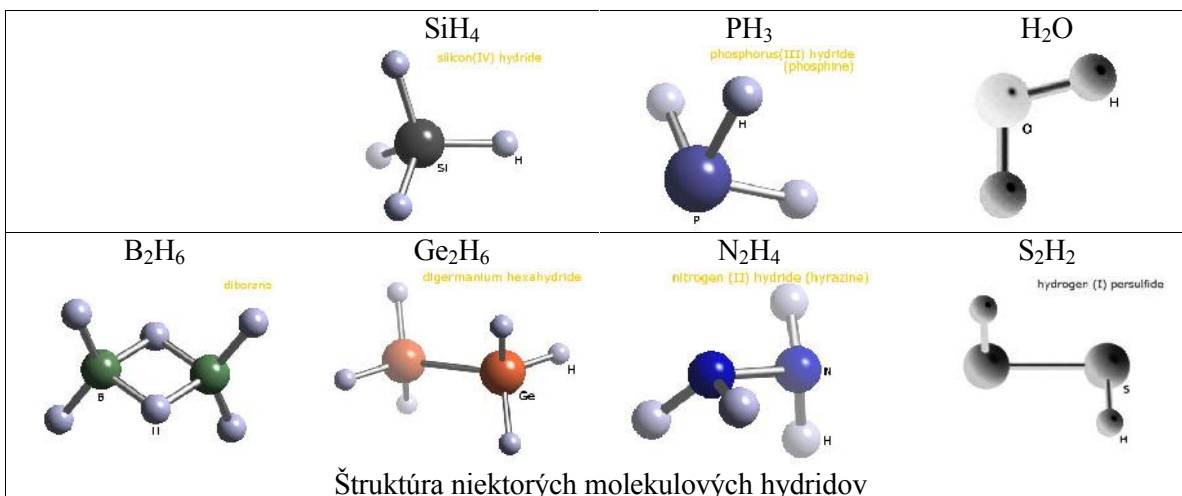


## 1. HYDRIDY

Hydrid je binárna zlúčenina vodíka typu  $E_aH_b$ . Hydridy sú známe skoro pre všetky prvky.

Triedenie:

- molekulové hydridy (0D),
- iónové hydridy (3D),
- polymérne hydridy,
- kovové hydridy,
- hydridy prechodného typu.



Molekulový hydrid má molekulovú (0D) stavbu a prevažne sa tvorí s p-prvkami. Sú to prchavé, väčšinou plynné látky, v ktorých je polárna kovalentná väzba E–H. Stabilita hydridov  $\text{EH}_n$  (vyjadrená hodnotou štandardnej tvornej Gibbsovej energie  $\Delta_f G^\ominus$ ) stúpa zľava doprava a klesá zhora nadol podľa zaradenia prvku E v periodickej tabuľke. Hydridy druhej periódy ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{HF}$ ) v dôsledku tvorby vodíkových väzieb majú anomálne vysoké teploty topenia a teploty varu (pozri ďalej). Okrem hydridov typu  $\text{EH}_n$  a  $\text{E}_2\text{H}_n$  poznáme ďalšie typy, napr. borány  $\text{B}_n\text{H}_m$ , alkány  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ , alkény  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , alkíny  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ , arény  $\text{C}_n\text{H}_m$  a silány  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ .

## Molekulové hydridy

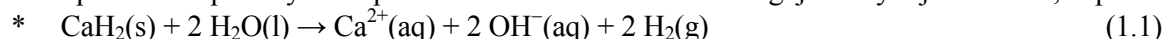
Typ	Štruktúra/tvar	Príklady
EH	lineárna	$\text{HF}(\text{g})$ fluorán, $\text{HCl}(\text{g})$ chlorán, $\text{HBr}(\text{g})$ bromán, $\text{HI}(\text{g})$ jodán
$\text{EH}_2$	zalomená	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ voda, $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ sulfán, $\text{H}_2\text{Se}(\text{g})$ selán, $\text{H}_2\text{Te}(\text{g})$ telán, $\text{H}_2\text{Po}(\text{g})$ polán
$\text{EH}_3$	trigonálna pyramída	$\text{NH}_3(\text{g})$ amoniak, $\text{PH}_3(\text{g})$ fosfán, $\text{AsH}_3$ (arzán), $\text{SbH}_3(\text{g})$ stibán, $\text{BiH}_3(\text{g})$ bizmután
$\text{EH}_4$	tetraéder	$\text{CH}_4(\text{g})$ metán, $\text{SiH}_4(\text{g})$ monosilán, $\text{GeH}_4(\text{g})$ germán, $\text{SnH}_4(\text{g})$ stannán, $\text{PbH}_4(\text{g})$ plumbán
$\text{EH}_3$	trojuholník	$\text{BH}_3$ borán, $\text{AlH}_3$ , alumán, $\text{GaH}_3$ galán, $\text{InH}_3$ indigán
$\text{E}_2\text{H}_6$	$\text{H}_2\text{E}(\text{H})_2\text{EH}_2$	$\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$ diborán, $\text{Ga}_2\text{H}_6(\text{l})$ digalán
	$\text{H}_3\text{E}-\text{EH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ etán, $\text{Si}_2\text{H}_6(\text{g})$ disilán, $\text{Ge}_2\text{H}_6(\text{l})$ digermán
$\text{E}_2\text{H}_4$	$\text{H}_2\text{E}-\text{EH}_2$	$\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$ hydrazín, $\text{P}_2\text{H}_4(\text{l})$ difosfán, $\text{As}_2\text{H}_4(\text{l})$ diarzán
	$\text{H}_2\text{E}=\text{EH}_2$	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ etén
$\text{E}_2\text{H}_2$	$\text{HE}-\text{EH}$	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$ peroxid vodíka, $\text{H}_2\text{S}_2(\text{l})$ disulfán
	$\text{HE}=\text{EH}$	$\text{N}_2\text{H}_2$ diimid

Hydridokatión je katión odvodený protonáciou molekulového hydridu. V názve má príponu –ium alebo –dium, napr. metánium  $\text{CH}_5^+$ , hydrazínium (diazánium)  $\text{N}_2\text{H}_5^+$ , hydrazíndium (diazándium)  $\text{N}_2\text{H}_6^+$ , fosfánium  $\text{PH}_4^+$ , arzánium  $\text{AsH}_4^+$ , stibánium  $\text{SbH}_4^+$ , sulfánium  $\text{H}_3\text{S}^+$ , selánium  $\text{H}_3\text{Se}^+$ , telánium  $\text{H}_3\text{Te}^+$  a fluoránium  $\text{FH}_2^+$ . Výnimkou je amónium (azánium)  $\text{NH}_4^+$  a oxónium (oxidánium)  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Hydridoanión je anión odvodený:

- deprotonáciou molekulového hydridu a vtedy má príponu –id alebo –diid, napr. metanid  $\text{CH}_3^-$ , etinid  $\text{C}_2\text{H}^-$ , cyklopentadienid  $\text{C}_5\text{H}_5^-$ , amid (azanid)  $\text{NH}_2^-$ , imid (azándiid)  $\text{NH}^{2-}$ , hydrazinid (diazanid)  $\text{N}_2\text{H}_3^-$ , hydrazin-1,2-diid (diazán-1,2-diid)  $\text{N}_2\text{H}_2^{2-}$ , hydroxid  $\text{OH}^-$ , hydrogenperoxid (dioxidanid)  $\text{HO}_2^-$ , hydrogensulfid (sulfanid)  $\text{SH}^-$
- adíciou aniónu  $\text{H}^-$  s názvoslovnou príponou –uid, napr. boranuid, tetrahydridoborát(1–)  $[\text{BH}_4]^-$ , alumanuid, tetrahydridoaluminát(1–)  $[\text{AlH}_4]^-$  a hydrogendifluorid, difluoridohydrogenát(1–)  $\text{HF}_2^-$ .

Iónový hydrid (syn. soľotvorný hydrid) tvorí vodík s s-prvkami (alkalickými kovmi a kovmi alkalických zemín), t.j. LiH, NaH, KH, RbH, CsH,  $\text{MgH}_2$ ,  $\text{CaH}_2$ ,  $\text{SrH}_2$  a  $\text{BaH}_2$ . Sú to bezfarebné kryštalické látky pozostávajúce z katiónov  $\text{E}^+$  alebo  $\text{E}^{2+}$  a aniónov  $\text{H}^-$ . Z tohto dôvodu sú nerozpustné v nepolárnych rozpúšťadlách a s vodou ochotne reagujú za vývoja divodíka, napr.



O prítomnosti iónov  $\text{H}^-$  svedčí aj vylučovanie vodíka na anóde pri elektrolýze taveniny LiH. Sú to exergonické látky ( $\Delta_f G^\ominus < 0$ ), ktoré teda možno pripraviť priamym zlučovaním z jednoduchých látok. Účinkujú ako silné redukovačlá

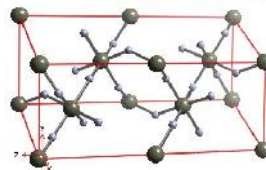
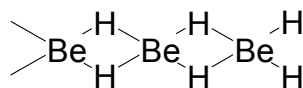


a používajú sa ako hydrogenačné činidlá.

Ternárny hydrid je tuhá zlúčenina zloženia  $\text{M}_a\text{H}_b\text{M}'_c\text{H}_d$ . Zaraďujeme ich k iónovým hydridom, napr.  $\text{SrLiH}_3$ ,  $\text{LiBeH}_3$ ,  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{LiGaH}_4$ ,  $\text{NiZrH}_3$ ,  $\text{BaLiH}_3$ ,  $\text{NaBeH}_3$ ,  $\text{NaAlH}_4$ ,  $\text{LiInH}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{BeH}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{BeH}_4$ ,  $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ ,  $\text{Sr}_2\text{IrH}_4$  a i. Tvoria sa reakciami binárnych hydridov



Polymérne hydridy sú väčšinou tuhé neprchavé látky s periodickou atómovou štruktúrou, v ktorých sú elektrónovodeficitné väzby E...H...E. Tvoria ich Be a prvky 12. a 13. skupiny, t.j.  $\text{BeH}_2$ ,  $\text{ZnH}_2$ ,  $\text{CdH}_2$ ,  $\text{HgH}_2$ ,  $\text{BH}_3$ ,  $\text{AlH}_3$ ,  $\text{GaH}_3$ ,  $\text{InH}_3$  a  $\text{TlH}_3$ . Napr. hydrid berylnatý  $(\text{BeH}_2)_x$  vytvára reťazce a hydrid hlinitý skeletovú štruktúru:



Kovové hydridy sú intersticiálne zlúčeniny s atómami vodíka v medziuzlových polohách kovovej mriežky. Tvorí ich prevažná väčšina prechodných kovov (napr. kovy podskupiny Cr, Fe, Co a Ni) a podobne ako kovy, sa spravidla vyznačujú elektrickou vodivosťou. Sú to výrazné bertolity, ktorých zloženie sa mení v závislosti od parciálneho tlaku vodíka a teploty, napr.  $\text{PdH}_x$  a  $\text{PtH}_x$ .

Hydridy prechodného typu sú nestechiometrické zlúčeniny (bertolity) s premenlivým obsahom vodíka v určitom intervale, ktorý závisí od parciálneho tlaku vodíka. Tvorí ich Sc, Y, La (vrátane lantanoidov), Ac (vrátane aktinoidov), Ti, Zr, Hf, V, Nb a Ta. Napr.  $\text{ZrH}_x$  existuje v zložení od  $\text{ZrH}_{1,30}$  do  $\text{ZrH}_{1,75}$ .

## 2. OXIDY

Oxid je binárna zlúčenina kyslíka typu  $E_aO_b^{-II}$ . Zlúčeniny s halogénmi X sú halogenidy  $O_aX_b$ . Triedenie podľa štruktúrno-väzbových aspektov:

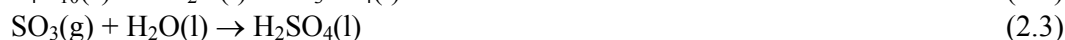
- molekulové oxidy (0D),
- iónové oxidy (3D),
- oxidy s periodickou atómovou štruktúrou (3D, 2D a 1D).

Molekulové oxidy (0D)<sup>a</sup>

N	Oxid	Štruktúra/tvar	Oxidokyselina
7	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (l) zelený, Tc <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (s) žltý	O <sub>3</sub> Tc-O-TcO <sub>3</sub>	HMnO <sub>4</sub> , HTcO <sub>4</sub>
8	OsO <sub>4</sub> (s) žltý, RuO <sub>4</sub> (s) žltý	OsO <sub>4</sub> : tetraéder	
14	C <sub>3</sub> O <sub>2</sub> CO(g) bezf. CO <sub>2</sub> (g) bezf.	C <sub>3</sub> O <sub>2</sub> : O-C-C-C-O (lineárny) CO <sub>2</sub> : O-C-O (lineárny)	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
15	N <sub>2</sub> O(g) bezf. NO(g) bezf. N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s) modrý NO <sub>2</sub> (g) hnedý, N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g) bezf. N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (s) bezf. P <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (s), biely; As <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (s), P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (s), biely; Sb <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (s)	N <sub>2</sub> O: N-N-O (lineárny) N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : ON-NO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> : O-N-O (zalomený); O <sub>2</sub> N-NO <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : O <sub>2</sub> N-O-NO <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>6</sub> : spojené PO <sub>3</sub> jednotky, P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> : spojené OPO <sub>3</sub> jednotky	HNO <sub>2</sub> HNO <sub>3</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
16	S <sub>2</sub> O SO <sub>2</sub> (g) bezf. SO <sub>3</sub> (g) bezf., (SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (s) S <sub>3</sub> O <sub>9</sub> , (SeO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (g)	S <sub>2</sub> O: S-S-O (zalomený), SO <sub>2</sub> : O-S-O (zalomený) SO <sub>3</sub> : trojuholník, (SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> : tetraédrické O <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> jednotky	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
17	halogenidy kyslíka: OF <sub>2</sub> (g) žltý, O <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (g), OCl <sub>2</sub> (g) žltý, OBr <sub>2</sub> (l) hnedý O <sub>2</sub> Cl(g) zelený, O <sub>2</sub> Br(s) žltý O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (l) žltý O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> (l) červený O <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> (l) bezf., O <sub>7</sub> I <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Br <sub>3</sub> , O <sub>5</sub> I <sub>2</sub> (s) biely O <sub>4</sub> I <sub>2</sub> (s) žltý, I(IO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (s) žltý	OCl <sub>2</sub> : Cl-O-Cl (zalomený), O <sub>2</sub> Cl: O-Cl-O (zalomený), OCl-ClO <sub>3</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> : (Cl <sup>V</sup> O <sub>2</sub> ) <sup>+</sup> (Cl <sup>VII</sup> O <sub>4</sub> ) <sup>-</sup> O <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub> : O <sub>3</sub> Cl-O-ClO <sub>3</sub>	HClO, HBrO HClO <sub>4</sub> HIO <sub>3</sub>
18	XeO <sub>3</sub> (s) biely XeO <sub>4</sub> (s) žltý	XeO <sub>3</sub> : trigonálna pyramída XeO <sub>4</sub> : tetraéder	H <sub>2</sub> XeO <sub>4</sub> H <sub>4</sub> XeO <sub>6</sub>

<sup>a</sup> Polymérne sú oxidy (PO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>, (SO<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (s) a (IO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>.

Molekulové oxidy sa tvoria prevažne s nekovmi (H, C, N, P, As, Sb, S, Cl, Br, I a Xe) a s niektorými kovmi vo vysokých oxidačných číslach (Mn, Tc, Ru, Os). Molekulové oxidy sú väčšinou plynné, alebo ľahko prchavé látky. *Správanie voči vode*: vo vode sú rozpustné, niektoré molekulové oxidy s vodou nereagujú (CO, N<sub>2</sub>O), iné sú anhydridmi kyselín, napr.



a iné sa naopak pripravujú dehydratáciou príslušnej oxidokyseliny, napr.



Iónové oxidy (soľotvorné oxidy) tvoria alkalické kovy ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ ) a kovy alkalických zemín ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$  a  $\text{BaO}$ ). Vyznačujú sa vysokými teplotami topenia. Prítomnosť iónu  $\text{O}^{2-}$ , ako silnej Brönstedovej kyseliny, v týchto zlúčeninách spôsobuje, že búrlivo reagujú s vodou (hydrolyzujú)



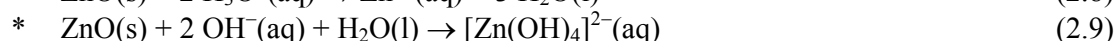
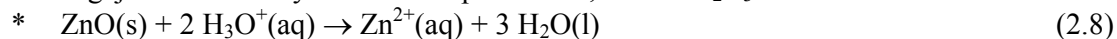
a preto sú zásadotvorné. Niektoré z iónových oxidov možno pripraviť dehydratáciou zodpovedajúceho hydroxidu, napr.



Oxidy kovov a polokovov s periodickou atómovou štruktúrou (3D, 2D, 1D)

Vzorec	$N_k(\text{O})$	Typ	Vzor	Iné príklady
$\text{M}_2\text{O}$	8	<i>antifluorit</i>	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{K}_2\text{O}$ , $\text{Rb}_2\text{O}$ (iónové)
	4	<i>kuprit</i>	$\text{Cu}_2\text{O}$	$\text{Ag}_2\text{O}$
$\text{MO}$	6	<i>halit</i>	$\text{CaO}$	$\text{SrO}$ , $\text{BaO}$ (iónové)
			$\text{MnO}$	$\text{MgO}$ , $\text{TiO}$ , $\text{VO}$ , $\text{MnO}$ , $\text{FeO}$ , $\text{CoO}$ , $\text{NiO}$ , $\text{CdO}$
	4	<i>wurtzit</i>	$\text{ZnO}$	$\text{BeO}$
$\text{M}_2\text{O}_3$	4	<i>korund</i>	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ti}_2\text{O}_3$ , $\text{V}_2\text{O}_3$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$
	7	A-typ	$\text{La}_2\text{O}_3$	oxidy 4f-prvkov: $\text{Ce}_2\text{O}_3$
	6	C-typ	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	$\text{Sc}_2\text{O}_3$ , $\text{Y}_2\text{O}_3$ , $\text{In}_2\text{O}_3$ , $\text{Tl}_2\text{O}_3$
$\text{MO}_2$	4	<i>fluorit</i>	$\text{ZrO}_2$	$\text{HfO}_2$ , $\text{CeO}_2$ , $\text{ThO}_2$ , $\text{UO}_2$ , $\text{NpO}_2$
	3	<i>rutil</i>	$\text{TiO}_2$	$\text{VO}_2$ , $\text{NbO}_2$ , $\text{TaO}_2$ , $\text{CrO}_2$ , $\text{MoO}_2$ , $\text{WO}_2$ , $\text{MnO}_2$ , $\text{TcO}_2$ , $\text{ReO}_2$ , $\text{RuO}_2$ , $\text{OsO}_2$ , $\text{RhO}_2$ , $\text{IrO}_2$ , $\text{PtO}_2$ , $\text{GeO}_2$ , $\text{SnO}_2$ , $\text{PbO}_2$
	2	<i>kremeň</i>	$\text{SiO}_2$	$\text{GeO}_2$
$\text{MO}_3$	2	$\text{ReO}_3$	$\text{ReO}_3$	$\text{WO}_3$
		2D-vrstvy	$\text{MoO}_3$	$\text{As}_2\text{O}_3$ , $\text{PbO}$ , $\text{SnO}$ , $\text{Re}_2\text{O}_7$
		1D-reťazce	$\text{HgO}$	$\text{SeO}_2$ , $\text{CrO}_3$ , $\text{Sb}_2\text{O}_3$

Oxidy s atómovou 3D štruktúrou sa vyznačujú väčším stupňom kovalencie (menšou iónovosťou) než iónové oxidy. *Správanie voči vode*: väčšina týchto oxidov je voči vode odolná. S vodou reagujú napr.  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_3$  a  $\text{SeO}_3$  za vzniku príslušných oxidokyselín. Práškový  $\text{MgO}$  reaguje iba s vriacou vodou za vzniku  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Iné oxidy, ako napr.  $\text{WO}_3$  a  $\text{SiO}_2$ , s vodou nereagujú, ale s roztokmi hydroxidov dávajú oxidoanióny,  $\text{WO}_4^{2-}$  a  $\text{SiO}_3^{2-}$ . Medzi amfotérne oxidy, ktoré s vodou nereagujú ale reagujú s roztokmi kyselín a zásad patria  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :



*Tepelná stálosť*: väčšina oxidov tohto typu je tepelne stála (napr.  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ). Málo stále sú oxidy  $\text{Hg}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$  a  $\text{Pt}$ , ktoré sa pri zvýšenej teplote rozkladajú na príslušný kov a dikyslík.

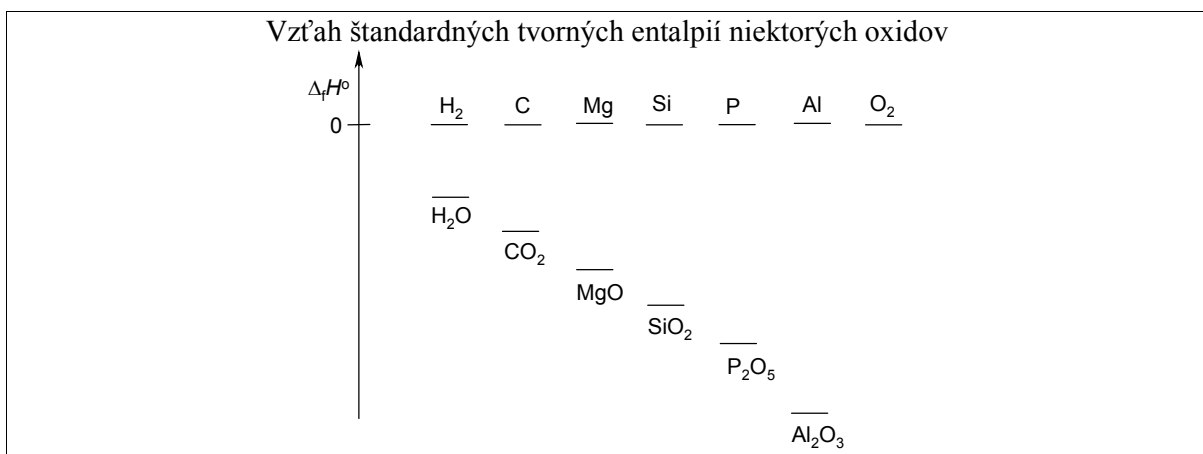
*Osobitné druhy oxidov*:

1. Alkalické kovy tvoria aj nevalenčné suboxidy, napr.  $\text{Rb}_6\text{O}$ ,  $\text{Rb}_9\text{O}_2$ ,  $\text{Cs}_3\text{O}$ ,  $\text{Cs}_7\text{O}$ ,  $\text{Cs}_4\text{O}$ ,  $\text{Cs}_3\text{O}$ ,  $\text{Cs}_{11}\text{O}_3$ .
2. Niektoré kovy vytvárajú viac oxidov, ktorých zloženie sa dá vyjadriť v podobe homologického radu, napr.  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  a  $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$ .
3. Nestechiometrické oxidy (bertolity) sú dosť početné, napr.  $\text{TiO}_{0,33}$ ,  $\text{TiO}_{0,50}$ ,  $\text{TiO}_{0,68}$  až  $\text{TiO}_{0,75}$ ,  $\text{TiO}_{1,00}$ ,  $\text{TiO}_{1,18}$ ,  $\text{TiO}_{1,75}$  až  $\text{TiO}_{1,90}$ ,  $\text{VO}_{0,53}$ ,  $\text{VO}_{1,27}$ ,  $\text{VO}_{1,50}$ ,  $\text{VO}_{1,67}$  až  $\text{VO}_{1,87}$  a  $\text{VO}_{2,17}$ .
4. Zložité oxidy obsahujú kovový prvok vo viacerých oxidačných číslach, napr.  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{U}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Mn}_5\text{O}_8$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{Tb}_7\text{O}_{12}$ ,  $\text{Cr}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  a i.
5. Ternárne oxidy  $\text{M}_a\text{M}'_b\text{O}_c$  možno zapísať ako  $\text{M}_a\text{O}_n \cdot \text{M}'\text{O}_m$  a ešte zložitejšie oxidy  $\text{M}_a\text{M}'_b\text{M}''_c\text{O}_d$ , napr. vysokoteplotné supravodiče  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  a i.

## Ternárne oxidy

Typ	Vzor	Iné príklady
ABO <sub>2</sub>	LiNiO <sub>2</sub>	LiAlO <sub>2</sub> , LiGaO <sub>2</sub> , NaLaO <sub>2</sub> , CuCrO <sub>2</sub> , BaNiO <sub>2</sub>
ABO <sub>3</sub>	CaTiO <sub>3</sub> ( <i>perovskit</i> ) FeTiO <sub>3</sub> ( <i>ilmenit</i> )	NaNbO <sub>3</sub> , SrFeO <sub>3</sub> , BaTiO <sub>3</sub> , LaMnO <sub>3</sub> , MnTiO <sub>3</sub> , CoTiO <sub>3</sub> , NiTiO <sub>3</sub> , NaBiO <sub>3</sub>
ABO <sub>4</sub>	CaWO <sub>4</sub>	YVO <sub>4</sub> , MgUO <sub>4</sub> , CuWO <sub>4</sub> , PbCrO <sub>4</sub> , CrVO <sub>4</sub> , NaIO <sub>4</sub>
AB <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ( <i>spinel</i> )	FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CaTi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
A <sub>2</sub> BO <sub>4</sub>	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
A <sub>2</sub> BO <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>
AB <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	ZnSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	NiU <sub>2</sub> O <sub>6</sub>

Štandardná tvorná entalpia niektorých oxidov je značne záporná. Všeobecne platí, že čím je hodnota  $\Delta_f H^\ominus$  látky zápornejšia, tým je látka stabilnejšia voči tepelnému rozkladu na jednoduché látky. Medzi látky so značne zápornou hodnotou  $\Delta_f H^\ominus$  patria: voda (–286), CO<sub>2</sub> (–393), MgO (–601),  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> (–908), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (–1492) a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (–1674) – v jednotkách kJ mol<sup>–1</sup>. Preto vodík, uhlík, horčík, kremík, fosfor aj hliník sú silné oxofilné činidlá (redukovadlá). Vodík i uhlík slúžia na redukciu kovov z oxidov, Mg horí v atmosfére CO<sub>2</sub>, hliník vyredukuje železo z jeho oxidov čo sa využíva v aluminotermii.



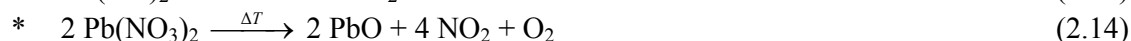
## Príprava oxidov:

1. syntéza z jednoduchých látok

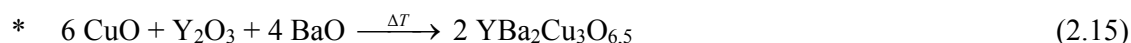
2. subtrakcia kyslíka z vody



3. rozkladné reakcie (pri žíhaní)



4. žíhanie zmesi oxidov



## 3. SULFIDY

Sulfid je binárna zlúčenina síry s menej elektronegatívnymi prvkami typu  $E_aS_b$ . Triedenie:

1. molekulové sulfidy (0D),
2. iónové sulfidy (3D),
3. sulfidy s periodickou atómovou štruktúrou (3D, 2D a 1D),
4. disulfidy a polysulfidy.

Molekulové sulfidy sú málo početné:  $CS_2$  (sírouhlik),  $COS$  (sulfid karboxylu),  $SR_2$  (tioétery), sulfidy fosforu  $P_4S_3$ ,  $P_4S_4$ ,  $P_4S_5$ ,  $P_4S_7$ ,  $P_4S_9$ ,  $P_4S_{10}$  a arzenu  $As_4S_3$ ,  $As_4S_4$  a  $As_4S_5$ . Analogické binárne zlúčeniny dusíka so sírou sa zaraďujú medzi nitridy (dusík je elektronegatívnejší ako síra).

Iónové sulfidy tvoria alkalické kovy  $Li_2S$ ,  $Na_2S$ ,  $K_2S$ ,  $Rb_2S$ ,  $Cs_2S$  a kovy alkalických zemín  $CaS$ ,  $SrS$  a  $BaS$ . *Správanie voči vode*: sú to dobre, alebo čiastočne rozpustné látky. Keďže anión  $S^{2-}$  je veľmi silná zásada, rozpustné sulfidy podliehajú vo vode hlbokoj hydrolyze



a príslušné roztoky majú vysoké pH. Napr. roztok  $Na_2S$  s koncentráciou  $c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  má  $pH = 13,5$ . Sulfid sodný  $Na_2S(s)$  je bezfarebná kryštalická látka známa v bezvodnej podobe, aj ako hydrát  $Na_2S \cdot 9H_2O$ . Sulfid amónny  $(NH_4)_2S$  je známy len v roztoku.

Hydrogensulfid je kryštalická látka obsahujúca ión  $SH^-$ , napr.  $NaHS$ ,  $KHS$  a  $NH_4HS$ . Hydrogensulfidy sa tvoria nasýtením roztoku hydroxidu sulfánom. Sú to vo vode dobre rozpustné bezfarebné látky, ktoré hydrolyzujú v menšej miere ako rozpustné sulfidy



Napr. vodný roztok  $NaHS$  s koncentráciou  $c = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  má  $pH = 10,5$ .

Sulfidy s atómovou 3D štruktúrou sa vyznačujú väčším stupňom kovalencie (menšou iónovosťou) než iónové sulfidy. Tvoria sa s kovmi a predstavujú najpočetnejšiu triedu sulfidov (tab. 7.12). Mnohé z nich sú nestechiometrické zlúčeniny, napr.  $FeS$ . *Správanie voči vode*: tieto sulfidy sú vo vode nerozpustné. Ich sfarbenie sa využíva v analytickej chémii na kvalitatívny dôkaz niektorých prvkov:  $Sb_2S_5$  (žltý),  $Sb_2S_3$  (oranžový/žltý),  $As_2S_5$  (žltý),  $As_2S_3$  (žltý),  $Bi_2S_3$  (hnedý),  $SnS$  (hnedý),  $SnS_2$  (oranžový),  $CdS$  (žltooranžový),  $MnS$  (žltý/zelený),  $FeS$  (hnedý),  $PtS$  (sivočierny),  $PtS_2$  (sivočierny). Čierne sú  $CoS$ ,  $NiS$ ,  $CuS$ ,  $Cu_2S$ ,  $Ag_2S$ ,  $HgS$  a  $PbS$ .

## Sulfidy a disulfidy kovov

Druh	Vzorec	Typ	$N_k(S)$	Vzor	Iné sulfidy
3D-sulfid	$M_2S$	antifluorit	8	$Na_2S$	$Li_2S$ , $K_2S$ , $Rb_2S$ (iónové)
		halit	6	$CaS$	$SrS$ , $BaS$ (iónové) $MgS$ , $MnS$ , $PbS$ , netypické: $LaS$ , $CeS$ , $PrS$ , $NdS$ , $SmS$ , $EuS$ , $TbS$ , $HoS$ , $ThS$ , $US$ , $PuS$
		NiAs	6	$NiS$	$FeS$ , $CoS$ , $VS$ , $TiS$
		sfalerit	4	$ZnS$	$CdS$ , $HgS$ , $BeS$
		wurtzit	4	$ZnS$	$CdS$ , $MnS$
		PtS	4	$PtS$	
3D-disulfid	$MS_2$	pyrit	4	$FeS_2$	$CoS_2$ , $NiS_2$ , $MnS_2$ , $OsS_2$
		markazit	4	$FeS_2$	
2D-sulfid	$MS_2$	$CdI_2$	3	$TiS_2$	$ZrS_2$ , $SnS_2$ , $PtS_2$ , $TaS_2$ , $HfS_2$
		$CdCl_2$	3	$TaS_2$	
		molybdenit	3	$MoS_2$	$WS_2$
1D-sulfid				$Bi_2S_3$	$Sb_2S_3$ , $SiS_2$

**Sulfid zinočnatý** ZnS(s) je biela kryštalická látka známa v dvoch štruktúrnych modifikáciách:  $\alpha$ -ZnS *sفالerit* (stálejšia modifikácia, kubická základná bunka) a  $\beta$ -ZnS *wurtzit* (hexagonálna základná bunka).

**Disulfid železnatý** FeS<sub>2</sub> je žltá kryštalická látka známa v dvoch štruktúrnych modifikáciách: *pyrit* (kubická základná bunka) a *markazit* (hexagonálna základná bunka). Pyrit sa nachádza v prírode v značných množstvách. Jeho pražením na vzduchu sa získa SO<sub>2</sub>

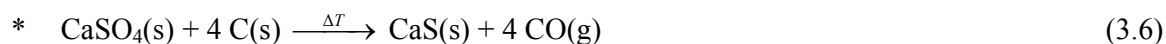


ktorý sa ďalej používa na výrobu kyseliny sírovej. Pražením iných sulfidov kovov sa taktiež získajú oxidy, alebo aj samotné kovy



*Príprava sulfidov:*

1. syntézou z jednoduchých látok,
2. zrážaním roztoku soli kovového prvku sulfánom,
3. redukcia síranov uhlíkom

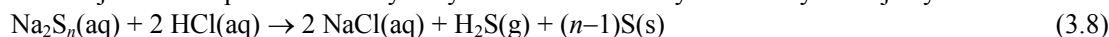


*Osobitné druhy sulfidov:*

1. **Polysulfidy** sú tuhé látky obsahujúce reťazce S<sub>n</sub><sup>2-</sup> (n = 2, 3, 4, 5 i viacej). Tvorja sa napr. tavením sulfidov alkalických kovov M<sub>2</sub>S so sírou

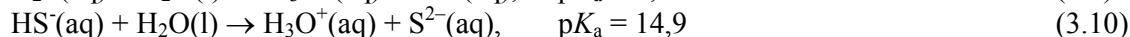
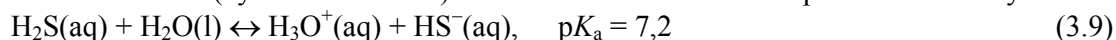


Najznámejší z nich je pentasulfid disodný Na<sub>2</sub>S<sub>5</sub>(s). Polysulfidy vo vodnom roztoku hydrolyzujú, avšak v menšej miere než príslušné sulfidy. Okyslením sa ich roztoky kalia od vylúčenej síry



2. **Ternárne sulfidy** M<sub>a</sub>M<sub>b</sub>S<sub>c</sub> sú napr. KFeS<sub>2</sub>, Ba<sub>2</sub>MnS<sub>3</sub>, Ba<sub>2</sub>ZnS<sub>3</sub>, KCu<sub>4</sub>S<sub>3</sub>, BaTiS<sub>3</sub>, BaVS<sub>3</sub>, BaSnS<sub>3</sub>, NaCrS<sub>2</sub>, NiCrS<sub>4</sub>, NaBiS<sub>2</sub>, ZnAl<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, CuCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>. Pripravja sa tavením zmesi binárnych sulfidov.
3. **Oxid-sulfidy** sú napr. ZrOS, ThOS, PaOS, UOS a NpOS. Možno k nim priradiť aj molekulový COS.
4. **Sulfidokomplex**, **sulfanidokomplex** a **disulfidokomplex** obsahuje S<sup>2-</sup>, SH<sup>-</sup> alebo S<sub>2</sub><sup>2-</sup> ligand, napr. [Mo<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> a [MoS(S<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>.

**Sulfán** H<sub>2</sub>S(g) je molekulový hydrid. *Molekula sulfánu* H<sub>2</sub>S ma väzbový uhol  $\alpha(\text{H-S-H}) = 92^\circ$  menší než molekula vody. Väzby H–S sú málo polárne, a tak je dipólový moment  $\mu = 3,2$  aCpm pomerne nízky. Na rozdiel od vody, molekuly H<sub>2</sub>S sa neviažu vodíkovými väzbami. *Sulfán* ako látka je bezfarebný, nepríjemne páchnuci a **prudko jedovatý** plyn,  $\theta_f = -85^\circ \text{C}$ ,  $\theta_b = -60,7^\circ \text{C}$ . *Správanie voči vode:* sulfán sa rozpúšťa sa vo vode a nasýtený vodný roztok sa označuje ako „sírovodíková voda“ (kyselina sulfánová). Sulfán sa vzhľadom k vode správa ako slabá kyselina



*Redoxné vlastnosti:* sulfán má redukčné účinky, pričom sa oxiduje spravidla na síru



Oxiduje sa napr. halogénmi, kyslíkom, peroxidom vodíka, dichrómanmi, soľami Fe<sup>3+</sup> a oxidujúcimi kyselinami (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), napr.

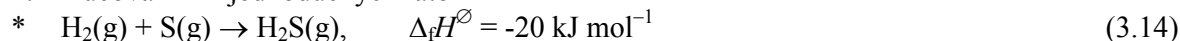


S mnohými kovmi sulfán dáva príslušné sulfidy, napr.



Sulfánom sa zrážajú nerozpustné sulfidy kovov a to v závislosti od ich súčinu rozpustnosti a pH roztoku. *Príprava sulfánu:*

1. zlučováním z jednoduchých látok

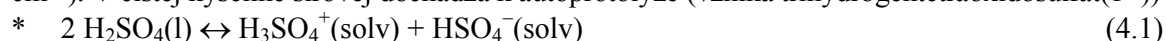


2. vytesnením zo sulfidov

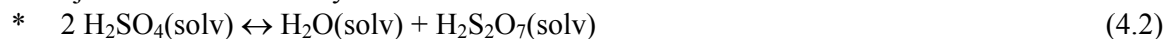


## 4. KYSELINA SÍROVÁ A JEJ SOLI

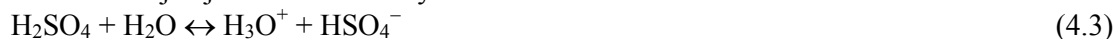
Kyselina sírová  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$  vzniká reakciou oxidu sírového s vodou ( $\text{SO}_3$  je jej anhydridom). V čistom stave je za normálnych podmienok bezfarebná viskózna kvapalina ( $\theta_f = 10,4^\circ\text{C}$ ,  $\rho = 1,836 \text{ g cm}^{-3}$ ). V čistej kyseline sírovej dochádza k autoprotolýze (vzniká trihydrogentetraoxidosulfát(1+))



ako aj ku kondenzácii na kyselinu disírovú



pričom sa ustávajú aj ďalšie rovnováhy

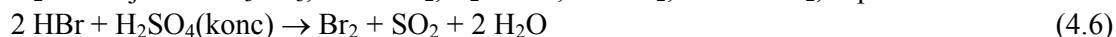


Óleum je roztok oxidu sírového v kyseline sírovej. Pri molovom pomere  $\text{SO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 1:1$  je hlavnou zložkou ólea kyselina disírová, ktorá sa tvorí reakciou

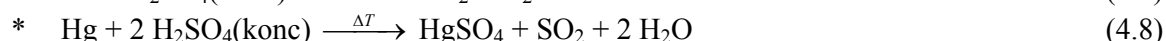


Pri väčšom zastúpení  $\text{SO}_3$  sa tvorí aj kyselina trisírová  $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$  a tetrasírová  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$ . Tieto kyseliny sa už stopami vody rozkladajú na kyselinu sírovú.

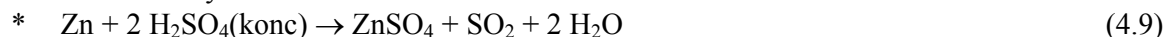
Redoxné vlastnosti: Koncentrovaná kyselina sírová má silné oxidačné účinky, pričom sa redukuje na  $\text{SO}_2$ . Oxiduje  $\text{B} \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{C} \rightarrow \text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}$ ,  $\text{HI} \rightarrow \text{I}_2$ ,  $\text{HBr} \rightarrow \text{Br}_2$ , napr.



Rozpúšťa niektoré ušľachtilé kovy, napr.



avšak  $\text{Pb}$  sa pokrýva kompaktnou vrstvičkou  $\text{PbSO}_4$  a  $\text{Al}$  a  $\text{Fe}$  sa pasivujú. Pasivácia železa koncentrovanou kyselinou sírovou umožňuje jej transport v ocelových cisternách. Osobitne reaguje koncentrovaná kyselina sírová so zinkom



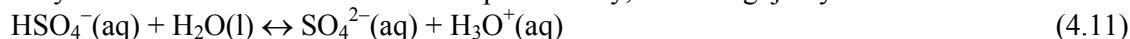
na rozdiel od zriedenej kyseliny, ktorá má zvyčajný redoxný účinok na neušľachtilý kov



Správanie voči vode: Kyselina sírová sa mieša s vodou v každom pomere, pričom sa uvoľňuje značné zriedovacie teplo. Dychtivo pohlcuje vodnú paru zo vzduchu a už stopy vody, a preto sa používa ako vysušovadlo. Mnohé organické látky (napr. filtračný papier) odobratím vody dokonca zuhoľnatejú. Pri zložení  $w = 0,893$  vytvára azeotropnú zmes ( $\theta_b = 338^\circ\text{C}$ ). Obchodný preparát má zloženie  $w = 0,93 - 0,96$ . Pri tuhnutí roztoky kyseliny sírovej vytvárajú 3 kryohydráty:  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Kyselina sírová je silná dvojsýtna kyselina. Soli:

1. hydrogensírany  $\text{M}^+\text{HSO}_4$ ,
2. sírany  $\text{M}_2^+\text{SO}_4$ ,
3. disírany  $\text{M}_2^+\text{S}_2\text{O}_7$  s iónom  $(\text{O}_3\text{S}-\text{O}-\text{SO}_3)^{2-}$ , ktoré sú soli kyseliny disírovej.

Hydrogensíran je soľ odvodená od kyseliny sírovej, ktorá obsahuje anión  $\text{HSO}_4^-$ . Známe sú pri alkalických kovoch. Sú to vo vode dobre rozpustné látky, ktoré reagujú kyslo



Príprava: neutralizáciou, metatézou alebo vytesnením slabšej prchavej kyseliny účinkom kyseliny sírovej



Tepelnou dehydratáciou tuhých hydrogensíranov vznikajú disírany





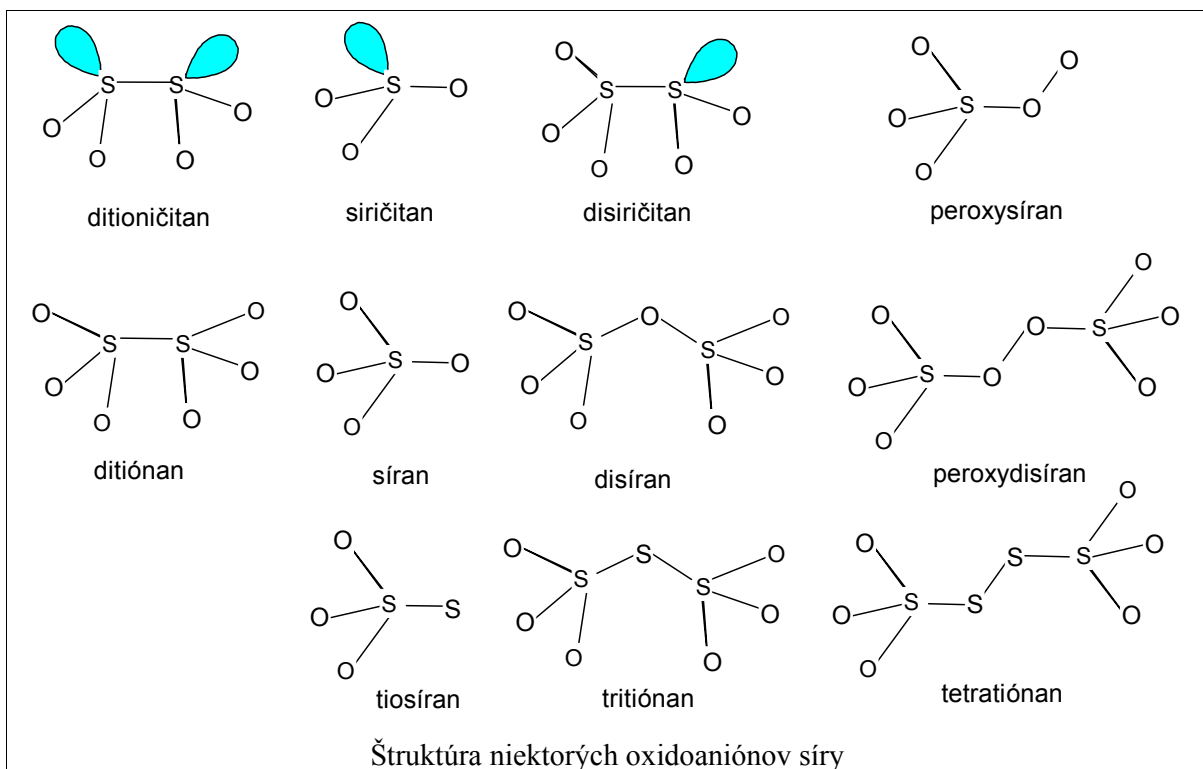
ktoré sú dobre rozpustné vo vode. Disírany v tavenine rozpúšťajú niektoré oxidy, napr.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Síran je soľ odvodená od kyseliny sírovej, ktorá obsahuje anión  $\text{SO}_4^{2-}$ . Sírany tvoria početnú skupinu látok; vo vode sú dobre rozpustné s výnimkou  $\text{M}^{\text{II}}\text{SO}_4$  ( $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  a  $\text{Pb}$ ) a  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$ . Mnohé sírany kryštalizujú v podobe hydrátov, niektoré sú však bezvodé:

- skalica  $\text{M}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,
- schönity (Tuttonove soli) vzorca  $\text{M}_2^{\text{I}}[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$ ,
- kamence  $[\text{M}^{\text{I}}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{M}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$ ,
- langbeinity  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{M}_2^{\text{II}}(\text{SO}_4)_3$ .

Viacere sírany majú bežne používané triviálne názvy:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  – Glauberova soľ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – horká soľ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  – sadra,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – zelená skalica,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – modrá skalica,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – biela skalica. Sírany alkalických kovov sa topia bez rozkladu a niektoré sírany kovov typu  $\text{M}^{\text{III}}_2(\text{SO}_4)_3$  sa rozkladajú na oxid kovu a oxid sírový.

Oxidokyselina síry je molekulová zlúčenina vzorca  $\text{S}_a\text{O}_b(\text{OH})_c$ . Patria sem kyseliny  $\text{H}_2\text{SO}_n$  ( $n = 2 - 5$ ),  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_n$  ( $n = 2 - 8$ ) a kyseliny polytiónové  $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$  ( $n = 3 - 6$ ). Známe sú aj peroxykyseliny  $\text{H}_2\text{SO}_5$  a  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Niektoré existujú v čistom stave, niektoré v roztoku a iné iba v podobe soli.



Tabuľka 7.15

## Oxidokyseliny síry

Molekulový vzorec	Funkčný vzorec	Kyselina/existencia	Väzba v dianióne/názov
H <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	S <sup>IV</sup> O(OH) <sub>2</sub>	sulfoxylová, deriváty siričitá, roztok	SO <sub>3</sub> sulfit
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	S <sup>VI</sup> O <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	sírová	SO <sub>4</sub> sulfát
H <sub>2</sub> SO <sub>5</sub>	S <sup>VI</sup> O <sub>2</sub> (OH)(OOH)	peroxysírová	O <sub>3</sub> S–O–O
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	S <sup>IV</sup> S <sup>-II</sup> (OH) <sub>2</sub>	tiosiričitá, roztok	O <sub>2</sub> S–S
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S <sup>VI</sup> OS <sup>-II</sup> (OH) <sub>2</sub>	tiosírová, pri -78 °C	O <sub>3</sub> S–S tiosulfát
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	SO(OH)·SO(OH)	ditioničitá, soli	O <sub>2</sub> S–SO <sub>2</sub> ditionit
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S <sup>VI</sup> O <sub>2</sub> (OH)·S <sup>IV</sup> O(OH)	disiričitá, roztok	O <sub>3</sub> S–SO <sub>2</sub> metabisulfit
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	S <sup>VI</sup> O <sub>2</sub> (OH)·(O) <sup>-II</sup> ·S <sup>VI</sup> O <sub>2</sub> (OH)	disírová	O <sub>3</sub> S–O–SO <sub>3</sub> pyrosulfát
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	S <sup>VI</sup> O <sub>2</sub> (OH)·(O <sub>2</sub> ) <sup>-II</sup> ·S <sup>VI</sup> O <sub>2</sub> (OH)	peroxydisírová	O <sub>3</sub> S–O–O–SO <sub>3</sub> perdisulfát
H <sub>2</sub> S <sub>3</sub> O <sub>10</sub> H <sub>2</sub> S <sub>4</sub> O <sub>13</sub>		trisírová tetrasírová	O <sub>3</sub> S–O–SO <sub>2</sub> –O–SO <sub>3</sub> O <sub>3</sub> S–O– SO <sub>2</sub> –O–SO <sub>2</sub> –O–SO <sub>3</sub>
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	SO <sub>2</sub> (OH)·SO <sub>2</sub> (OH)	ditiónová, roztok	O <sub>3</sub> S–SO <sub>3</sub> ditiónát
H <sub>2</sub> S <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	S <sup>VI</sup> O <sub>2</sub> (OH)·(S) <sup>-II</sup> ·S <sup>VI</sup> O <sub>2</sub> (OH)	tritiónová, roztok	O <sub>3</sub> S–S–SO <sub>3</sub> tritiónát
H <sub>2</sub> S <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	S <sup>VI</sup> O <sub>2</sub> (OH)·(S <sub>2</sub> ) <sup>-II</sup> ·S <sup>VI</sup> O <sub>2</sub> (OH)	tetratiónová, roztok	O <sub>3</sub> S–S–S–SO <sub>3</sub>
H <sub>2</sub> S <sub>5</sub> O <sub>6</sub>	S <sup>VI</sup> O <sub>2</sub> (OH)·(S <sub>3</sub> ) <sup>-II</sup> ·S <sup>VI</sup> O <sub>2</sub> (OH)	pentatiónová, roztok	O <sub>3</sub> S–S–S–S–SO <sub>3</sub>
H <sub>2</sub> S <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	S <sup>VI</sup> O <sub>2</sub> (OH)·(S <sub>4</sub> ) <sup>-II</sup> ·S <sup>VI</sup> O <sub>2</sub> (OH)	hexatiónová, roztok	O <sub>3</sub> S–S–S–S–S–SO <sub>3</sub> hexatiónát

Pre porovnanie:

H<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>)<sup>II</sup>O<sub>2</sub> = S<sup>IV</sup>S<sup>-II</sup>(OH)<sub>2</sub> – kyselina tiosiričitá, porovnaj s S<sup>IV</sup>O(OH)<sub>2</sub> – kyselina siričitá  
H<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>)<sup>IV</sup>O<sub>3</sub> = S<sup>VI</sup>OS<sup>-II</sup>(OH)<sub>2</sub> – kyselina tiosírová, porovnaj s S<sup>VI</sup>O<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> – kyselina sírová  
H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> = S<sup>VI</sup>O<sub>2</sub>(OH)·(O<sub>2</sub>)<sup>-II</sup>·S<sup>VI</sup>O<sub>2</sub>(OH) – kyselina peroxydisírová (väzba O<sub>3</sub>S–O–O–SO<sub>3</sub>),  
porovnaj s S<sup>VI</sup>O<sub>2</sub>(OH)·(S<sub>2</sub>)<sup>-II</sup>·S<sup>VI</sup>O<sub>2</sub>(OH) – kyselina tetratiónová (väzba O<sub>3</sub>S–S–S–SO<sub>3</sub>)

## 5. HYDROXIDY A OXIDOKYSELINY

Látky zloženia  $E(OH)_n$  sa vzhľadom k vode správajú buď ako kyseliny, zásady, alebo amfotérne látky:

- ak E je atóm nekovu, zvyčajne ide o oxidokyseliny (napr.  $B(OH)_3$ ,  $Te(OH)_6$ ,  $As(OH)_3$ ), alebo amfotérne látky (IOH);
- ak E je atóm kovu, spravidla ide o zásady - hydroxidy, alebo amfotérne látky.

Vlastnosti hydroxidov a hydratovaných oxidov <sup>a)</sup>

Hydroxid	Acidobazicitá, $pK_b$	Rozpustnosť, $pK_s$	Hydroxid	Acidobazicitá, $pK_b$	Rozpustnosť, $pK_s$
Silne zásadité hydroxidy					
LiOH	sz	mr	Ca(OH) <sub>2</sub>	sz, 0,9	5,9
NaOH	sz	vr	Sr(OH) <sub>2</sub>	sz, 0,7	3,5
KOH	sz	vr	Ba(OH) <sub>2</sub>	sz, 0,8	2,3
RbOH	sz	vr			
CsOH	sz	vr	TiOH	sz	vr
Zásadité hydroxidy, amfotérne hydroxidy s prevahou zásaditosti (nižšie oxidačné čísla)					
Be(OH) <sub>2</sub>	a	22	Ru(OH) <sub>2</sub>	z	nr
Mg(OH) <sub>2</sub>	a, 3	11	Ru(OH) <sub>3</sub> .xH <sub>2</sub> O	z	nr
Sc(OH) <sub>3</sub>	a	23	RuO <sub>2</sub> .xH <sub>2</sub> O	z	nr
Y(OH) <sub>3</sub>	z	nr	Co(OH) <sub>2</sub>	z	16
La(OH) <sub>3</sub>	z	19	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .xH <sub>2</sub> O	z	45
V(OH) <sub>2</sub>	z	nr	Ir(OH) <sub>3</sub>	z	nr
VO(OH)	z	nr	Ir(OH) <sub>4</sub>	z	nr
V(OH) <sub>3</sub>	z	nr	Ni(OH) <sub>2</sub>	z	16
Ta(OH) <sub>3</sub>	z	nr	Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .xH <sub>2</sub> O	z	37
Cr(OH) <sub>2</sub>	17	nr	PdO.xH <sub>2</sub> O	z	nr
Mo(OH) <sub>3</sub>		nr	PtO.xH <sub>2</sub> O	z	nr
Mn(OH) <sub>2</sub>	4	13	Cd(OH) <sub>2</sub>	a,z	14
MnO(OH)	z		Ag <sub>2</sub> O.xH <sub>2</sub> O	z	8
Fe(OH) <sub>2</sub>	z	15	HgO.xH <sub>2</sub> O	z	26
			Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .xH <sub>2</sub> O	z	45
Amfotérne hydroxidy s prevahou kyslosti (vyššie oxidačné čísla)					
TiO <sub>2</sub> .xH <sub>2</sub> O	a,k	nr	Au(OH) <sub>3</sub>	a,k	
ZrO <sub>2</sub> .xH <sub>2</sub> O	a,z	nr	Zn(OH) <sub>2</sub>	a	16
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .xH <sub>2</sub> O	a,k	nr	Al(OH) <sub>3</sub>	a	32
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .xH <sub>2</sub> O	a,k	nr	Ga(OH) <sub>3</sub>	a	37
CrO(OH)	a	nr	In(OH) <sub>3</sub>	a	37
Cr(OH) <sub>3</sub>	a	30	Ge(OH) <sub>2</sub>	a	nr
MnO <sub>2</sub> .xH <sub>2</sub> O	a		SnO.xH <sub>2</sub> O	a	27
Tc(OH) <sub>4</sub>	a	nr	PbO.xH <sub>2</sub> O	a	14
Re(OH) <sub>4</sub>	a	nr	GeO <sub>2</sub> .xH <sub>2</sub> O	a	nr
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .xH <sub>2</sub> O	a	38	SnO <sub>2</sub> .xH <sub>2</sub> O	a	nr
PdO <sub>2</sub> .xH <sub>2</sub> O	a	nr	PbO <sub>2</sub> .xH <sub>2</sub> O	a	nr
PtO <sub>2</sub> .xH <sub>2</sub> O	a	nr	As(OH) <sub>3</sub>	a	mr
Cu(OH) <sub>2</sub>	a	18	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .xH <sub>2</sub> O	a	nr

<sup>a)</sup> a - amfotérny, z - zásaditý, k - kyslý, sz - silná zásada, nr - nerozpustný, vr - veľmi rozpustný, mr - málo rozpustný.

Hydroxid je látka, ktorá ionizáciou odštiepuje (prípadne v tuhej fáze obsahuje) ión  $OH^-$ . Mnohé hydroxidy sú nestechiometrické zlúčeniny a treba ich zapisovať ako hydratované oxidy  $M_aO_b \cdot xH_2O$ .

Tieto látky sa vo vode prakticky nerozpúšťajú, a teda nesprávajú sa voči vode ako Brønstedove zásady. Správajú sa ako Arrheniove zásady voči vodným roztokom Arrheniových kyselín, alebo naopak, ako Arrheniove kyseliny voči vodným roztokom Arrheniových zásad.

Silné zásady sú hydroxidy Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba a  $Tl^I$ . Ostatné hydroxidy sú slabé zásady, alebo sú amfotérne. Zásaditosť hydroxidov v rámci skupiny rastie s rastom atómového čísla (pri rovnakom oxidačnom čísle  $N_o$ ) a pre dané M klesá s rastom  $N_o$ . Dobre rozpustné sú hydroxidy Na, K, Rb, Cs a  $Tl^I$ , ostatné sú málo rozpustné vo vode.

*Hydroxidokomplex* je komplex obsahujúci ligand  $OH^-$ . Amfotérne hydroxidy alebo niektoré hydratované oxidy prechádzajú v nadbytku ionov  $OH^-$  na dobre rozpustne hydroxidokomplexy, z ktorých niektoré sú stále len v roztokoch a iné sa dajú pripraviť aj v tuhom skupenstve, napr.  $[Be(OH)_4]^{2-}$ ,  $[Al(OH)_6]^{3-}$ ,  $[Cr(OH)_6]^{3-}$ ,  $[Zn(OH)_4]^{2-}$ ,  $[Sn(OH)_3]^-$ ;  $M_2^I[Sn(OH)_6]$ ,  $K_2[Pb(OH)_6]$ ,  $M_3^{II}[Fe(OH)_6]_2$ .

Oxidokyselina je látka zloženia  $E(OH)_m$ , ktorá vo vode odštiepuje protón (je Brønstedova kyselina). Pri elektricky neutrálnych oxidokyselinách všeobecného vzorca  $H_nXO_m$  vzrastá hodnota  $pK_a$  (kyslosť) takto:

1. so zväčšovaním rozdielu ( $m - n$ ), napr. v radoch  $HNO_2(3,4)$  a  $HNO_3(-1,7)$ ;  $H_2SO_3(1,9)$  a  $H_2SO_4(-3)$ ;  $H_3BO_3(9,1)$ ,  $H_2CO_3(6,4)$  a  $HNO_3(-1,7)$ ;
2. so zväčšovaním oxidačného čísla atómu prvku X, napr. v rade od  $HClO(7,5)$ ,  $HClO_2(1,9)$   $HClO_3(-3)$  a  $HClO_4(-10)$ ;
3. so zväčšovaním elektronegativity atómu X, napr. v sériách  $HIO_4(1,6)$  a  $HClO_4(-10)$ ;  $H_2TeO_3(2,5)$ ,  $H_2SeO_3(2,6)$  a  $H_2SO_3(1,9)$ ;  $H_3SbO_4(4,4)$ ,  $H_3AsO_4(2,2)$  a  $H_3PO_4(2,1)$ ;
4. pri ionizácii do druhého stupňa je sila kyseliny omnoho menšia než pri ionizácii do 1. stupňa, napr.  $H_2SO_4(-3)$ ,  $HSO_4^-(1,9)$ .

- Oxidokyseliny sa formálne odvádzajú od oxidov nekovových prvkov, napr.  $HNO_3$  od  $N_2O_5$ ,  $H_2SO_3$  od  $SO_2$ ,  $H_2SO_4$  od  $SO_3$ ,  $H_3PO_4$  od  $P_2O_5$ ,  $H_2CO_3$  od  $CO_2$  a pod.
- Kyseliny odvodené od oxidov prechodných kovov sú  $H_2FeO_4$ ,  $HMnO_4$ ,  $H_2MnO_4$ ,  $H_2Cr_2O_7$ ,  $H_3MnO_4$ ,  $HTcO_4$ ,  $HReO_4$ . Sú to zväčša silné kyseliny vystupujúce v podobe solí.
- Viaceré oxidoanióny podliehajú v kyslom prostredí kondenzačným a polykondenzačným reakciám, napr.  $CrO_4^{2-}$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $WO_4^{2-}$ ,  $VO_3^-$ ,  $NbO_3^-$  a  $TaO_3^-$ , pričom vznikajú *izopolykyseliny* prípadne *heteropolykyseliny*, ktoré sú silnejšie než jednoduché kyseliny.
- *Supersilné kyseliny* vznikajú náhradou elektronegatívneho atómu kyslíka ešte elektronegatívnejším atómom fluóru, napr.  $HSO_3F$ .

Vyjadrite šípkami zmenu kyslosti resp. zásaditosti v nasledovnej tabuľke:

Síla zásad a kyselín (funkčný vzorec) v jednotlivých skupinách periodického systému; /p*K*<sub>b</sub> resp. p*K*<sub>a</sub><sup>a)</sup>

1	2	3	13	14	15	16	17	<i>N</i> <sub>v</sub>
LiOH z-sil	Be(OH) <sub>2</sub> , a [Be(OH) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>		B(OH) <sub>3</sub> k-sla/9,1	CO(OH) <sub>2</sub> k-sla/6,4	NO <sub>2</sub> (OH) k-sil/-1,7 NO(OH) k-sla/3,4			0   2  6
						HOOH k-sla/11,6	F(OH) k-sla	
NaOH z-sil	Mg(OH) <sub>2</sub> z-sla/3		Al(OH) <sub>3</sub> , a AlO(OH) [Al(OH) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> [Al(OH) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	(SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) Si(OH) <sub>4</sub> k-sla	(HPO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> PO(OH) <sub>3</sub> k-sla/2,1 PHO(OH) <sub>2</sub> k-sla/1,8 PH <sub>2</sub> O(OH) k-sla/2,0	SO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> k-sil/-3 SO(OH) <sub>2</sub> k-sla/1,9 H <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> k-sla	ClO <sub>3</sub> (OH) k-sil/-10 ClO <sub>2</sub> (OH) k-sil/-3 Cl(OH) k-sla/1,9 Cl(OH) k-sla/7,5	0   2  4  6
KOH z-sil	Ca(OH) <sub>2</sub> z-sil/0,9	Sc(OH) <sub>3</sub> , a [Sc(OH) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>	Ga(OH) <sub>3</sub> z GaO(OH) z	(GeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) (GeO <sub>4</sub> <sup>4-</sup> ) Ge(OH) <sub>2</sub> z	AsO(OH) <sub>3</sub> k-sla/2,2 As(OH) <sub>3</sub> k-sla/9,2 (HAsO <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> k-sla/9,2	SeO <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> k-sil/-3 SeO(OH) <sub>2</sub> k-sla/2,6	BrO <sub>3</sub> (OH) k-sil BrO <sub>2</sub> (OH) k-sil/0,7  Br(OH) k-sla/8,7	0   2   6
RbOH z-sil	Sr(OH) <sub>2</sub> z-sil/0,7	Y(OH) <sub>3</sub> z YO(OH) z	In(OH) <sub>3</sub> z InO(OH) z	SnO <sub>2</sub> .xH <sub>2</sub> O a [Sn(OH) <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> Sn(OH) <sub>2</sub> , z [Sn(OH) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	H <sub>3</sub> SbO <sub>4</sub> k-sla/4,4 [Sb(OH) <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> (HSbO <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , k (SbO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) SbO(OH), z	(TeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) Te(OH) <sub>6</sub> k-sla/7,7 TeO(OH) <sub>2</sub> k-sla/2,5	IO <sub>3</sub> (OH) k-sla/1,6 (IO <sub>5</sub> <sup>3-</sup> ) IO(OH) <sub>5</sub> k-sla/3,3 IO <sub>2</sub> (OH) k-sil/0,7  I(OH) k-sla/12	0   2   6
CsOH z-sil	Ba(OH) <sub>2</sub> z-sil/0,8	La(OH) <sub>3</sub> z-sil	Tl(OH) <sub>3</sub> z TlOH z-sil	PbO <sub>2</sub> .xH <sub>2</sub> O [Pb(OH) <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup> Pb(OH) <sub>2</sub> , z [Pb(OH) <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup>	(BiO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) Bi(OH) <sub>3</sub> , z BiO(OH)			0   2

a) k-sla = slabá kyselina, k-sil = silná kyselina, z-sla = slabá zásada, z-sil = silná zásada, a = amfotérny charakter. *N*<sub>v</sub> – počet valenčných elektrónov stredového atómu.

## 6. HALOGENIDY A POLYHALOGENIDY

Halogenid je binárna zlúčenina halogénu s menej elektronegatívnym prvkom  $A_aX_b$ . Triedenie podľa štruktúrno-väzbových aspektov:

1. molekulové halogenidy (0D),
2. iónové (soľotvorné) halogenidy (3D),
3. halogenidy s periodickou atómovou štruktúrou (3D, 2D, 1D).

Molekulový halogenid je halogenid molekulovej stavby (0D) ktorý sa tvorí väčšinou s nekovmi, polokovmi alebo kovmi vo vysokom oxidačnom. Spravidla sú to plynné alebo ľahko prechavé kvapalné látky (niekedy sú to tuhé látky).

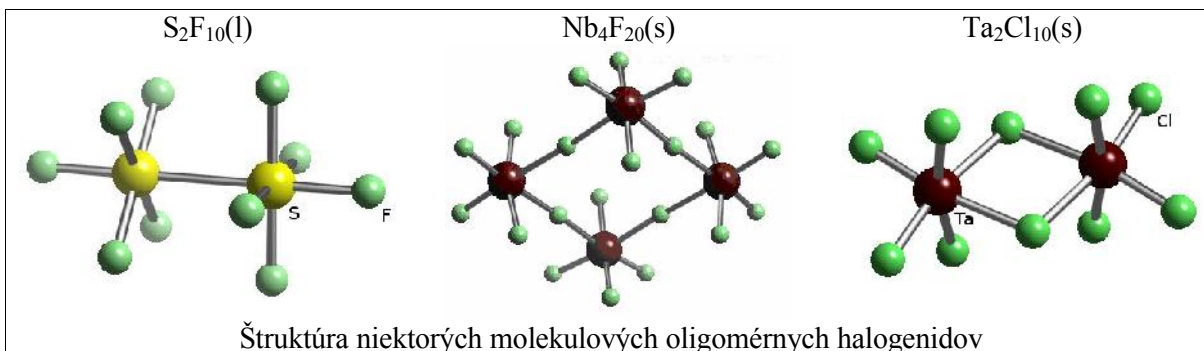
## Molekulové halogenidy

Typ	Tvar častice	Prototyp	Ostatné príklady
MX <sub>2</sub>	lineárny, D <sub>∞h</sub> zalomený, C <sub>2v</sub>	XeF <sub>2</sub> OCl <sub>2</sub>	XeF <sub>2</sub> , XeCl <sub>2</sub> , KrF <sub>2</sub> , HgCl <sub>2</sub> OX <sub>2</sub> , SX <sub>2</sub>
MX <sub>3</sub>	trojuholník, D <sub>3h</sub> pyramída, C <sub>3v</sub>	BF <sub>3</sub> NF <sub>3</sub>	BX <sub>3</sub> NX <sub>3</sub> , PX <sub>3</sub> , AsX <sub>3</sub> , SbX <sub>3</sub> , BiX <sub>3</sub> , LaX <sub>3</sub>
MX <sub>4</sub>	štvorec, D <sub>4h</sub> tetraéder, T <sub>d</sub> tvar váh	XeF <sub>4</sub> CCl <sub>4</sub> SCl <sub>4</sub>	XeF <sub>4</sub> CX <sub>4</sub> , SiX <sub>4</sub> , GeX <sub>4</sub> , SnX <sub>4</sub> , PbX <sub>4</sub> , VX <sub>4</sub> , TiX <sub>4</sub> , ZrX <sub>4</sub> , HfX <sub>4</sub> SF <sub>4</sub> , SCl <sub>4</sub> - neúplná tetragonálna bipyramída
MX <sub>5</sub>	trigonálna bipyramída, D <sub>3h</sub>	PF <sub>5</sub>	PX <sub>5</sub> , AsX <sub>5</sub> , SbX <sub>5</sub> , VX <sub>5</sub> , NbX <sub>5</sub> , TaX <sub>5</sub>
MX <sub>6</sub>	oktaéder, O <sub>h</sub> deformovaný oktaéder	SF <sub>6</sub> XeF <sub>6</sub>	MoF <sub>6</sub> , WCl <sub>6</sub> , SeF <sub>6</sub> , TeF <sub>6</sub> , OsF <sub>6</sub> , IrF <sub>6</sub> , UF <sub>6</sub> , NpF <sub>6</sub> , PuF <sub>6</sub> XeF <sub>6</sub> - neúplná pentagonálna bipyramída
M <sub>2</sub> X <sub>2</sub>	lineárny	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Hg <sub>2</sub> X <sub>2</sub> (väzba X–Hg–Hg–X)
M <sub>2</sub> X <sub>6</sub>	spojené štvorce	I <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	I <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> (väzba I(μ-Cl) <sub>2</sub> I)
M <sub>2</sub> X <sub>10</sub>	spojené oktaédre	S <sub>2</sub> F <sub>10</sub>	S <sub>2</sub> F <sub>10</sub> (väzba S–S), Nb <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> (väzba Nb(μ-Cl) <sub>2</sub> Nb), Ta <sub>2</sub> Cl <sub>10</sub> , Nb <sub>4</sub> F <sub>20</sub>

Mnohé z molekulových halogenidov vo vode hydrolyzujú, napr.



Niektoré molekulové halogenidy sú vzhľadom k vode odolné, napr. SF<sub>6</sub>, CCl<sub>4</sub> a i.



Viaceré halogenidy ostatných skupín (iónové, s periodickou atómovou štruktúrou) možno zohriatím previesť do plynného stavu, kde majú molekulovú štruktúru. V pároch sa tvoria:

- a) oligoméry, napr.  $(\text{LiCl})_2$ ,  $(\text{FeCl})_2$ ,  $(\text{CoCl})_2$ ,  $(\text{NiCl})_2$ ,  $(\text{GeF}_2)_2$ ,  $(\text{AlX}_3)_2$ ,  $(\text{GaX}_3)_2$ ,  $(\text{InX}_3)_2$ ,  $(\text{FeX}_3)_2$ ,  $(\text{CuCl})_3$ ,  $(\text{ReCl}_3)_3$ ,  $(\text{ReBr}_3)_3$ ,  $(\text{NbF}_5)_4$  a  $(\text{TaF}_5)_4$ ,
- b) pri vyššej teplote monoméry typu  $\text{MX}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$ ),  $\text{MX}_2$  (napr. lineárne  $\text{Hg}_2\text{X}_2$ ,  $\text{ZnX}_2$ ,  $\text{CdX}_2$ ,  $\text{HgX}_2$ ,  $\text{BeF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaBr}_2$ ,  $\text{CaI}_2$ , alebo nelineárne  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{SnX}_2$ ,  $\text{PbX}_2$ ), a ďalej  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlX}_3$  a  $\text{NbCl}_5$ .

Viaceré molekulové hydridy nekovov postupnou alebo úplnou substitúciou atómov vodíka atómom halogénu dávajú molekulové halogénderiváty, napr.

- a) deriváty alkánov  $\text{CX}_n\text{Y}_{4-n}$ ,  $\text{C}_n\text{X}_m\text{Y}_{n+2-m}$  (tzv. freóny);
- b) deriváty dusíka a fosforu  $\text{NX}_3$ ,  $\text{XN}_3$  (halogénazidy),  $\text{N}_2\text{F}_2$  (difluórdiazén),  $\text{N}_2\text{F}_4$  (tetrafluórhydrazín),  $\text{P}_2\text{Cl}_4$ ,  $\text{P}_2\text{I}_4$ ; do tejto skupiny možno zaradiť aj halogénzlúčeniny  $\text{E}^{\text{V}}$ , ktoré nemajú zodpovedajúci hydrid, t.j.  $\text{PX}_5$ ,  $\text{PF}_3\text{Cl}_2$ ,  $\text{PF}_3\text{Br}_2$  a  $\text{AsF}_3\text{Cl}_2$ ;
- c) deriváty síry a selénu  $\text{S}_2\text{X}_2$ ,  $\text{Se}_2\text{X}_2$ ,  $\text{S}_n\text{Cl}_2$  (dichlórpolsulfán).

Halogenidy bóru sú  $\text{B}_2\text{X}_4$  (s funkčným vzorcom  $\text{X}_2\text{B}-\text{BX}_2$ ),  $\text{B}_4\text{Cl}_4$  a  $\text{B}_8\text{Cl}_8$ , pričom nie sú halogénderivátmi boránov.

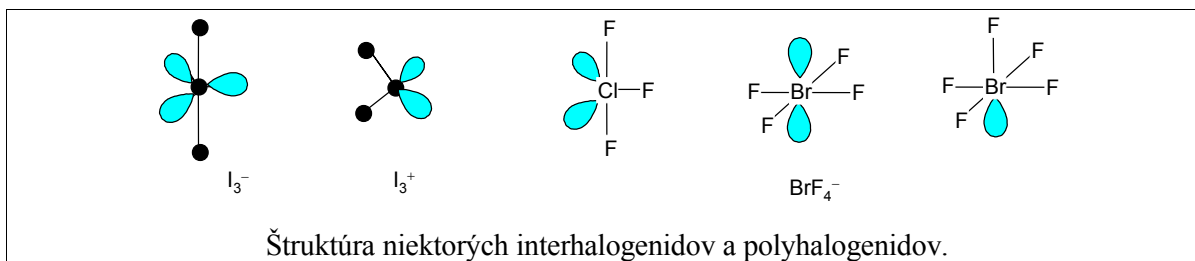
**Interhalogenid** je vzájomná zlúčenina halogénov typu  $\text{Y}_m\text{X}_n$ . Triedenie:

- typ  $\text{XY}$ :  $\text{ClF}$ ,  $\text{BrF}$ ,  $\text{IF}$ ,  $\text{BrCl}$ ,  $\text{ICl}$ ,  $\text{IBr}$ ,
- typ  $\text{XY}_3$ :  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{BrF}_3$  (T-tvaru),  $\text{I}_2\text{Cl}_6$  (rovinný),
- typ  $\text{XY}_5$ :  $\text{ClF}_5$ ,  $\text{BrF}_5$ ,  $\text{IF}_5$  (tvaru štvorcovej pyramídy),
- typ  $\text{XY}_7$ :  $\text{IF}_7$  (tvaru pentagonálnej bipyramídy).

Tvar týchto častíc uspokojivo objasňuje teória VSEPR: elektrónové páry na centrálnom atóme X sa lokalizujú do vrcholov mnohostena, pričom väzbové páry sú situované v smere k väzbovému partnerovi Y a voľné elektrónové páry do zostávajúcich vrcholov mnohostena.

**Polyhalogenid-ión** je častica odvodená od vzájomných zlúčení halogénov. *Triedenie:*

- a) halogenid-anión – častica odvodená adíciou halogenidu  $\text{X}^-$  na interhalogenid  $\text{YX}_n$  alebo polyhalogenid  $\text{X}_n$ , napr.  $\text{Cl}_3^-$ ,  $\text{Br}_3^-$ ,  $\text{I}_3^-$  (trijodid),  $\text{I}_5^-$ ,  $\text{I}_7^-$ ,  $\text{I}_9^-$  (nonajodid),  $\text{ClF}_2^-$ ,  $\text{ClBr}_2^-$ ,  $\text{BrCl}_2^-$ ,  $\text{ICl}_2^-$ ,  $\text{IBr}_2^-$ ,  $\text{BrF}_2^-$ ,  $\text{BrI}_2^-$ ,  $\text{I}_2\text{Br}^-$ ,  $\text{IFBr}^-$ ,  $\text{IClBr}^-$ ,  $\text{ClF}_4^-$ ,  $\text{BrF}_4^-$ ,  $\text{IF}_4^-$ ,  $\text{ICl}_4^-$ ,  $\text{IFCl}_3^-$ ,  $\text{IF}_6^-$ ,  $\text{BrF}_6^-$  (hexafluorobromanuid, hexafluoridobromát(1-));
- b) halogenid-katión – častica odvodená elimináciou halogenidu z interhalogenidu  $\text{YX}_n$ , napr.  $\text{ClF}_2^+$ ,  $\text{BrF}_2^+$ ,  $\text{IF}_2^+$ ,  $\text{FCl}_2^+$ ,  $\text{ICl}_2^+$ ,  $\text{ClF}_4^+$ ,  $\text{BrF}_4^+$ ,  $\text{IF}_4^+$ ,  $\text{ClF}_6^+$ ,  $\text{BrF}_6^+$ ,  $\text{IF}_6^+$  (hexafluorojodárium);
- c) hydrid-halogenid-anión – častica odvodená adíciou halogenidu  $\text{X}^-$  na halogenovodík  $\text{HX}$ , napr.  $\text{HF}_2^-$ ,  $\text{HCl}_2^-$ ,  $\text{HBr}_2^-$ ,  $\text{HI}_2^-$  (dijodidohydrogenát(1-)),  $\text{H}_2\text{F}_3^-$ ,  $\text{H}_4\text{F}_5^-$ ;
- d) hydrid-halogenid-katión – častica odvodená protonáciou halogenovodíka, napr.  $\text{FH}_2^+$  (fluorárium),  $\text{IH}_2^+$  (jodárium).



Vzájomné zlúčeniny halogénov a polyhalogenidy vznikajú syntézou prvkov, napr.



Rozkladajú sa vodou alebo hydroxidmi alkalických kovov



Interhalogenidy v kvapalnom stave ionizujú, a preto vedú elektrický prúd. Napr.



## Trojrozmerné halogenidy kovov

Typ	Štruktúrny typ	$N_k(M)$	Prototyp	Iné príklady
MX	NaCl	6	NaCl	LiX, NaX, KX, RbX, CsF, AgF, AgCl, AgBr, NH <sub>4</sub> I
	CsCl	8	CsCl	CsBr, CsI, RbF, TlCl, TlBr, TlI, NH <sub>4</sub> Cl, NH <sub>4</sub> Br
	ZnS	4	CuCl	CuBr, CuI, AgI, NH <sub>4</sub> F
MX <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	4	BeF <sub>2</sub>	VF <sub>2</sub> , MnF <sub>2</sub> , FeF <sub>2</sub> , CoF <sub>2</sub> , NiF <sub>2</sub> , ZnF <sub>2</sub> , CoF <sub>2</sub>
	ZnI <sub>2</sub>	4	ZnI <sub>2</sub>	
	TiO <sub>2</sub>	6	MgF <sub>2</sub>	CrCl <sub>2</sub> , CuF <sub>2</sub>
		4+2	CrF <sub>2</sub>	CaBr <sub>2</sub> , SrCl <sub>2</sub>
	CaCl <sub>2</sub>	6	CaCl <sub>2</sub>	EuI <sub>2</sub> , AmCl <sub>2</sub> , AmBr <sub>2</sub> , AmI <sub>2</sub>
	SrI <sub>2</sub>	7	SrI <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub> , BaBr <sub>2</sub> , BaI <sub>2</sub> , PbBr <sub>2</sub> , EuCl <sub>2</sub> , SmCl <sub>2</sub>
	PbCl <sub>2</sub>	7+2	PbCl <sub>2</sub>	SrF <sub>2</sub> , SrCl <sub>2</sub> , BaF <sub>2</sub> , CdF <sub>2</sub> , PbF <sub>2</sub>
CaF <sub>2</sub>	8	CaF <sub>2</sub>		
MX <sub>3</sub>	ReO <sub>3</sub>	6	AlF <sub>3</sub>	FeF <sub>3</sub> , RhF <sub>3</sub> , UF <sub>3</sub> , NbF <sub>3</sub> , ScF <sub>3</sub>
	LaF <sub>3</sub>	7+2	LaF <sub>3</sub>	LaF <sub>3</sub> - HoF <sub>3</sub> , AcF <sub>3</sub> - CfF <sub>3</sub>
	YF <sub>3</sub>	8+1	YF <sub>3</sub>	SmF <sub>3</sub> - YF <sub>3</sub>
	UCl <sub>3</sub>	9	UCl <sub>3</sub>	LaCl <sub>3</sub> - GdCl <sub>3</sub> , LaBr <sub>3</sub> - PrBr <sub>3</sub>
MX <sub>4</sub>	UCl <sub>4</sub>	8	UCl <sub>4</sub>	ZrF <sub>4</sub>
MX <sub>5</sub>	$\beta$ -UF <sub>5</sub>	8	UF <sub>5</sub>	

## Vrstevnaté a reťazcové halogenidy

Typ	Prototyp <sup>a)</sup>	Iné príklady	
<i>Vrstevnaté halogenidy (2D)</i>			
MX <sub>2</sub>	HgI <sub>2</sub> (4)	TiCl <sub>2</sub> , TiBr <sub>2</sub> , TiI <sub>2</sub> , VCl <sub>2</sub> , VBr <sub>2</sub> , VI <sub>2</sub> , MnBr <sub>2</sub> , MnI <sub>2</sub> , FeBr <sub>2</sub> , FeI <sub>2</sub> , CoBr <sub>2</sub> , CoI <sub>2</sub> , NiBr <sub>2</sub> , MgBr <sub>2</sub>	
	CdI <sub>2</sub> (6)		
	CuCl <sub>2</sub> (4+2)		CrBr <sub>2</sub> , CrI <sub>2</sub> , CuBr <sub>2</sub>
	CdCl <sub>2</sub> (6)		MgCl <sub>2</sub> , MnCl <sub>2</sub> , FeCl <sub>2</sub> , CoCl <sub>2</sub> , NiCl <sub>2</sub> , NiI <sub>2</sub> , ThI <sub>2</sub>
MX <sub>3</sub>	CrCl <sub>3</sub> (6)	DyCl <sub>3</sub> - YCl <sub>3</sub> , BiI <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub> , ScCl <sub>3</sub> , YI <sub>3</sub> , InCl <sub>3</sub> , TlCl <sub>3</sub> , VCl <sub>3</sub> , VI <sub>3</sub> , CrBr <sub>3</sub> , FeCl <sub>3</sub> , FeBr <sub>3</sub> , SmI <sub>3</sub> - YI <sub>3</sub> , AmI <sub>3</sub> , CmI <sub>3</sub>	
	LaI <sub>3</sub> (8+1)	LaI <sub>3</sub> - NdI <sub>3</sub> , NpBr <sub>3</sub> - CmBr <sub>3</sub> , UI <sub>3</sub> - PuBr <sub>3</sub>	
MX <sub>4</sub>		PbF <sub>4</sub> (6), UBr <sub>4</sub> (7), ThI <sub>4</sub> (8)	
<i>Reťazcové halogenidy (1D)</i>			
MX		AuI (2)	
MX <sub>2</sub>		SnCl <sub>2</sub> (3), BeCl <sub>2</sub> (4)	
MX <sub>3</sub>		AuF <sub>3</sub> (4), ZrCl <sub>3</sub> (6)	
MX <sub>4</sub>		TeF <sub>4</sub> (5), ZrI <sub>4</sub> (6)	
MX <sub>5</sub>		BiF <sub>5</sub> (6), PaCl <sub>5</sub> (7)	

<sup>a)</sup> V zátvorke je uvedené koordinačné číslo stredového atómu.

Halogenidy kovov sú tuhé látky, ktoré možno podľa štruktúrneho motívu triediť nasledovne.

- Trojrozmerné (sieťové) halogenidy* zahŕňujú iónové zlúčeniny (napr. NaCl) alebo zlúčeniny s menej polárnymi kovalentnými väzbami (napr. CuCl). Niektoré z týchto halogenidov majú vysoké teploty topenia a varu. V roztavenom stave dobre vedú elektrický prúd.
- Vrstevnaté halogenidy* vytvárajú dvojrozmerné siete medzi ktorými sa uplatňujú slabé medzimolekulové interakcie. V porovnaní s iónovými halogenidmi majú menšiu tvrdosť v dôsledku vzájomného odpudzovania rovnako nabitých krajných rovín susediacich vrstiev. Takisto majú menšie teploty topenia a varu. V roztavenom stave sú málo vodivé.
- Reťazcové halogenidy* sa vlastnosťami podobajú na vrstevnaté halogenidy.



*Správanie voči vode:* halogenidy sú zväčša vo vode dobre rozpustné látky. Málo rozpustné sú chloridy, bromidy a jodidy  $\text{Cu}^{\text{I}}$ ,  $\text{Ag}^{\text{I}}$ ,  $\text{Tl}^{\text{I}}$ ,  $\text{Hg}^{\text{I}}$  a  $\text{Pb}^{\text{II}}$ . Mnohé z halogenidov kryštalizujú vo forme kryštálohýdrátov, napr.  $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a i. Viaceré z nich sa dajú priamo tepelne dehydratovať, iné len pri riadených podmienkach.

#### Osobitné druhy halogenidov

1. *Ternárne halogenidy* sú tuhé zlúčeniny, ktorých zloženie sa dá vyjadriť vzorcom  $\text{MX}_n\cdot\text{M}'\text{X}_m$ . Pripravujú sa reakciou binárnych halogenidov.
2. *Halogenid-oxidy* sú ternárne zlúčeniny, napr.  $\text{ScOF}$ ,  $\text{AcOF}$ ,  $\text{YOF}$ ,  $\text{LaOF}$ ,  $\text{SmOF}$ ,  $\text{PuOF}$ ,  $\text{ThOF}_2$ ,  $\text{UOF}_4$ ,  $\text{TiOCl}$ ,  $\text{ZrOCl}_2$ ,  $\text{VOCl}_2$ ,  $\text{NbOBr}_3$ ,  $\text{TaO}_2\text{F}$ ,  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{MoOF}_4$ ,  $\text{WOB}_3$ ,  $\text{MnOCl}_3$ ,  $\text{TcOF}_4$ ,  $\text{ReOBr}_3$ ,  $\text{FeOCl}$ ,  $\text{OsOF}_5$ ,  $\text{PtOF}_4$ ,  $\text{RuOF}_4$ ,  $\text{GaOCl}$ ,  $\text{InOF}$ ,  $\text{TlOF}$ ,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{NOCl}$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{SbOCl}$ ,  $\text{BiOCl}$ ,  $\text{SO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{SeOCl}_2$ ,  $\text{TeOF}_4$ ,  $\text{ClOF}_3$ ,  $\text{BrO}_3\text{F}$ ,  $\text{IOF}_5$ ,  $\text{XeOF}_4$ . Ich štruktúra je trojrozmerná, u nekovov molekulová. Mnohé z nich vznikajú hydrolýzou halogenidov.

#### Ternárne halogenidy

Typ	Prototyp	Iné príklady
$\text{A}_m\text{BX}_3$	$\text{CsNiCl}_3$	$\text{K}_2\text{CuCl}_3$ , $\text{CsBeF}_3$ , $\text{NH}_4\text{CdCl}_3$
$\text{A}_m\text{BX}_4$	$\text{K}_2\text{NiF}_4$	$\text{NaYF}_4$ , $\text{Li}_2\text{BeF}_4$ , $\text{TlAlF}_4$ , $\text{BaMnF}_4$ , $\text{K}_2\text{PtCl}_4$
$\text{A}_m\text{BX}_5$	$(\text{NH}_4)_2\text{MnF}_5$	$\text{Tl}_2\text{AlF}_5$
$\text{A}_m\text{BX}_6$	$\text{Na}_3\text{AlF}_6$	$\text{K}_2\text{UF}_6$ , $\text{Li}_2\text{TiF}_6$ , $\text{CaPbF}_6$ , $\text{LiSbF}_6$ , $(\text{NH}_4)_2\text{CeF}_6$
$\text{A}_m\text{BX}_7$	$\text{K}_3\text{ZrF}_7$	$\text{K}_2\text{PaF}_7$ , $\text{K}_2\text{NbF}_7$ , $\text{K}_2\text{TaF}_7$
$\text{A}_m\text{BX}_8$	$\text{Na}_6\text{MgCl}_8$	$\text{Na}_6\text{FeCl}_8$

#### Príprava halogenidov:

1. Syntézou z jednoduchých látok
  - \*  $2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{FeCl}_3$  (6.12)
  - $\text{S} + 3\text{F}_2 \rightarrow \text{SF}_6$  (6.13)
  - $\text{Hg} + \text{I}_2 \rightarrow \text{HgI}_2$  (6.14)
2. Rozpúšťaním neušľachtilých kovov v HX, napr.
  - \*  $\text{Zn} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$  (6.15)
3. Reakciou oxidov alebo hydroxidov kovov resp. solí slabých kyselín s HX
  - $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{HF} \rightarrow 2\text{AgF} + \text{H}_2\text{O}$  (6.16)
  - \*  $\text{KOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$  (6.17)
  - \*  $\text{CaCO}_3 + 2\text{HBr} \rightarrow \text{CaBr}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  (6.18)
4. Zrážaním halogenidmi
  - \*  $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{AgCl} + \text{HNO}_3$  (6.19)
  - \*  $\text{CaCl}_2 + 2\text{NaF} \rightarrow \text{CaF}_2 + 2\text{NaCl}$  (6.20)
5. Pôsobením bezvodých halogenvodíkov HX alebo halogenidov  $\text{X}^-$ 
  - $\text{CrCl}_3 + 3\text{HF} \rightarrow \text{CrF}_3 + 3\text{HCl}$  (6.21)
  - $\text{ZrO}_2 + 2\text{CaF}_2 \rightarrow 2\text{CaO} + \text{ZrF}_4$  (6.22)
6. Inými metódami, napr.
  - $\text{SiO}_2 + 2\text{C} + 2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SiCl}_4 + 2\text{CO}$  (6.23)
  - $2\text{BeO} + \text{CCl}_4 \rightarrow 2\text{BeCl}_2 + \text{CO}_2$  (6.24)
  - $4\text{Lu}_2\text{O}_3 + 3\text{S}_2\text{Cl}_2 + 9\text{Cl}_2 \rightarrow 8\text{LuCl}_3 + 6\text{SO}_2$  (6.25)

## 7. ELEKTROLÝZA

Elektrolýza je nesamovoľná redoxná reakcia vynútená zapojením vonkajšieho zdroja do roztoku elektrolytu. Pomery v elektrolytickom článku sú obrátené vzhľadom ku galvanickému článku: anóda je stále miesto oxidácie, ale je záporne nabitá a katóda je miestom redukcie pričom je kladne nabitá. Elektrolýza prebieha vo vodných roztokoch elektrolytov, alebo v taveninách.

Pri elektrolýze sú splnené dva Faradayove zákony (M. Faraday, 1833):

1. Hmotnosť  $m(L)$  chemicky premenenej látky  $L$  je úmerná elektrickému náboju  $q$ , ktorý prešiel elektrolytom

$$m(L) = A(L) \cdot q \quad (7.1)$$

Konštanta úmernosti  $A(L)$  sa nazýva elektrochemický ekvivalent. Znamená hmotnosť látky vylúčenej jednotkovým nábojom (nábojom 1 C). V grafickej závislosti  $m = f(q)$  určuje smernicu.

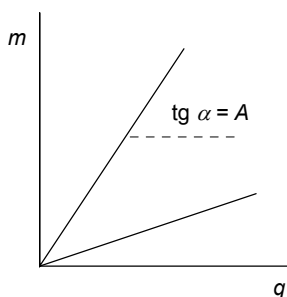
2. Na premenu jedného *valu* látky treba vždy rovnaký náboj  $F$  ( $F$  – Faradayova konštanta). (Val látky  $n_v$  je látkové množstvo vydelené počtom vymenených elektrónov  $z$ ,  $n_v = n/z$ ). Náboj  $q$  prešlý elektrolytom premení látkové množstvo  $n(L)$  podľa vzťahu

$$q = z F n(L) \quad (7.2)$$

Spojením oboch Faradayových zákonov, pri vyjadrení látkového množstva pomocou molovej hmotnosti  $n(L) = m(L)/M(L)$ , dostaneme

$$m(L) = \frac{M(L)}{zF} \cdot q \quad (7.3)$$

Vzťah nám bližšie identifikuje elektrochemický ekvivalent ako veličinu závislú od molovej hmotnosti látky (obr. 12.6).



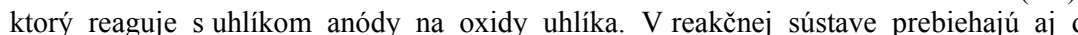
Grafické znázornenie 1. Faradayovho zákona.

Elektrolýzou sa vyrábajú dôležité priemyselné produkty.

- *Hliník* sa vyrába elektrolýzou taveniny čistého oxidu hlinitého. Tento sa pripravuje z *bauxitu*, ktorý je zložený z hydrátov oxidu hlinitého. Do sústavy sa pridáva *kryolit* –  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  za účelom zníženia teploty topenia elektrolytu. Tavenina sa nachádza v železnej nádobe obloženej uhlíkom, ktorý sa uplatňuje ako katóda. Na katóde prebieha vylučovanie hliníka



Do taveniny sú zavesené uhlíkové bloky fungujúce ako anóda. Na anóde sa vyvíja kyslík



ktorý reaguje s uhlíkom anódy na oxidy uhlíka. V reakčnej sústave prebiehajú aj ďalšie redoxné deje.

- *Sodík* sa vyrába elektrolýzou taveniny  $\text{NaCl}$  obsahujúcej prímesové halogenidy ( $\text{NaF}$ ) za účelom zníženia teploty topenia elektrolytu. Anóda pozostáva z grafitu a katóda zo železa. Katódový a anódový priestor sa musí oddeliť polopriepustnou prepážkou – diafragmou. Vylučovanie sodíka prebieha na katóde;



- *Hydroxid sodný* sa vyrába elektrolýzou vodného roztoku NaCl. Využíva sa pritom jav *nadpätia vodíka* na ortuťovej elektróde. Na ortuťovej katóde sa prednostne vylučuje sodík, ktorý s ortuťou vytvára sodíkový amalgám (roztok sodíka v ortuti)



Sodíkový amalgám v ďalšom stupni reaguje s vodou



- *Chlór* sa vyrába elektrolýzou takmer nasýteného vodného roztoku NaCl. Vylučovanie chlóru prebieha na grafitovej anóde. Na železnej katóde sa vylučuje vodík a v katódovom priestore vzniká roztok hydroxidu sodného. Diafragma oddeľuje katódový a anódový priestor, aby sa zabránilo reakcii chlóru s roztokom NaOH.
  - *Chlórnan sodný* sa vyrába elektrolýzou roztoku NaCl, teda podobne ako chlór. Pritom na nepoužíva diafragma, takže vylúčený chlór v zásaditom prostredí reaguje na chlórnan
- $$\text{Cl}_2(\text{aq}) + 2 \text{NaOH(aq)} \rightarrow \text{NaClO(aq)} + \text{NaCl(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \quad (7.9)$$
- *Chlorečnan draselný* sa vyrába elektrolýzou vodného roztoku KCl. Reakcia je obdobou výroby chlórnanu sodného, s tým rozdielom, že sa vedie za horúca, kedy sa chlórnan rozkladá (disproporcionuje) na chlorečnan a chlorid.

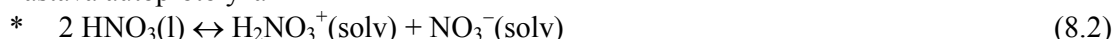
Elektrolýza sa ďalej využíva pri čistení (rafinácii) kovov (napr. medi), pri výrobe niklu a kobaltu a pri pokovovaní predmetov (galvanotechnika).

## 8. KYSELINA DUSIČNÁ A JEJ SOLI

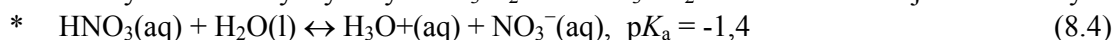
Kyselina dusičná  $\text{HNO}_3(\text{l})$  sa odvádza od oxidu dusičného  $\text{N}_2\text{O}_5$ , ktorý je jej anhydridom. Molekula  $\text{HNO}_3$  má v plynnom skupenstve rovinnú štruktúru. Väzbová vzdialenosť  $R(\text{N}-\text{OH})$  odpovedá jednoduchej väzbe  $\text{N}-\text{O}$ , zatiaľ čo koncové väzby  $\text{N}-\text{O}$  sú kratšie, a teda násobné. Kyselina dusičná je za normálnych podmienok bezfarebná kvapalina ( $\theta_f = -42^\circ\text{C}$ ,  $\theta_b = 84^\circ\text{C}$ ,  $\rho = 1,5 \text{ g cm}^{-3}$ ). Účinkom svetla a tepla sa čiastočne rozkladá



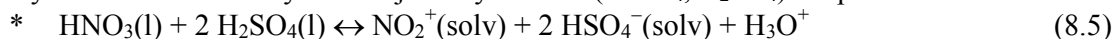
v dôsledku čoho sa sfarbuje do žltá až hneda od rozpusteného  $\text{NO}_2$ . V bezvodnej kyseline dusičnej nastáva autoprotolýza



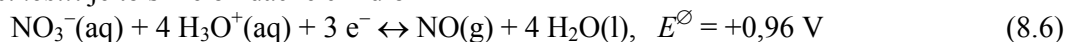
*Správanie voči vode:* kyselina dusičná sa s vodou mieša v každom pomere a vytvára s ňou azeotropnú zmes ( $w = 0,684$ ,  $\theta_b = 122^\circ\text{C}$ ) označovanú ako koncentrovaná  $\text{HNO}_3$ . Pri tuhnutí zmesi s vodou vytvára dva kryohydráty  $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a  $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Vo vode ionizuje ako silná kyselina



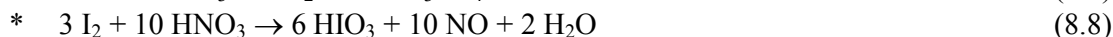
Vytvára soli - dusičnany. V silnejších kyselinách ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) sa správa ako zásada



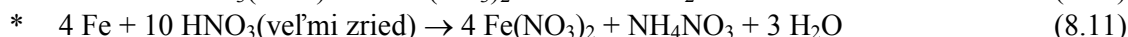
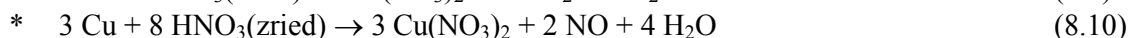
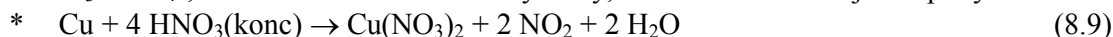
Vznikajúci dioxidodusík(1+)  $\text{NO}_2^+$  má silné nitračné účinky na aromatické zlúčeniny. *Redoxné vlastnosti:* je to silné oxidačné činidlo



Oxiduje nekovy (P, As, S, Se, I), napr.



a prakticky všetky kovy (okrem Au, Pt, Rh, Ir, Nb a Ta). Produktmi redukcie  $\text{HNO}_3$  sú  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  až  $\text{NH}_3$  a  $\text{NH}_4^+$ , čo závisí od koncentrácie kyseliny, ušľachtilosti kovu aj od teploty

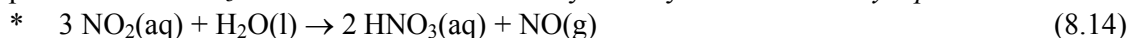


Koncentrovaná  $\text{HNO}_3$  pasivuje niektoré kovy (Fe, Cr, Al, Co, Ni), pretože sa pokrývajú kompaktnou vrstvičkou oxidov chrániacich povrch kovu pred ďalším účinkom kyseliny.

*Laboratórna príprava:* vytesnenie z dusičnanov silnejšou a menej prchavou kyselinou



pričom čistá  $\text{HNO}_3$  sa oddelí destiláciou. Priemyselná výroba: *Ostwaldovým procesom*



Dusičnan je soľ kyseliny dusičnej. Dusičnany sú vo vode dobre rozpustné látky, pričom anión  $\text{NO}_3^-$  nehydrolyzuje. Dusičnany alkalických kovov sú tavitelné, pričom pri vyššej teplote sa rozkladajú na dusitan a dikyslík



prípadne až na oxid kovu ( $\text{Na}_2\text{O}$ ). Ostatné dusičnany sa teplom rozkladajú na oxid kovu a oxidy dusíka. Pri vyšších teplotách dusičnany pôsobia ako silné oxidačné činidlá.

Dusičnanový anión  $\text{NO}_3^-$  má tvar pravidelného rovnostranného trojuholníka s atómom N v jeho strede. Väzbová vzdialenosť  $R(\text{N}-\text{O}) = 122 \text{ pm}$  ukazuje na čiastočne násobný charakter väzby  $\text{N}-\text{O}$ . Prijateľný výklad tvaru častice  $\text{NO}_3^-$  podáva *teória VSEPR*. Celkove 24 valenčných elektrónov možno rozdeliť na 12 elektrónových párov, z ktorých 3 sú väzbové páry  $\text{N}-\text{O}$  a po 3 sú voľné elektrónové páry atómov O. Tri väzbové elektrónové páry na stredovom atóme N poskytujú v dôsledku minimalizácie vzájomného odpudzovania geometriu rovnostranného trojuholníka. Na tvorbe troch  $\sigma$  väzieb  $\text{N}-\text{O}$  sa podieľajú 3 hybridné orbitály atómu N typu

$SP^2$ . Zvyšný atómový orbitál  $p_z$  atómu N sa použije na tvorbu násobnej väzby spolu s orbitálmi  $p_z$  všetkých atómov O.

Väzbovú situáciu v častici  $NO_3^-$  dokonalejšie opisuje *metóda molekulových orbitálov*. Podľa hodnôt koeficientov lineárnej kombinácie prispievajú  $\pi$ -väzby k väzbovému poriadku N–O hodnotou asi 0,3 a celkový väzbový poriadok je zvýšený na  $N(N-O) = 1,3$ . Týmto sa vysvetľuje kratšia väzbová vzdialenosť  $R(N-O)$ , ako by prináležala jednoduchej  $\sigma$ -väzbe.

*Triedenie dusičnanov:*

- iónové, napr.  $NaNO_3$ ,  $KNO_3$ ,  $RbNO_3$ ,  $Ca(NO_3)_2$ ,  $Ba(NO_3)_2$ ,  $AgNO_3$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,
- kovalentné, napr.  $Mn(NO_3)_2$ ,  $Cu(NO_3)_2$ ,  $Al(NO_3)_3$ ,  $Fe(NO_3)_3$ , z ktorých sú niektoré prchavé.
- hydrogendusičnany, zloženia  $M^I[H(NO_3)_2]$  a  $M^I[H_2(NO_3)_3]$ , kde  $M^I = Rb, Cs, NH_4^+$  a  $AsH_4^+$ ,
- dusičnan-oxidy, napr.  $Fe(NO_3)O$ ,  $VO_2(NO_3)$  a  $UO_2(NO_3)_2$ ,
- nitratokomplexy, v ktorých  $NO_3^-$  vystupuje ako monodentátny, bidentátny alebo mostíkový ligand (obr. 8.8), napr.  $Cs_2[Sn(NO_3)_6]$ ,  $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ ,  $[Cu(en)_2(ONO_2)_2]$  a i.

**Doplňte** rovnice rozpúšťania jednoduchých látok v kyseline dusičnej podľa produktov v tabuľke

Mg	Al k: pasivuje z: $Al^{3+}$ , $H_2$	Si nereaguje	P k: $H_3PO_4$ , NO	S k: $H_2SO_4$ , NO
vz: $Mg^{2+}$ , $NH_4NO_3$	Ga	Ge k: $GeO_2$ , NO	As k: $H_3AsO_4$ , NO z: $H_3AsO_3$ , NO	Se k: $H_2SeO_3$ , NO
	In	Sn k: $SnO_2$ , NO vz: $Sn^{2+}$ , $NH_4NO_3$	Sb k: $Sb_2O_3$ , $NO_2$	Te
	Tl	Pb k: $Pb^{2+}$ , NO	Bi k: $Bi^{3+}$ , $NO_2$	I: k: $HIO_3$ , NO

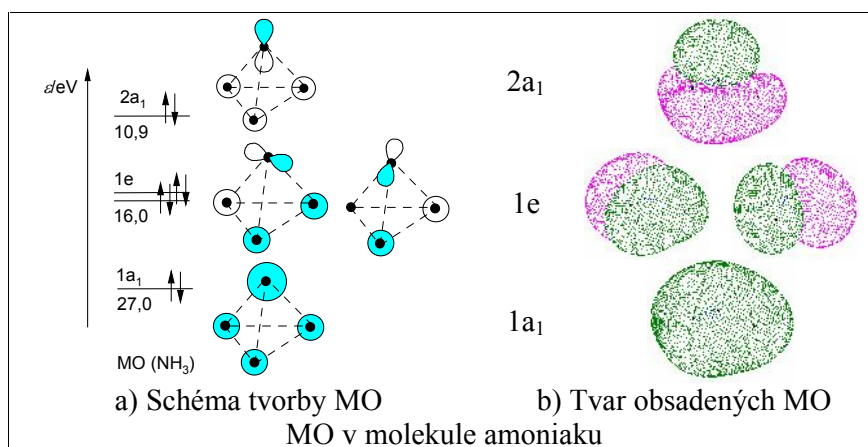
Sc	Ti	V	Cr k: pasivuje	Mn
Fe k: pasivuje vz: $Fe^{2+}$ , $NH_4NO_3$	Co k: pasivuje	Ni k: pasivuje	Cu k: $Cu^{2+}$ , NO	Zn vz: $Zn^{2+}$ , $NH_4NO_3$
Ru	Rh k,z: nerozpúšťa	Pd	Ag k: $Ag^+$ , NO	Cd z: $Cd^{2+}$ , NO vz: $Cd^{2+}$ , $NH_4NO_3$
Os	Ir k,z: nerozpúšťa	Pt k,z: nerozpúšťa	Au k,z: nerozpúšťa	Hg k: $Hg^{2+}$ , $NO_2$ z: $Hg_2^{2+}$ , NO

k = konc., z = zried., vz = veľmi zried. Zriedená  $HNO_3$ , podobne ako iné kyseliny, oxiduje neušľachtilé kovy M na  $M^{n+}$  za vývoja divodíka. Konc.  $HNO_3$  nerozpúšťa Nb, Ta, Rh, Ir, Pt, Au.

## 9. AMONIAK A JEHO DERIVÁTY

Amoniak (syst. azán)  $\text{NH}_3$  je molekulový hydrid, ktorý sa vo všetkých skupenstvách skladá z molekúl  $\text{NH}_3$ . Molekula  $\text{NH}_3$  má tvar trojbokej pyramídy a v plynnom stave je väzbový uhol  $\alpha(\text{H-N-H}) = 107,3^\circ$ . Tvar molekuly uspokojivo objasňuje teória VSEPR: 4 valenčné elektrónové páry v okolí centrálného atómu N v dôsledku odpudzovania sa lokalizujú do vrcholov tetraédra, pričom iba 3 vrcholy sú obsadené atómami vodíka a zvyšný vrchol zaberá voľný elektrónový pár. Pretože voľný elektrónový pár viac odpudzuje väzbové elektrónové páry, väzbový uhol  $\text{H-N-H}$  sa znižuje z tetraédrickej hodnoty  $109,5^\circ$  na  $107,3^\circ$ . Hybridný stav atómu N vystihuje neekvivalentná hybridizácia typu  $\text{SP}^3$ , ktorá usmerňuje hybridné orbitály do vrcholov tetraédra. Dôsledkom rozdielnosti elektronegativít atómov dusíka a vodíka je polarita väzby  $\text{N-H}$ . Molekula amoniaku je ako celok polárna – jej dipólový moment je  $\mu = 4,97$  aCpm.

Podľa teórie molekulových orbitálov elektrónová konfigurácia molekuly amoniaku je  $(1a_1)^2(1e)^4(2a_1)^2$ . Molekulový orbitál  $1a_1$  je väzbový vzhľadom na všetky spojnice  $\text{N-H}$ , a takisto degenerované orbitály  $1e$ . Spolu prispievajú k väzbovému poriadku hodnotou  $N(\text{N-H}) = 1,0$ . Molekulový orbitál  $2a_1$  zodpovedá voľnému elektrónovému páru, ktorým sa molekula  $\text{NH}_3$  ako Lewisova zásada zúčastňuje na koordinačnej väzbe alebo na tvorbe vodíkovej väzby. Obsadené tri energetické hladiny podmieňujú existenciu troch rôznych ionizačných energií (10,9; 16,0 a 27,0 eV) registrovaných vo fotoelektrónovom spektre.



Amoniak ako látka je za normálnych podmienok bezfarebný plyn charakteristického „štipľavého“ zápachu. Pri zvýšenej teplote a najmä v prítomnosti katalyzátorov (napr. W) sa rozkladá na dusík a divodík. Charakteristické reakcie:

a) horenie na vzduchu



b) oxidácia na oxid dusnatý za prítomnosti vhodného katalyzátora



c) reakcia s halogénmi pri izbovej teplote



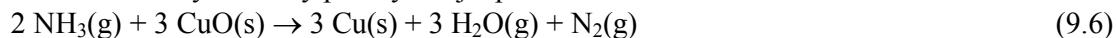
d) reakcia s alkalickými kovmi za tvorby amidov



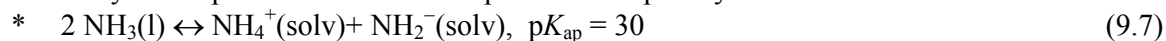
a) reakcia s plynným chlorovodíkom za tvorby dymu tuhého  $\text{NH}_4\text{Cl}$



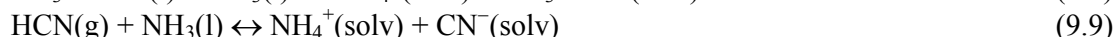
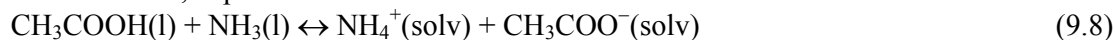
f) redukčné účinky na oxidy pri zvýšenej teplote



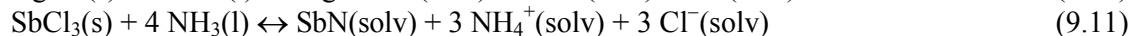
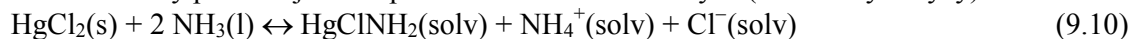
Amoniak možno ľahko skvapalniť:  $\theta_b = -33,4$  °C,  $\theta_f = -77,7$  °C. Teplota topenia aj varu sú vzhľadom na malú molovú hmotnosť ( $M = 17$  g mol<sup>-1</sup>) anomálne vysoké. Spôsobené je to asociáciou molekúl NH<sub>3</sub> prostredníctvom vodíkových väzieb N–H...N. Kvapalný amoniak NH<sub>3</sub>(l) je polárne rozpúšťadlo s hodnotou relatívnej permitivity  $\epsilon_r = 22$ , a preto dobre rozpúšťa iónové zlúčeniny. V kvapalnom stave amoniak podlieha autoprotolýze



Je to zásaditejšie rozpúšťadlo ako voda ( $pK_{\text{ap}} = 14$ ), a preto zvyšuje ionizáciu slabých kyselín v porovnaní s vodou, napr.

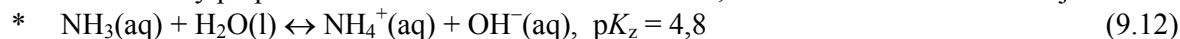


Niektoré zlúčeniny podliehajú v kvapalnom amoniaku amonolýze (obdoba hydrolyzy)



Roztoky amónnych solí v kvapalnom amoniaku rozpúšťajú mnohé neušľachtilé kovy za vývoja divodíka.

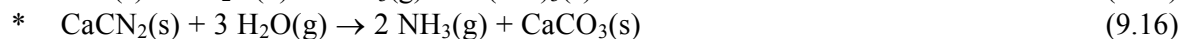
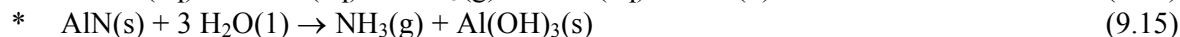
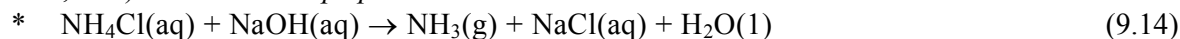
*Správanie voči vode:* amoniak je vo vode veľmi dobre rozpustný. Vodný roztok amoniaku NH<sub>3</sub>(aq) sa ako obchodný preparát dodáva ako roztok zloženia  $w = 0,26$ . Amoniak vo vode ionizuje



a správa sa ako slabá zásada. Preto sa označoval ako „hydroxid amónny“. Dôsledkom zásaditých vlastností amoniaku je, že s kyselinami vytvára amónne soli

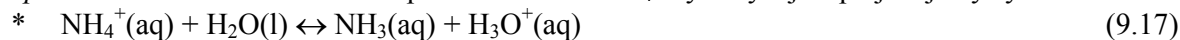


Amoniak s vodou vytvára adičné zlúčeniny 2NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O ( $\theta_f = -78,8$  °C) a NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O ( $\theta_f = -79,0$  °C). *Laboratórna príprava:*



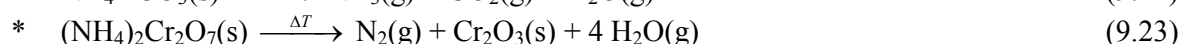
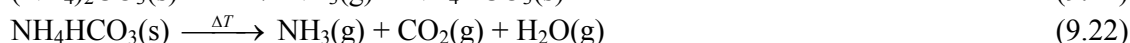
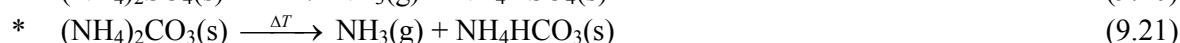
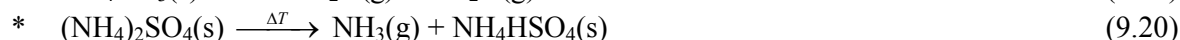
Amónna soľ je tuhá kryštalická látka zložená z amónneho katiónu NH<sub>4</sub><sup>+</sup> a aniónového zvyšku kyseliny, napr. NH<sub>4</sub>F, NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>Br, NH<sub>4</sub>I, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>NCO, NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> a i. Sú to iónové látky svojimi vlastnosťami (kryštalovým tvarom, štruktúrou, rozpustnosťou, farbou) podobné draselným a rubídovým soliam. Súvisí to s blízkymi rozmermi katiónov: iónový polomer  $r_i(\text{K}^+) = 133$  pm,  $r_i(\text{NH}_4^+) = 143$  pm a  $r_i(\text{Rb}^+) = 148$  pm. Katión NH<sub>4</sub><sup>+</sup> má tvar pravidelného tetraédra s atómom N v jeho strede. Svojou elektrónovou štruktúrou sa podobá na CH<sub>4</sub> a BH<sub>4</sub><sup>-</sup> (je s nimi izoelektrónový).

*Správanie voči vode:* vo vodnom prostredí katión NH<sub>4</sub><sup>+</sup> hydrolyzuje a prejavuje kyslý charakter



Napr. vodný roztok NH<sub>4</sub>Cl s koncentráciou  $c = 0,1$  M má pH = 5,13. Amónne soli sú takmer všetky dobre rozpustné vo vode. Málo rozpustné sú komplexy (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>] a (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>].

*Tepelná stálosť:* amónne soli sú tepelne nestále a rozkladajú sa

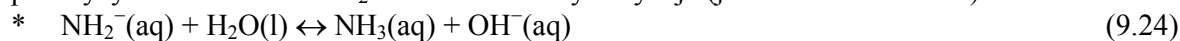


Amónne soli sú dôležité laboratórne a priemyselné chemikálie.

- Chlorid amónny (salmiak) NH<sub>4</sub>Cl(s) tvorí bezfarebné, sublimujúce kryštály. Používa sa pri spájaní kovov a ako elektrolyt v suchých článkoch.
- Dusičnan amónny (liadok amónny) NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>(s) je hygroskopická kryštalická látka, ktorá sa stáťím speká – spája na kompaktné kusy. Vyskytuje sa vo viacerých štruktúrnych

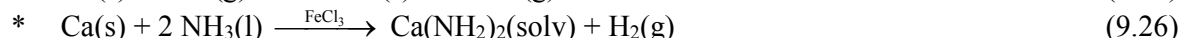
modifikáciách, ktorých premena sa dosahuje zmenou teploty. Používa sa na výrobu N<sub>2</sub>O, výbušnín a priemyselných hnojív.

Amid (syst. azanid) je kryštalická tuhá látka, ktorá obsahuje ión NH<sub>2</sub><sup>-</sup>, napr. NaNH<sub>2</sub>, KNH<sub>2</sub>, Ca(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Sr(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Ba(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, AgNH<sub>2</sub>, Zn(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Cd(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Mn(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> a Ni(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Ión NH<sub>2</sub><sup>-</sup> je izoelektrónový s molekulou H<sub>2</sub>O a má zalomený tvar. Jeho iónový polomer  $r_i(\text{NH}_2^-) = 173 \text{ pm}$  je blízky iónovému polomeru  $r_i(\text{Cl}^-) = 181 \text{ pm}$ . V malom množstve je produktom autoprotolýzy amoniaku. Ión NH<sub>2</sub><sup>-</sup> vo vode silne hydrolyzuje (je veľmi silná zásada)



*Príprava:*

a) redoxnou reakciou amoniaku



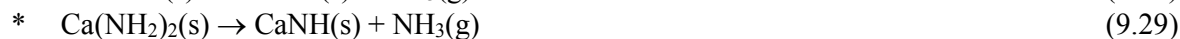
b) zrážaním roztokov solí kovov v kvapalnom amoniaku amidom alkalického kovu



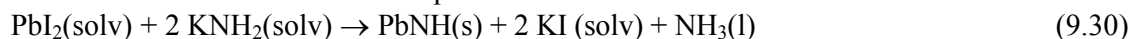
Amid sodný NaNH<sub>2</sub>(s) je bezfarebná kryštalická látka, ktorú možno sublimovať, alebo roztavenú destilovať. Pôsobí ako redukčné činidlo. Používa sa na výrobu kyanidu sodného a pri organických syntézach.

Imid (syst. azandiid) je tuhá kryštalická látka obsahujúca anión NH<sup>2-</sup>, napr. Li<sub>2</sub>NH, CaNH, SnNH, PbNH a i. Ión NH<sup>2-</sup> je izoelektrónový s iónom OH<sup>-</sup>. Jeho iónový polomer  $r_i(\text{NH}^{2-}) = 200 \text{ pm}$  je blízky iónovému polomeru SH<sup>-</sup>. *Príprava:*

a) termickým rozkladom niektorých amidov



b) zrážaním roztokov solí kovov v kvapalnom amoniaku amidom alkalického kovu





## 10. FOSFIDY A FOSFÁN

**Fosfid** je binárna zlúčenina fosforu s menej elektronegatívnymi prvkami,  $E_a P_b$ . S fosforom ako značne reaktívnym prvkom sa priamo zlučuje väčšina kovov, pričom sa môže tvoriť viac druhov fosfidov. Napr. draslík tvorí fosfidy  $K_3P$ ,  $K_3P_2$ ,  $K_5P_4$ ,  $KP$ ,  $K_4P_6$  a  $K_3P_7$ .

Spôsob väzby atómu fosforu vo fosfidoch je veľmi rozmanitý: od izolovaných iónov  $P^{3-}$ , cez diméry  $P_2^{4-}$ , elektricky neutrálne  $P_n$  alebo nabité  $P_n^q$  oligoméry (lineárne alebo cyklické), po reťazce, vrstvy a trojrozmerné skelety. Tieto útvary do určitej miery kopirujú väzbové motívy z elementárnych foriem fosforu. Zatiaľ čo vo všetkých alotropických modifikáciách fosforu existujú väzby atómu P k trom susedným atómom, vo fosfidoch s väzbou P–P niektoré, alebo všetky atómy P tvoria menej než tri väzby P–P.

Fosfidy kovov <sup>a</sup>

Štruktúrny motív	Príklady
a) izolované atómy P	
MP	AlP, GaP, InP, LaP, SmP, ThP, UP, ZrP, VP, TiP, HfP, $\beta$ -ZrP, MnP, FeP, CoP, WP
$M_2P$	$Ir_2P$ , $Rh_2P$ , $Co_2P$ , $Ru_2P$
$M_3P$	$Li_3P$ , $Na_3P$ , $K_3P$ (iónové)
$M_3P_2$	$Be_2P_3$ , $Mg_3P_2$ , $Zn_3P_2$ , $Cd_3P_2$
$M_3P_4$	$Th_3P_4$
b) skupiny $P_n$	
$P_2$ skupiny	$NiP_2$ , $FeP_2$ , $PtP_2$ , $OsP_2$ , $RuP_2$ , CaP ( $Ca_2P_2$ )
$P_4$ skupiny	$RhP_3$ , $IrP_3$ , $PdP_3$
$P_6$ skupiny	$Rb_4P_6$
$P_7^{3-}$ skupiny	$Li_3P_7$ , $Ba_3P_{14}$
$P_{10}$ skupiny	$Cu_4SnP_{10}$
$P_{11}^{3-}$ skupiny	$Na_3P_{11}$
c) reťazce (1D)	$LiP$ , $NaP$ , $KP$ , $NiP_2$ , $PdP_2$ , $CdP_2$ , $BaP_3$ , $Au_2P_3$ , $RbP_7$ , $KP_{15}$
d) vrstvy (2D)	$CaP_3$ , $SrP_3$ , $TlP_5$ , $CdP_4$ , $MgP_4$ , $FeP_4$ , $RuP_4$ ,
e) skelety (3D)	$LiP$ , $LaP$

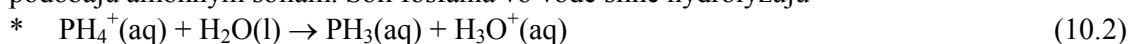
<sup>a</sup> Vzorce polyfosfidov  $MP_n$ :  $M^I = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl$  pre  $n = 1, 5, 7, 11, 15$ ;  $M_4P_6, M_3P_7, M_3P_{11}$ ;  $M^{II} = Ca, Sr, Ba, Mg, Cd, Eu$  pre  $n = 1, 2, 3, 4, 7, 10$ ;  $M_4P_3, M_4P_5, M_3P_{14}$ ;  $M^{III} = Al, La$ , 4f-prvky pre  $n = 2, 3, 5, 7$ .

**Iónové fosfidy** (napr.  $Mg_3P_2$ ,  $Na_3P$ ,  $AlP$ ) sa vodou rozkladajú za vzniku hydridov fosforu, prevažne  $PH_3$



Naproti tomu fosfidy s málo polárnymi väzbami sú málo reaktívne a niektoré fosfidy prechodných kovov sú chemicky inertné. *Fosfanidy* sú iónové zlúčeniny obsahujúce ióny  $PH_2^-$ , ktoré sú izoelektrónové s  $H_2S$ ,  $NH_2^-$  a  $H_2O$ . Patria k nim  $NaPH_2$ ,  $KPH_2$  a  $RbPH_2$ .

**Fosfán**  $PH_3(g)$  je jedovatý, zapáchajúci plyn zložený z molekúl  $PH_3$ . Molekuly  $PH_3$ , podobne ako  $NH_3$ , majú tvar trigonálnej pyramídy, avšak väzbový uhol  $\alpha(H-P-H) = 93^\circ$  je podstatne menší než v amoniaku ( $107^\circ$ ). Teória VSEPR objasňuje tento posun zvýšeným odpudzovaním voľného elektrónového páru na atóme P s elektrónovými párami málo polárnych väzieb P–H. Dipólový moment fosfánu  $\mu(PH_3) = 1,83$  aCpm je podstatne nižší v porovnaní s amoniakom (4,97). *Správanie voči vode*: fosfán je málo rozpustný vo vode a správa sa ako veľmi slabá zásada,  $pK_a = 29$ . So silnými kyselinami vytvára *solí fosfánia*, napr.  $PH_4Cl$ ,  $PH_4Br$ ,  $PH_4I$ ,  $PH_4ClO_4$ , ktoré sa podobajú amónnym soliam. Soli fosfánia vo vode silne hydrolyzujú



a v parách disociujú na svoje zložky

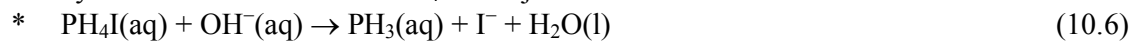


*Redoxné vlastnosti:* fosfán účinkuje ako silné redukovoadlo a ochotne sa oxiduje



Z roztokov solí prechodných kovov (napr.  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ) vylučuje fosfidy súčasne s elementárnymi kovmi. *Príprava:*

1. hydrolýzou iónových fosfidov  $\text{M}_3\text{P}$ ,
2. vytesnením zo solí fosfáňa  $\text{PH}_4\text{X}$  silnejšou zásadou



## 11. OXIDOKYSELINY FOSFORU A ICH SOLI

Oxidokyselina fosforu je látka zloženia  $P_aO_bH_c(OH)_d$ . Od analogických oxidokyselín síry sa líši v tom, že môže mať „nekyslý vodík“ – vodík priamo viazaný na atóm fosforu. Tento sa klasifikuje ako *hydrid*. Oxidokyseliny fosforu sú veľmi rozmanité, pretože popri monokyselinách a dikyselinách vznikajú aj oligokyseliny buď reťazcovej alebo cyklickej štruktúry.

## Oxidokyseliny fosforu

Vzorec <sup>a</sup>	Funkčný vzorec	pK <sub>a</sub>	Ióny a soli
H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> , fosforná	P <sup>III</sup> O(H <sup>-1</sup> ) <sub>2</sub> (OH)	1,1	H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , Na(PH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> fosforitá	P <sup>V</sup> O(H <sup>-1</sup> )(OH) <sub>2</sub>	1,3 6,7	H <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NaH(PhO <sub>3</sub> ) HPO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , Na <sub>2</sub> (PhO <sub>3</sub> )
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> trihydrogenfosforečná (ortofosforečná)	P <sup>V</sup> O(OH) <sub>3</sub>	2,1 7,2 12,3	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
H <sub>3</sub> PO <sub>5</sub> peroxyfosforečná	P <sup>V</sup> O(OH) <sub>2</sub> (OOH)		
H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> fosforečnofosforná	P(OH) <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> (H <sup>-1</sup> ) väzba P–P		HP <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>3-</sup> , Na <sub>3</sub> (HP <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>6</sub> tetrahydrogen- difosforičitá	PO(OH) <sub>2</sub> PO(OH) <sub>2</sub> väzba P–P	2,2 2,8 7,3 10,0	H <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>6</sub>
H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , difosforitá	P <sup>V</sup> O(H <sup>-1</sup> )(OH)OP <sup>V</sup> O(H <sup>-1</sup> )(OH)		H <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> , Na <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>6</sub> fosforečnofosforitá	P <sup>V</sup> (OH) <sub>3</sub> OP <sup>V</sup> O <sub>2</sub> (H <sup>-1</sup> )		HP <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>3-</sup> , Na <sub>3</sub> (HP <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )
H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> tetrahydrogen- difosforečná	P <sup>V</sup> O(OH) <sub>2</sub> OP <sup>V</sup> O(OH) <sub>2</sub>	1,0 2,0 6,6 9,6	H <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> , Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup> , Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub> peroxydifosforečná	P <sup>V</sup> O(OH) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> )P <sup>V</sup> O(OH) <sub>2</sub> väzba O–O		
H <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>8</sub> pentahydrogen- trifosforičitá	PO(OH) <sub>2</sub> PO(OH)PO(OH) <sub>2</sub> väzby P–P		P <sub>3</sub> O <sub>8</sub> <sup>5-</sup> , Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
H <sub>3</sub> P <sub>3</sub> O <sub>9</sub> cyklo-trifosforečná	{PO <sub>2</sub> (OH)} <sub>3</sub>		P <sub>3</sub> O <sub>9</sub> <sup>3-</sup> , Na <sub>3</sub> P <sub>3</sub> O <sub>9</sub>
H <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> katena-trifosforečná	PO(OH) <sub>2</sub> OPO(OH)OPO(OH) <sub>2</sub>		P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> <sup>5-</sup> , Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>
H <sub>4</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> cyklo-tetrafosforečná	{PO <sub>2</sub> (OH)} <sub>4</sub>		P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> <sup>4-</sup> , Na <sub>4</sub> P <sub>4</sub> O <sub>12</sub>
H <sub>6</sub> P <sub>4</sub> O <sub>13</sub> katena-tetrafosforečná	PO(OH) <sub>2</sub> .O.{PO(OH).O} <sub>2</sub> .PO(OH) <sub>2</sub>		P <sub>4</sub> O <sub>12</sub> <sup>6-</sup> , Ba <sub>3</sub> P <sub>4</sub> O <sub>13</sub>
H <sub>6</sub> P <sub>6</sub> O <sub>12</sub> cyklo-hexahydrogen- hexafosforitá	{PO(OH)} <sub>6</sub> väzby P–P		P <sub>6</sub> O <sub>12</sub> <sup>6-</sup> , Na <sub>6</sub> P <sub>6</sub> O <sub>12</sub>
HPO <sub>3</sub> hydrogenfosforečná (metafosforečná)	{P <sup>V</sup> O <sub>2</sub> (OH)} <sub>x</sub>		(PO <sub>3</sub> ) <sub>x</sub> <sup>x-</sup> , (NaPO <sub>3</sub> ) <sub>x</sub>

<sup>a</sup> Názov odvodený pri priradení oxidačného čísla vodíka H<sup>-1</sup>.

Triedenie:

- kyseliny s väzbou P–H, ktoré teda nemajú všetky vodíky kyslé (ich sýtnosť je menšia, ako je počet atómov vodíka), napr.  $\text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2)$ ,  $\text{H}_2(\text{PHO}_3)$ ,  $\text{H}_2(\text{P}_2\text{H}_2\text{O}_5)$ ,  $\text{H}_3(\text{P}_2\text{HO}_5)$ ,  $\text{H}_3(\text{P}_2\text{HO}_6)$ ;
- kyseliny s väzbou P–P (lineárne alebo cyklické), napr.  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ ,  $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_8$  a  $\text{H}_6\text{P}_6\text{O}_{12}$ ;
- kyseliny fosforečné (lineárne alebo cyklické), napr.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ,  $\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{12}$  a  $\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ ;
- peroxykyseliny fosforečné  $\text{H}_3\text{PO}_5$  a  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8$ .

Oxidokyseliny  $\text{P}^{\text{I}}$  a  $\text{P}^{\text{III}}$  sú biele kryštalické látky, rozpustné vo vode. Sú to silné redukčné činidlá, čo vidno z ich pozície vo Frostovom diagrame. V zásaditom prostredí (teda soli týchto kyselín) majú redoxný potenciál ešte viac posunutý k záporným hodnotám, a preto silnejšie redukčné účinky.

Kyselina fosforná  $\text{H}(\text{H}_2\text{PO}_2)$  sa vzhľadom na svoju štruktúru správnejšie pomenuje ako *kyselina dihydrogendihydroxidodioxidofosforitá*. Je to jednosýtna kyselina obsahujúca iba jeden „kyslý“ atóm vodíka. Na základe Frostovho diagramu možno vyvodit', že v zásaditom prostredí bude fosfor disproportionovať za vzniku fosforanu (pozícia  $\text{P}^0$  leží v diagrame nad spojnicou  $\text{P}^{\text{I}}$  a  $\text{P}^{-\text{III}}$ )



(paralelne s touto reakciou vzniká aj divodík). Z fosforanov možno vytesniť kyselinu fosfornú  $\text{H}_3\text{PO}_2$  účinkom silnejšej kyseliny napr. kyseliny sírovej. Fosforany sú redukovadlá.

Kyselina fosforitá  $\text{H}_2(\text{PHO}_3)$  sa vzhľadom na svoju štruktúru správnejšie pomenuje ako *kyselina dihydrogenhydridotrioxidofosforečná*. Pripraví sa rozpúšťaním oxidu fosforitého (ktorý je jej anhydridom) v studenej vode. Pri zohrievaní sa rozkladá



Je to dvojsýtna kyselina tvoriaca dva rady solí: hydrogenfosforitany  $\text{M}^{\text{I}}\text{H}(\text{PHO}_3)$  a fosforitany  $\text{M}_2^{\text{I}}(\text{PHO}_3)_2$ , ktoré sa správajú ako redukovadlá.

Kyselina trihydrogenfosforečná (ortofosforečná)  $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{s})$  je bezfarebná kryštalická látka ( $\theta_f = 42,3 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Do predaja prichádza ako roztok zloženia  $w = 0,85$  až  $0,90$ . Jeho sirupovitá konzistencia súvisí s tvorbou vodíkových väzieb. Pri normálnej teplote je málo reaktívna a nemá oxidačné vlastnosti (na rozdiel od kyseliny dusičnej). Pri zvýšenej teplote reaguje s väčšinou kovov a ich oxidmi. Je to trojsýtna, stredne silná kyselina tvoriaca tri rady solí: dihydrogenfosforečnany  $\text{M}^{\text{I}}\text{H}_2\text{PO}_4$  (všetky rozpustné vo vode), hydrogenfosforečnany  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{HPO}_4$  a fosforečnany  $\text{M}_3^{\text{I}}\text{PO}_4$  (nerozpustné okrem solí alkalických kovov, avšak  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  je rozpustný). Fosforečnany nie sú oxidovadlá.

Fosforečnanový anión  $\text{PO}_4^{3-}$  má tvar pravidelného tetraédra, čo uspokojivo vysvetľuje teória VSEPR na základe minimálneho odpudzovania štyroch väzbových elektrónových párov na stredovom atóme fosforu. Pri tomto usporiadaní je hybridizácia atómu fosforu  $\text{SP}^3$ . Väzbová vzdialenosť  $R(\text{P}-\text{O}) = 155 \text{ pm}$  však ukazuje na násobný charakter väzieb P–O, podobne ako v izoelektronových iónoch  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{ClO}_4^-$ .

Fosforečnan vápenatý  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$  je biela, vo vode nerozpustná látka. Reakciou s kyselinou sírovou sa premieňa na rozpustný dihydrogenfosforečnan



Kyselina tetrahydrogendifosforečná  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7(\text{s})$  je biela kryštalická látka, vo vode dobre rozpustná. Je to stredne silná, štvorsýtna kyselina. Známe sú však len dva rady jej solí: dihydrogendifosforečnany  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (väčšinou rozpustné vo vode) a difosforečnany  $\text{M}_4^{\text{I}}\text{P}_2\text{O}_7$  (nerozpustné, okrem solí alkalických kovov, ktoré hydrolyzujú). Tieto soli možno pripraviť termickým rozkladom príslušných monofosforečnanov



Difosforečnanový anión  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  má štruktúru dvoch tetraédrických jednotiek  $\{\text{PO}_4\}$  spojených cez spoločný atóm kyslíka.

Kyselina hydrogenfosforečná (metafosforečná)  $(\text{HPO}_3)_x(\text{s})$  je sklovitá tvrdá látka rozpustná vo vode, ktorá má vlastnosti silnej kyseliny. Vzniká ako konečný produkt dehydratácie kyseliny trihydrogenfosforečnej. Jej soli sa pripravujú termickým rozkladom dihydrogenfosforečnanov



Kyselina fosforečná ľahko podlieha kondenzačným reakciám, pri ktorých sa vylučujú molekuly vody a vznikajú kondenzované kyseliny fosforečné, resp. ich soli. *Triedenie:*

- lineárne polyfosforečnany* (skr. *katena*) obsahujú častice  $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{13}^{6-}$ , až  $\text{P}_n\text{O}_{3n+1}^{(n+2)-}$ , kde  $n = 4 - 8$  (i viac), v ktorých sú tetraédrické jednotky  $\{\text{PO}_4\}$  spojené cez jeden atóm kyslíka. Spravidla sú rozpustné vo vode, napr.  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Na}_2\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$  a  $\text{Na}_3\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ ;
- cyklické metafosforečnany* obsahujú častice  $(\text{PO}_3)_n^{n-}$ , napr.  $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$ ,  $\text{P}_5\text{O}_{15}^{5-}$  a  $\text{P}_6\text{O}_{18}^{6-}$ , v ktorých sú tetraédrické jednotky  $\{\text{PO}_4\}$  spojené cez dva atómy kyslíka. Sú dobre rozpustné vo vode, napr.  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ti}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{Na}_4(\text{NH}_4)\text{P}_5\text{O}_{15} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;
- lineárne metafosforečnany* vzorca  $\text{M}_n^{I}(\text{PO}_3)_n$  obsahujú nekonečné reťazce, v ktorých sú tetraédrické jednotky  $\{\text{PO}_4\}$  spojené dvoma atómami kyslíka. Patria k nim  $\text{NaPO}_3$ ,  $\text{RbPO}_3$ ,  $\text{AgPO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_3\text{H}(\text{PO}_3)_4$ ,  $\text{Ba}_2\text{K}(\text{PO}_3)_5$  a  $\text{Bi}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$ ;
- oxidoanióny fosforečné sú súčasťou *heteropolyaniónov*, napr.  $\text{PCrO}_7^{3-}$ ,  $\text{PCr}_2\text{O}_{10}^{3-}$ ,  $\text{PCr}_3\text{O}_{13}^{3-}$ ,  $\text{PCr}_4\text{O}_{16}^{3-}$  a  $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ .

## 12. KARBIDY, ACETYLIDY A UHLIČITANY

Karbid je tuhá binárna zlúčenina uhlíka s menej elektronegatívnymi prvkami,  $M_aC_b$ . *Triedenie*:

- iónové (sol'otvorné) karbidy,
- kovalentné karbidy,
- kovové karbidy,
- karbidy prechodného typu,
- karbidoxidy, napr.  $Yb_2OC$ ,  $Nd_4O_3C$  a  $Al_4O_4C$ ,
- karbidnitridy, napr.  $Al_8C_3N_4$ ,  $Al_7C_3N$ ,  $Al_6C_3N_2$ ,  $Al_5C_3N$  a  $ThCN$ .

Iónové karbidy tvoria kovy 1. až 3. skupiny, niektoré lantanoidy a aktinoidy. Sú to zlúčeniny s vysokým stupňom iónovosti. *Príprava*:

- reakciou kovového prvku alebo jeho oxidu s uhlíkom pri vysokej teplote,
- zohrievaním kovu v parách vhodného uhl'ovodíka,
- reakciou acetylénu s roztokom alkalického kovu v kvapalnom amoniaku (am)



Vo vode hydrolyzujú na príslušne uhl'ovodíky a v roztoku zostáva hydroxid kovu.

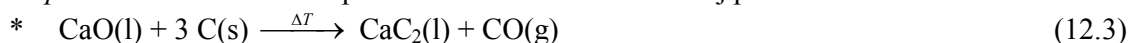
## Iónové karbidy

Skupina	Ión	Príklady	Produkt hydrolyzy
Metidy	$C^{-IV}$	$Be_2C$ , $Al_4C_3$	$CH_4$
Hydrogenacetylidy	$(HC_2)^{-I}$	$M^IHC_2$	$C_2H_2$
Acetylidy	$(C_2)^{-II}$	$M^IHC_2$ , $CaC_2$ , $SrC_2$ , $BaC_2$ , $Al_2(C_2)_3$ , $Ce_2(C_2)_3$	$C_2H_2$
Acetylidy(3-)	$(C_2)^{-III}$	$M^{III}C_2$ , $M^{III} = Y, La, Tb, Yb, Lu$ , $Ce_2C_3$ , $Pr_2C_3$ , $Tb_2C_3$ , $ThC_2$ , $UC_2$	zmes $C_2H_2$ , $CH_4$ , $H_2$
Alylidy	$(C_3)^{-IV}$	$Mg_2C_3$	$CH_3C\equiv CH$

Acetylid vápenatý (syst. dikarbid vápenatý, triv. *karbit*)  $CaC_2$  je tuhá, biela (od prímiesí sivá) látka. Na povrchu je pokrytá bielym povlakom produktov hydrolyzy účinkom vzdušnej vlhkosti. Má štruktúru typu  $NaCl$ , avšak v dôsledku tyčinkovitého tvaru iónov  $(C_2)^{2-}$  nahradzujúcich ióny  $Cl^-$  je vertikálny rozmer základnej bunky o niečo väčší než rozmer základne ( $c > a = b$ ). Ión  $(C_2)^{2-}$  je izoelektrónový s molekulou  $N_2$  a má elektrónovú konfiguráciu  $(1\sigma_g)^2 (1\sigma_u)^2 (1\pi_u)^4 (1\sigma_g)^2$ . Jeho väzbový poriadok je  $N(C-C) = 3,0$ , čo sa prejavuje aj v krátkej medziatómovej vzdialenosti  $R(C-C) = 119$  pm. *Správanie voči vode*: ión  $(C_2)^{2-}$  je veľmi silná zásada a vo vode búrlivo hydrolyzuje za vývoja etínu (acetylénu), ktorý je k nemu konjugovanou, extrémne slabou kyselinou



*Príprava*: reakciou oxidu vápenatého s uhlíkom v elektrickej peci



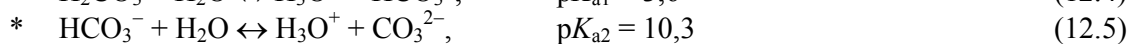
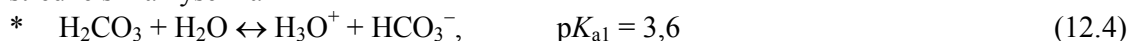
Kovalentné karbidy sú napr.  $SiC$  a  $B_4C$ . Sú to tvrdé, chemicky odolné látky s vysokou teplotou topenia. Kovalentné acetylidy sú napr.  $Cu_2C_2$ ,  $Ag_2C_2$ ,  $Au_2C_2$ ,  $ZnC_2$ ,  $CdC_2$  a  $HgC_2$ . Vznikajú zavádzaním etínu do roztoku soli kovového prvku. Viaceré sú explozívne (pri  $Cu$  a  $Ag$ ).

Kovové karbidy sú napr.  $TiC$ ,  $ZrC$ ,  $VC$ ,  $NbC$ ,  $TaC$ ,  $V_2C$ ,  $MoC$ ,  $Mo_2C$  a  $WC$ . Sú to intersticiálne zlúčeniny premenlivého zloženia, v ktorých atómy  $C$  obsadzujú oktaédrické medzery v najtesnejšom usporiadaní atómov kovu (kovový polomer je  $r_m > 130$  pm). Karbidy zloženia  $MC$  majú zvyčajne plošne centrovanú kubickú (fcc) alebo hexagonálnu (hcp) štruktúru atómov kovu. Pri zložení  $M_2C$  je iba polovica oktaédrických dutín obsadená atómami  $C$ . Tieto karbidy majú

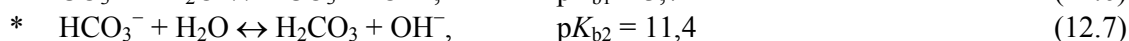
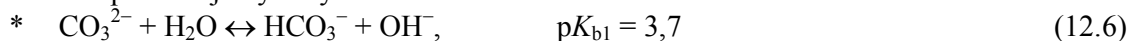
vysoké teploty topenia (3000 až 4800 °C), vysokú tvrdosť (7 až 10<sup>o</sup> Mohsovej stupnice) a elektrickú vodivosť kovového typu.

Prechodné karbidy sú na prechode medzi iónovými a kovovými karbidmi. Tvorí sa s kovmi, ktorých kovový polomer je  $r_m < 130$  pm. Patria k nim napr. Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Mn<sub>3</sub>C, Fe<sub>3</sub>C, Co<sub>3</sub>C a Ni<sub>3</sub>C. Majú značne deformované štruktúry, v ktorých sa vyskytujú reťazce atómov C. Vodou ľahko hydrolyzujú a vznikajú rozmanitých uhľovodíkov. *Cementit* Fe<sub>3</sub>C je hlavnou zložkou oceli.

Kyselina uhličítá H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sa vyskytuje vo vodnom roztoku CO<sub>2</sub>, popri CO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O. Správa sa ako stredne silná kyselina

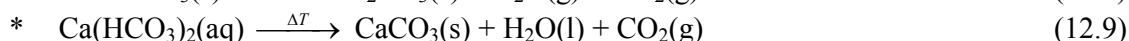
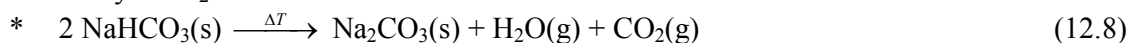


tvoriaca dva rady soli: hydrogenuhličitan M<sup>I</sup>HCO<sub>3</sub> a uhličitan M<sup>I</sup><sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Príslušné oxidoanióny vo vode podliehajú hydrolyze



a preto napr. vodné roztoky uhličitanov alkalických kovov reagujú silne zásadito.

Hydrogenuhličitan je soľ typu M<sup>I</sup>HCO<sub>3</sub> známa pre alkalické kovy a NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; vo vode sú to dobre rozpustné látky okrem NaHCO<sub>3</sub>, ktorý je menej rozpustný. Pri kovoch alkalických zemín sú známe iba vodné roztoky M<sup>II</sup>(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> stále za prítomnosti prebytočného CO<sub>2</sub> rozpusteného v roztoku. Tieto sú vo vode menej rozpustné. Hydrogenuhličitan sa teplom premieňajú na uhličitan a CO<sub>2</sub>



Uhličitan je tuhá kryštalická látka obsahujúca anión CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Ión CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (izoelektrónový s NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) má tvar rovnostranného trojuholníka s medziatómovou vzdialenosťou R(C–O) = 123 pm indukujúcou čiastočne násobný charakter tejto väzby. Uhličitan M<sup>I</sup><sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sú známe pri alkalických kovoch a NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, pri kovoch alkalických zemín, ako aj pri niektorých ďalších kovoch M<sup>II</sup>, napr. NiCO<sub>3</sub>. Vo vode sú rozpustné iba uhličitan alkalických kovov (okrem Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) a (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Uhličitan Na, K, Rb a Cs sa tavia bez rozkladu, ostatné sa rozkladajú pri nižšej teplote ako je ich teplota topenia, napr.

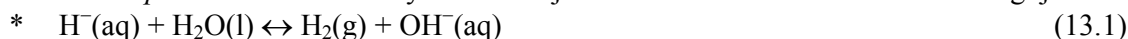


Osobitné druhy uhličitanov:

- podvojný uhličitan, napr. dolomit CaCO<sub>3</sub>·MgCO<sub>3</sub>,
- hydroxid-uhličitan, napr. Cu(OH)<sub>2</sub>·CuCO<sub>3</sub> a 3Zn(OH)<sub>2</sub>·2ZnCO<sub>3</sub>.

## 13. ZLÚČENINY ALKALICKÝCH KOVOV

Hydridy alkalických kovov EH sú reaktívne látky, najmä v protolytických, redoxných a komplexotvorných reakciách, pričom ich reaktivita sa zväčšuje od hydridu lítneho k hydridu céznemu. *Správanie voči vode*: hydrid-anión je silnou Brønstedovou zásadou a reaguje s vodou



Hydrid sodný reaguje s vodou búrlivejšie ako samotný sodík. Hydrid rubídny a hydrid cézny sa samovoľne zapalujú dokonca aj na suchom vzduchu. *Redoxné vlastnosti*: hydridy alkalických kovov účinkujú ako silné redukovačlá. Účinkom hydridu sodného sa pripraví diborán, titán a ditioničitan

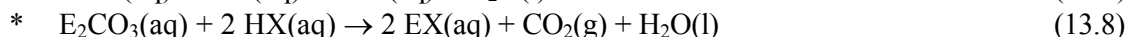


*Komplexotvorné reakcie*: hydrid-anión je silnou Lewisovou zásadou, ktorá sa ochotne koordinuje:

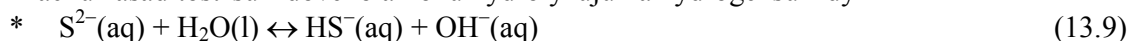


*Príprava*: priamou reakciou kovov s vodíkom pri vyšších teplotách.

Halogenidy alkalických kovov EX sú bezfarebné kryštalické látky a typické iónové zlúčeniny. Väčšina z nich má štruktúru typu halitu, len chlorid, bromid a jodid cézny majú štruktúru typu CsCl. Ich iónovému charakteru zodpovedajú veľké hodnoty teploty topenia, teploty varu a mriežkovej energie. Teploty topenia a mriežkovej energie sa pre halogenidy každého alkalického kovu zvyšujú v rade halogénov  $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$ . Halogenidy alkalických kovov sú v tuhom stave elektrické izolátory (dielektriká) no v tavenine vedú elektrický prúd (elektrolyty). *Správanie voči vode*: halogenidy alkalických kovov sú dobre rozpustné okrem LiF (dôsledok veľkej hodnoty mriežkovej energie  $U_m$ ). *Príprava*: neutralizáciou hydroxidov alebo uhličitanov halogenvodíkovými kyselinami



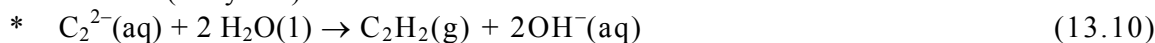
Sulfidy alkalických kovov  $\text{E}_2\text{S}$  sú vo vode dobre rozpustné látky (biele alebo sfarbené), ktoré pre značnú zásaditosť sulfidového aniónu hydrolyzujú na hydrogensulfidy



*Príprava*:

1. zlučovanie síry s alkalickým kovom,
2. redukcia síranov uhlíkom.

Acetylidy alkalických kovov  $\text{M}_2\text{C}_2$  obsahujú acetylid-anión  $\text{C}_2^{2-}$ , ktorý vo vode hydrolyzuje za vzniku etínu (acetylénu)



Reakcia je silne exotermická a môže viesť k explózií. Acetylidy vznikajú z alkínov v kvapalnom amoniaku, napr.



*Hydrogenacetylid lítny*  $\text{LiC}_2\text{H}$  sa používa pri výrobe vitamínu A.

Alkalické kovy tvoria rozmanité binárne oxido-zlúčeniny  $\text{E}_a\text{O}_b$ : oxidy  $\text{E}_2\text{O}$ , peroxidy  $\text{E}_2\text{O}_2$ , superoxidy  $\text{EO}_2$  (paramagnetické látky), ozonidy  $\text{EO}_3$  (paramagnetické látky), ako aj suboxidy (tab. 12.4, obr. 12.1). Sú to tuhé látky, často pestro sfarbené. Bis(superoxid)-peroxid obsahuje dva druhy aniónov,  $\text{E}_4^1(\text{O}_2^-)_2(\text{O}_2^{2-})$ .



*Príprava:*

- horením lítia vzniká oxid lítny  $\text{Li}_2\text{O}$  (znečistený peroxidom),
- horením sodíka vzniká peroxid sodný  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,
- horením draslíka, rubídia a cézia vzniká superoxid  $\text{KO}_2$ ,  $\text{RbO}_2$ , a  $\text{CsO}_2$ ,
- príprava čistých oxidov nepriamymi reakciami
 
$$2 \text{EOH} + 2 \text{E} \rightarrow 2 \text{E}_2\text{O} + \text{H}_2 \quad (13.12)$$

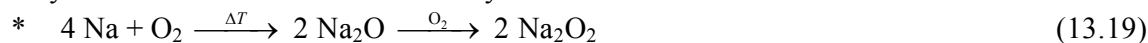
$$2 \text{ENO}_2 + 6 \text{E} \rightarrow 4 \text{E}_2\text{O} + \text{N}_2 \quad (13.13)$$

$$\text{E}_2\text{O}_2 + 2 \text{E} \rightarrow 2 \text{E}_2\text{O} \quad (13.14)$$
- príprava peroxidu lítneho cez hydrogenperoxid
 
$$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Li}(\text{OOH}) \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \quad (13.15)$$

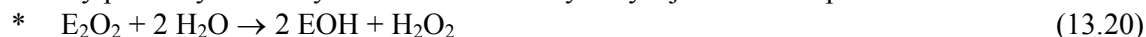
$$2 \text{Li}(\text{OOH}) \cdot \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta T} \text{Li}_2\text{O}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O} \quad (13.16)$$
- príprava peroxidov  $\text{K}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}_2$ , a  $\text{Cs}_2\text{O}_2$  oxidáciou kovu a redukciou dikyslíka v kvapalnom amoniaku (am)
 
$$\text{E}(\text{am}) \rightarrow \text{E}^+(\text{am}) + \text{e}^-(\text{am}) \quad (13.17)$$

$$\text{O}_2(\text{am}) + 2 \text{e}^-(\text{am}) \rightarrow \text{O}_2^{2-}(\text{am}) \quad (13.18)$$
- príprava bis(superoxid)-peroxidov  $\text{E}_4\text{O}_6$  opatrným termickým rozkladom superoxidov  $\text{EO}_2$ , alebo riadenou oxidáciou peroxidov  $\text{E}_2\text{O}_2$ .

Peroxid sodný (syst. dioxid disodný)  $\text{Na}_2\text{O}_2(\text{s})$  je bledožltá prášková tuhá látka. Používa sa ako silné oxidovadlo a bieliaci prostriedok. *Príprava:* oxidáciou sodíka obmedzeným množstvom dikyslíka a ďalšou reakciou oxidu s dikyslíkom



Všetky peroxidy alkalických kovov vo vode hydrolyzujú za vzniku peroxidu vodíka



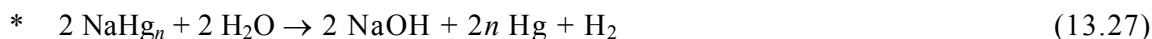
Hydroxidy alkalických kovov  $\text{EOH}$  sú bezfarebné, hygroskopické, ľahkotaviteľné tuhé látky. Správanie voči vode: sú to dobre rozpustné látky a najsilnejšie zásady. Hydroxidy alkalických kovov kryštalizujú z vodných roztokov vo forme hydrátov s premenlivým obsahom kryštálovej vody. Bezvodé hydroxidy sa dajú získať termickou dehydratáciou. Hydroxid lítny  $\text{LiOH}$  sa od ostatných hydroxidov odlišuje malou hygroskopickosťou a malou rozpustnosťou vo vode.

*Reakcie:*

- s kyselinami neutralizáciou tvoria soli,
- s alkoholmi  $\text{ROH}$  tvoria alkoholáty
 
$$* \quad \text{ROH} + \text{EOH} \rightarrow \text{ROE} + \text{H}_2\text{O} \quad (13.21)$$
- s tiolmi  $\text{RSH}$  tvoria tioláty
 
$$\text{RSH} + \text{EOH} \rightarrow \text{RSE} + \text{H}_2\text{O} \quad (13.22)$$
- s amfotérnymi hydroxidmi dávajú hydroxidokomplexy
 
$$* \quad \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{EOH} \rightarrow \text{E}[\text{Al}(\text{OH})_4] \quad (13.23)$$
- absorbujú oxid uhličitý za vzniku uhličitanov
 
$$* \quad \text{CO}_2 + 2 \text{EOH} \rightarrow \text{E}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \quad (13.24)$$
- s oxidom siričitým dávajú hydrogensiričitany
 
$$* \quad \text{SO}_2 + \text{EOH} \rightarrow \text{EHSO}_3 \quad (13.25)$$
- sulfánom sa neutralizujú na sulfidy
 
$$* \quad \text{H}_2\text{S} + 2 \text{EOH} \rightarrow \text{E}_2\text{S} + 2 \text{H}_2\text{O} \quad (13.26)$$

Hydroxid sodný  $\text{NaOH}$  a hydroxid draselný  $\text{KOH}$  sa vyrábajú vo veľkých množstvách elektrolyzou vodných roztokov chloridov dvoma spôsobmi.

- Amalgámový postup*, je založený na tom, že vodík sa elektrochemicky vylučuje na ortuti pri vyššom napätí ako sodík (*nadpätie vodíka*). Preto elektrolyzou vodného roztoku chloridu s použitím ortuťovej katódy sa na ortuťovej katóde vylučuje kovový sodík, ktorý tvorí s ortuťou *amalgám*



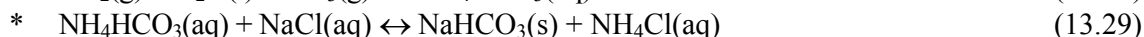
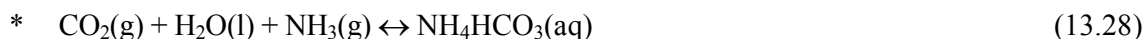
Na anóde sa vylučuje chlór. Elektrolýzou sa teda získajú tri dôležité látky, chlór, vodík a hydroxid alkalického kovu.

2. Pri druhom postupe sa používa železná katóda a katódový priestor je chránený pred difúziou chlóru z anódového priestoru *diafragmou*. Na katóde sa elektrochemicky redukujú kationy  $\text{H}_3\text{O}^+$  na vodík, čím sa v katódovom priestore zväčšuje koncentrácia hydroxidových aniónov. Na anóde sa elektrochemicky oxidujú chloridové anióny na chlór, ktorý nesmie prenikat' do katódového priestoru, lebo by reagoval s hydroxidom na chlórnan a chlorečnan.

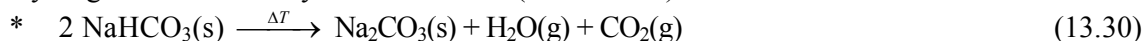
Uhličitan alkalických kovov  $\text{E}_2\text{CO}_3(\text{s})$  sú tuhé látky, ktoré sú termicky stále: zohrievaním sa topia bez rozkladu (okrem  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). Správanie voči vode: sú to dobre rozpustné látky; vodné roztoky uhličitanov alkalických kovov sú zásadité, lebo uhličitanový anión hydrolyzuje. Preto sa napríklad uhličitan sodný často používa namiesto hydroxidu sodného.

Uhličitan lítny  $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s})$ , na rozdiel od ostatných uhličitanov, netvorí hydráty a vo vode je málo rozpustný. Uhličitan lítny sa zohrievaním rozkladá na oxid lítny a oxid uhličitý. Tuhý hydrogenuhličitan lítny nie je známy.

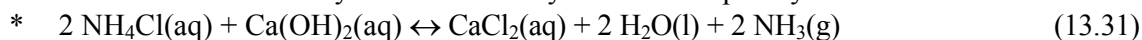
Uhličitan sodný  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$  – sóda sa vyrába *Solvayovou metódou*. Do vodného roztoku chloridu sodného, nasýteného amoniakom sa zavádza oxid uhličitý a následne prebieha metatéza:



Hydrogenuhličitan sodný sa zohrievaním (kalcináciou) rozkladá za vzniku uhličitanu sodného



Z chloridu amónneho sa vytesní amoniak hydroxidom vápenatým

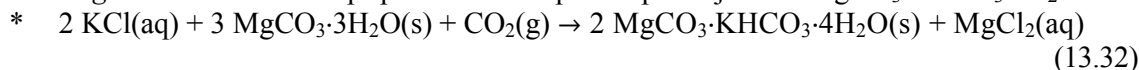


Vedľajším produktom tejto výroby je len chlorid vápenatý.

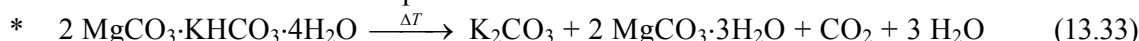
Uhličitan draselný  $\text{K}_2\text{CO}_3(\text{s})$  – *potaš* sa vyrába:

1. reakciou hydroxidu draselného s oxidom uhličitým,

2. *Engelovou metódou* sa pripraví málo rozpustná podvojná soľ  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{KHCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



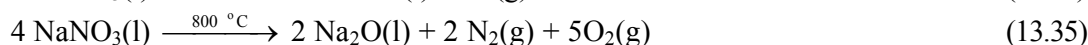
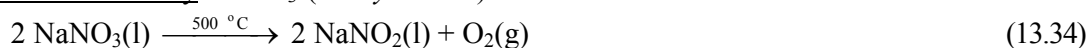
ktorá sa následne v roztoku tepelne rozloží



Sírany alkalických kovov  $\text{E}_2\text{SO}_4$  sú iónové, vo vode dobre rozpustné tuhé látky. Síran lítny kryštalizuje ako monohydrát. Síran sodný  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  jestvuje vo forme bezvodnej soli, heptahydrátu a dekahydrátu  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (*mirabilit*, *Glauberova soľ*). Sírany draselný, rubídny a cézny netvorí hydráty a sú izomorfné.

Dusičnan alkalických kovov  $\text{ENO}_3$  sú biele hygroskopické, ľahkotaviteľné tuhé látky. Vo vode sú dobre rozpustné. Patria medzi silné oxidovadlá. Taveniny zmesí dusičnanov sú termicky stále a používajú sa ako taveninové kúpele a prostriedky na prenos tepla.

• Dusičnan sodný  $\text{NaNO}_3$  (*čilsky liadok*) sa zohrievaním rozkladá



• Dusičnan draselný  $\text{KNO}_3$  (*sanitra*) sa používa na výrobu výbušnín, napr. čierneho strelného prachu.

## 14. ZLÚČENINY KOVOV ALKALICKÝCH ZEMÍN

Hydrid vápenatý  $\text{CaH}_2(\text{s})$  je biela alebo šedá tuhá látka. Vodou sa rozkladá za vývoja divodíka, a preto slúži ako prenosný zdroj vodíka. Používa sa ako prostriedok na odstránenie vody z organických rozpúšťadiel.

Halogenidy kovov alkalických zemín  $\text{EX}_2(\text{s})$  sú kryštalické látky, ktorých štruktúra a vlastnosti závisia od pomeru iónových polomerov. Fluoridy kovov alkalických zemín majú vysoké teploty topenia a sú vo vode málo rozpustné. Ostatné halogenidy majú podstatne nižšie teploty topenia a sú vo vode dobre rozpustné. Z vodných roztokov kryštalizujú ako hydráty  $\text{CaX}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrX}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{BaX}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Štruktúra halogenidov kovov alkalických zemín

Halogenid	Typ štruktúry	$r_i(\text{X}^-)/r_i(\text{E}^{2+})$
$\text{CaF}_2$ , $\text{SrF}_2$ , $\text{BaF}_2$ , $\text{SrCl}_2$ , $\text{BaCl}_2$	$\text{CaF}_2$ ( <i>fluorit</i> )	1,01 až 1,37
$\text{CaCl}_2$ , $\text{CaBr}_2$ , $\text{BaBr}_2$ , $\text{BaI}_2$	$\text{TiO}_2$ ( <i>rutil</i> )	1,60 až 1,93
$\text{SrBr}_2$	$\text{PbCl}_2$	1,34 až 1,60
$\text{SrI}_2$	$\text{PbCl}_2$	1,72
$\text{CaI}_2$	$\text{SrI}_2$	1,91
	$\text{CdI}_2$ (2D)	2,18

Fluorid vápenatý  $\text{CaF}_2(\text{s})$  je biela, vo vode málo rozpustná látka s vysokou teplotou topenia (1418 °C). Ako minerál *fluorit* (*kazivec*) je prírodným zdrojom fluóru. Chlorid vápenatý  $\text{CaCl}_2(\text{s})$  sa získava vo veľkých množstvách ako vedľajší produkt pri výrobe uhličitanu sodného Solvayovou metódou. Možno ho pripraviť aj reakciou uhličitanu vápenatého a chlorovodíka vo vodnom roztoku. Kryštalizuje ako hexahdrát  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Bezvodý chlorid vápenatý ochotne viaže vodu, a preto sa používa ako vysušovadlo.

Sulfidy kovov alkalických zemín  $\text{ES}(\text{s})$  majú štruktúru halitu. Vo vode sú to málo rozpustné látky, ktoré podobne ako sulfidy alkalických kovov, hydrolyzujú na hydrogensulfidy. *Príprava*: redukciou síranov uhlíkom



Acetylid vápenatý (syst. dikarbid vápenatý, triv. karbit)  $\text{CaC}_2(\text{s})$  je bezfarebná tuhá látka, ktorá má vysokú teplotu topenia ( $\theta_f = 2300$  °C). Vyrába sa endotermickou reakciou z oxidu vápenatého a uhlíka v elektrických peciach pri teplote 2 200 až 2 250 °C.

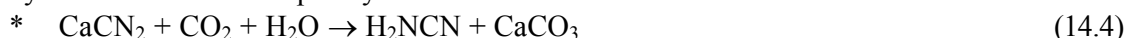


V minulosti bol hlavným zdrojom etínu pre chemický priemysel.

Z karbidu vápenatého sa vyrába reakciou s dusíkom *kyánamid vápenatý* (tzv. „dusíkaté vápno“)  $\text{CaCN}_2$  pri teplote 1200 °C

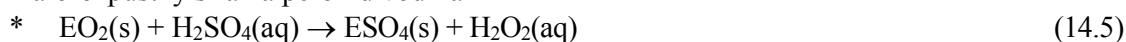


Kyánamid vápenatý je významné dusíkaté hnojivo, ktoré sa v kyslom prostredí rozkladá na kyánamid a uhličitan vápenatý



Binárne oxidozlúčeniny kovov alkalických zemín zahrňujú oxidy  $\text{EO}$ , peroxidy  $\text{EO}_2$ , hyperoxidy  $\text{E}(\text{O}_2)_2$  a ozonidy  $\text{E}(\text{O}_3)_2$ .

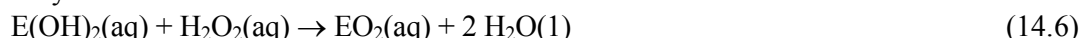
Peroxidy kovov alkalických zemín  $\text{CaO}_2$  (svetložltý),  $\text{SrO}_2$  (biely) a  $\text{BaO}_2$  (šedo-biely) sú tuhé látky, ktoré majú štruktúru typu acetylidu vápenatého. Ich reakciou s kyselinou sírovou vzniká málorozpustný síran a peroxid vodíka



Peroxidy kovov alkalických zemín sa používajú ako oxidovadlá a bieliace prostriedky.

*Príprava:*

1. dehydratáciou  $\text{EO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , ktorý sa tvorí reakciou hydroxidu s peroxidom vodíka v nasýtenom studenom vodnom roztoku



2. zohrievaním oxidov v kyslíku pod tlakom



Oxidy kovov alkalických zemín  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$  a  $\text{BaO}$  sú biele tuhé látky, ktoré majú štruktúru typu halitu. Majú veľké hodnoty mriežkovej energie, a v dôsledku toho vysoké teploty topenia (2613, 2430 a 1923 °C). S vodou reagujú silne exotermicky na hydroxidy a s oxidom uhličitým na uhličitan



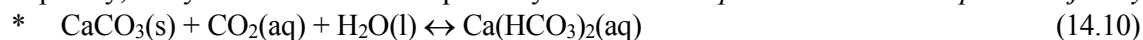
*Príprava:*

1. termickým rozkladom uhličitanov,
2. dehydratáciou hydroxidov v červenom žiare.

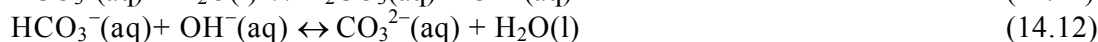
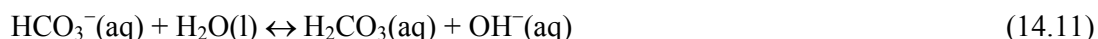
Hydroxidy kovov alkalických zemín  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  a  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  sú tuhé, termicky pomerne stále látky.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  má vrstevnatú štruktúru typu  $\text{CdI}_2$ , v ktorej sú medzi vrstvami silné vodíkové väzby  $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ . V štruktúre  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  sú zastrešené trigonálne prizmy spojené hranami bez vodíkových väzieb ( $N_k = 7$ ). *Správanie voči vode:* sú to silné zásady. Rozpustnosť hydroxidov kovov alkalických zemín vo vode a zásaditosť ich vodných roztokov sa zväčšuje v rade  $\text{E} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ . Rozpustnosť  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  vo vode sa so zvyšujúcou teplotou znižuje. Hydroxidy kovov alkalických zemín sa vyrábajú reakciou oxidov s vodou.

Uhličitan kovov alkalických zemín  $\text{ECO}_3(\text{s})$  sú iónové tuhé látky, vo vode málo rozpustné. Teplota termického rozkladu uhličitanov na oxidy  $\text{EO}$  a  $\text{CO}_2$  sa zväčšuje v rade uhličitanov  $\text{CaCO}_3$  (1109 K) <  $\text{SrCO}_3$  (1371 K) <  $\text{BaCO}_3$  (1643 K). V tomto poradí sa znižuje polarizačný účinok kationu na uhličitanový anión  $\text{CO}_3^{2-}$  a znižuje sa možnosť odštiepenia molekuly  $\text{CO}_2$ .

Uhličitan vápenatý  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  je známy v dvoch prírodných modifikáciách: ako *vápenec (kalcit)* a *aragonit*. Je známa aj laboratórne pripravená modifikácia *vaterit*. Štruktúra kalcitu je podobná štruktúre halitu a štruktúra aragonitu sa podobá štruktúre  $\text{NiAs}$ . Uhličitan vápenatý (napr. vo forme minerálu vápenca) reaguje s oxidom uhličitým vo vode na rozpustný hydrogenuhličitan vápenatý, ktorý sa takto dostáva do prírodných vôd a tvorí *prechodnú tvrdosť prírodnej vody*



Z hydrogenuhličitanu vápenatého sa varením vody vylúči nerozpustný uhličitan vápenatý a oxid uhličitý, čím sa odstraňuje prechodná tvrdosť vody. Pri tom prebiehajú nasledovné protolytické a vylučovacie reakcie:



Sírany kovov alkalických zemín  $\text{ESO}_4$  sú iónové tuhé látky, ktoré sú termicky stále. Vo vode sú veľmi málo rozpustné: ich rozpustnosť sa znižuje v rade  $\text{CaSO}_4 \gg \text{SrSO}_4 > \text{BaSO}_4$ . Sírany vápenatý je hlavnou zložkou *trvalej tvrdosti prírodnej vody*, ktorá sa odstraňuje, napr. pomocou vymieňáčov iónov.

Sírany vápenatý sa v prírode nachádza ako minerál *anhydrit*  $\text{CaSO}_4$  a minerál *sadrovec*  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Sadrovec má vrstevnatú štruktúru. Vrstvy kationov a aniónov sú spojené

molekulami vody prostredníctvom pomerne slabých vodíkových väzieb. Preto sú kryštály sadrovca ľahko štiepatelné. Zohrievaním na 150°C sa sadrovec dehydratuje na hemihydrát  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (*sadra*), ktorý sa po zmiešaní s vodou hydratuje a stuhne.