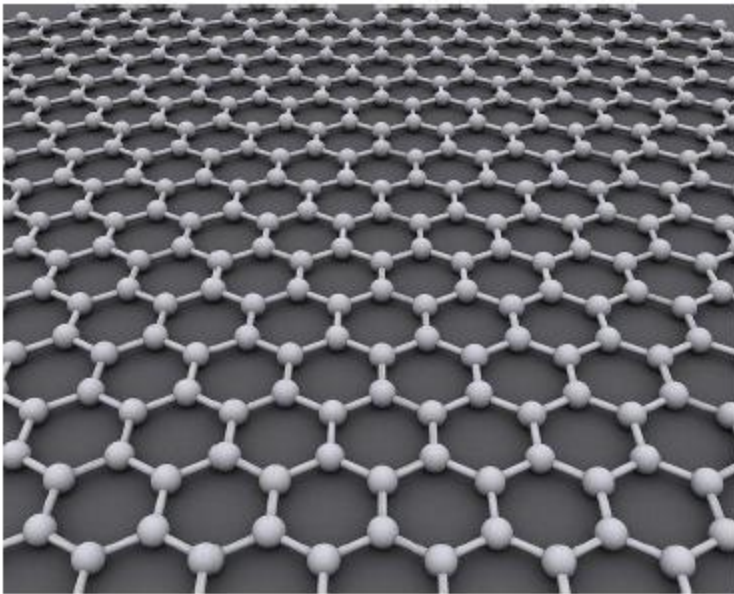
V roku 1985 Harold Kroto z Univerzity Sussex, spolu s Robert Curl a Richard Smalley z Rice Univerzity objavili fullerén a dostali nobelovú cenu za chémiu v roku 1996.



Objavili ho v roku 2004 profesori ruského pôvodu Andre Geim,
vedecký pracovník univerzity v Manchesteru a jeho kolega
Konstantin Novoselov, ktorí za jeho objav v roku 2010 získali
Nobelovu cenu za fyziku.



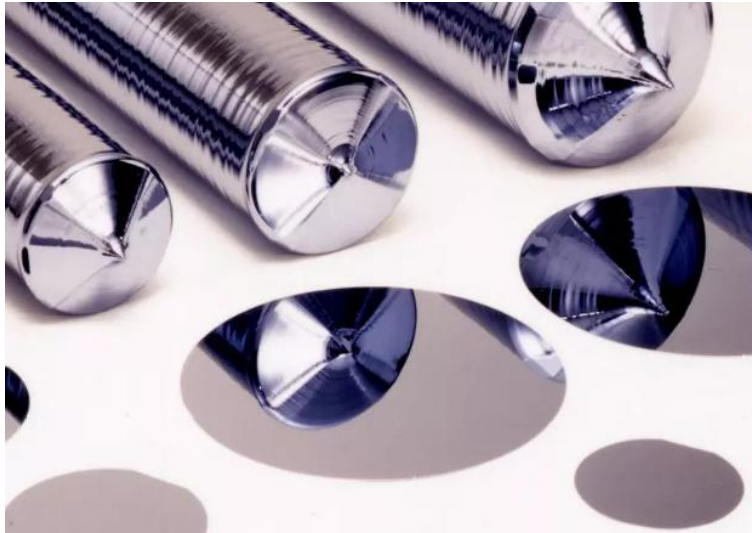
Grafen



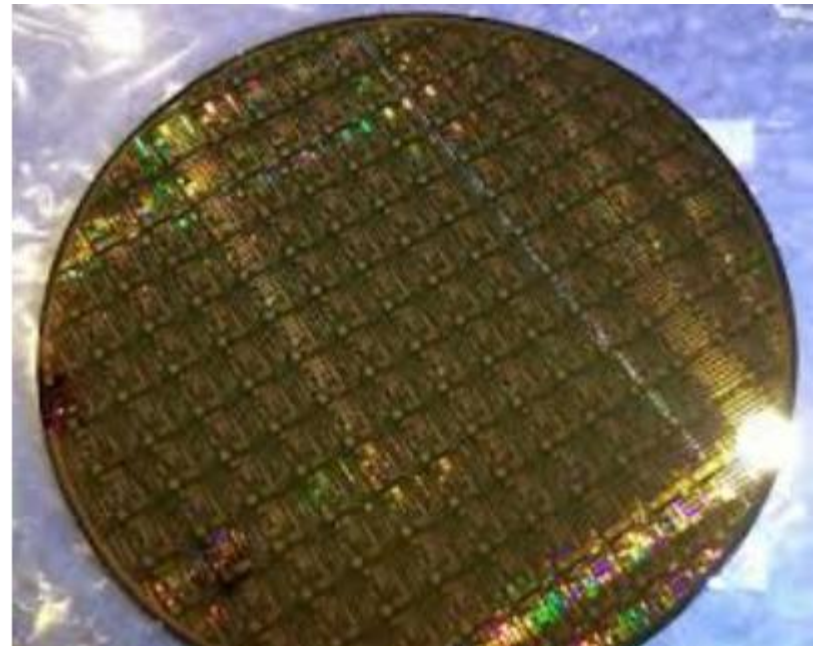
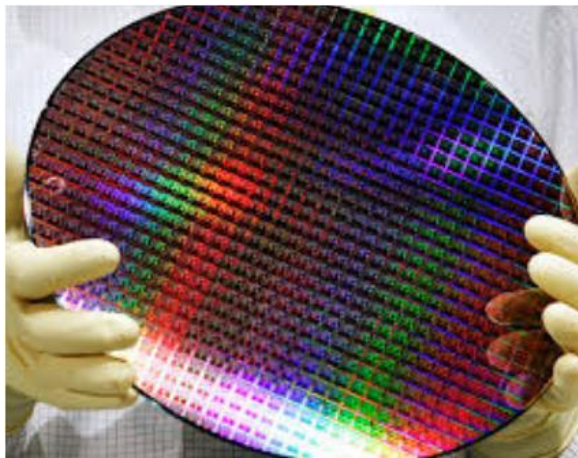
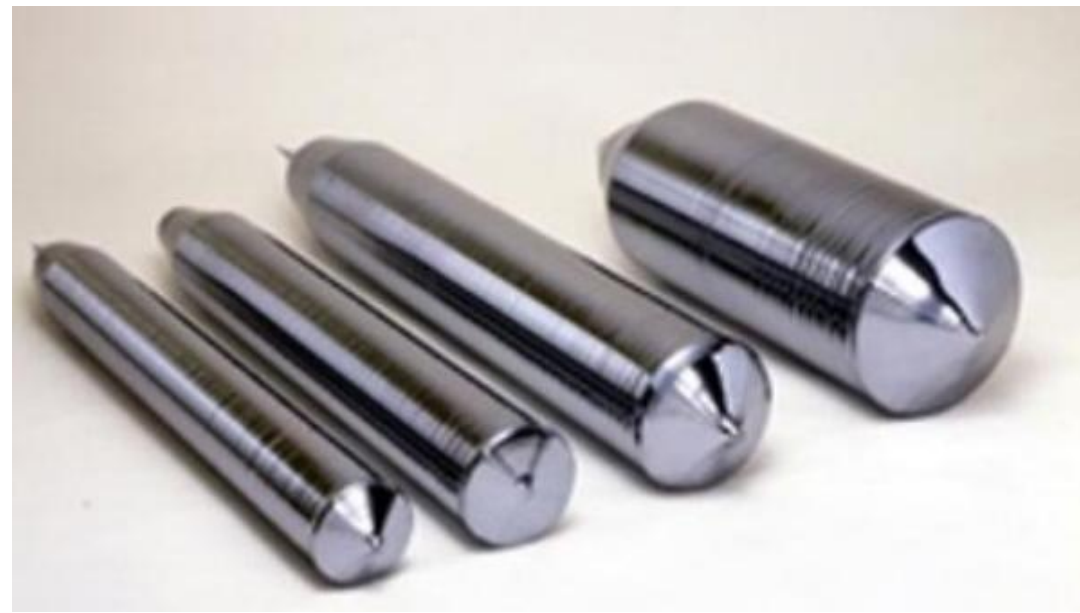
Grafen je najtenší a súčasne najpevnejší známy materiál s vynikajúcimi vodivými vlastnosťami. Elektróny sa v ňom chovajú akoby nemali žiadnu hmotnosť a pohybujú sa rýchlosťou svetla. Navyše je priehľadný, takže je ideálny na výrobu dotykových displejov, svetelných panelov a predovšetkým fotovoltických článkov. Ak sa zmieša s plastami, urobí z nich vodiče a zvýši mechanickú pevnosť a odolnosť voči teplu. Objavenie grafenu môže byť začiatkom vývoja superpevných, odlahčených a tenkých materiálov.

Kremík je tmavosivá, lesklá kryštalická látka ($t_t = 1420 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_v = 2300 \text{ }^\circ\text{C}$). Kryštalizuje v kubickom kryštalografickom systéme, rovnako ako diamant. V stavebných tetraedrických jednotkách $\{\text{SiSi}_{4/4}\}$ sú atómy kremíka viazané nepolárnymi kovalentnými väzbami, ktorých dĺžka je $l(\text{Si}-\text{Si}) = 235 \text{ pm}$. Kremík je menej tvrdý ako diamant (7. stupeň Mohsovej stupnice tvrdosti) a je krehký.

Germánium ($t_t = 937,4 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_v = 2830,0 \text{ }^\circ\text{C}$) je sivobiela, lesklá, veľmi krehká látka, ktorá kryštalizuje v kubickom kryštalografickom systéme. **Štruktúru má podobnú ako diamant.** Pozoruhodné sú elektrické vlastnosti germánia. Zvyšovaním teploty, alebo malým množstvom vhodných dopantov (napr. antimón) však odpor klesá a germánium sa správa ako polovodič, so šírkou zakázaného pásu $0,66 \text{ eV}$.



Kremík a germánium ako monokryštál a platničky pre mikročipy



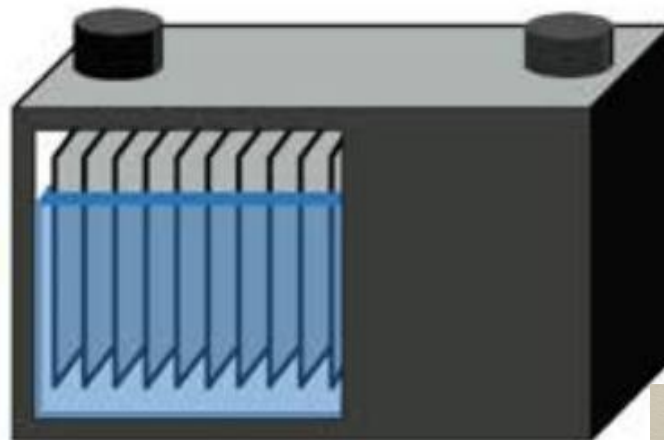
Cín ($t_t = 231,9 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_v = 2270 \text{ }^\circ\text{C}$) je pri laboratórnej teplote pomerne mäkký, striebrobiely kov $\beta\text{-Sn}$ (**biely cín**). Dá sa ľahko vyvalcovať na tenké fólie (**staniol**). Pod teplotou $13,6 \text{ }^\circ\text{C}$ vzniká **práškový** $\alpha\text{-Sn}$, ktorý má štruktúru ako diamant. Táto premena prebieha pri nízkych teplotách pomaly. Preto cínové predmety dlhodobo uložené pri nízkych teplotách (napr. v pyramídach) sa rozpadajú na prach (**cínový mor**).

Olovo je modrastý kujný kov ($t_t = 327,5 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_v = 1740,0 \text{ }^\circ\text{C}$), ktorý sa vyskytuje len v kubickej kryštalografickej sústave. Ľahko tvorí rôzne zliatiny. Je pomerne zlým vodičom elektriny a tepla.

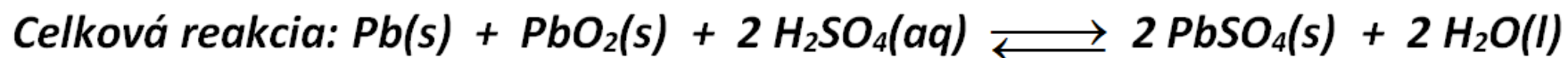
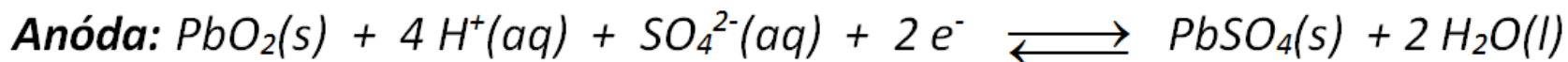
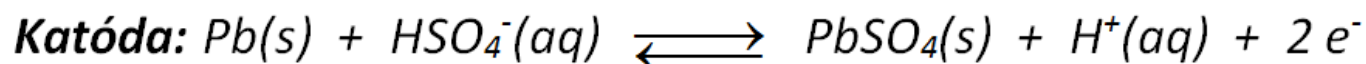
Obalový materiál z pocínovaného plechu



Cínový vojačik



Použitie olova vo viadukte a olovený akumulátor

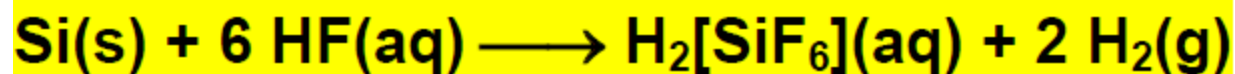


$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 2,05 \text{ V}$$

Reaktivita

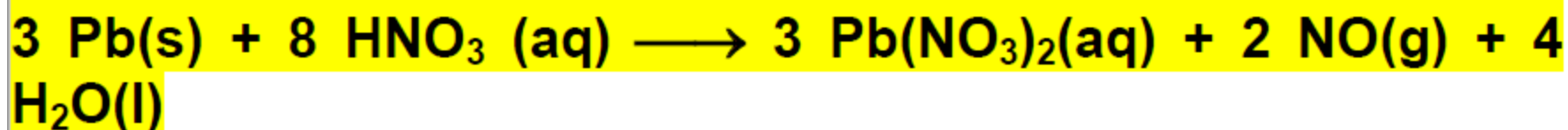
všetkých foriem **uhlíka je nízka**. Pri laboratórnych podmienkach sú stále. Grafit zahriatím na 690 °C v atmosfére kyslíka zhorí na oxid uhličitý. **Pri vysokých teplotách sa uhlík zlučuje priamo s vodíkom** (vzniká napr. acetylén), **s chlórom** (vzniká napr. hexachlóretán C₂Cl₆), **s dusíkom** (vzniká dikyán (CN)₂), **so sírou** (vzniká sirouhlík CS₂), **s kremíkom** (vzniká karbid kremičitý SiC) a **s viacerými kovmi** (vznikajú karbidy).

Kremík je málo reaktívny prvok. Podobne ako uhlík, reaguje s kyslíkom, halogénmi, sírou, uhlíkom a dusíkom. Je odolný proti kyselinám s výnimkou kyseliny fluorovodíkovej

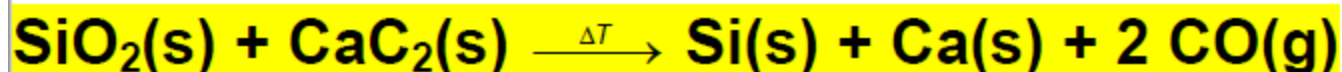
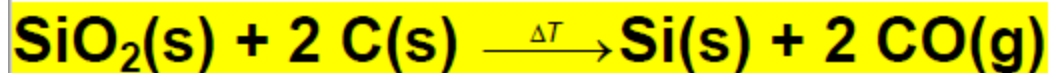


Germánium a cín sú málo reaktívne prvky. Pri laboratórnej teplote sa na vzduchu neoxidujú a sú odolné aj proti účinku vody, kyselín a roztokov hydroxidov. **Pri vysokej teplote na vzduchu zhoria na oxid germaničitý a oxid ciničitý. Cín sa preto používa na povrchovú ochranu menej odolných kovov proti korózii.**

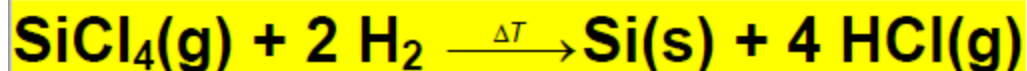
Olovo je reaktívnejšie ako cín. Na vzduchu sa už pri laboratórnej teplote **pasivuje vrstvičkou oxidu alebo uhličitanu**, ktorá ho chráni pred ďalšou oxidáciou. V kyseline sírovej sa olovo pasivuje vrstvičkou síranu olovnatého, ktorá ho chráni pred ďalším účinkom kyseliny. S kyselinou dusičnou olovo reaguje za vzniku dusičnanu olovnatého



Kremík sa v prírode nevyskytuje ako jednoduchá látka. Vyrába sa redukciou oxidu kremičitého uhlíkom alebo acetylidom vápenatým



Čistý kremík sa pripraví z halogenidov redukciou vodíkom



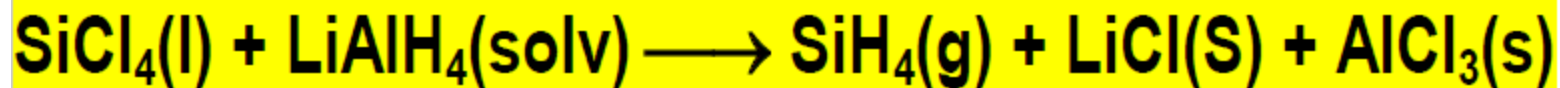
Zlúčeniny prvkov 14. skupiny s vodíkom

Binárne zlúčeniny prvkov 14. skupiny s vodíkom

Stálosť hydridov prvkov 14. skupiny **klesá** so zväčšujúcim sa atómovým číslom **od C k Pb**.

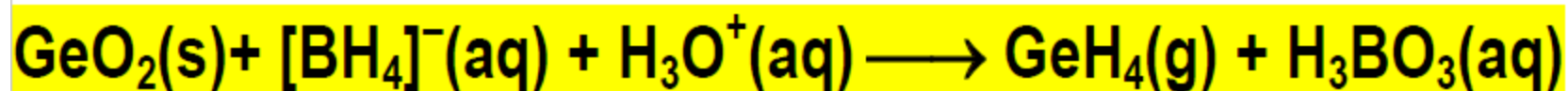
Uhl'ovodíky sú binárne zlúčeniny uhlíka s vodíkom C_xH_y , ktorých počet viacnásobne prevyšuje počet všetkých anorganických zlúčenín. Súvisí to už s vyššie uvedenou schopnosťou uhlíka vytvárať reťazce rôzneho zloženia a rôznych typov. **Týmito zlúčeninami sa zaoberá organická chémia.**

Silány sú hydridy kremíka so zložením $\text{Si}_x\text{H}_{2x+2}$, ktoré možno pokladať za analógy uhľovodíkov alkánov. Monosilán SiH_4 a disilán Si_2H_6 sú plyny, trisilán Si_3H_8 a vyššie silány sú kvapaliny. Silány vznikajú hydrolyzou niektorých silicidov, alebo reakciou silicidov so zriedenými kyselinami. Vznikajúca zmes silánov sa dá oddeliť frakčnou destiláciou. Iná reakcia prípravy silánov



Silány sú termicky oveľa nestálejšie ako zodpovedajúce alkány, pričom ich nestálosť stúpa so vzrastajúcim počtom atómov kremíka. Sú veľmi reaktívne a na vzduchu sa samovoľne zapalujú a zhoria na SiO_2 . S vodou, najmä v prítomnosti hydroxidov, reagujú za vzniku vodíka.

Germánium, obdobne ako kremík tvorí s vodíkom viacero zlúčenín všeobecného zloženia $\text{Ge}_x\text{H}_{2x+2}$ ($x = 1$ až 9). Sú to plyny alebo ľahko prchavé kvapaliny. Najdôležitejší je **germán** GeH_4 . Možno ho pripraviť podobne ako monosilán, alebo redukciou oxidu germaničitého tetrahydridoboritanom sodným v kyslom prostredí



Germány sa oxidujú vzdušným kyslíkom na oxid germaničitý.

Zo stanánov sú známe len prvé dva členy homologického radu **stanán** SnH_4 a **distanán** Sn_2H_6 . Pripravujú sa rovnako ako germány a sú stále len pri nízkych teplotách. **Plumbán** PbH_4 je veľmi nestály a bol dokázaný len v stopových množstvách v roztoku.

Zlúčeniny prvkov 14. skupiny s kyslíkom

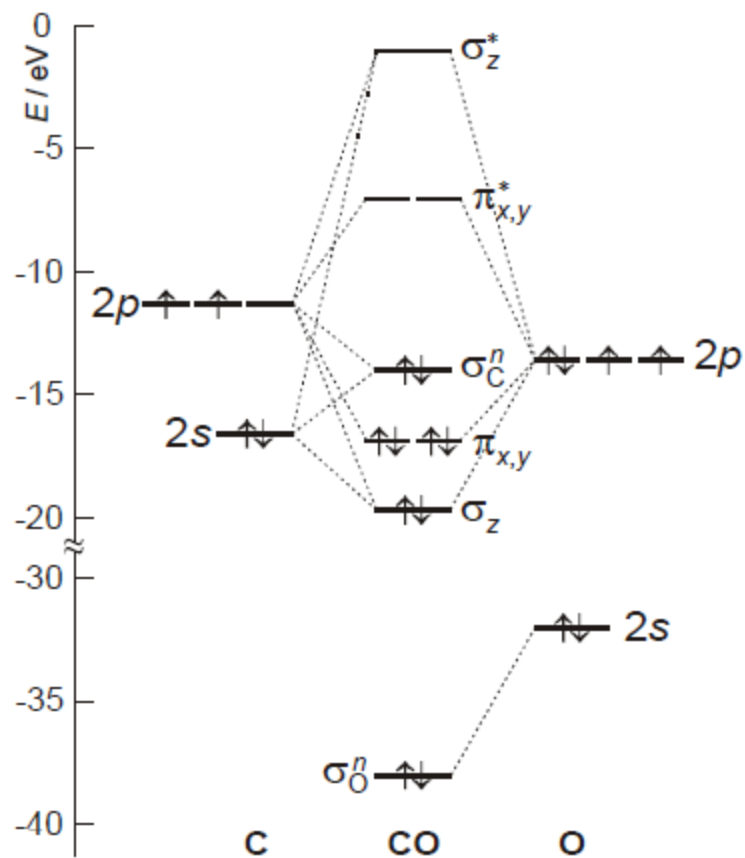
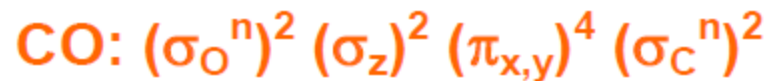
Oxidy, kyslíkaté kyseliny uhlíka a uhličitaný

Poznáme tri oxidy uhlíka: **suboxid uhlíka** C_3O_2 s lineárnou štruktúrou $O-C-C-C-O$, **oxid uhoľnatý** CO a **oxid uhličitý** CO_2 . Popri kyseline uhličitej H_2CO_3 a jej soliach existujú aj kyseliny peroxouhličité, ktoré sú ale zriedkavé.

Oxid uhoľnatý vo všetkých skupenských stavoch tvoria molekuly CO . Za bežných podmienok je to bezfarebný plyn bez zápachu ($t_f = -199,0\text{ }^\circ C$, $t_v = -191,5\text{ }^\circ C$). Ťažko sa skvapalňuje, vo vode sa rozpúšťa veľmi málo a je veľmi jedovatý.

Molekula CO je **polárna**, má však neočakávane nízky dipólový moment $\mu = 0,1\text{ D}$. V molekule CO na atóme kyslíka je čiastkový kladný náboj (je malý) $C^{\delta-}-O^{\delta+}$, v koordinačných zlúčeninách **sa CO viaže atómom uhlíka**.

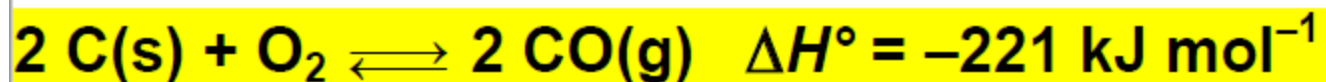
Elektrónová konfigurácia molekuly CO:



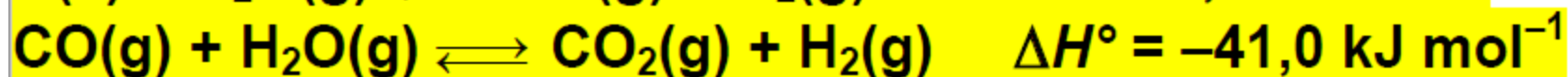
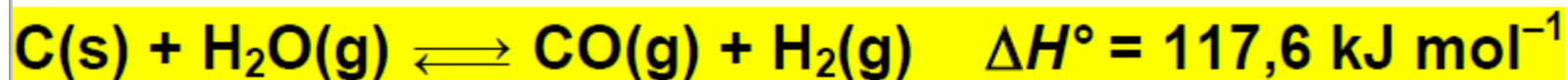
MO diagram molekuly CO

Väzbový poriadok v molekule CO je $N(\text{CO}) = 3$, molekula je diamagnetická. V časti venovanej koordinačným zlúčeninám si vysvetlíme, že molekula CO pri svojom viazaní môže využívať aj orbitály π_x^* a π_y^* .

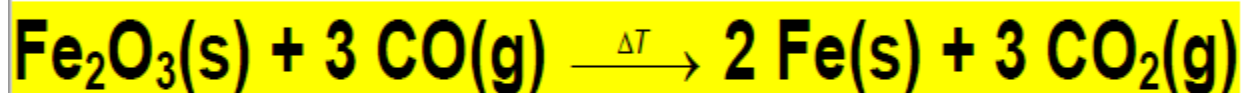
Oxid uhoľnatý vzniká oxidáciou (spaľovaním) uhlíka, pri ktorom prebiehajú nasledujúce reakcie



Oxid uhoľnatý je významnou zložkou technicky dôležitých plynov, tzv. **generátorového** a **vodného plynu**.



Oxid uhoľnatý má redukčné vlastnosti a pri zvýšenej teplote vyredukuje elementárne kovy z ich oxidov



Oxid uhoľnatý vytvára početné karbonylkomplexy, napr. $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, $[\text{IrCl}_3(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ a iné, v ktorých sa viaže cez atóm uhlíka, ako už bolo uvedené vyššie.

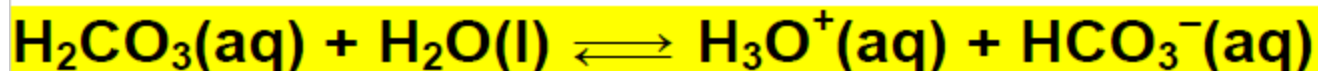
Oxid uhličitý CO_2 vo všetkých skupenských stavoch tvoria molekuly CO_2 . Molekula má lineárnu štruktúru. Za normálnych podmienok je to bezfarebný plyn slabo kyslého zápachu a chuti, ktorý pri atmosférickom tlaku sublimuje pri $-78,5\text{ }^\circ\text{C}$ (suchý ľad).

Oxid uhličitý sa dobre rozpúšťa vo vode (pri $0\text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku 101 kPa sa v 1 dm^3 vody rozpustí $1,71\text{ dm}^3$). Vodný roztok CO_2 má slabo kyslú reakciu – je anhydridom kyseliny uhličitej.

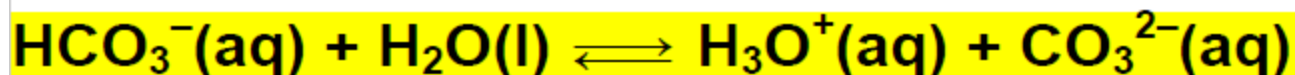
Oxid uhličitý sa pripravuje spaľovaním uhlíka (uhlie, koks), termickým rozkladom niektorých uhličitanov, alebo rozkladom uhličitanov kyselinami



Kyselina uhličitá H_2CO_3 sa vyskytuje iba vo vodnom roztoku CO_2 (popri $\text{CO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) a správa sa ako **stredne silná kyselina**



$$\text{p}K_{\text{a}1} = 3,6$$



$$\text{p}K_{\text{a}2} = 10,3$$

tvoriaca dva rady solí: hydrogenuhličitany s aniónom HCO_3^- a uhličitany s aniónom CO_3^{2-} . Príslušné anióny týchto solí hydrolyzujú a ich vodné roztoky majú zásaditú reakciu.

Hydrogenuhličitany sú dobre známe pri **alkalických kovoch**. **S kovmi alkalických zemín a s niektorými ďalšími kovmi v oxidačnom čísle II a NH_4^+ sú známe len v roztokoch**. Vo vode sú rozpustné (menej rozpustná je sodná a vápenatá sol'). Hydrogenuhličitany sa teplom rozkladajú na uhličitany a CO_2

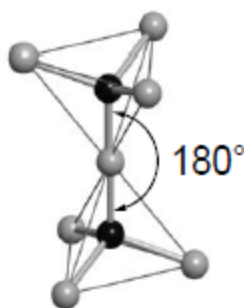


Uhličitaný sú tuhé kryštalické látky, ktoré obsahujú anión CO_3^{2-} . Ión CO_3^{2-} má tvar rovnostranného trojuholníka (rovnaký ako NO_3^-) s atómom uhlíka v strede, vzdialenosť $l(\text{C}-\text{O}) = 123 \text{ pm}$. **Uhličitaný tvoria väčšinou kovy v oxidačnom čísle I a II a NH_4^+** . Vo vode sú rozpustné uhličitaný alkalických kovov (okrem Li_2CO_3 a $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), ostatné uhličitaný sú rozpustné málo. Uhličitaný alkalických kovov (mimo Li) sa tavia bez rozkladu, ostatné sa teplom rozkladajú pri teplote nižšej, ako je ich teplota topenia.

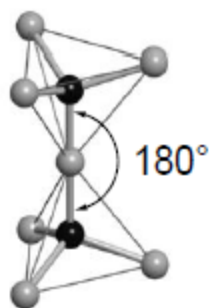
Oxidy kremíka, kyselina kremičitá a kremičitany

Kremík vytvára dva oxidy – málo stály oxid kremnatý SiO a stály SiO_2 .

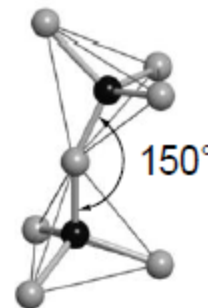
Oxid kremičitý SiO_2 na rozdiel od oxidu uhličitého je priehľadná tuhá, ťažkotaviteľná látka s polymérnou štruktúrou známa vo viacerých štruktúrnych modifikáciách. Základnou stavebnou jednotkou v oxide kremičitom je $\{\text{SiO}_4\}$ s tetraedrickým usporiadaním. Z modifikácií SiO_2 sa najviac využíva **kremeň** a **kremenné sklo**.



kristobalit



tridymit



β -kremeň

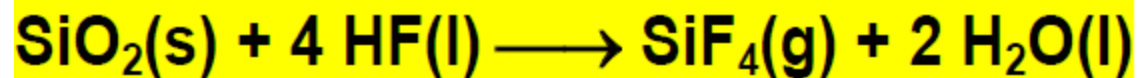
Základné modifikácie SiO_2



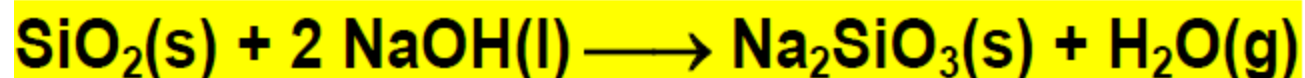
Kremeň je opticky aktívny (otáča rovinu polarizovaného svetla). Vykazuje **piezoelektrický jav** – účinkom mechanickej sily sa v ňom indukuje elektrický náboj a opačne, účinkom elektrického poľa sa kryštál deformuje. Táto vlastnosť kremeňa sa využíva v elektrotechnike. V prírode sa SiO_2 vyskytuje najčastejšie vo forme kremeňa ako **piesok**, ktorého farba závisí od miesta výskytu a s tým spojených prímiesí.

Roztavením akejkoľvek modifikácie SiO_2 vznikajú taveniny s rovnakými vlastnosťami. Ochladením tejto taveniny vzniká amorfný SiO_2 – **kremenné sklo**, ktorého významnou vlastnosťou je nízky koeficient tepelnej rozťažnosti (18-krát nižší ako pri bežnom skle). Výrobky z kremenného skla (napr. laboratórne sklo) sú odolné proti prudkým zmenám teploty.

Oxid kremičitý je chemicky málo reaktívna látka. Je odolný proti minerálnym kyselinám s výnimkou HF



Vodné roztoky hydroxidov reagujú s SiO_2 pri vyšších teplotách. **Tavením SiO_2 s hydroxidmi alebo uhličitanmi** alkalických kovov vznikajú kremičitany (tzv. **vodné sklo**), napr.



Kyselina tetrahydrogenkremičitá H_4SiO_4 sa môže získať okyslením vodných roztokov kremičitanov alkalických kovov alebo hydrolyzou halogenidov kremičitých. Kyselina kremičitá je nestála a podlieha kondenzačným reakciám, ktoré vedú k tvorbe polymérnych produktov koloidného charakteru. Takéto koloidné roztoky – **sóly** sa dlhším statím, zahrievaním alebo pridaním elektrolytu menia na **gély***

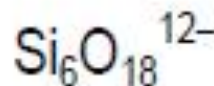
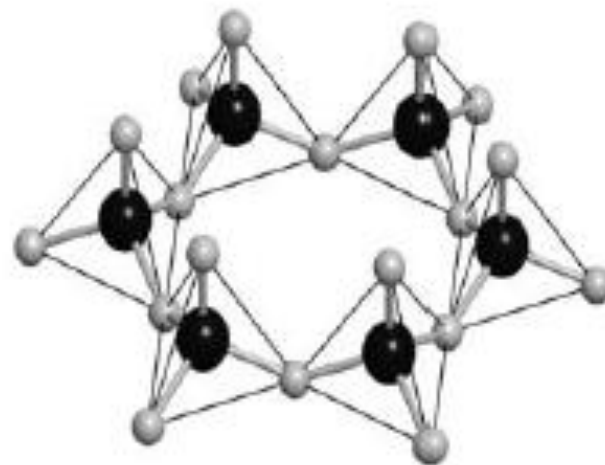
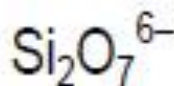
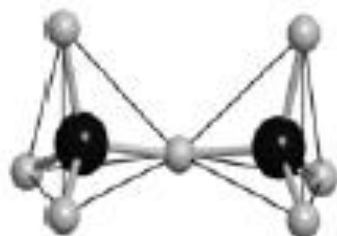
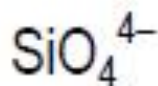
Sušením gélov sa získa prakticky amorfný a mechanicky tvrdý **silikagél**. V dôsledku neusporiadanej štruktúry má silikagél veľmi dobré absorpčné vlastnosti. Vysušený pri 200 až 300 °C má zloženie blízke SiO_2 a opäť môže priberať pary vody alebo iných látok.

Kremičitany tvoria veľkú skupinu látok, ktoré len v niektorých prípadoch možno považovať za soli kyseliny kremičitej. Sú to zlúčeniny, ktoré obsahujú veľmi rozmanité útvary s väzbami Si–O–Si, ktorých vlastnosti sú podmienené geometrickou stavbou kremičitanovej kostry. Podobne, ako v SiO_2 , základnou stavebnou jednotkou kremičitanov je tetraédrický útvar $\{\text{SiO}_4\}$. Časť atómov kremíka v kremičitanovej štruktúre môže byť nahradená atómami hliníka (**hlinitokremičitany**). Tetraédre $\{\text{SiO}_4\}$ sa môžu spájať cez jeden, dva, tri alebo štyri spoločné atómy kyslíka.

Podľa stupňa pospájanosti tetraédrov môžeme kremičitany rozdeliť na:

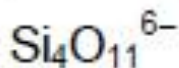
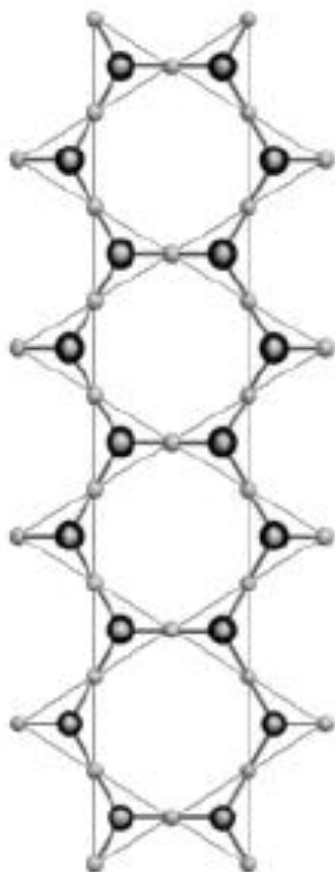
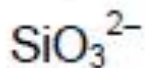
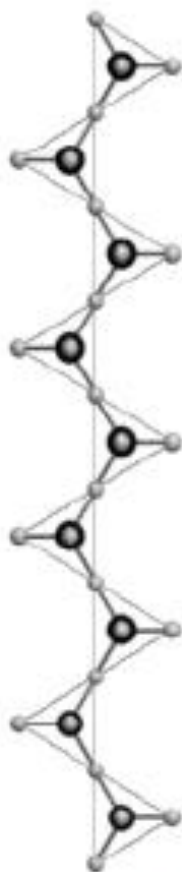
- a) kremičitany s ostrovčekovitou štruktúrou
- b) kremičitany s reťazcovou štruktúrou
- c) kremičitany a hlinitokremičitany s vrstevnatou štruktúrou
- d) hlinitokremičitany s trojrozmernou štruktúrou

Kremičitany s ostrovčekovitou štruktúrou obsahujú izolované ióny $\text{Si}_n\text{O}_m^{q-}$, ktoré vznikajú spojením $\{\text{SiO}_4\}$ jednotiek cez jeden spoločný atóm kyslíka. K celkovému náboju častice prispievajú len koncové atómy kyslíka. Do tejto skupiny patria **necyklické** ostrovčekovité kremičitany a **cyklické** ostrovčekovité kremičitany



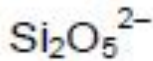
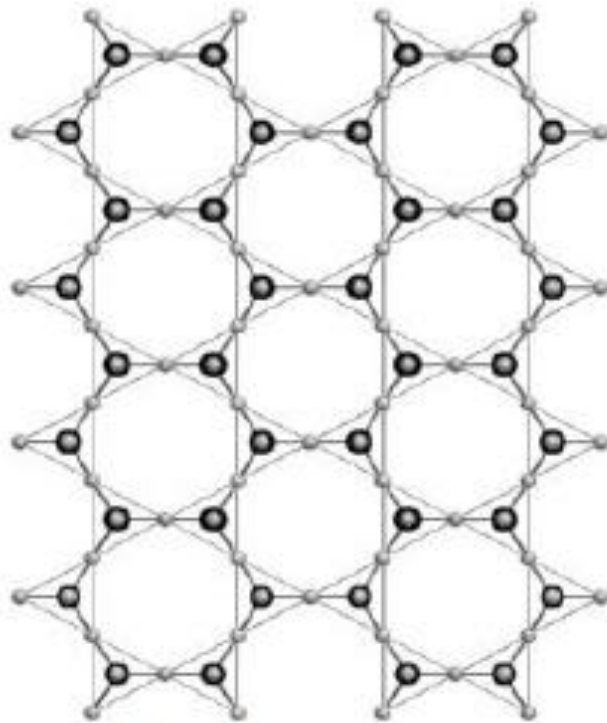
Kremičitany s ostrovčekovitou štruktúrou

Kremičitany s reťazcovou štruktúrou sa skladajú z jednoduchých alebo zdvojených reťazcov a **vyznačujú sa vláknitou štruktúrou**. Z mineralogického hľadiska sa označujú ako **azbesty**. Základné stavebné jednotky $\{\text{SiO}_4\}$ sa viažu dvomi atómami kyslíka. Tieto minerály (azbesty) sa uplatňujú najmä ako **ohňovzdorné materiály**, avšak v súčasnosti sa však ich využitie obmedzuje pre ich škodlivé účinky na ľudský organizmus.



Kremičitany s reťazcovou štruktúrou

Vrstevnaté kremičitany a **hlinitanokremičitany** sa skladajú z nekonečných vrstiev so zložením $\{\text{Si}_2\text{O}_5\}^{2-}$. V rámci vrstvy vznikajú šesťčlenné, prípadne štvor- a osemčlenné cykly. V základnej stavebnej jednotke $\{\text{SiO}_4\}$ tri atómy kyslíka tvoria mostíky Si–O–Si. **Tieto vrstvy sa môžu kombinovať s inými vrstevnatými štruktúrami**, najčastejšie s vrstvou *gibbsitu* – $\text{Al}(\text{OH})_3$ alebo *brucitu* – $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

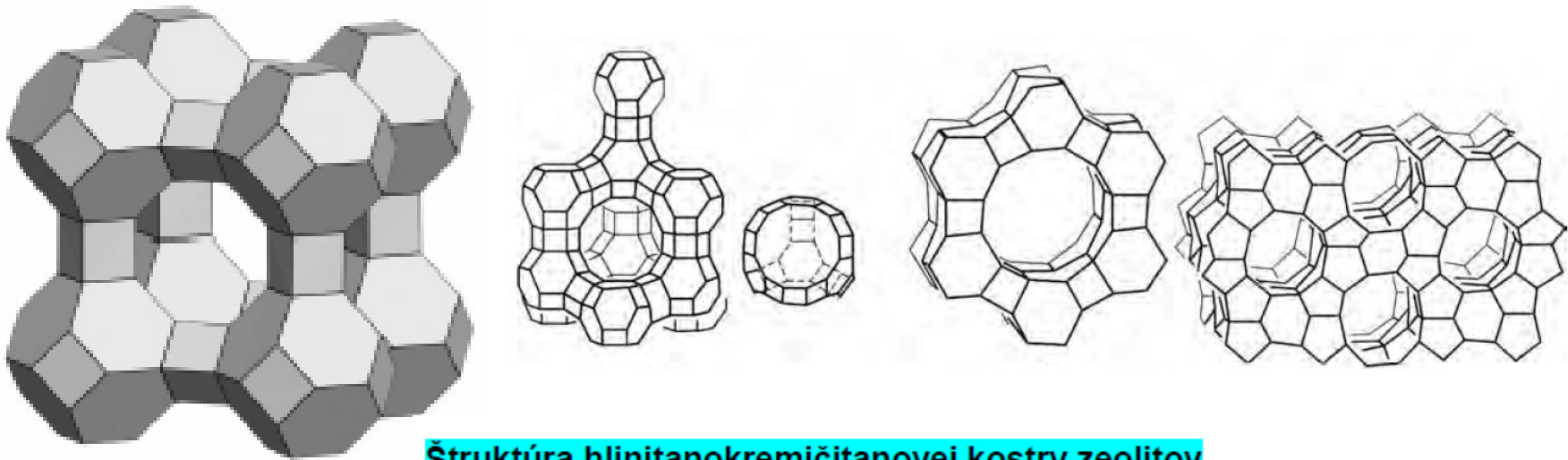


Vrstevnaté kremičitany

Atómy Si^{IV} v tetraédrických jednotkách môžu byť **nahradené atómami kovového prvku**, najčastejšie **Al^{III}** , ktoré majú tiež tetraédrickú koordináciu. Zmena náboja je kompenzovaná prítomnosťou príslušného počtu katiónov. Takto vznikajú hlinitanokremičitany, ktoré sa súhrne nazývajú **sludy**.

Hlinitokremičitany s trojrozmernou štruktúrou sa skladajú z trojrozsmernej kostry zloženej zo základných stavebných jednotiek $\{\text{SiO}_4\}$, navzájom pospájaných cez všetky štyri atómy kyslíka. **Časť atómov kremika je nahradená atómami hliníka**, čo sa vyjadruje zápisom (Si : Al) a vyjadruje to štatistické zastúpenie prvkov. Do tejto skupiny patria živce, zeolity a ultramaríny.

Zeolity sú hlinitokremičitany so zložitou štruktúrou, ktorých **základnou jednotkou je $\{\text{SiO}_4\}_{24}$** guľovitého tvaru. Tieto útvary sú pospájané len cez niektoré tetraédre väzbami Si–O–Si. To spôsobuje, že v kryštálovej štruktúre zeolitov vznikajú dutiny navzájom pospájané kanálkami. V súlade s veľkosťou dutín sa v nich môžu selektívne zachytávať niektoré častice prostredia, čo sa využíva napr. pri čistiacich procesoch.



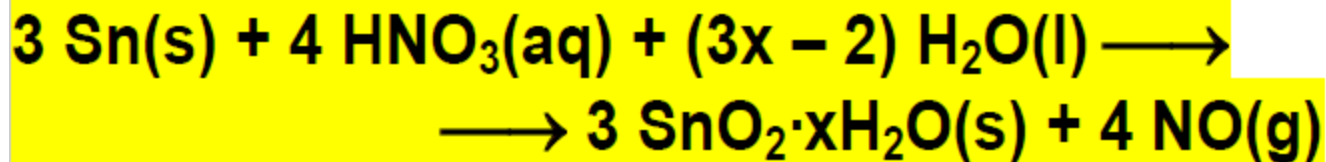
Zachytené častice sú viazané len van der Waalsovými silami. **Tieto malé molekuly alebo kationy sa môžu reverzibilne nahrádzať.**

Oxidy a hydroxidy germánia, cínu a olova

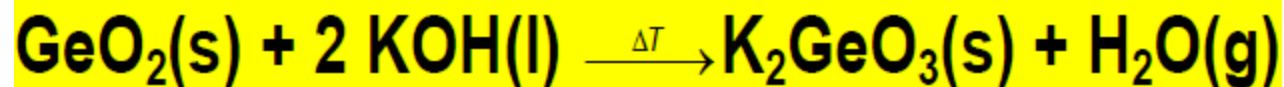
Germánium, cín a olovo tvoria oxidy typov MO_2 a MO . Stabilita oxidov v oxidačnom stave IV klesá od germánia k olovu a naopak, stabilita oxidačného stavu II v tomto smere stúpa (efekt inertného elektrónového páru).

Od charakteru prvkov a ich oxidačných stavov závisia aj acidobazické vlastnosti príslušných oxidov. Zásaditosť rastie tiež v uvedenom smere so zväčšujúcim sa atómovým číslom.

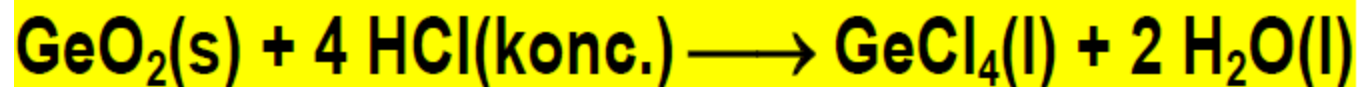
Oxid germaničitý a ciničitý sa dajú získať oxidáciou prvkov kyselinou dusičnou, príp. dehydratáciou hydratovaných oxidov



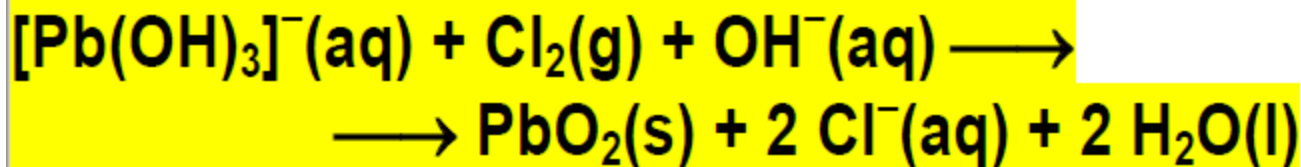
Možno ich tiež získať reakciou germaničitých a ciničitých solí s roztokmi alkalických hydroxidov. Oxid germaničitý sa svojimi vlastnosťami podobá SiO_2 (tri štruktúrne modifikácie). Tavením GeO_2 s alkalickými hydroxidmi vznikajú germaničitany s aniónmi $(\text{GeO}_3)_n^{2n-}$ a GeO_4^{4-}



Oxid germaničitý reaguje len s koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou



Oxid olovičitý možno pripraviť oxidáciou olovnatých zlúčenín silnými oxidačnými činidlami

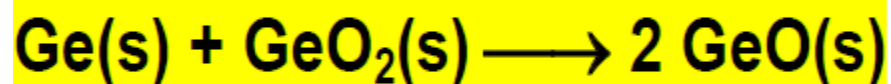


Vzhľadom na stabilitu oxidačných stavov bude oxid olovičitý pôsobiť ako silné oxidačné činidlo



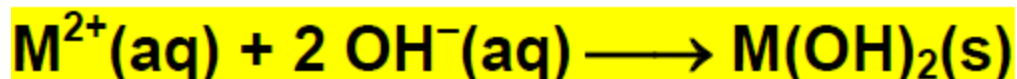
Jeho oxidačné vlastnosti sa prejavujú tak v kyslom, ako aj v zásaditom prostredí.

Oxid germánatý sa dá pripraviť dehydratáciou $\text{Ge}(\text{OH})_2$, alebo zahrievaním germánia a oxidu germaničitého

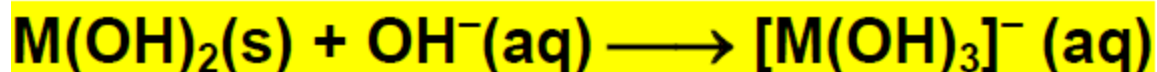


Oxid cínatý a **olovnatý** sa získavajú dehydratáciou príslušných hydroxidov. Oxid olovnatý vzniká aj reakciou roztaveného olova so vzdušným kyslíkom, prípadne inými oxidovadlami.

Hydroxidy germánatý, cínatý a olovnatý $M(OH)_2$ sa získavajú zrážaním



všetky tieto hydroxidy sú amfotérne



Pražením PbO v prítomnosti vzduchu alebo termickým rozkladom PbO_2 vzniká oxid olovnato-olovičitý Pb_3O_4 (mínium). Jeho zloženie vystihuje vzorec $Pb^{II}_2[Pb^{IV}O_4]$.

Halogenidy prvkov 14. skupiny

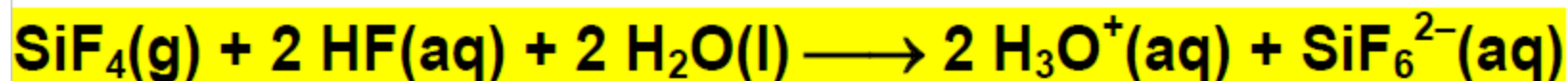
Chlorid uhličitý (tetrachlórmetán) CCl_4 je bezfarebná kvapalina ($t_t = -23\text{ °C}$, $t_v = 76\text{ °C}$). Je to veľmi dobré rozpúšťadlo nepolárnych látok. Je nehorľavý a preto sa používa ako náplň do hasiacich prístrojov. Vo vode sa nerozpúšťa a pri zvýšenej teplote sa rozkladá za vzniku chlóru. Má karcinogénne účinky.

Chloroform CHCl_3 je prchavá kvapalina, využíva sa ako rozpúšťadlo. Má narkotické účinky.

Freóny sú zmiešané fluórchlórderiváty metánu $\text{CF}_x\text{Cl}_{4-x}$. Vznikajú pôsobením fluorovodíka na chlorid uhličitý. Nie sú jedovaté a nepôsobia korozívne. Majú značne vysoké skupenské teplo vyparovania (štyrikrát väčšie ako amoniak) a preto sa používali ako náplne do chladiacich zariadení. V horných vrstvách atmosféry sa však účinkom ultrafialového žiarenia rozkladajú za uvoľňovania reaktívneho atómu chlóru, ktorý znižuje koncentráciu ochrannej vrstvy ozónu (vzniká ozónová diera).

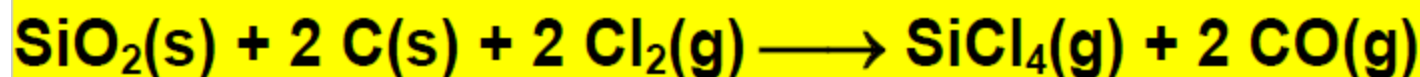
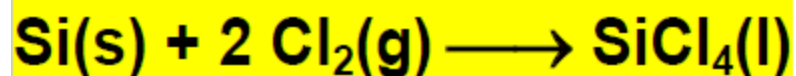
| Chemické označenie | Chemický vzorec | Komerčný názov |
|--------------------------------------|---|---------------------------|
| trichlorfluorometan | CFCl_3 | CFC-13 |
| dichlordifluorometan | CCl_2F_2 | CFC-12 |
| 1,1,2-trichlortrifluoroethan | $\text{Cl}_2\text{FC}-\text{CClF}_2$ | CFC-113 |
| 1,1,2-dichlortetrafluoroethan | $\text{ClF}_2\text{C}-\text{CClF}_2$ | CFC-114 |
| chlorpentafluoroethan | $\text{ClF}_2\text{C}-\text{CF}_3$ | CFC-115 |
| bromchlordifluorometan | CF_2BrCl | halon 1211 |
| bromtrifluorometan | CF_3Br | halon 1212 |
| dibromtetrafluoroethan | $\text{BrF}_2\text{C}-\text{CF}_2\text{Br}$ | halon 2402 |

Fluorid kremičitý SiF_4 je bezfarebný plyn ($t_v = -90,2 \text{ }^\circ\text{C}$), ktorý sa pripravuje reakciou oxidu kremičitého a kyselinou fluorovodíkovou. Pôsobí ako slabá Lewisova kyselina a pribratím dvoch fluoridových aniónov vzniká roztok kyseliny hexafluorokremičitej

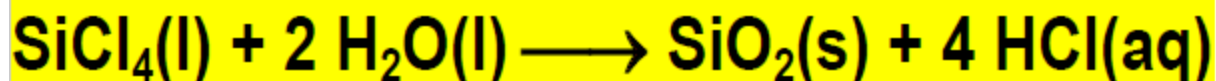


Kyselina hexafluorokremičitá je **silná kyselina**, ktorá existuje len vo vodnom roztoku. Zahrievaním alebo okyslením sa rozkladá na SiF_4 a F_2 . Hexafluorokremičitany sú vo vode stále a zväčša dobre rozpustné.

Chlorid kremičitý SiCl_4 je bezfarebná kvapalina ($t_t = -68 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_v = 57 \text{ }^\circ\text{C}$), ktorú možno pripraviť reakciami



Chlorid kremičitý sa s vodou energicky rozkladá



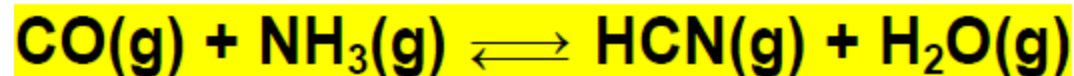
Halogenidy *germánie*, *cínu* a *olova* majú zloženie súvisiace so stabilitou oxidačných stupňov uvedených prvkov. Majú zloženie MX_4 (nie sú známe PbBr_4 a PbI_4) a MX_2 (sú známe všetky halogenidy).

Zlúčeniny uhlíka a kremíka s dusíkom

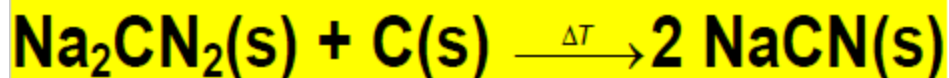
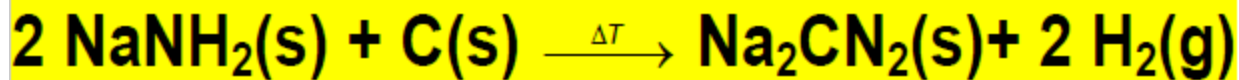
Veľkú skupinu zlúčenín uhlíka a dusíka tvoria *pseudohalogenidy*. Sú to zlúčeniny, ktoré v mnohom pripomínajú chemické správanie sa halogenidov. Odvodzujú sa od nasledovných kyselín: HCN – *kyanovodík*, HCNO – *kyselina fulminová*, HNCO – *kyselina izokyanatá*, HNCS – *kyselina izotiokyanatá* a H₂NCN – *kyanamid* a iné. V ďalšom uvedieme len najdôležitejšie z nich.

Kyanovodík HCN je bezfarebná, ľahko pohyblivá kvapalina ($t_t = -15\text{ °C}$, $t_v = 26,5\text{ °C}$). Má vyššiu relatívnu permitivitu ($\epsilon_r = 107$) ako voda a pôsobí ako veľmi dobré rozpúšťadlo elektrolytov. Molekula HCN má lineárny tvar.

Kyanovodík sa pripravuje syntézou oxidu uhoľnatého a amoniaku pri vyšších teplotách (500 až 700 °C) v prítomnosti katalyzátora (Al_2O_3 alebo CeO_2).



Kyanid sodný NaCN je biela kryštalická látka, ktorá sa pripravuje z amidu sodného v dvoch stupňoch



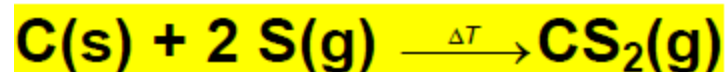
Kyanovodík a kyanidy sú veľmi jedovaté látky. Ich toxický účinok je porovnateľný s toxickým účinkom CO (**CO a CN⁻ sú izoelektrónové**). Toxický účinok kyanidov možno blokovat' viazaním CN⁻ do komplexov, napr. [Fe(CN)₆]⁴⁻ ($K_{\text{nest}} = 10^{-37}$).

Nitrid kremičitý Si₃N₄ je chemicky odolná tuhá látka. Môže sa pripraviť zlučovaním z prvkov pri teplote 1300 °C. Je to veľmi významná zlúčenina na výrobu konštrukčnej keramiky.

Zlúčeniny prvkov 14. skupiny so sírou

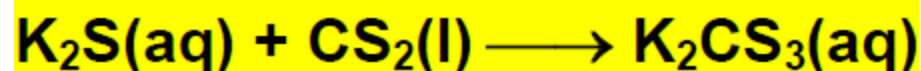
Významnú skupinu zlúčenín tvoria prvky 14. skupiny so sírou. Sú známe dva rady sulfidov – **ES₂** a **ES**.

Sírouhlík (sulfid uhličitý) CS₂ je v čistom stave bezfarebná kvapalina aromatickej vône ($t_t = -110,8 \text{ °C}$, $t_v = 46,2 \text{ °C}$). Zvyčajne však obsahuje prímеси (najmä zlúčeniny síry), ktoré ho sfarbujú do žltá a preto nepríjemne zapácha. Sírouhlík má podobne ako oxid uhličitý lineárne nepolárne molekuly.



Sírouhlík sa s vodou nemieša. Používa sa ako dobré rozpúšťadlo nepolárnych látok, napr. P, S, tukov a pri výrobe viskóзовých vlákien.

Tiouhličitan M₂CS₃ sú soli kyseliny tiouhličitej H₂CS₃. Môžu sa pripraviť reakciou



Germánium, cín a olovo tvoria sulfidy typu MS. **Sulfid germánatý** GeS sa pripraví redukciou sulfidu germaničitého kyselinou fosfornou. **Sulfid cínatý** SnS a **sulfid olovnatý** PbS možno pripraviť zavádzaním sulfánu do príslušných solí. PbS vzniká aj priamou syntézou z prvkov. Čistý PbS je polovodič a používa sa na výrobu fotočlánkov.

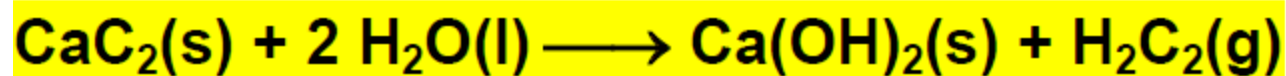
Karbidy a silicidy

Karbidy M_xC_y sú tuhé binárne zlúčeniny uhlíka s menej elektronegatívnymi prvkami. V závislosti od typu väzieb, ktoré v karbidoch prevažujú, môžeme ich rozdeliť do niekoľkých skupín:

Iónové (soľotvorné) karbidy sú zlúčeniny, v ktorých väzby majú vysoký stupeň ionovosti. Atóm uhlíka sa v tejto skupine zlúčením vyskytuje ako C^{-IV} (karbidy), $(C_2)^{2-}$ a $(C_2)^{3-}$ (acetylidy), $(HC_2)^-$ (hydrogenacetylidy) a $(C_3)^{4-}$ (alylidy). Možno ich pripraviť reakciou kovov alebo oxidov kovov s uhlíkom. Najvýznamnejší iónový karbid je **acetylid vápenatý** (karbid) CaC_2 . Pripravuje sa reakciou oxidu vápenatého s uhlíkom v elektrickej peci pri teplote $2200\text{ }^\circ\text{C}$



Po reakcii karbid vápenatý chladne asi týždeň bez prístupu vzduchu. Je to biela (od prímiesí sivá) kryštalická látka so štruktúrou NaCl. Acetylid vápenatý (ako aj iné iónové acetylidy) vo vode búrlivo hydrolyzujú za vzniku acetylénu



Kovalentné karbidy, v ktorých atóm uhlíka a druhého prvku sú viazané kovalentnými väzbami, tvoria atómové trojrozmerné zoskupenia. Pripravujú sa reakciou prvku alebo jeho oxidu s uhlíkom. Niektoré z týchto karbidov majú zaujímavé materiálové vlastnosti. **Napríklad karbid kremičitý SiC alebo karbid tetrabóru B₄C sú chemicky veľmi odolné**, majú vysoké body topenia a sú mimoriadne tvrdé.

Kovové karbidy sú intersticiálnymi zlúčeninami kovov, v ktorých **atómy uhlíka sa nachádzajú v ich oktaedrických dutinách** kovovej mriežky. Typ mriežky týchto karbidov je zhodný s typom mriežky kovu. Pri zložení M₂C iba polovica oktaedrických dutín je obsadená atómami uhlíka. Tieto karbidy majú vysoké teploty topenia (3000 až 4500 °C), vysokú tvrdosť (7. až 10. stupeň Moshovej stupnice tvrdosti) a elektrickú vodivosť kovového typu. Patria tu napr. TiC, ZrC, VC, NbC, V₂C, MoC, Mo₂C, WC a iné.

Prechodné karbidy sa svojimi vlastnosťami nachádzajú medzi iónovými a kovalentnými karbidmi. Patria k nim napr. Cr_2C_3 , Mn_3C , Fe_3C , Co_3C a iné. Majú veľmi deformované štruktúry, v ktorých sa vyskytujú reťazce atómov uhlíka.

Silicidy sú binárne zlúčeniny kremíka s menej elektronegatívnymi kovmi. Podľa štruktúrnych motívov ich delíme do viacerých skupín. Silicidy sa pripravujú syntézou z prvkov pri vysokej teplote alebo redukciou oxidov kovov nadbytkom kremíka. Niektoré silicidy reagujú s vodou a s kyselinami za vzniku zmesi silánov.

Prvky 13. skupiny

Do 13. skupiny patria prvky *bór*, *hliník*, *gálium*, *indium* a *tálium*. Atómy týchto prvkov majú konfiguráciu valenčnej vrstvy ns^2np^1 . Bór je prvok nekovový, hliník, gálium, indium a tálium sú kovy. Všetky prvky 13. skupiny sú tuhé látky.

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

Elektrónová konfigurácia a väzbové vlastnosti prvkov 13. skupiny

Elektrónové konfigurácie prvkov 13. skupiny, charakteristiky atómov prvkov (ionizačná energia, elektrónová afinita, elektronegativita), polomery atómov, príp. iónov a najčastejšie sa vyskytujúce oxidačné čísla týchto atómov sú uvedené v nasledujúcej tabuľke.

Vlastnosti atómov prvkov 13. skupiny

| Vlastnosť | ${}^5\text{B}$ | ${}^{13}\text{Al}$ | ${}^{31}\text{Ga}$ | ${}^{49}\text{In}$ | ${}^{81}\text{Tl}$ |
|--|-------------------------|-------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---|
| Elektrónová konfigurácia | $[\text{He}] 2s^2 2p^1$ | $[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$ | $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^1$ | $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^1$ | $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$ |
| Ionizačná energia, I_1/eV | 8,3 | 6,0 | 6,0 | 5,8 | 6,1 |
| Elektrónová afinita, A_1/eV | -0,28 | -0,44 | -0,30 | -0,30 | -0,31 |
| Elektronegativita, χ_p | 2,04 | 1,5 | 1,6 | 1,7 | 1,8 |
| Atómový polomer, r_a/pm | 85 | 143 | 135 | 167 | 170 |
| Iónový polomer, $r_i(\text{M}^{3+})/\text{pm}$ | 27 | 53,5 | 62,0 | 80,0 | 88,5 |
| $r_i(\text{M}^{1+})/\text{pm}$ | | | 120 | 140 | 150 |
| Oxidačné čísla | I, III | I, II, III | I, II, III | I, II, III | I, III |

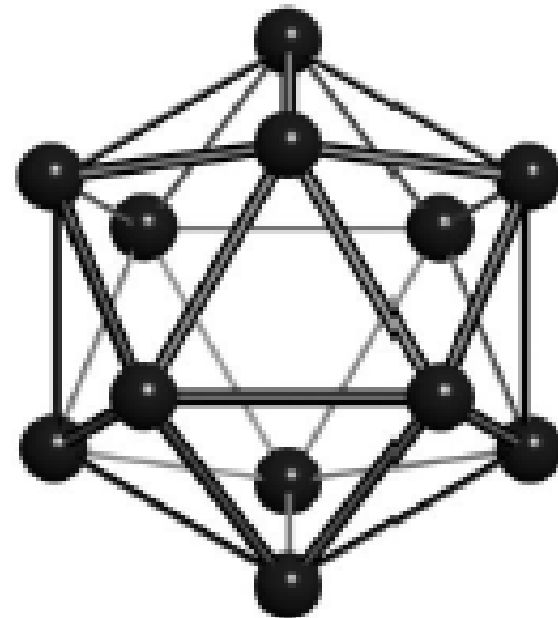
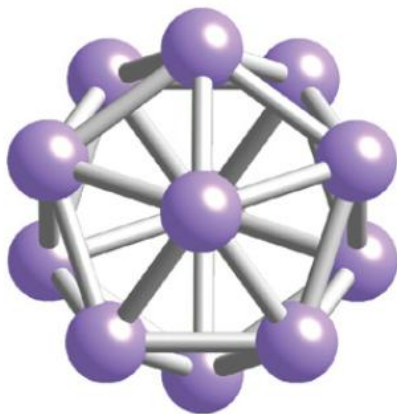
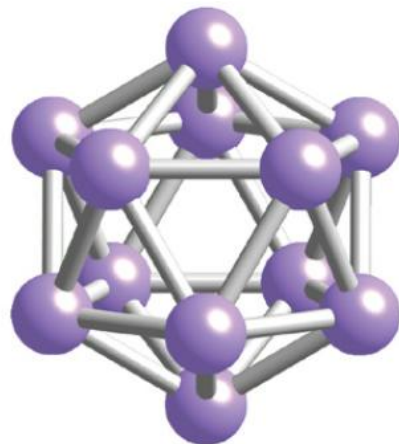
Atómy 13. skupiny majú pomerne veľké hodnoty ionizačných energií a malé hodnoty elektrónových afinít, preto v zlúčeninách **nevytvárajú jednoduché kationy M^{q+} alebo anióny M^{q-}** , ale sú viazané viac alebo menej polárnymi **kovalentnými väzbami**. V tejto skupine sa intenzívne prejavuje „**efekt inertného elektrónového páru**“, a to najmä v stabilite oxidačných čísel prvkov .

Atóm bóru má v periodickej sústave **výnimočné postavenie**. Je to prvý nekovový prvok v druhej perióde a zároveň jediný nekov v 13. skupine. Na valenčnej vrstve má tri elektróny a na tvorbu väzieb má k dispozícii štyri energeticky vhodné orbitály (jeden 2s a tri 2p).

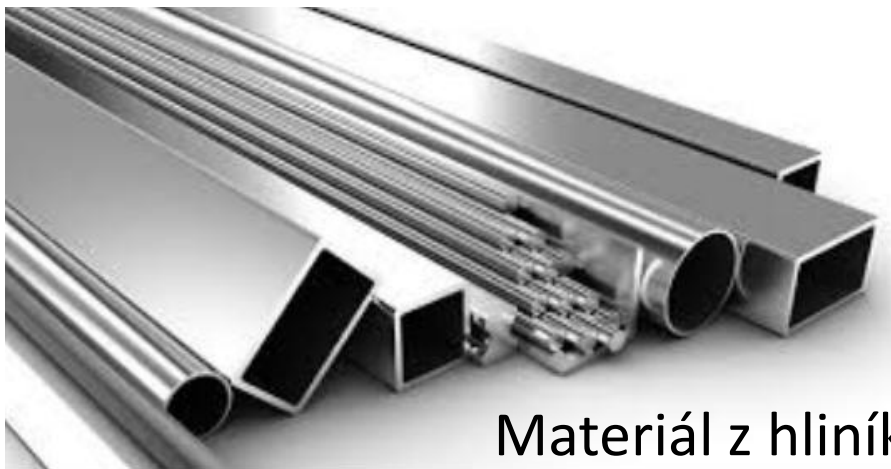
Vlastnosti prvkov 13. skupiny

Bór ako jednoduchá látka vykazuje typické vlastnosti pre látky s atómovou štruktúrou a pevnými kovalentnými väzbami (napr. $t_f = 2180\text{ °C}$, $t_v \approx 3650\text{ °C}$, tvrdosť 9. stupeň Mohsovej stupnice tvrdosti, veľký merný odpor). Tieto vlastnosti sú podmienené štruktúrou, ktorej základnou stavebnou jednotkou je ikozaéder B_{12} , v ktorom každý atóm bóru je viazaný s ďalšími piatimi susednými atómami.

Ikozaéder atómov bóru B_{12} v elementárnom bóre



Hliník je striebrobiely kov. Vytvára najtesnejšiu plošne centrovanú kubickú mriežku. Je veľmi kujný a ťažný, dobre vedie elektrický prúd. **Gálium**, **indium** a **tálium** sú mäkké striebrosivé kovy. Gálium má ortorombickú štruktúru, v ktorej sa evidentne črtajú molekuly Ga₂. **Po ortuti má gálium najnižší bod topenia medzi kovmi** ($t_f = 29,78\text{ °C}$, $t_v \approx 2200\text{ °C}$). Pri prechode z tuhého do kvapalného stavu znižuje gálium svoj objem o 3,4 %. Gálium sa používa ako náplň do teplomerov (meranie teploty do 1200 °C).



Materiál z hliníka



Galinstan zliatina Ga + In + Sn
Alternatíva k ortuti



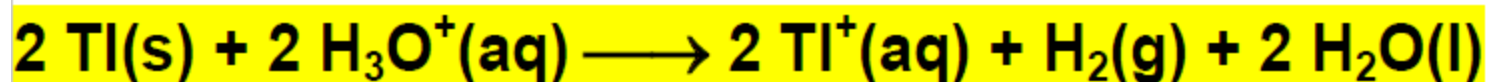
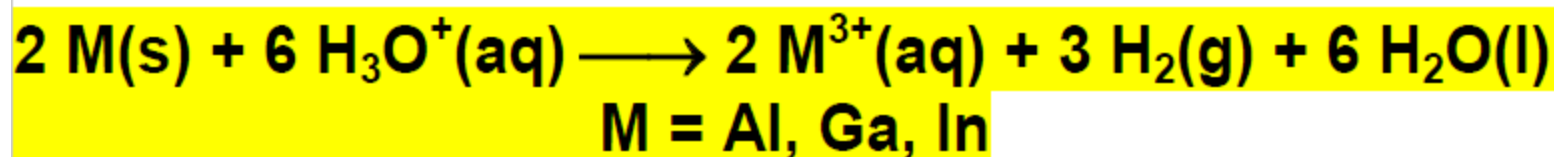
Gálium a indium



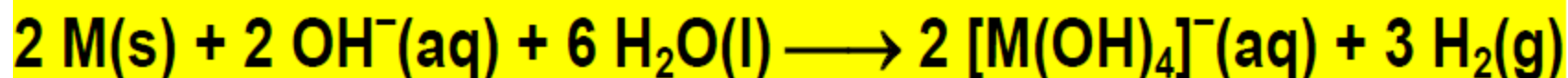
Reaktivita

Chemická reaktivita bóru závisí od jeho štruktúry. Kryštalický bór je takmer úplne inertný. Amorfny bór je reaktívnejší, najmä pri zvýšenej teplote. Pri laboratórnej teplote reaguje len s fluórom.

Hliník, gálium, indium a tálium sú **pomerne reaktívne prvky**. Hliník sa zlučuje temer so všetkými kovmi, s ktorými tvorí intermetalické zlúčeniny. S nekovovými prvkami sa zlučuje pri zvýšenej teplote. Hliník má veľkú afinitu ku kyslíku. Tieto kovové prvky majú záporné hodnoty štandardných elektródových potenciálov, sú to neušľachtilé kovy. V roztokoch zriedených kyselín reagujú za vzniku solí a vodíka



Hliník a gálium reagujú aj v roztokoch hydroxidov alkalických kovov za vzniku tetrahydroxokomplexov a vodíka



Hliník je za bežných laboratórnych podmienok **pokrytý vrstvičkou najmä oxidu hlinitého**, ktorá chráni hliník pred ďalšou reakciou so zložkami vzduchu. Tomuto javu sa hovorí **pasivácia** kovov. Takéto ochranné vrstvy možno sfarbiť a po nanesení fotocitlivej vrstvy ich možno použiť aj na zobrazovanie.

Zlúčeniny prvkov 13. skupiny

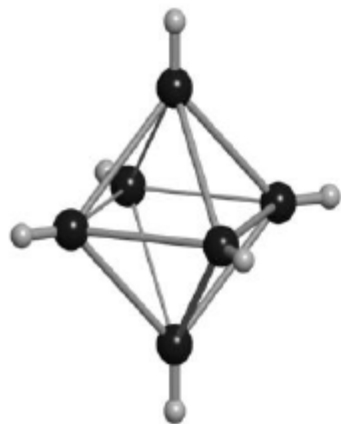
Výrazne odlišné vlastnosti bóru od ostatných prvkov 13. skupiny sa prejavujú aj v chemických vlastnostiach zlúčenín bóru a preto sú tieto čiastočne vyčlenené od ostatných zlúčenín prvkov tejto skupiny.

Borány, karbaborány a boridy

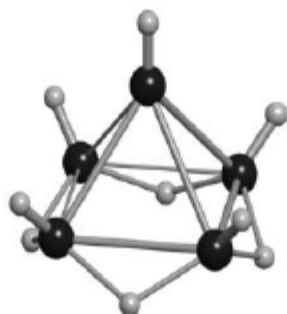
Borány sú binárne zlúčeniny bóru s vodíkom, ktorých zloženie, štruktúra a vlastnosti sú veľmi nezvyčajné. Variabilita boránov súvisí s väzbovými vlastnosťami atómu bóru a označuje sa ako tvorba **elektrónovodeficitných väzieb**. Pod týmto pojmom budeme rozumieť skutočnosť, keď na tvorbu väzieb medzi m atómami je k dispozícii menej než $2(m - 1)$ elektrónov, čo z hľadiska teórie molekulových orbitálov nie je nezvyčajné.

Borány sa dajú zatriediť do piatich skupín:

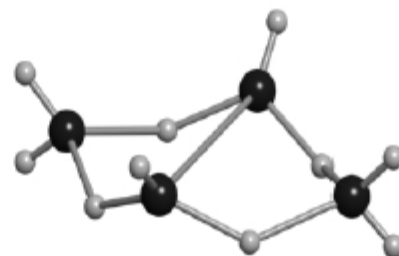
- a) **kloso-borány** majú kompletný uzavretý polyéder atómov bóru zloženia $B_nH_n^{2-}$ kde $n = 6$ až 12
- b) **nido-borány** majú neuzavretú štruktúru, v ktorej jeden vrchol polyédra nie je obsadený atómom bóru (s výnimkou diboránu). Všeobecné vzorce boránov v tejto skupine sú B_nH_{n+4} ($n = 2, 5, 6, 10$ a pod.), $B_nH_{n+3}^-$ ($n = 4, 5, 9, 10$ a pod.) a $B_nH_{n+2}^{2-}$ ($n = 10, 11$)
- c) **arachno-borány** majú dva vrcholy polyédra neobsadené. Všeobecné vzorce tejto skupiny sú B_nH_{n+6} ($n = 4, 5, 6, 8, 9$ a pod.), $B_nH_{n+5}^-$ ($n = 2, 3, 5, 9, 10$ a pod.) a $B_nH_{n+4}^{2-}$ (napr. $n = 10$)
- d) **hypho-borány** majú tri vrcholy polyédra neobsadené atómami bóru (žiaden neutrálny borán tohto typu nebol spoľahlivo identifikovaný)
- e) **konjukto-borány** majú do väčších útvarov pospájané dva alebo viacej polyédrov boránov z predchádzajúcich skupín.



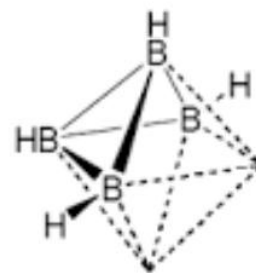
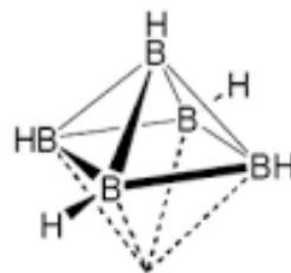
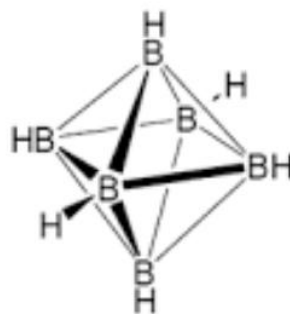
koso- $B_6H_6^{2-}$



nido- B_5H_9

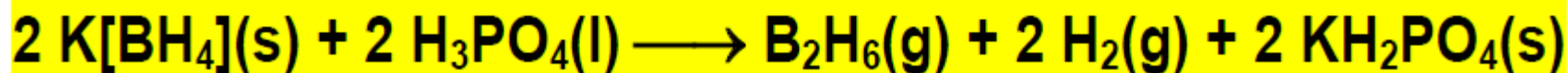


arachno- B_4H_{10}



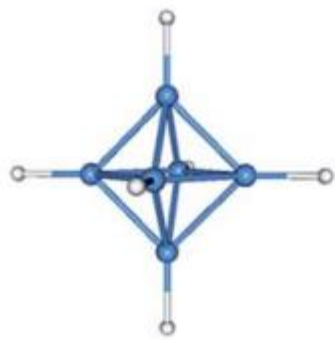
Ukážky štruktúr niektorých boránov

Základný člen rady boránov BH_3 nie je známy, a tak najjednoduchším a základným boránom pre prípravu ostatných boránov je *diborán* B_2H_6 . Je to plyn. Molekula diboránu má priestorovú stavbu dvoch deformovaných tetraédrov, ktoré sú spojené spoločnou hranou.

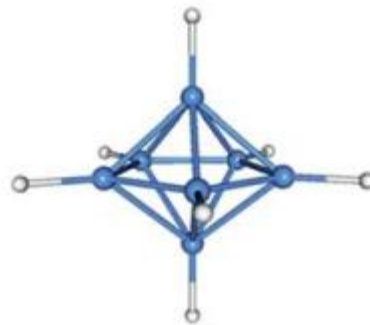




$B_5H_5^{2-}$



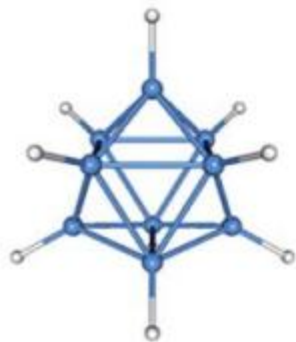
$B_6H_6^{2-}$



$B_7H_7^{2-}$



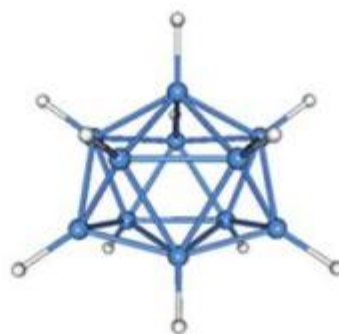
$B_8H_8^{2-}$



$B_9H_9^{2-}$



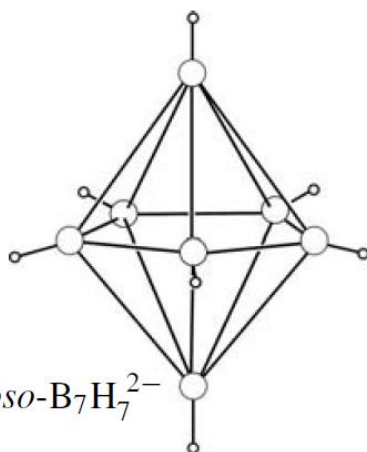
$B_{10}H_{10}^{2-}$



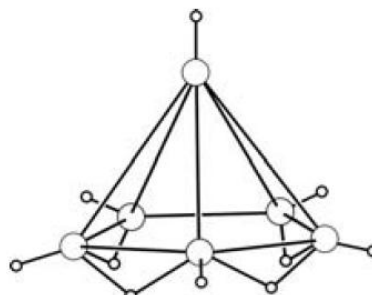
$B_{11}H_{11}^{2-}$



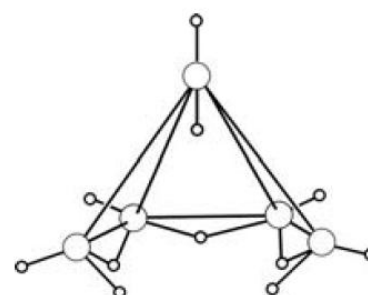
$B_{12}H_{12}^{2-}$



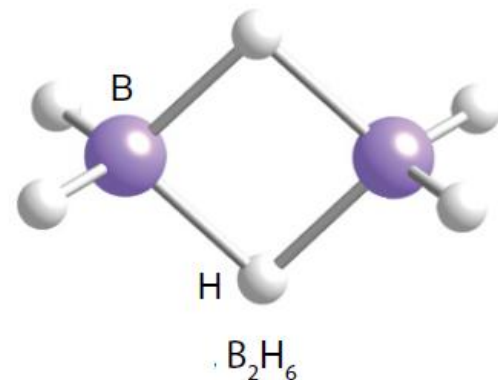
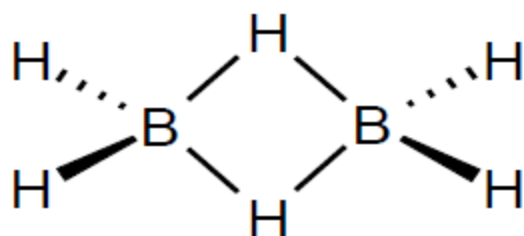
closo- $B_7H_7^{2-}$



nido- B_6H_{10}

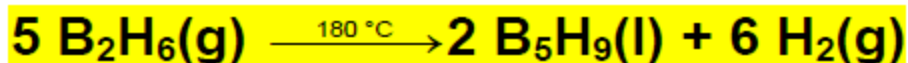


arachno- B_5H_{11}



Štruktúrny vzorec B_2H_6

Vyššie borány sa pripravujú priamo z diboránu v špeciálnych (hot-cold) reaktoroch pri rôznych teplotách, v ktorých sa využíva prudké ochladenie „zmrazenie“ rovnováhy, napr.:



Borány sú chemicky veľmi reaktívne látky. Niektoré sa samovoľne zapalujú na vzduchu a horia na oxid boritý a vodu za uvoľňovania veľkého množstva tepla. Diborán ochotne reaguje s vodou



Ďalšou veľmi rozsiahlou oblasťou v chémii bóru je chémia **karbaboránov** (starší názov **karborány**). Tieto zlúčeniny možno odvodiť od boránov, nahradením jedného alebo viac atómov bóru **izoelektrónovou jednotkou** podľa schémy $[BH] = [B^-] = [C]$ alebo $[BH_2] = [BH^-] = [B-L] = [CH]$.

Boridy sú binárne zlúčeniny bóru s menej elektronegatívnymi prvkami, ale je potrebné zdôrazniť, že **v boridoch nie je možné určiť oxidačné číslo bóru**. Z hľadiska zloženia a štruktúry možno boridy rozdeliť do dvoch skupín, boridy „bohaté“ na kov a boridy „bohaté“ na bór. Sú to zlúčeniny s nezčajnými pomerom prvkov (napr. M_5B , M_4B , M_3B , M_2B , MB , M_5B_2 , M_7B_3 , $M_{11}B_8$, $M_{10}B_{11}$, MB_2 , MB_3 , MB_{13} , MB_{66} a pod.). Boridy s malým obsahom bóru sa vyznačujú pozoruhodnými materiálovými vlastnosťami.

Oxidy, oxokyseliny bóru a boritany

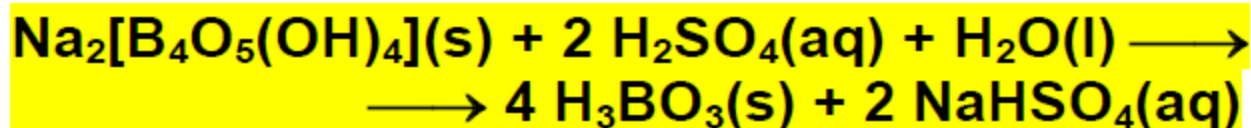
Bór, podobne ako **kremík**, **ľahko vytvára väzby s kyslíkom** a v prírode sa nachádza v oxozlúčeninách. Sú známe oxidy bóru, oxid boritý B_2O_3 a polymérny oxid bórnatý $\{BO\}_n$.

Oxid boritý B_2O_3 je bezfarebná sklovitá látka, ktorá len ťažko kryštalizuje. Je anhydridom kyseliny trihydrogenboritej, z ktorej sa pripravuje termickou dehydratáciou



Oxid boritý búrlivo reaguje s vodou za vývoja veľkého množstva tepla opäť na kyselinu trihydrogenboritú.

Kyselina trihydrogenboritá H_3BO_3 je najbežnejšie používaná zlúčenina bóru, ktorá tvorí perlet'ovo biele šupinovité kryštály. Planárne molekuly H_3BO_3 sú pospájané vodíkovými väzbami do vrstiev, ktoré sú navzájom pútané van der Waalsovými silami (vzdialenosť vrstiev 318 pm). **Kryštály H_3BO_3 sú preto mäkké a ľahko sa štiepia v rovinách rovnobežných s ich vrstvami.**



Kyselina trihydrogenboritá je veľmi slabá Brönstedova kyselina a prejavuje sa prakticky len ako akceptor elektrónového páru – Lewisova kyselina ($pK_a = 9,25$)



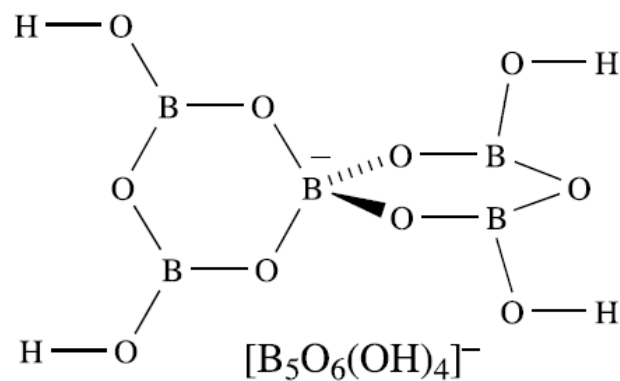
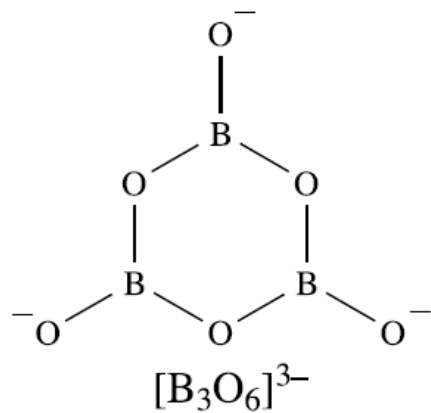
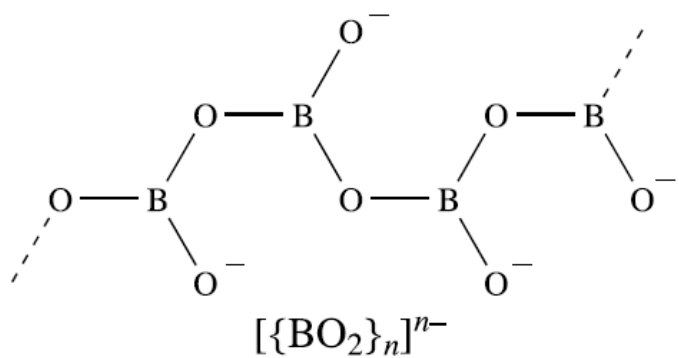
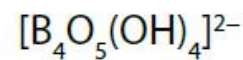
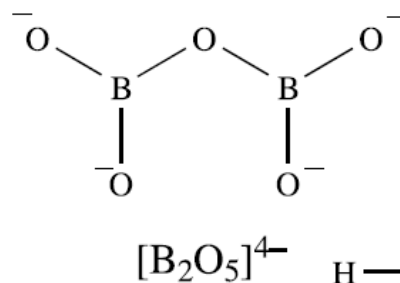
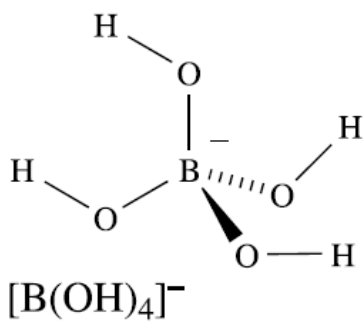
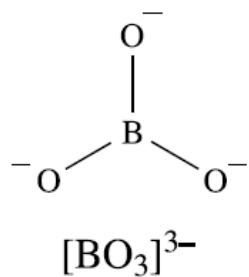
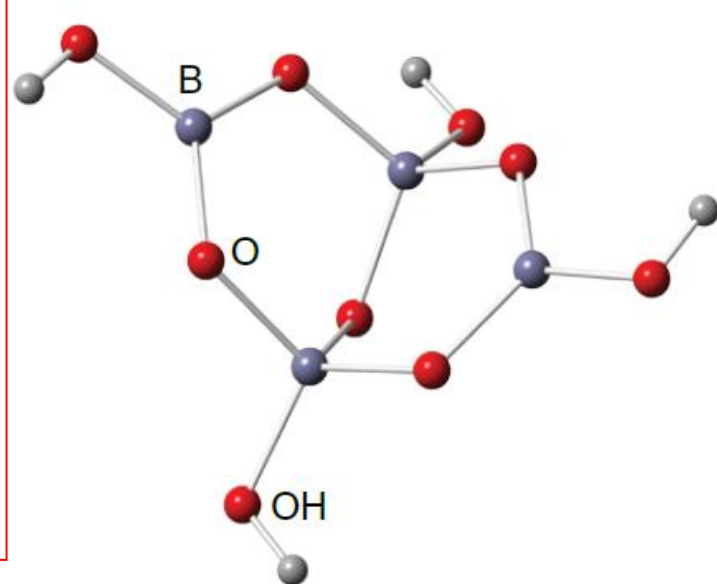
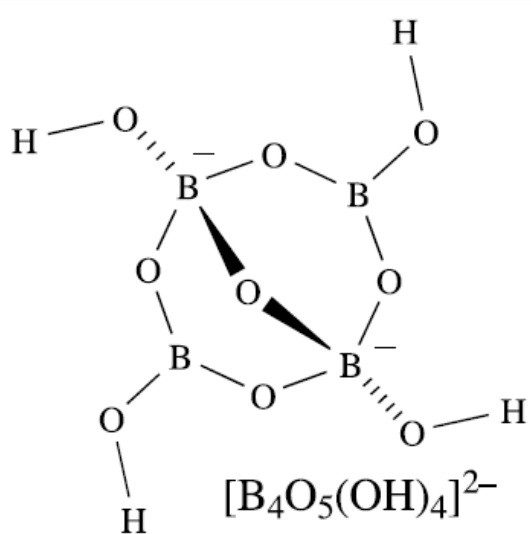
Termickou dehydratáciou H_3BO_3 pri teplote $175\text{ }^\circ\text{C}$ vzniká kyselina hydrogenboritá $(\text{HBO}_2)_n$, ktorá d'alším zahrievaním dehydratuje na oxid boritý.

Boritany tvoria početnú skupinu zlúčenín, v ktorých sa nachádzajú rozličné anióny s väzbami B–O–B, ktorých štruktúra a zákonitosti ich tvorby sú podobné kremičitanovým aniónom.

Pre technickú prax je najdôležitejším boritanom *oktahydrát tetrahydroxopentaoxotetraboritanu disodného*



tzv. *bórax*. Tvorí bezfarebné kryštály, ktoré na vzduchu zvetrávajú a pri teplote 350 až $400\text{ }^\circ\text{C}$ sa úplne dehydratujú.



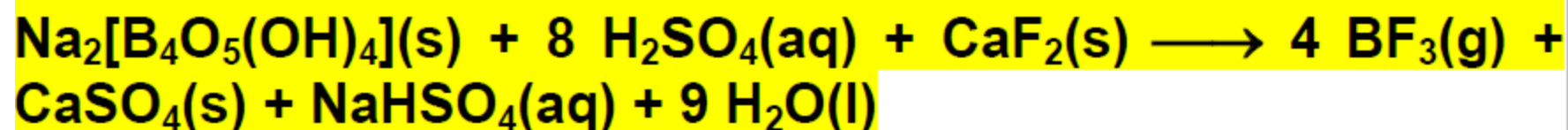
Iné zlúčeniny bóru

Z ďalších nekovov tvoria významné zlúčeniny s bórom **halogeny** a **dusík**.

Halogenidy borité **BX₃** sú najstálejšie a najviac preskúmané halogenidy bóru (X = F, Cl, Br, I). Pre všetky štyri halogény sú známe aj **B₂X₄**.

K najvýznamnejším zlúčeninám bóru s dusíkom patria nitrid boritý **BN**, **borazol** a **borazán**.

Fluorid boritý BF₃ je bezfarebný plyn, ktorý sa pripravuje reakciou bórxu s fluorovodíkom



BF₃ sa často využíva ako katalyzátor v organickej chémii.

Chlorid boritý BCl_3 a **bromid boritý** BBr_3 sa vyrábajú reakciou oxidu boritého s uhlíkom v prúde halogénu, napr.



Všetky halogenidy borité BX_3 vystupujú ako **Lewisove kyseliny**. Stabilita komplexov L-BX_3 sa pre určitý ligand L zvyčajne zvyšuje v poradí

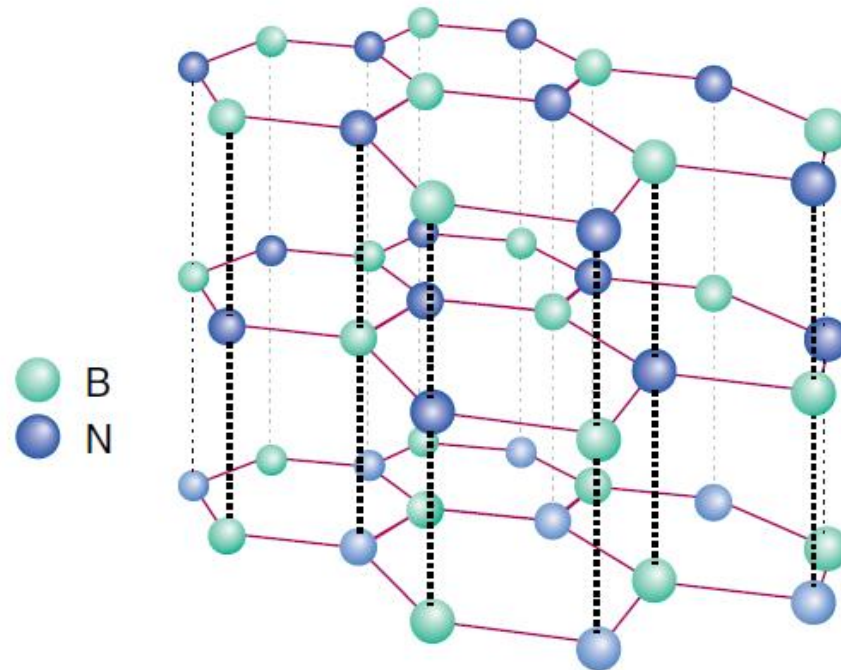


Kyselina tetrafluoroboritá $\text{H}[\text{BF}_4]$ sa pripravuje reakciou kyseliny trihydrogenboritej v kyseline fluorovodíkovej



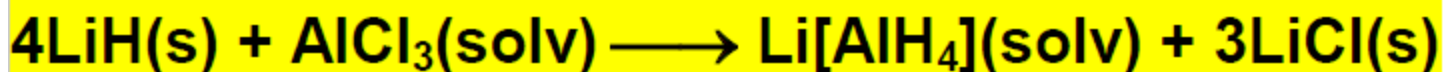
Na rozdiel od HF je $\text{H}[\text{BF}_4]$ **veľmi silná kyselina** a je stála len v roztoku.

Nitrid bóru BN je relatívne stabilná zlúčenina, ktorá odoláva väčšine činidiel s výnimkou fluóru a fluorovodíka. Možno ju pripraviť tavením bóru v atmosfére dusíka, resp. amoniaku, alebo tavením zmesi bóraxu a chloridu amónneho. Je to bezfarebná látka, ktorá podobne ako tuha má vrstevnatú štruktúru. Vrstvy sú tvorené pravidelne sa striedajúcimi atómami dusíka a bóru.



Hyridy a hydridokomplexy hliníka, gália, india a tália

Hyrid hlinitý AlH_3 za bežných podmienok ako monomér **nie je známy**. Má polymérnu štruktúru $(\text{AlH}_3)_n$ a vyskytuje sa v niekoľkých kryštalických a amorfných modifikáciách. *Hyrid galitý* GaH_3 je viskózna kvapalina, ktorá sa pri laboratórnej teplote rozkladá na prvky. *Hyrid inditý* InH_3 a *hydrid talitý* TlH_3 sú veľmi nestále. Stálejšie sú ich hydridokomplexy, ale aj tie sa rozkladajú už pri $0\text{ }^\circ\text{C}$. Z tetrahydridokomplexov má najväčšie využitie *tetrahydridohlinitan lítny* $\text{Li}[\text{AlH}_4]$, ktorý možno pripraviť reakciou hydridu lítneho v éterovej suspenzii s chloridom hlinitým



Je to biela, na suchom vzduchu stála kryštalická látka, dobre rozpustná v éteri a v tomto rozpúšťadle sa aj najčastejšie používa ako účinné univerzálne redukovoadlo organických látok. S vodou (už so vzdušnou vlhkosťou) energicky reaguje, čo sa využíva najmä na odstraňovanie zvyškov vlhkosti pri vysušovaní reaktantov



Oxidy a hydroxidy hliníka, gália, india a tália

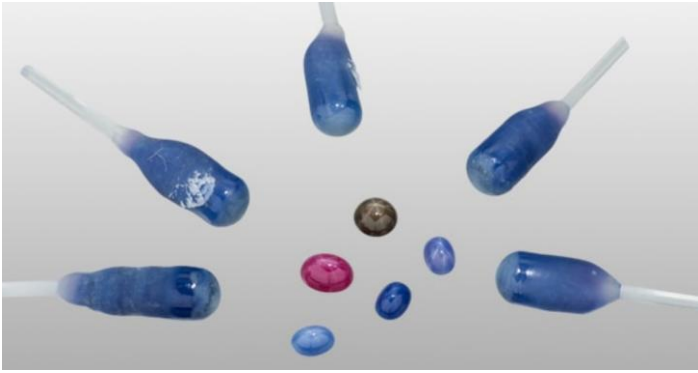
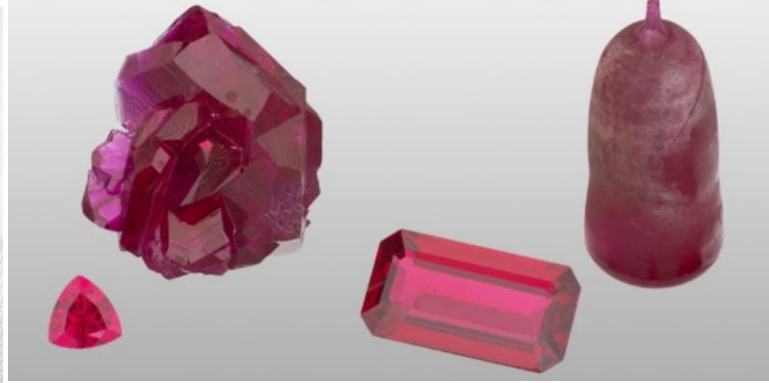
Hliník, gálium a indium tvoria oxidy M_2O_3 , hydroxid-oxidy $MO(OH)$ a hydroxidy $M(OH)_3$. Tálium sa od nich líši, tvorí oxidy Tl_2O_3 , Tl_2O a hydroxid $TlOH$, ktorého zásaditosť sa blíži k zásaditosti hydroxidov alkalických kovov.

Z tejto skupiny zlúčenín sú najvýznamnejšie zlúčeniny hliníka.

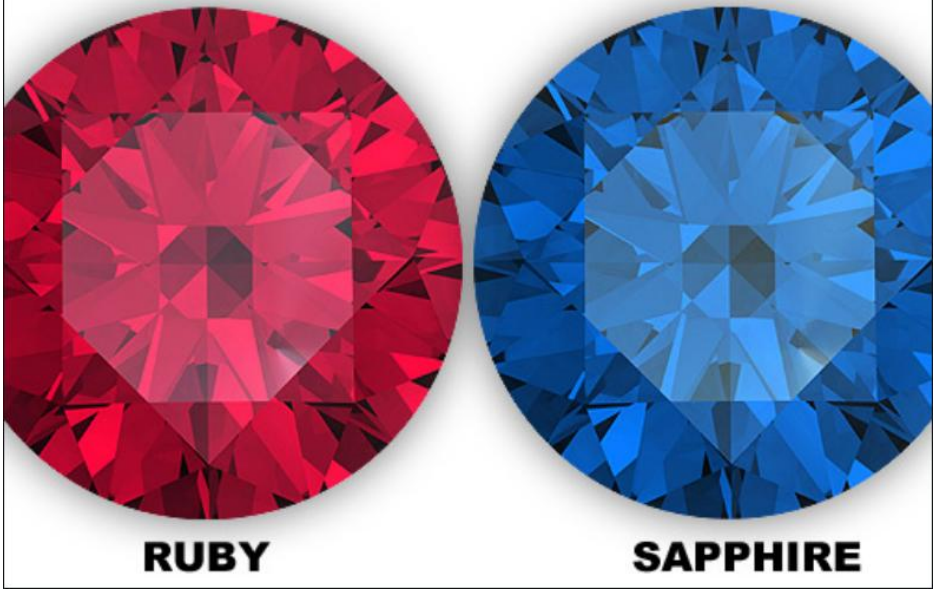
Oxid hlinitý Al_2O_3 je známy v niekoľkých štruktúrnych modifikáciách. V prírode sa nachádza $\alpha-Al_2O_3$ (minerál *korund* – 9. stupeň Mohsovej stupnice tvrdosti). Priemyselne sa vyrába žíhaním $Al(OH)_3$ alebo $AlO(OH)$ pri teplote nad $1000\text{ }^\circ\text{C}$



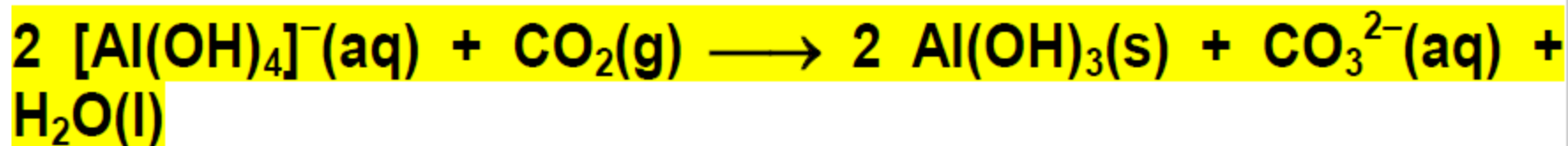
Al_2O_3 je hlavnou surovinou pri elektrolytickej výrobe hliníka. Rôzne modifikácie Al_2O_3 majú rozsiahle využitie. Používajú sa ako **katalyzátory**, **nosiče katalyzátorov**, selektívne **absorbenty** a **prekurzory** na výrobu konštrukčnej keramiky.



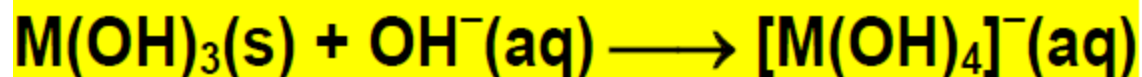
Minerál korund Al_2O_3 a jeho drahokamy rubín a safír



Hydroxid hlinitý Al(OH)_3 sa tiež vyskytuje v niekoľkých štruktúrnych modifikáciách. V prírode sa nachádza ako minerál *hydrargilit* $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ a *bayerit* $\alpha\text{-Al(OH)}_3$.



Hydroxid hlinitý a **galitý**, na rozdiel od hydroxidu inditého a tálneho, **sú amfotérne**. Reagujú s hydroxidmi a kyselinami ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$)



Pôsobením vodného roztoku amoniaku na roztoky hlinitých solí vzniká amorfná zrazenina **hydratovaného oxidu hlinitého** (hydrogél). Starnutím prechádza na rôzne modifikácie hydroxid-oxidov hlinitých.

Halogenidy a halogenokomplexy hliníka, gália, india a tália

Halogenidy a halogenokomplexy hliníka, gália, india a tália sa vyskytujú v oxidačných číslach I, II a III. Halogenidy v oxidačnom čísle I sú známe pre všetky prvky a pre všetky halogény. Hliník tvorí v plynnej fáze dvojatómové molekuly **AIX**, ktoré **nie sú stabilné a rozkladajú sa** na stabilné halogenidy hlinité a hliník



Fluorid hlinitý AlF_3 je biela, ťažkotaviteľná látka, takmer nerozpustná vo vode a chemicky veľmi nereaktívna. Vzniká žíhaním hliníka alebo oxidu hlinitého v prúde fluorovodíka



Fluorid hlinitý s fluoridmi niektorých kovov tvorí komplexné zlúčeniny *fluorohlinitany*. Dôležitý je najmä **hexafluorohlinitan sodný**, ktorý sa v prírode vyskytuje ako minerál *kryolit*.



Používa sa ako rozpúšťadlo pri elektrolytickej výrobe hliníka, pri výrobe mliečneho skla a smaltov.

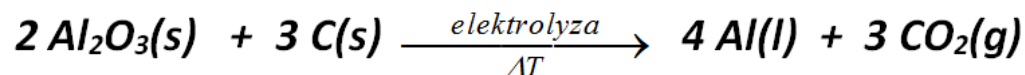
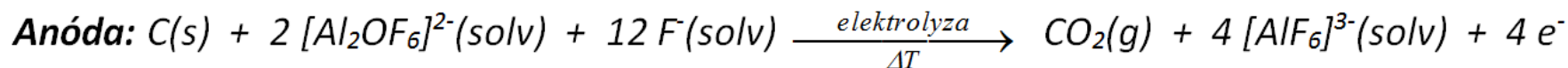
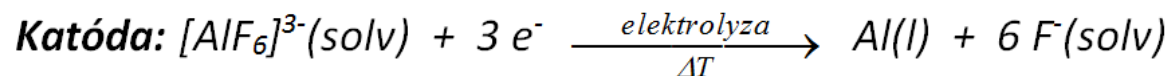
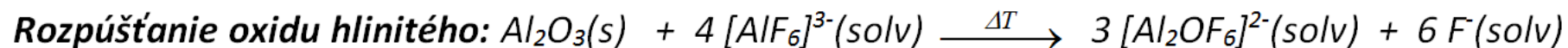
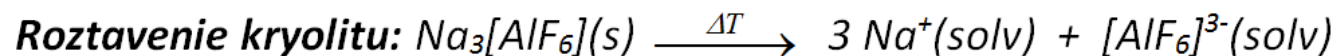
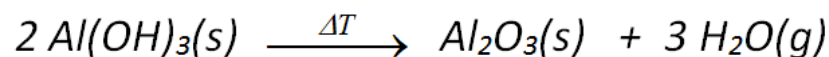
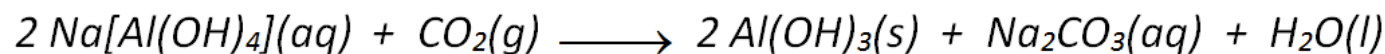
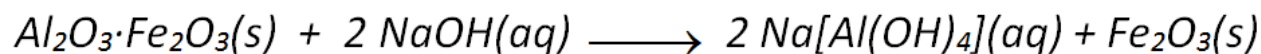


Výroba hliníka

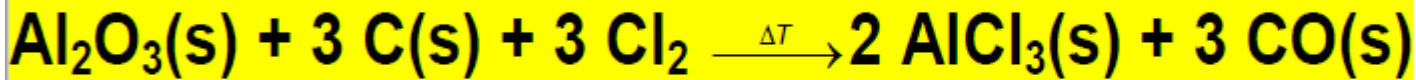


Bauxit: $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{AlO}(\text{OH})$, $\text{FeO}(\text{OH})$, Fe_2O_3

Kryolit: $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$



Chlorid hlinitý AlCl_3 , **bromid hlinitý** AlBr_3 a **jodid hlinitý** AlI_3 vznikajú priamou syntézou z prvkov. Chlorid hlinitý sa pripravuje aj zahrievaním oxidu hlinitého a uhlíka v prúde chlóru



Je to biela kryštalická látka, ktorá sa topí pri $192,4 \text{ }^\circ\text{C}$. Tavenina AlCl_3 zväčšuje svoj objem o 85 % a jej elektrická vodivosť klesá až na nulu v dôsledku zmeny štruktúry na dimérne jednotky Al_2Cl_6 . Pri vyšších teplotách sa Al_2Cl_6 rozkladá na molekuly AlCl_3 . Bromid a jodid hlinitý tvoria dimérne jednotky vo všetkých skupenstvách.

