

11 týždeň

(Chemat II, 2025)

Halogenidy a halogenidokomplexy *d*-prvkov.
Kyanidy a kyanidokomplexy *d*-prvkov.

Doc. Ing. Jozef Švorec, PhD

Obsah prednášky

1) Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 3. až 12. skupiny.

2) Kyanidokomplexy prvkov 6. až 12. skupiny

(Cr^{III} , Cr^{II} , Mn^{III} , Mn^{II} , Fe^{III} , Fe^{II} , Co^{III} , Co^{II} , Ni^{II} , Ni^{I} ,
 Cu^{I} , Ag^{I} , Au^{I} , Zn^{II} , Cd^{II} a Hg^{II}).

Opakovanie – rozdelenie halogenidov diel 2, kap. 4.4.1.

a) molekulové halogenidy

(BCl_3 , PBr_3 , SiCl_4 , SbCl_3 , TiCl_4 , SF_6 , CCl_4)

b) iónové (sol'otvorné) halogenidy

(NaCl , CaF_2 , CuX , AgX , TlX , Hg_2X_2)

1																	18
H	2											13	14	15	16	17	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
Lantanoidy		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Aktinoidy		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

c) halogenidy s periodickou atómovou štruktúrou:

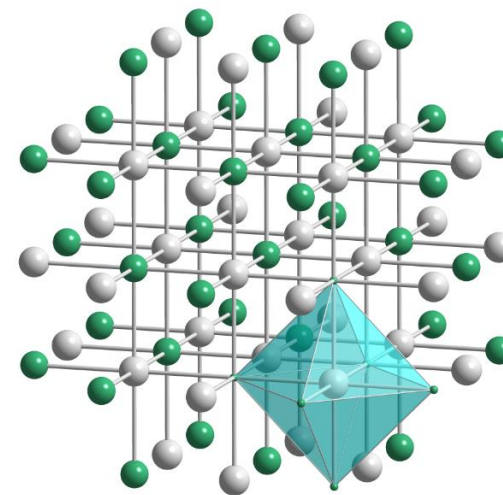
c1) trojrozmernou (skeletovou) napr. NiCl_2

c2) dvojrozmernou (vrstevnatou) napr. CdI_2

c3) jednorozmernou (reťazcovou) napr. BeCl_2

Halogenidy a halogenidokomplexy d-prvků

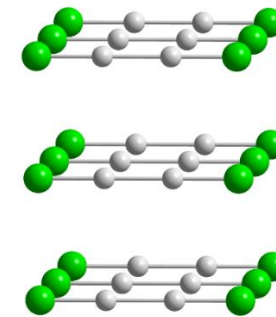
- molekulové halogenidy: napr. **TiCl₄(l)**, **Hg₂Cl₂(s)**
- halogenidy s a) atómovou skeletovou (3D) strukturou: napr. **ScF₃(s)**, **ZnCl₂(s)**
b) polymérnou vrstevnatou (2D) strukturou napr. **MoI₂(s)**
c) řetězcovou (1D) polymérnou strukturou: napr. **VF₅(s)**
- Iónové halogenidy: napr. **CuCl(s)**, **AgF(s)**



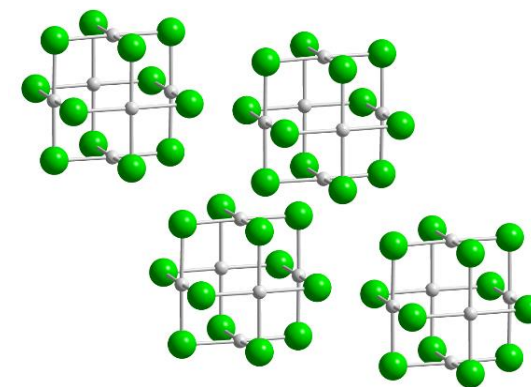
Iónová struktúra AgF

Molekulové halogenidy

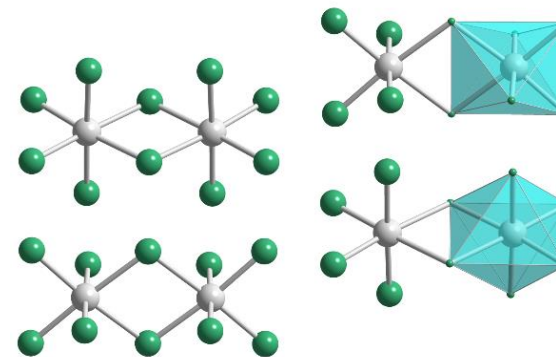
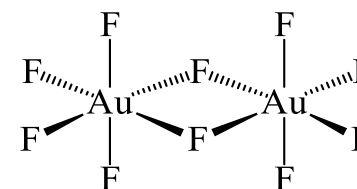
- Zložené z individuálnych molekúl konečnej veľkosti
- Sú to prchavé kvapaliny alebo ľahko sublimujúce tuhé látky
- Sú to väčšinou halogenidy *d*-prvkov vo vysokom oxidačnom stave alebo ťažšie halogenidy.
- napr. $\text{TiCl}_4(\text{l})$, $\text{MoF}_6(\text{s})$, $\text{Au}_2\text{F}_{10}(\text{s})$, $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$
- podliehajú hydrolyzám



Hg_2Cl_2



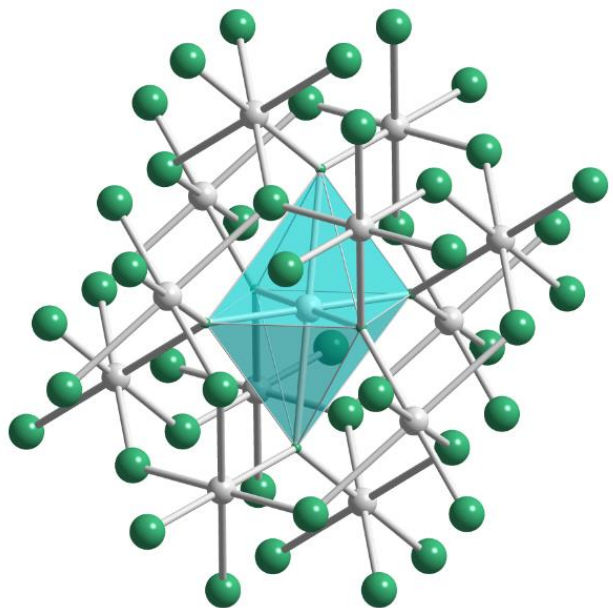
$\beta\text{-PdCl}_2$



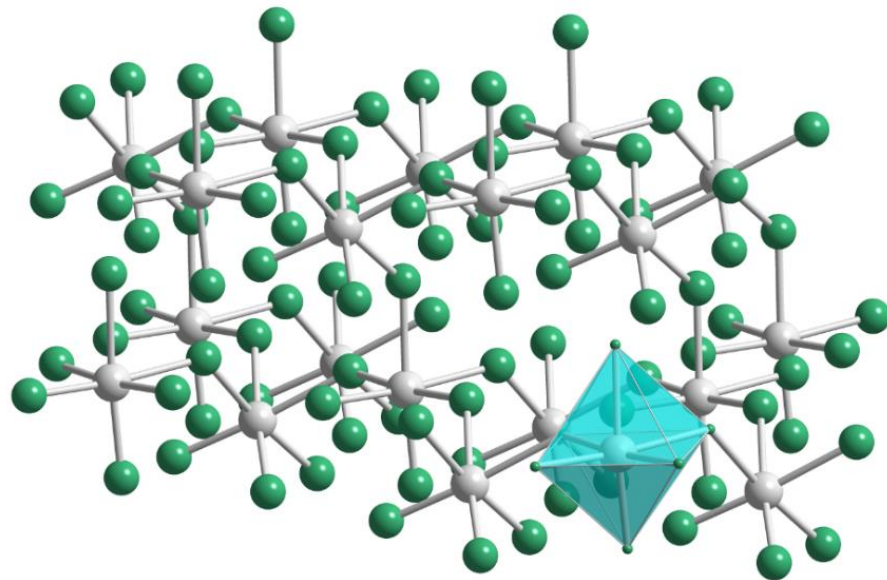
dimérny AuF_5

Halogenidy s trojrozmernou (skeletovou) štruktúrou

- Tuhé neprchavé látky s vysokými teplotami topenia a teplotu varu
- Patria sem: ScF_3 , MnF_3 , CoF_3 , PtF_4 , AgF_2 , ZnF_2 , ZnCl_2 , HgF_2 .



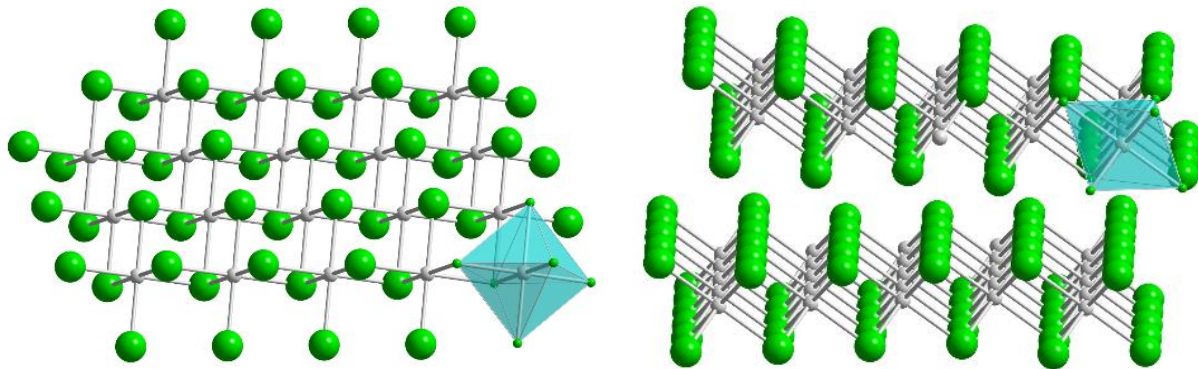
Trojrozmerná (skeletová) štruktúra AgF_2



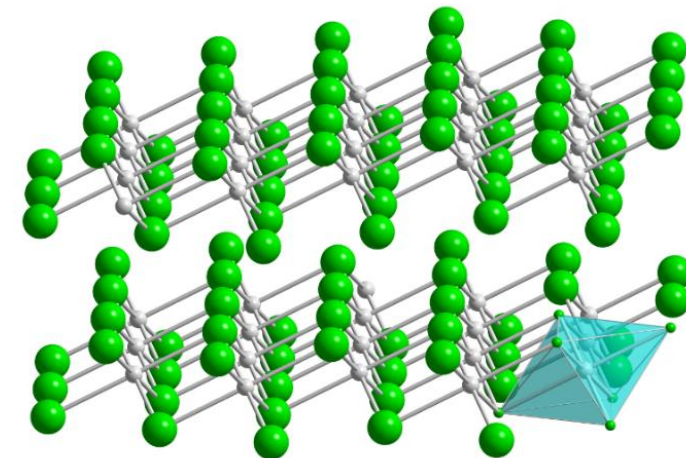
PtF_4

Halogenidy s vrstevnatou (2D) polymérnou štruktúrou

- Tvorba dvojrozmerných kovalentných sietí (vrstiev), medzi ktorými sa uplatňujú slabé medzimolekulové interakcie
- Nižšie teploty varu a topenia než halogenidy s 3D polymérnou štruktúrou.
- Sú to väčšinou halogenidy *d*-prvkov s menej polárnymi kovalentnými väzbami.
- napr. α - TiCl_3 , VF_4 , CrCl_3 , MoI_2 , FeCl_3 , FeCl_2 , CoCl_2 , CuCl_2 , AuI , CdI_2 , HgBr_2



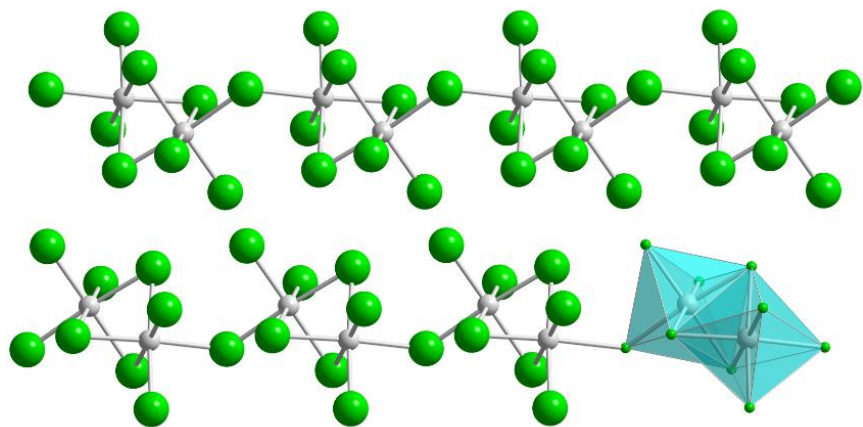
Vrstevnatá polymérna štruktúra FeCl_2



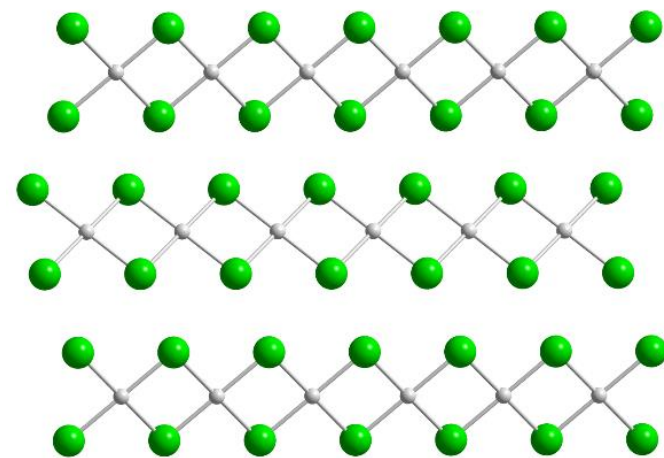
CuCl_2

Halogenidy s reťazcovou (1D) polymérnou štruktúrou

- Podobajú sa na halogenidy s vrstevnatou polymérnou štruktúrou
- Často sublimujú, v plynnom stave majú monomérnu molekulovú štruktúru
- napr. TiF_4 , $\beta\text{-TiCl}_3$, VF_5 , CrF_5 , CrF_4 , TcCl_4 , ReCl_4 , $\alpha\text{-PdCl}_2$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, AuF_3



Reťazcová polymérna štruktúra ReCl_4



$\alpha\text{-PdCl}_2$

Iónovosť a kovalentnosť väzieb halogenidov *d*-prvkov

- v rade halogenidov s tým istým katiónom kovu spravidla rastie kovalentnosť väzieb
- so stúpajúcou hodnotou nábojovej hustoty katiónu sa zvyšuje podiel kovalencie vo väzbách.
- Vlastnosti halogenidov určuje najmä charakter väzby medzi atómom kovu a atómom halogénu, relatívna veľkosť atómu kovu, ako aj redoxné vlastnosti halogenidového aniónu.
- Menej elektronegatívne atómy dosahujú vo svojich fluoridoch často maximálnu možnú väzbovosť aj vďaka malému polomeru fluoridového aniónu (stérické dôvody).
- Halogenidy kovov sú vo vode väčšinou dobre rozpustné. Málo rozpustné sú chloridy, bromidy a jodidy Cu^{I} , Ag^{I} a $(\text{Hg}_2)^{\text{II}}$. Vo vode rozpustné halogenidy získavame často vo forme kryštalohydrátov, napr. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Halogenidy – všeobecné väzbové vlastnosti

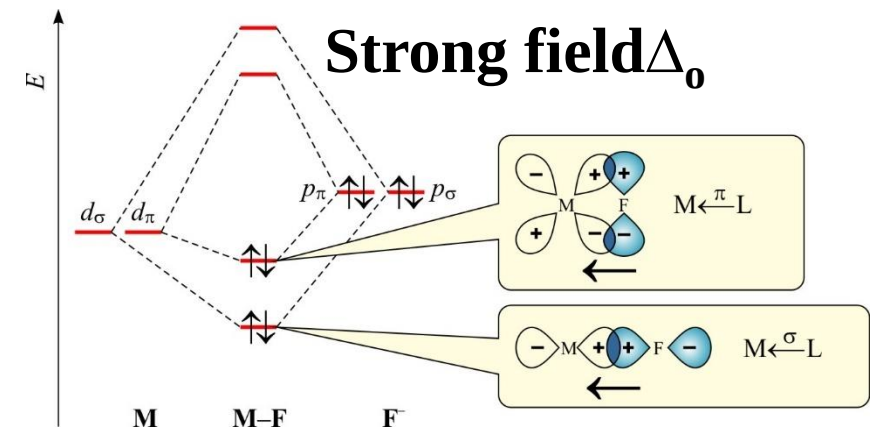
- Halogenidové anióny často vystupujú ako Lewisove zásady (donory elektrónových párov) a vytvárajú komplexy
- Ako aniónové ligandy tvoria slabé ligandové pole = vysokospinové komplexy
- Sú to σ -donorové a π -donorové ligandy, ktoré vytvárajú s centrálnym atómom σ -väzbu a súčasne π -väzbu
- viažu sa ako monodentátne ligandy **M–X**
- menej často ako mostíkový ligand **M–X–M**

Weak field Δ_o

Field is increasing Δ_o

$I^- < Br^- < Cl^- < SCN^- < F^- < OH^- < H_2O < NCS^- < NH_2CH_2COO^- \ll NH_3 \ll en < bpy,$

$phen < ONO^- < NO_2^- < PH_3 < CN^- < CO$



Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 3. skupiny

- Tvorba bezvodých tuhých halogenidov MX_3 : priama syntéza $\text{M} + \text{X}_2$
- MF_3 sú vo vode nerozpustné, ostatné MX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) sa rozpúšťajú dobre.
 - v nadbytku F^- vzniká $[\text{ScF}_6]^{3-}$

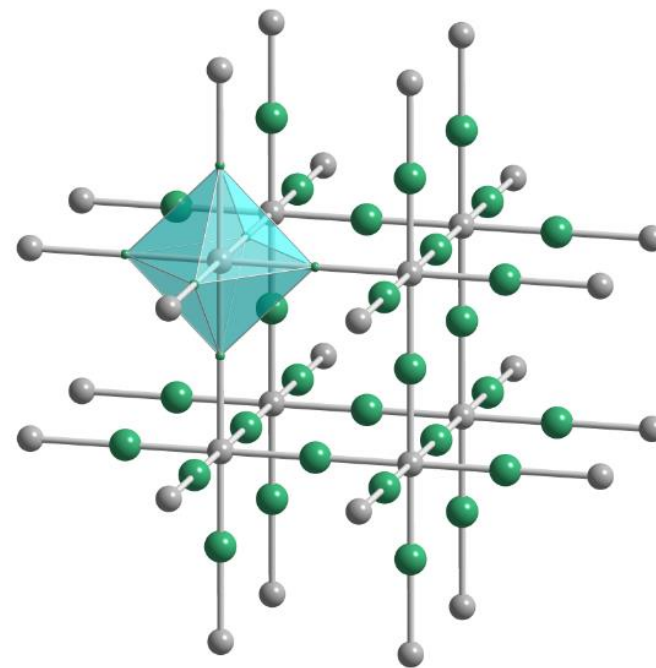


- Termický rozklad hydrátov vedie k hydrolýze:



- bezvodé halogenidy MX_3 sa preto nedajú pripraviť termickým rozkladom ich hydrátov, ale len priamym zlučovaním prvkov.

Niggliho vzorec $\{\text{ScF}_{6/2}\}$

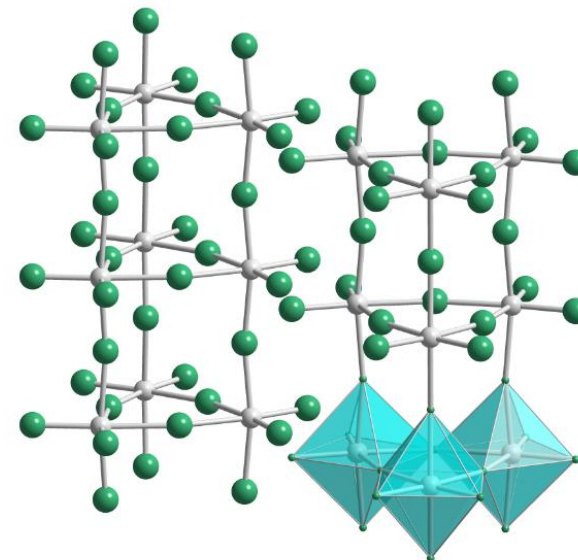


3D (skeletová) štruktúra ScF_3

Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 4. skupiny

Prehľad bežných halogenidov Ti, Zr, Hf.

N ₀	Ti	Zr	Hf
II	TiX ₂ (F, Cl, Br, I)	ZrX ₂ (F, Cl, Br, I)	HfX ₂ (F, Cl, Br, I)
III	TiX ₃ (F, Cl, Br, I)	ZrX ₃ (F, Cl, Br, I)	HfX ₃ (F, Cl, Br, I)
IV	TiX ₄ (F, Cl, Br, I)	ZrX ₄ (F, Cl, Br, I)	HfX ₄ (F, Cl, Br, I)



Reťazcová štruktúra TiF₄(s)

- Najstálejšie sú MX₄, väzby Ti–X sú kovalentné a málo polárne okrem Ti–F
- Plynné aj tuhé TiX₄ (X = Cl, Br, I) obsahujú tetraédrické molekuly (**molekulová štruktúra**)
- Tuhý TiF₄ má polymérnu štruktúru zloženú z oktaédrov {TiF₆}, kde 4 atómy fluóru sú mostíkové a dva terminálne

Halogenidy prvkov 4. skupiny – TiX_4

- Väzby medzi objemnejšími atómami Zr^{IV} a Hf^{IV} a X sú polárnejšie = pozorujú sa vyššie koordinačné čísla (k.č.) napr. ZrF_4 (atóm Zr je koordinovaný 8 atómami F, 1D polymér)



- Ostatné halogenidy MX_4 ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) vznikajú priamym zlučovaním prvkov.

- Halogenidy MX_4 hydrolyzujú:



Halogenidy a halogenidokomplexy prvků 4. skupiny

- Halogenidy MX_4 , zejména chloridy a bromidy, jsou silné Lewisovy kyseliny



- Nejvýznamnějším halogenidem je TiCl_4 : využívá se jako katalyzátor v organické syntéze

- **halogenidy MX_3** – jsou redukovatelné (okrem TiF_3), největší význam má TiCl_3



- Příprava těžších halogenidů MX_3 ($\text{M} = \text{Zr, Hf}$; $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$)



Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 4. skupiny

- TiCl_3 sa používa ako katalyzátor polymerizácie 1-alkénov (Zieglerove-Nattove katalyzátory) a ako silné redukčné činidlo.
- TiCl_2 sa pripravuje disproportionáciou TiCl_3 pri teplote nad $750\text{ }^\circ\text{C}$



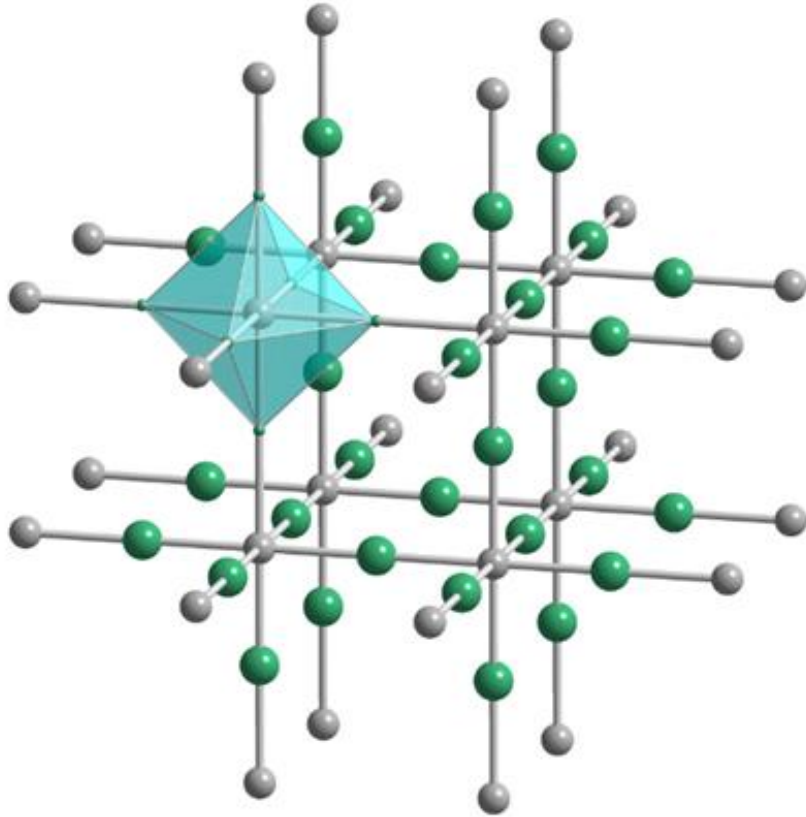
- Halogenidy MX_2 majú silné redukčné vlastnosti, TiCl_2 je na vzduchu samozápalný
- Vo okyslenom vodnom roztoku TiCl_2 sa redukujú oxóniové katióny za vzniku vodíka



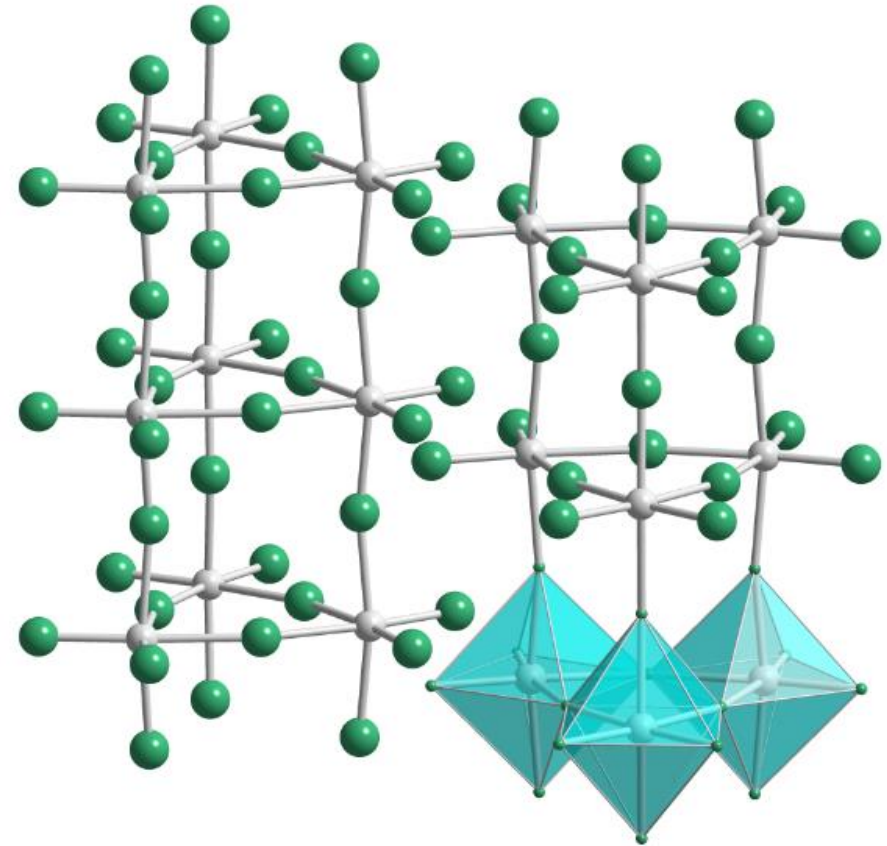
Otázka 111. Halogenidy prvkov 4. skupiny.

- a. Uved'te, aké typy halogenidov MX_n tvoria prvky 4. skupiny. Aký je oxidačný stav atómu M v najstálejších halogenidoch?
- b. Vysvetlite väčšiu teplotu topenia TiF_4 ($t_t = 284\text{ }^\circ\text{C}$) v porovnaní s TiCl_4 ($t_t = -24\text{ }^\circ\text{C}$), TiBr_4 ($t_t = 38\text{ }^\circ\text{C}$) a TiI_4 ($t_t = 155\text{ }^\circ\text{C}$).
- c. Chlorid titaničitý má molekulovú a fluorid titaničitý polymérnu štruktúru. Ako sa tento fakt prejaví na teplote topenia? Uved'te tvar molekuly TiCl_4 . Z akých štruktúrnych jednotiek je zložená polymérna štruktúra TiF_4 ?
- d. Napíšte v stavovom tvare rovnice
- a) hydrolýzy chloridu titaničitého, b) hydrolýzy chloridu zirkoničitého.
- e. Napíšte v stavovom tvare rovnicu prípravy
- a) chloridu titanitého redukciou chloridu titaničitého
- b) chloridu titánatého disproportionačnou reakciou chloridu titanitého
- f. Aké je koordinačné číslo Sc v ScF_3 a Ti v TiF_4 ? Porovnajte kryštálovú štruktúru týchto dvoch fluoridov.

f. Aké je koordinačné číslo Sc v ScF_3 a Ti v TiF_4 ? Porovnajte kryštálovú štruktúru týchto dvoch fluoridov.



Trojrozmerná (skeletová) štruktúra ScF_3



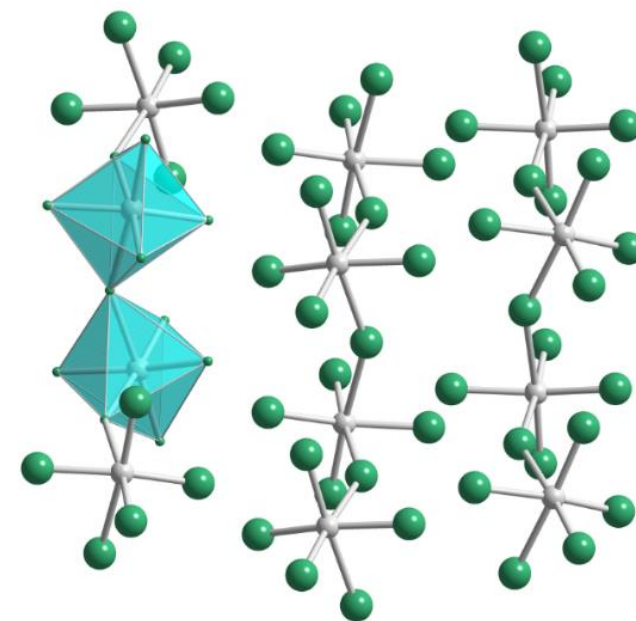
Reťazcová (1D) polymérna štruktúra TiF_4

Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 5. skupiny

Prehľad bežných halogenidov V, Nb, Ta.

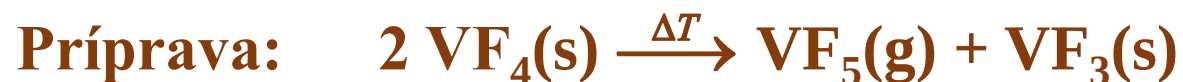
N _o	V	Nb	Ta
II	VX ₂ (F, Cl, Br, I)		
III	VX ₃ (F, Cl, Br, I)	NbX ₃ (F, Cl, Br, I)	TaX ₃ (F, Cl, Br, I)
IV	VX ₄ (F, Cl, Br)	NbX ₄ (F, Cl, Br, I)	TaX ₄ (Cl, Br, I)
V	VF ₅	NbX ₅ (F, Cl, Br, I)	TaX ₅ (F, Cl, Br, I)

Štruktúrne jednotky {VF₆}

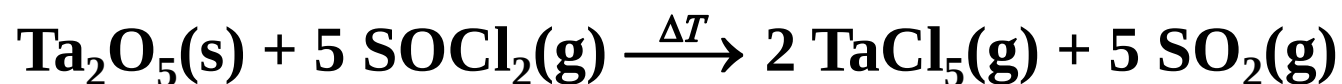


Reťazcová štruktúra VF₅(s)

- **VF₅** – (*t_t* = 19,5 °C, *t_v* = 48,3 °C) je biela tuhá látka
je silným fluoračným činidlom, má polymérnu štruktúru

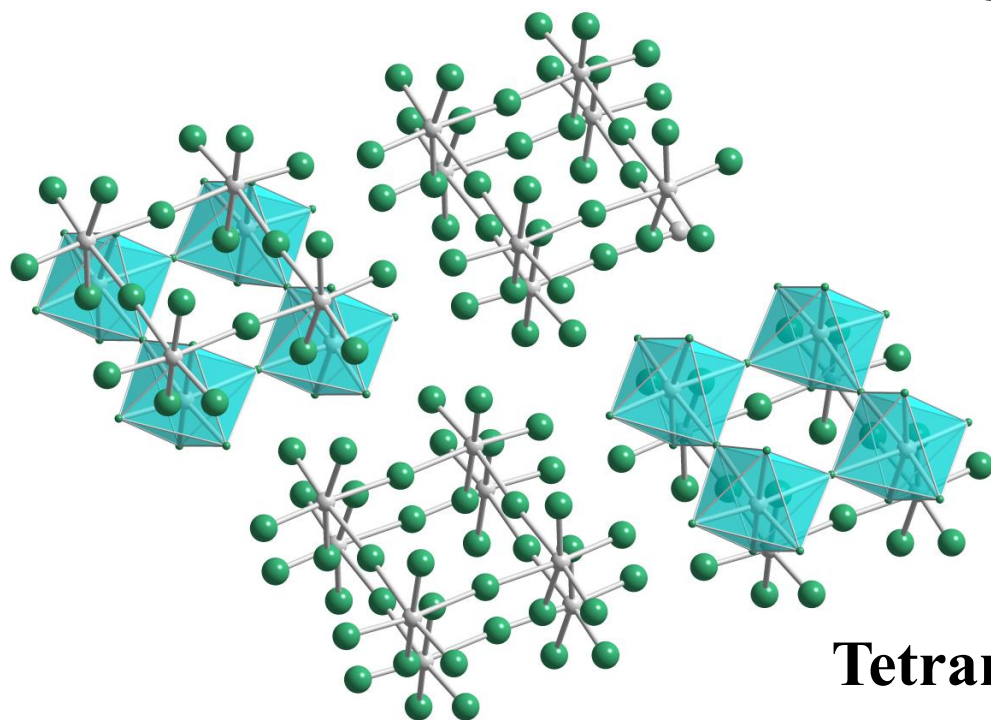


- **MX₅** (M = Nb, Ta; X = F, Cl, Br, I) sú tuhé prchavé látky
– pripravujú sa buď priamou syntézou z prvkov alebo halogenáciou:

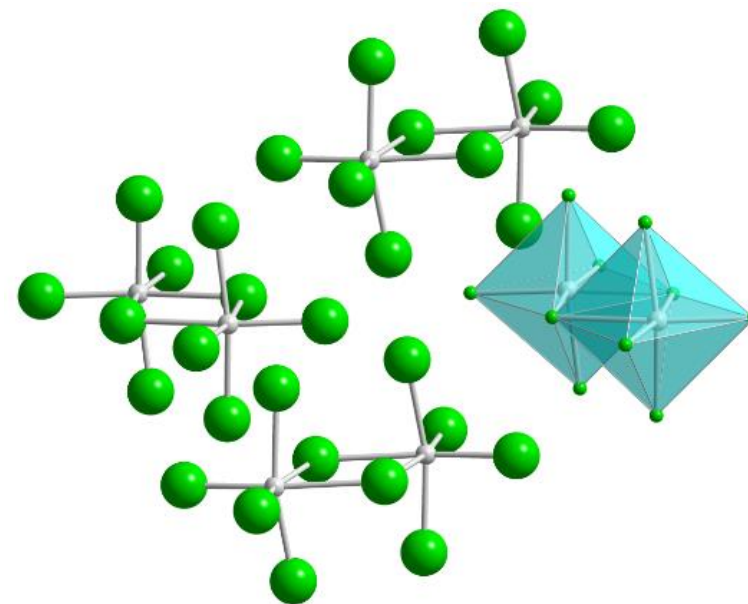


Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 5. skupiny

- Plynné MX_5 sú monomérne a molekulové (trigonálna bipyramída)
- Tuhé fluoridy sú tetramérne $(\text{MF}_5)_4$ (okrem polymérneho VF_5). Ostatné halogenidy sú zložené z dimérnych molekúl $(\text{MX}_5)_2$

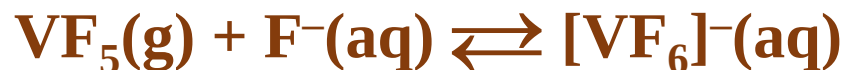


Tetramérny $(\text{NbF}_5)_4$



Dimérne molekuly $(\text{NbCl}_5)_2$

- Halogenidy MX_5 sú veľmi dobré Lewisove kyseliny



Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 5. skupiny

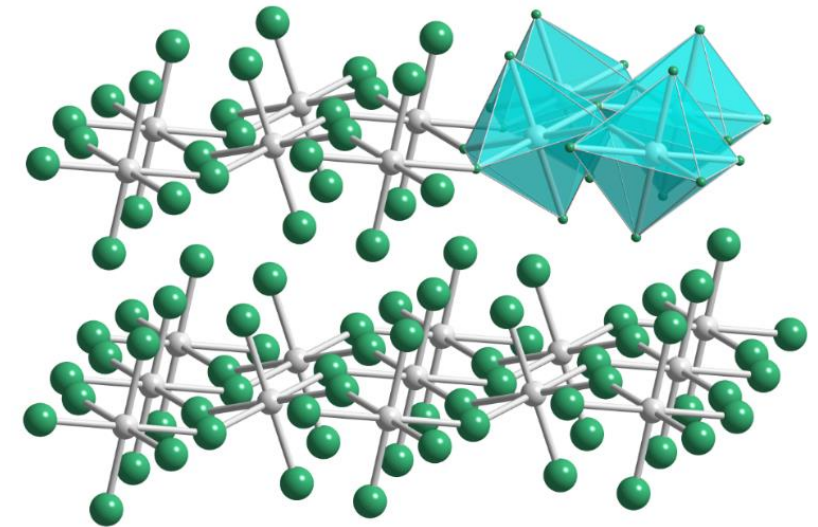
- VOX_3 a VO_2X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$), sú hygroskopické a ľahko hydrolyzujú na $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$



- MOX_3 a MO_2X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ťažších prvkov (Nb, Ta)
– pripravujú sa reakciou MX_5 s O_2 za riadených podmienok



- MX_4 sa pripravujú syntézou z prvkov
- VCl_4 je jedovatá červenohnedá kvapalina zložená z tetraédrických molekúl, ľahko hydrolyzuje a rozkladá sa už pri laboratórnej teplote:



Vrstevnatá štruktúra VF_4

Halogenidy a halogenidokomplexy prvků 5. skupiny

➤ VX_3 sú kryštalické polymérne látky s oktaédrickou koordináciou atómu vanádu

➤ VX_3 sú hygroskopické látky, vo vode sa rozpúšťajú za vzniku $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.



➤ Atóm V^{III} tvorí veľký počet oktaédrických komplexov, napr. $\text{K}_3[\text{VF}_6]$



Otázka 112. Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 5. skupiny

a. Pre ktoré atómy prvkov 5. skupiny existujú všetky halogenidy MX_n ($X = F, Cl, Br, I$)?

- a) V^V , b) Nb^V , c) V^{III} , d) Ta^{IV} .

b. a) Atóm vanádu tvorí v najvyššom oxidačnom stave len VF_5 . Napíšte v stavovom tvare rovnicu jeho prípravy termickou disproportionáciou VF_4 .

b) Uved'te a opíšte typ štruktúry VF_5 v plynnom a tuhom stave.

c. Napíšte v stavovom tvare rovnicu reakcie laboratórnej prípravy trichlorid-oxidu vanadičného chloráciou V_2O_5 dichlorid-oxidom siričitým (tionylchloridom).

d. a) Napíšte v stavovom tvare rovnicu reakcie prípravy kvapalného VCl_4 syntézou z prvkov.

b) Napíšte v stavovom tvare rovnicu reakcie rozkladu VCl_4 .

c) Aký typ štruktúry má VCl_4 v plynnom a aký v kvapalnom stave?

e.

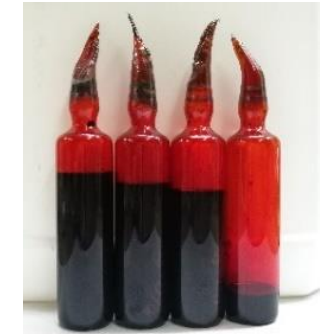
a) Napíšte v stavovom tvare rovnicu rozpúšťania tuhého VCl_3 vo vode.

b) Napíšte v stavovom tvare reakciu tuhého VF_3 vo vodnom roztoku KF . Reakciu klasifikujte

Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 6. skupiny

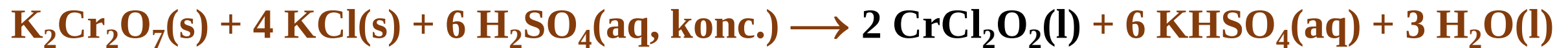
Prehľad bežných halogenidov Cr, Mo, W

N _o	Cr	Mo	W
II	CrX ₂ (F, Cl, Br, I)	MoX ₂ (Cl, Br, I)	WX ₂ (Cl, Br, I)
III	CrX ₃ (F, Cl, Br, I)	MoX ₃ (F, Cl, Br, I)	WX ₃ (Cl, Br, I)
IV	CrX ₄ (F, Cl, Br)	MoX ₄ (F, Cl, Br)	WX ₄ (F, Cl, Br)
V	CrF ₅	MoX ₅ (F, Cl)	WX ₅ (F, Cl, Br)
VI		MoX ₆ (F, Cl)	WX ₆ (F, Cl, Br)



CrCl₂O₂(l)

- Halogenidy Cr, Mo a W s oxidačným číslom VI, V a IV sú molekulové zlúčeniny
- **MoX₆** a **WX₆** sa pripravujú syntézou z prvkov, ich molekulová štruktúra je tvorená oktaédrickými molekulami MX₆
- **CrX₆** nie sú známe, iba **CrO₂X₂** (X = F, Cl)



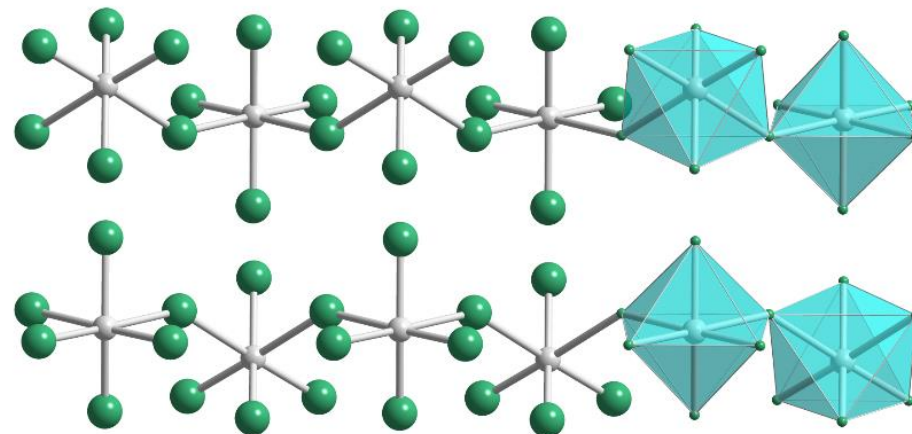
Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 6. skupiny

- Chlorid chromylu CrO_2Cl_2 je červenohnedá prchavá kvapalina, ktorá sa využíva ako oxidačné a chloračné činidlo. Má deformovane tetraédrický tvar. Ochoťne hydrolyzuje:



– oktaédrické štruktúrne jednotky $\{\text{CrF}_6\}$ pospájané mostíkovými atómami fluóru

- CrF_5 má reťazcovou polymérnou štruktúrou
- je to červenohnedá prchavá tuhá látka ($t_t = 34\text{ °C}$).
 - pripravuje sa priamym zlučovaním prvkov pri $t \sim 300\text{ °C}$.
 - je silné oxidačné a fluoračné činidlo



Reťazcová štruktúra CrF_5

Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 6. skupiny

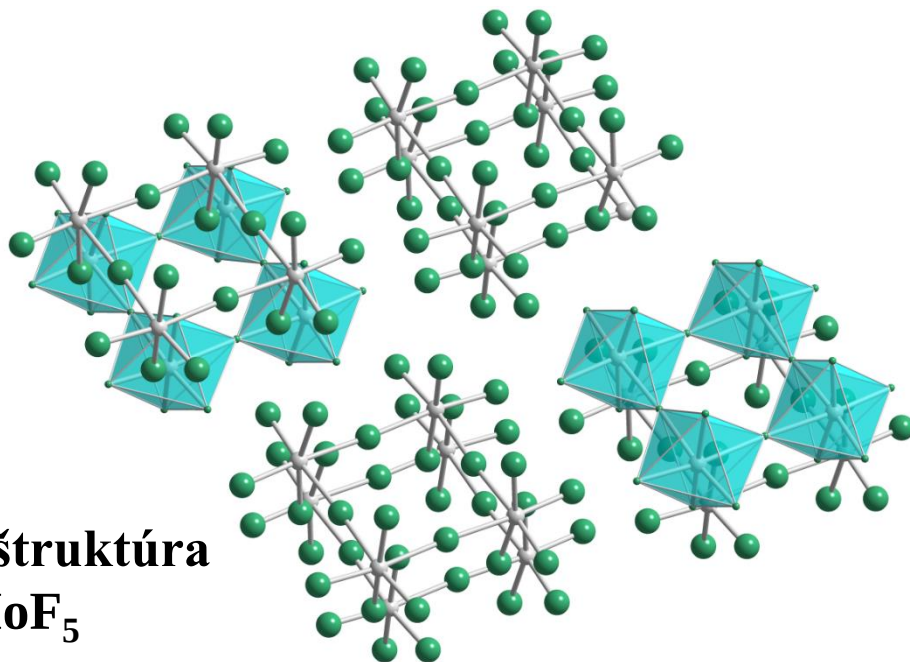
- Fluoridy MoF_5 a WF_5 sú v tuhé zluččeniny s tetramérnou štruktúrou



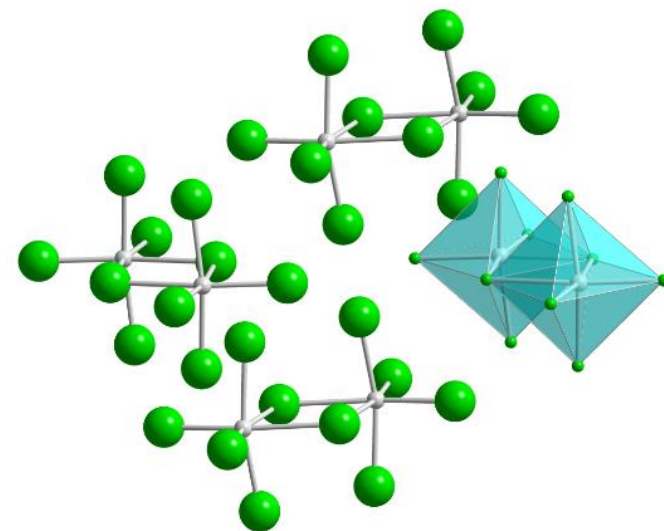
- Za zvýšenej teploty fluoridy MF_5 disproportionujú



- Priamym zlučovaním Mo či W s Cl_2 sa tvoria dimérne molekuly MoCl_5 a WCl_5



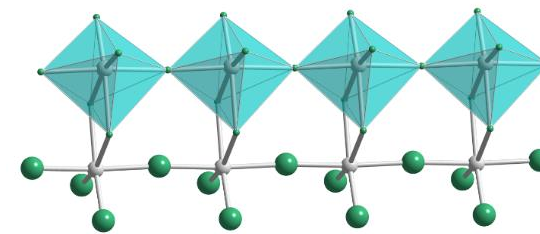
tetramérna štruktúra
 WF_5 a MoF_5



dimérna štruktúra WCl_5 a MoCl_5

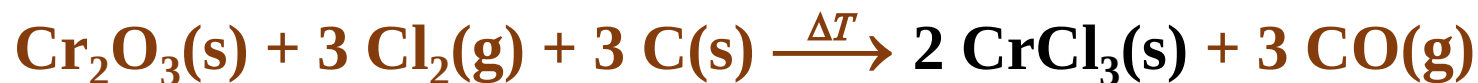
Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 6. skupiny

- MX_4 sú nestále a citlivé na vlhkosť

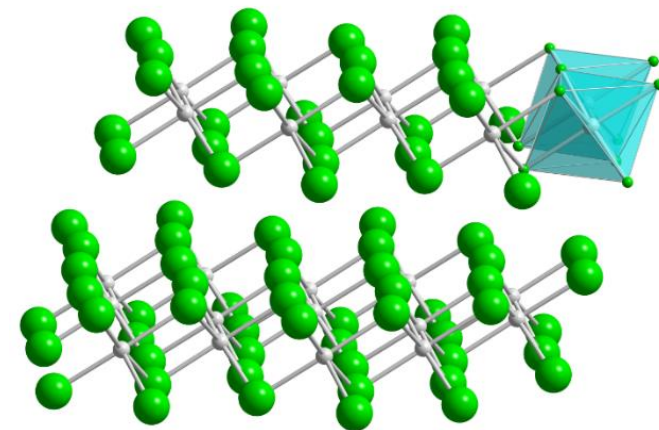


Reťazcová polymérna štruktúra CrF_4

- CrX_3 majú vrstevnatú štruktúru s oktaédrami $\{\text{CrX}_6\}$, obsahujúcu mostíkové atómy halogénov $\text{Cr}-\text{X}-\text{Cr}$



Vrstevnatá štruktúra CrCl_3



- Z vodných roztokov CrCl_3 kryštalizuje hexahydrát $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

- poznáme tri hydratačné izoméry:

sivomodrý $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$,

jasnozelený $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

tmavozelený $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

- Rôzne sfarbenia zodpovedajú rozdielnym chromofórom

Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 6. skupiny

- Iónové **CrF₂** a **CrCl₂** majú deformovanú štruktúru rutilu. **CrBr₂** a **CrI₂** majú vrstevnatú štruktúru CdI₂
- Bezvodé halogenidy **CrX₂** (X = F, Cl, Br) sa pripravujú Cr s HX pri t > 500 °C, majú redukčné účinky
- Vodný roztok CrCl₂ možno pripraviť redukciou CrCl₃ vodíkom



- Binárne halogenidy M^{II} (M = Mo, W; X = Cl, Br, I) sa pripravujú:



Otázka 113. Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 6. skupiny

a. Pre ktoré z nasledujúcich atómov poznáme všetky halogenidy CrX_n ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)?

- a) Cr^{V} , b) Cr^{IV} , c) Cr^{III} , d) Cr^{II} .

b. Uved'te typ štruktúry pre halogenidy MX_6 ($M = \text{Mo}, \text{W}$; $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$).

c.

a) Napíšte v stavovom tvare rovnicu reakcie prípravy dichlorid-dioxidu chrómového CrO_2Cl_2 z $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KCl a koncentrovanej H_2SO_4 .

b) V časticovom a stavovom tvare napíšte rovnicu hydrolyzy CrO_2Cl_2 .

d. Uved'te a opíšte typ štruktúry tuhého CrF_5 .

e. Schematicky znázornite dimérnu štruktúru MoCl_5 a WCl_5 .

f.

a) Napíšte v stavovom tvare rovnicu prípravy CrCl_3 chloráciou Cr_2O_3 v prítomnosti C pri vysokej teplote.

b) Napíšte v stavovom tvare rovnicu dehydratácie $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ v prítomnosti SOCl_2 .

g.

a) Napíšte vzorce troch hydratačných izomérov $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a ich chromofóry. Vysvetlite, prečo sa tieto izoméry líšia farbou.

b) Čo umožňuje prípravu hydratačných izomérov $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$?

Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 7. skupiny

Prehľad bežných halogenidov Mn, Tc, Re.

N _o	Mn	Tc	Re
II	MnX ₂ (F, Cl, Br, I)		
III	MnF ₃		ReX ₃ (Cl, Br, I)
IV	MnF ₄	TcCl ₄ , TcBr ₄	ReX ₄ (F, Cl, Br, I)
V		TcF ₅	ReX ₅ (F, Cl, Br)
VI		TcF ₆	ReX ₆ (F, Cl)
VII			ReF ₇

- Halogenidy ReF₇, MX₆ a MX₅ sú molekulové zlúčeniny. Pripravujú sa syntézou prvkov s príslušnými halogénmi
- Fluorid reničný ReF₅ sa pripravuje disproportionáciou ReF₆ pri teplote 600 °C



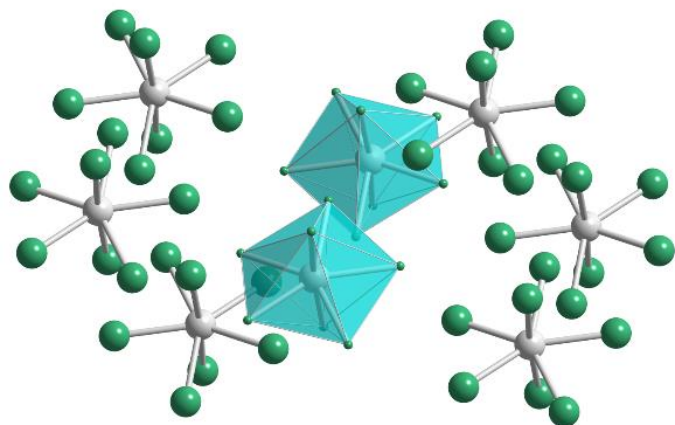
Halogenidy a halogenidokomplexy prvků 7. skupiny

➤ Halogenidy kovů v vyšších oxidačních stavech jsou prchavé tuhé látky, ochotně hydrolyzují

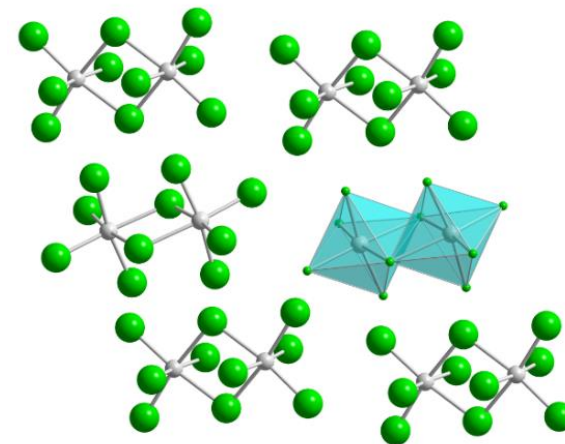


➤ Fluoridy ReF_7 , ReF_6 a TcF_6 mají molekulovou strukturu tvořenou pentagonálně-bipyramidálními (ReF_7), resp. oktaédrickými (ReF_6 , TcF_6) molekulami.

➤ Molekulová struktura ReCl_6 je tvořená oktaédrickými molekulami, ale ReCl_5 vytváří dimerní molekuly $\text{Re}_2\text{Cl}_{10}$. ReCl_5 je užitečnou výchozí zláčeninou v chemii Re.



molekuly ReF_7



dimerní molekuly $(\text{ReCl}_5)_2$

Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 7. skupiny

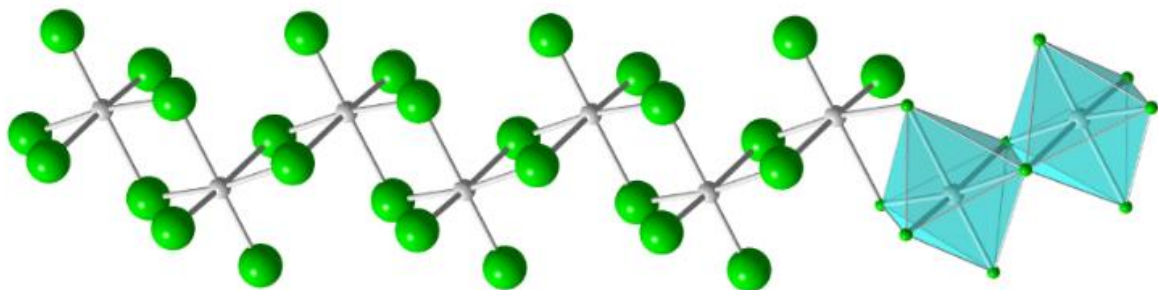
- MnF_4 sa pripravuje syntézou z prvkov, nestála modrá tuhá látka, ktorá sa rozpadá:



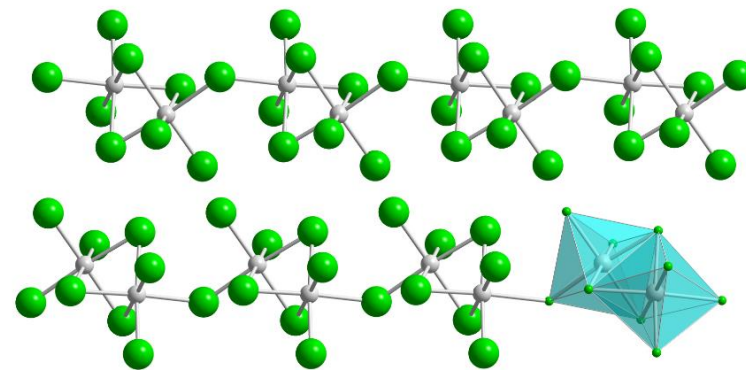
- $\text{K}_2[\text{MnF}_6]$ –laboratórny neelektrolytický spôsob prípravy F_2



- Tuhé chloridy TcCl_4 a ReCl_4 majú reťazcovú polymérnu štruktúru.



Reťazcová štruktúra TcCl_4



Reťazcová štruktúra ReCl_4

Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 7. skupiny

- **MnF₃** – červenofialová tuhá látka,
 - pripravuje pôsobením F₂ na halogenidy Mn^{II} pri zvýšenej teplote
 - správa sa ako Lewisova kyselina



- **ReCl₃** (Re₃Cl₉) – diamagnetická východisková látka na prípravu zlúčenín Re^{III} (Re – Re väzba)

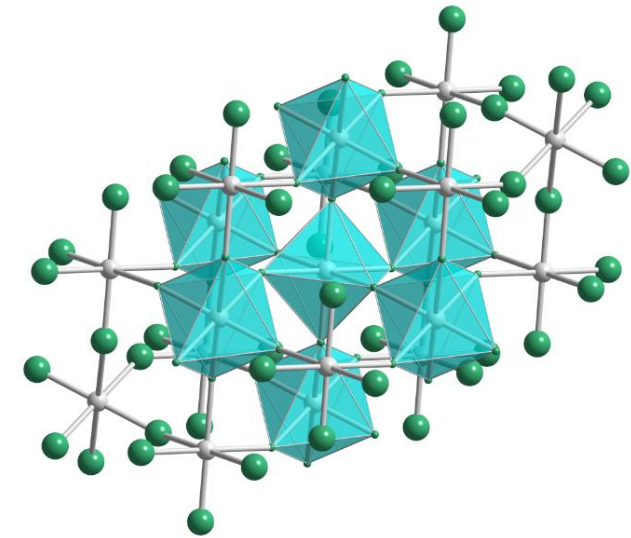


- **MnF₂** má v tuhom stave 3D (skeletovú) štruktúru rutilu, ostatné halogenidy **Mn^{II}X₂** majú vrstevnatú polymérnu štruktúru CdI₂

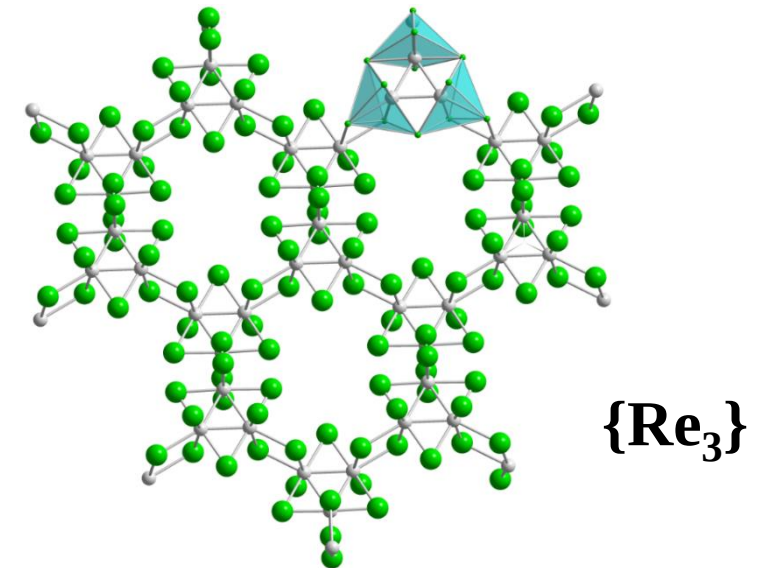
- Hydráty MnX₂·xH₂O (X = Cl, Br) sa pripravujú



- Bezvodé halogenidy sa pripravujú dehydratáciou



3D skeletová štruktúra MnF₃



Vrstevnatá štruktúra ReCl₃

Otázka 114. Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 7. skupiny

- a. Len jeden z halogenidov prvkov 7. skupiny má maximálny oxidačný stav atómu M zodpovedajúci číslu skupiny. Napíšte jeho vzorec.
- b. Uved'te fluoridy Mn, Tc, Re s najväčším oxidačným číslom atómu kovu.
- c. Pre ktoré atómy prvkov 7. skupiny poznáme všetky halogenidy MX_n ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)?
a) Mn^{III} b) Tc^{IV} c) Re^{VI} d) Mn^{II} .
- d. Pre nasledovné halogenidy prvkov 7. skupiny uved'te typ štruktúry a tvar $\{\text{MF}_n\}$ a) ReF_7 , b) ReF_6 , c) TcF_6 , d) ReCl_6 , e) ReCl_5 .
- e. Napíšte v stavovom tvare rovnicu reakcie tuhého MnF_4 vo vodnom roztoku KF . Reakciu klasifikujte.
- f. Napíšte v stavovom tvare rovnicu laboratórnej prípravy F_2 reakciou $\text{K}_2[\text{MnF}_6]$ a SbF_5 pri teplote 150°C . Určte Lewisovu kyselinu a Lewisovu zásadu.
- g. Napíšte elektrónovú konfiguráciu centrálného atómu v aniónoch a uved'te počet nespárených elektrónov pre $[\text{MnF}_6]^{3-}$ a $[\text{MnF}_6]^{2-}$.
- h.
a) Napíšte v stavovom tvare rovnicu reakcie prípravy chloridu renitého termickým rozkladom ReCl_5 .
b) Opíšte štruktúru ReCl_3 .
- i. Vysvetlite, prečo majú halogenidy MnX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) relatívne veľké teploty topenia v porovnaní s ostatnými halogenidmi prvkov 7. skupiny s väčšími oxidačnými číslami.

Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 8. skupiny

Prehľad bežných halogenidov Fe, Ru, Os

N _o	Fe	Ru	Os
II	FeX ₂ (F, Cl, Br, I)	RuX ₂ (Cl, Br, I)	OsI ₂
III	FeX ₃ (F, Cl, Br, I)	RuX ₃ (F, Cl, Br, I)	OsX ₃ (Cl, Br, I)
IV		RuF ₄	OsX ₄ (F, Cl, Br)
V		RuF ₅	OsX ₅ (F, Cl)
VI		RuF ₆	OsF ₆

- **RuF₆** je nestála hnedá tuhá látka, pripravuje z RuF₅ reakciou s F₂ pri zvýšenom p a T.
- **OsF₆** je žltá prchavá látka s molekulovou (oktaédrickou) štruktúrou, pripravuje sa syntézou z prvkov pri zvýšenej teplote.
- Je známy len jediný fluorid-oxid Ru^{VI} (RuF₄O), ale poznáme viacero fluorid-oxidov Os^{VIII} (OsF₄O₂, OsF₂O₃), Os^{VII} (OsF₅O) a Os^{VI} (OsF₄O)

Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 8. skupiny

➤ **MX_5 a MX_4** – pripravujú sa obvykle syntézou z prvkov

– **MF_5** ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) majú tetramérnu molekulovú štruktúru

– **OsCl_5** má dimérnu molekulovú štruktúru

– **RuF_4 , OsF_4 , OsCl_4 a OsBr_4** majú polymérnu štruktúru

➤ **MX_3 :**

– Fluorid, chlorid a bromid železitý sa pripravujú zahrievaním Fe s príslušným halogénom



➤ Bezvodý **FeCl_3** je čiernohnedá tuhá látka, hygroskopická



FeCl_3



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



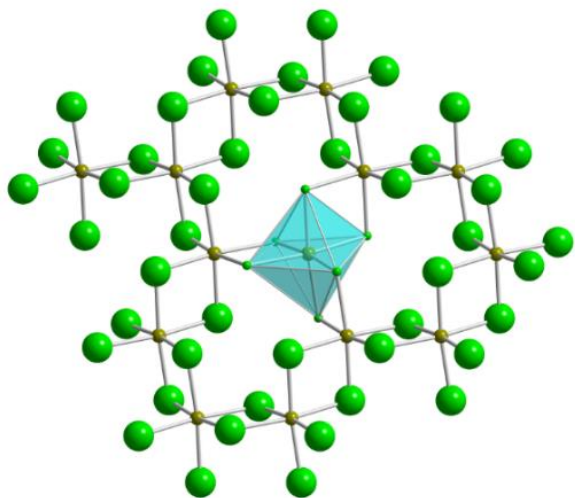
– FeCl_3 a FeBr_3 používajú sa ako Lewisove kyseliny v organických syntézach

– Vodný roztok FeCl_3 je v dôsledku hydrolýzy veľmi kyslý

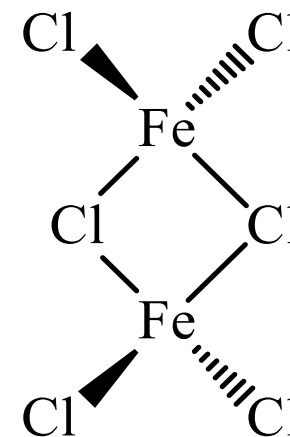
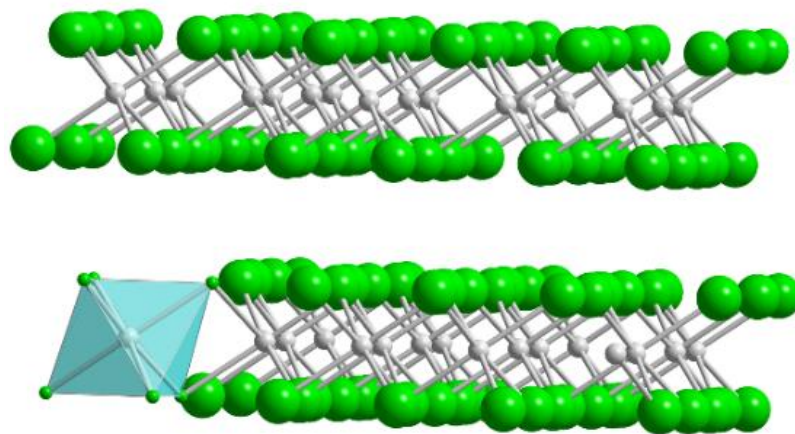
– je východiskovou zlúčeninou na prípravu zlúčenín Fe^{III}

Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 8. skupiny

- Chlorid železitý FeCl_3 má v tuhom stave vrstevnatú polymérnu štruktúru, pozostávajúcu z oktaédrov $\{\text{FeCl}_6\}$ navzájom spojených hranami
- FeCl_3 pri teplote nad $300\text{ }^\circ\text{C}$ sublimuje a v plynnej fáze sa do $700\text{ }^\circ\text{C}$ skladá z dimérnych molekúl Fe_2Cl_6 (dva tetraédre spojené hranou, pri teplotách nad $750\text{ }^\circ\text{C}$ z monomérnych molekúl FeCl_3).



Vrstevnatá polymérna štruktúra FeCl_3



dimérna štruktúra plynného Fe_2Cl_6

Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 8. skupiny

- Jodid železitý sa vo vodnom roztoku nedá pripraviť



- Tuhý FeI_3 je termodynamicky nestály a ľahko sa rozkladá



- Vo vodnom roztoku FeX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) vznikajú pri nadbytku halogenidových aniónov tetraédrické komplexné anióny $[\text{FeX}_4]^{-}$



Halogenidy MX_2

- Bezvodé halogenidy FeX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) sa pripravujú

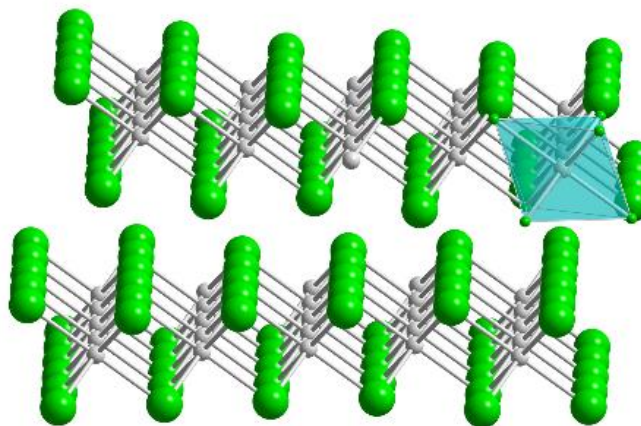


Halogenidy a halogenidokomplexy prvků 8. skupiny

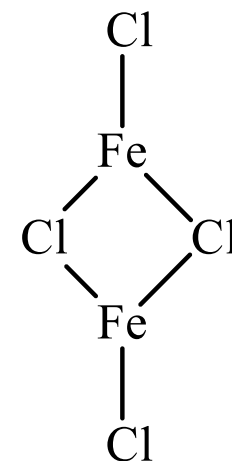
- Vo vodnom roztoku FeX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) vznikajú pri nadbytku halogenidových aniónov tetraédrické komplexné anióny $[\text{FeX}_4]^{2-}$



- FeF_2 je málo rozpustná biela iónová látka s deformovanou štruktúrou rutilu. V plynnej fáze je FeF_2 monomérny.
- FeCl_2 tvorí biele hygroskopické, vo vode rozpustné kryštály. V tuhom stave má FeCl_2 vrstevnatú polymérnu štruktúru, v plynnej fáze je tvorený monomérnymi a dimérnymi molekulami.



Vrstevnatá štruktúra FeCl_2



dimérna štruktúra
plynného $(\text{FeCl}_2)_2$

Otázka 115. Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 8. skupiny

- a. Aký je najvyšší oxidačný stav atómov prvkov 8. skupiny v halogenidoch? Uved'te príklad.
- b. Aký je najvyšší oxidačný stav atómov prvkov 8. skupiny v halogenid-oxidoch? Uved'te príklad.
- c. Pre ktoré atómy prvkov 8. skupiny poznáme všetky halogenidy MX_n ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)?
a) Fe^{II} , b) Fe^{III} , c) Ru^{III} , d) Ru^{VI} , e) Os^{V} .
- d. Nakreslite a opíšte tetramérnu molekulovú štruktúru MF_5 ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$).
- e.
- a) Napíšte v stavovom tvare rovnicu reakcie prípravy bezvodého chloridu železitého FeCl_3 .
- b) Nakreslite a opíšte štruktúru chloridu železitého v plynnom stave.
- c) Bezvodý tuhý FeCl_3 sa na vzduchu mení na hnedooranžovú látku. Vysvetlite to.
- f. Porovnajte prípravu bezvodých chloridov – železnatého a železitého. V prípade oboch reakcií uved'te oxidačné činidlo.

Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 9. skupiny

Prehľad bežných halogenidov Co, Rh, Ir

N_o	Co	Rh	Ir
II	CoX_2 (F, Cl, Br, I)		
III	CoF_3	RhX_3 (F, Cl, Br, I)	IrX_3 (F, Cl, Br, I)
IV		RhF_4	IrF_4
V		RhF_5	IrF_5
VI		RhF_6	IrF_6

Halogenidy MF_6

- Oktaédrické molekulové fluoridy MF_6 ($M = Rh, Ir$) vznikajú zahrievaním Rh alebo Ir s F_2 pri zvýšenom tlaku



- Fluoridy MF_5 sú tetraméry



Halogenidy a halogenidokomplexy prvků 9. skupiny

- MF_4 ($\text{M} = \text{Rh}$ a Ir) sú nestále. Pripravujú sa:



- IrF_4 pri väčších teplotách disproportionuje



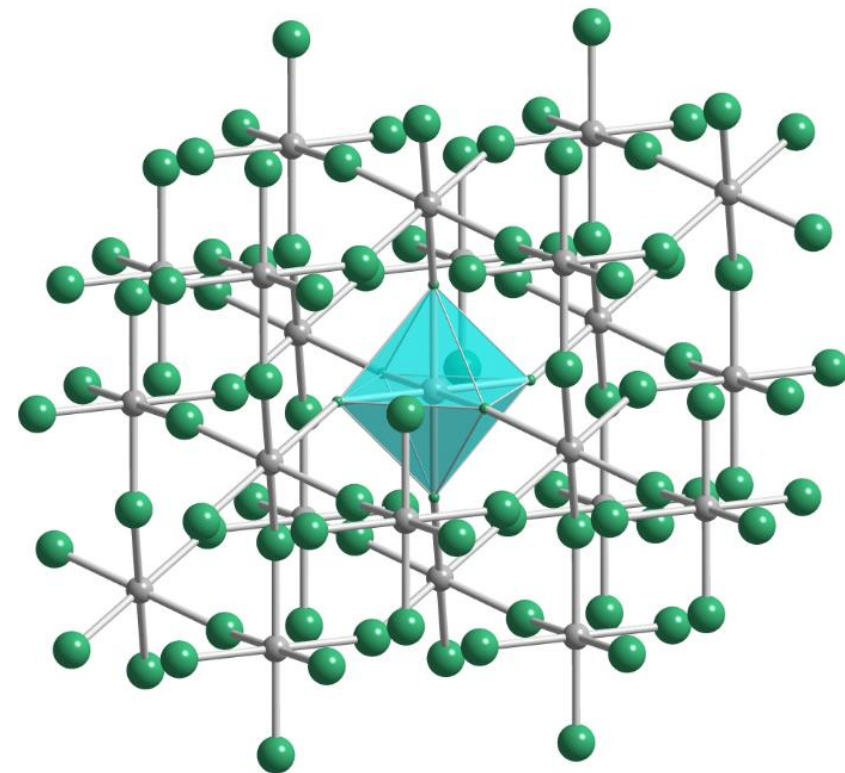
MX_3

- CoF_3 má trojrozmernú (skeletovú) štruktúru:

- CoF_3 sa používa ako fluoračné činidlo, napr. pri príprave fluórovaných organických látok



- má oxidačné vlastnosti



3D skeletová štruktúra CoF_3



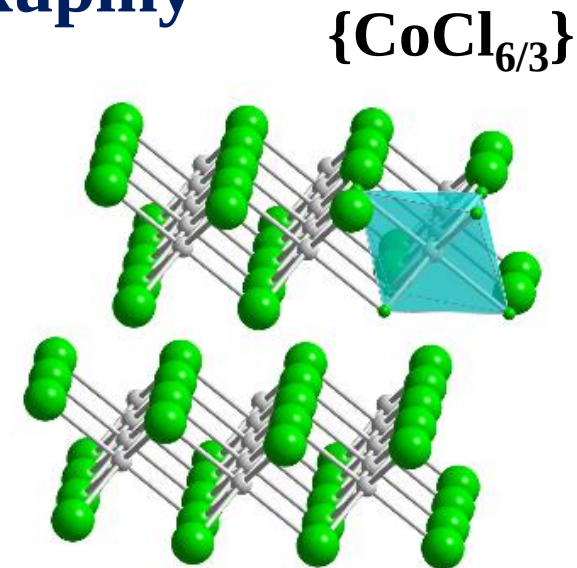
Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 9. skupiny

Halogenidy typu MX_2

- poznáme všetky kobaltnaté halogenidy CoX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

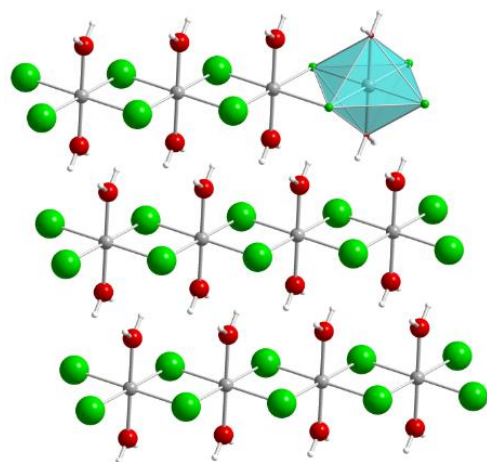


- modrý CoCl_2 sa pripravuje syntézou z prvkov pri vyššej teplote
- má vrstevnatú polymérnu štruktúru,
 - ľahko tvorí hydráty napr. $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



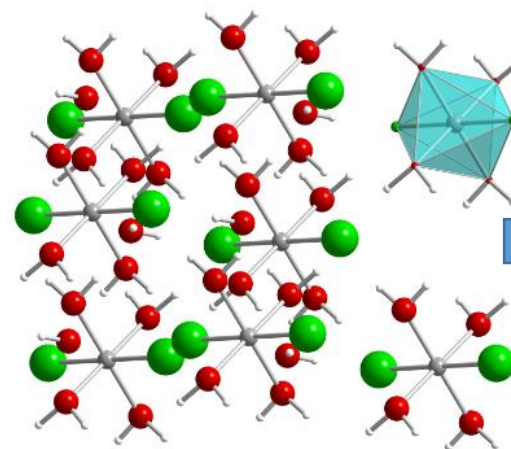
Vrstevnatá štruktúra CoCl_2

- Ružovofialový $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ je východisková zlúčenina v chémii Co^{II}



reťazce tvorené oktaédrami
 $\{\text{CoCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2\}$
spojenými hranami

reťazcová štruktúra $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

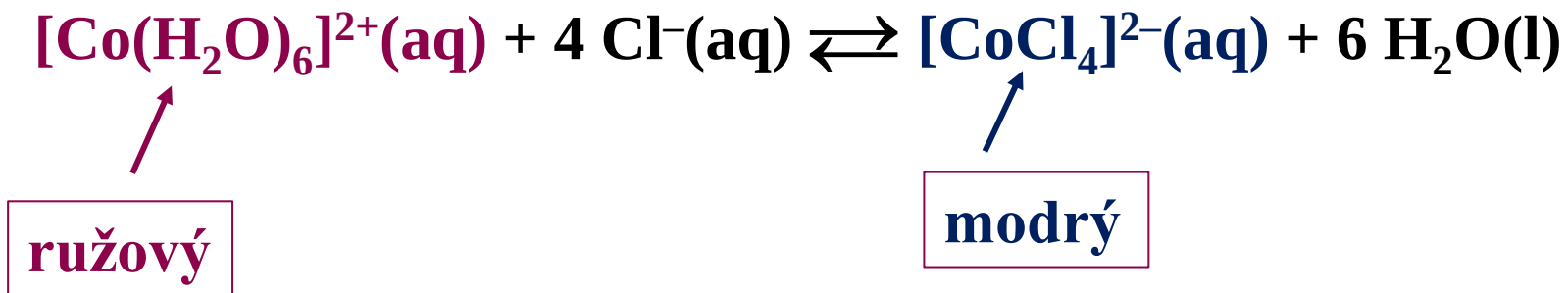


$\text{trans}[\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ jednotky
vzájomne spojené H väzbami
s nekoordinovanými vodami

molekulová štruktúra $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 9. skupiny

- Tvorba tetraédrických komplexov typu $[\text{CoX}_4]^{2-}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCS}, \text{N}_3, \text{OH}$) alebo $[\text{CoX}_2\text{L}_2]$ ($\text{L} =$ neutrálny ligand)
- Pri nadbytku chloridových aniónov v roztoku vznikajú z ružových oktaédrických kationov $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ modré tetraédrické anióny $[\text{CoCl}_4]^{2-}$



Otázka 116. Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 9. skupiny

- a. Pre ktoré atómy prvkov 9. skupiny poznáme všetky halogenidy MX_n ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)?
- b. Jedinými pripravenými jednoduchými halogenidmi Rh^{IV} a Ir^{IV} sú nestále fluoridy MF_4 .
- a) Napíšte v stavovom tvare rovnicu reakcie prípravy IrF_4 redukciou IrF_5 kovovým Ir.
b) Napíšte v stavovom tvare rovnicu disproportionácie IrF_4 pri teplotách nad 400°C .
- c. Uved'te typ a opíšte štruktúru CoF_3 .
- d. V stavovom tvare napíšte rovnicu reakcie CoF_3 s vodou.
- e. Uved'te typ a opíšte štruktúru:
- a) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, b) $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, c) CoCl_2
- f.
- a) V stavovom tvare napíšte komplexotvornú reakciu katiónov $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ v prebytku chloridových aniónov.
b) Uved'te zmenu farby roztoku a tvaru koordinačného polyédra komplexných častíc.

Halogenidy a halogenidokomplexy prvků 10. skupiny

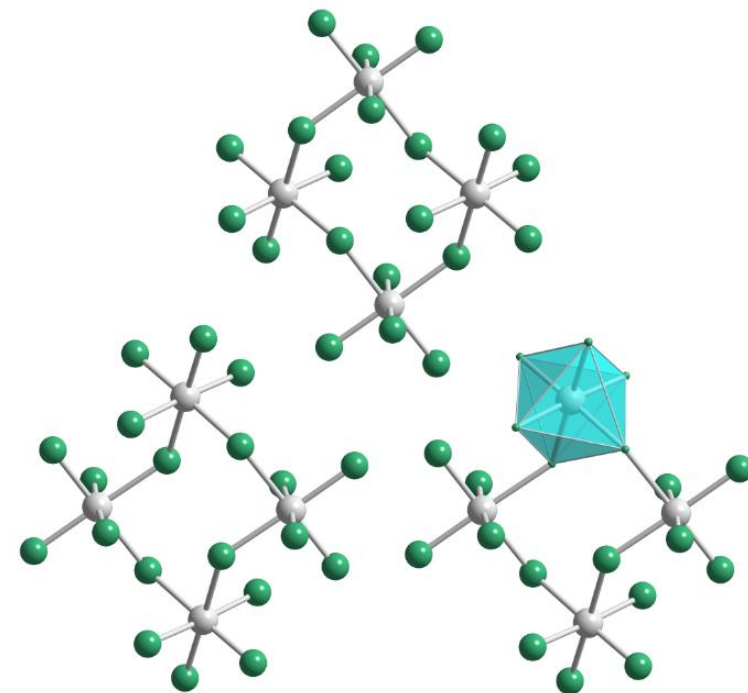
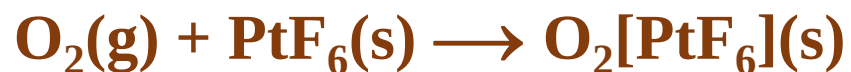
Prehľad bežných halogenidov Ni, Pd, Pt

N _o	Ni	Pd	Pt
II	NiX ₂ (F, Cl, Br, I)	PdX ₂ (F, Cl, Br, I)	PtX ₂ (Cl, Br, I)
III	NiF ₃		PtX ₃ (Cl, Br, I)
IV	NiF ₄	PdF ₄	PtX ₄ (F, Cl, Br, I)
V			PtF ₅
VI			PtF ₆

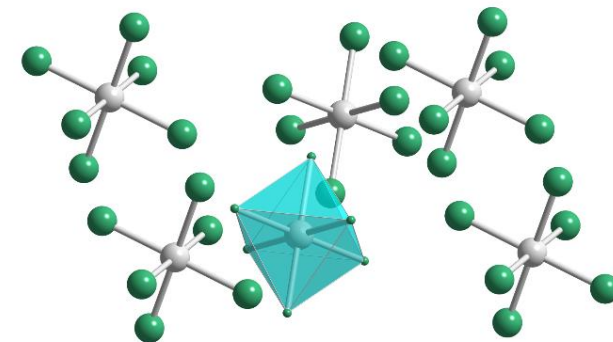
➤ Molekulové halogenidy typu PtF₆ a PtF₅



➤ PtF₆ je červená tuhá látka a veľmi silné oxidačné činidlo – oxiduje Xe za vzniku Xe[PtF₆] či O₂:



tetramérne molekuly (PtF₅)₄.



oktaédrické molekuly PtF₆

Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 10. skupiny

➤ **NiF₄ a NiF₃**

–NiF₄ je možné pripraviť z K₂[NiF₆] a BF₃ (alebo AsF₅) v kvapalnom HF



–je nestály a pri teplotách nad –65 °C sa rozkladá



➤ Červený **K₂[NiF₆]** a fialový **K₃[NiF₆]** sa pripravujú reakciou NiCl₂, KCl a F₂

➤ Anión [NiF₆]^{2–} je diamagnetický (*t*_{2g}⁶*e*_g⁰), zatiaľ čo [NiF₆]^{3–} je paramagnetický (*t*_{2g}⁶*e*_g¹)

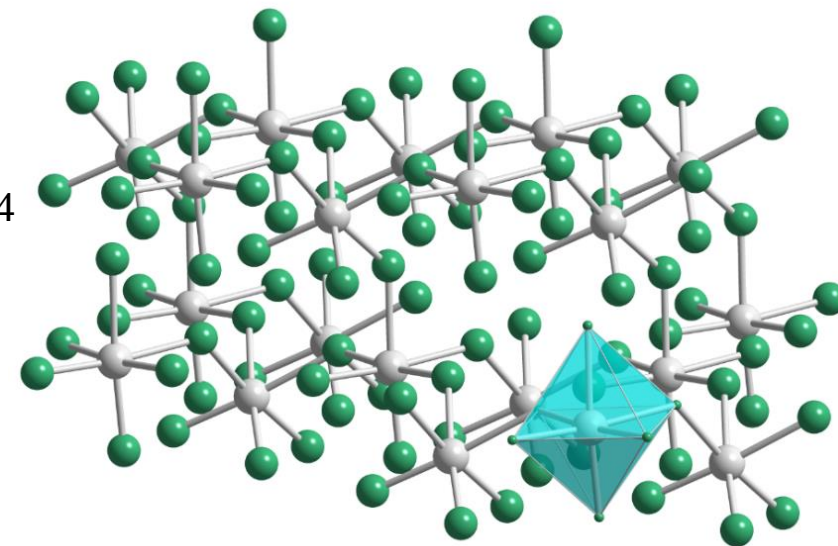
➤ **PdF₄** je diamagnetická červená látka, ktorá sa pripravuje syntézou z prvkov pri 300 °C.

➤ Pod vzorcom **PdF₃** v skutočnosti je komplexná zlúčenina Pd^{II}[Pd^{IV}F₆]

Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 10. skupiny

- Stabilita oxidačného stavu IV v 10. skupine rastie zhora nadol - zlúčeniny Pt^{IV} sú najstálejšie
- Sú známe všetky halogenidy Pt^{IV}
- Pôsobením F_2 na PtCl_2 (pri teplotách $t < 200\text{ }^\circ\text{C}$) vzniká PtF_4
- Reakciou halogénu s Pt vznikajú PtCl_4 a PtBr_4

➤ PtCl_4



3D (skeletová) štruktúra PtF_4

- Oktaedrické komplexy Pt^{IV} a Pd^{IV} sú diamagnetické ($t_{2g}^6 e_g^0$) a veľmi stále (kineticky inertné)

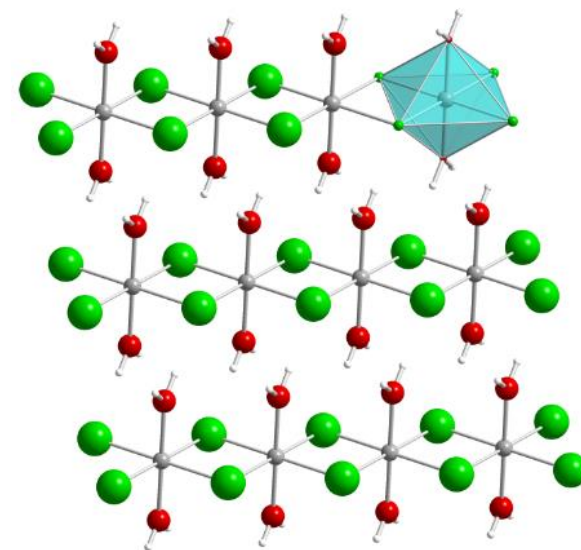
Halogenidy a halogenidokomplexy prvků 10. skupiny

➤ $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ je červenohnedá tuhá látka,



Halogenidy MX_2

- Bezvodé NiF_2 , NiCl_2 , NiBr_2 a NiI_2 se připravují syntézou z prvků
- NiCl_2 žltá bezvodá látka, výchozí látku na přípravu zlúčenin Ni^{II}
- $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ zelená kryštalická látka, obsahující ion $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
- $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ má molekulovou strukturu, obsahující *cis*- $[\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$.
- $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ s řetězcovou polymérou strukturou obsahující oktaedry $\{\text{NiCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2\}$ navzájem připojené mostíkovými atomy chlóru



řetězcová struktura
 $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 10. skupiny

- tetraédrické halogenidokomplexy Ni^{II} majú modré sfarbenie a veľké hodnoty magnetických momentov ($\mu_{\text{ef}} = 3,3 - 4,2 \mu_{\text{B}}$)
- Paládnaté a platnaté komplexy $[\text{MX}_4]^{2-}$ $[\text{MX}_2\text{L}_2]$ sú štvorcové a diamagnetické (d^8). Platnaté komplexy sa vyznačujú mimoriadnou kinetickou inertnosťou, čo umožňuje prípravu (trans-efekt) veľkého počtu koordinačných zlúčenín Pt^{II}

Otázka 117. Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 10. skupiny

a. Uved'te, pre ktoré atómy prvkov 10. skupiny poznáme všetky halogenidy MX_n ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

- a) Ni^{II} b) Pt^{IV} c) Pd^{II} d) Pd^{IV}

b. Uved'te halogenidy Ni, Pd a Pt, v ktorých majú tieto atómy maximálny oxidačný stav.

c.

a) Uved'te typ štruktúry PtF_6 .

b) Dokumentujte silné oxidačné vlastnosti PtF_6 na reakcii s kyslíkom (napíšte ju v stavovom tvare).

c) Ktorý prvok reaguje s PtF_6 podobne ako O_2 ?

d.

a) Opíšte molekulovú štruktúru tetramérneho fluoridu platičného, ktorý má stechiometrický vzorec PtF_5 .

b) Aký je molekulový vzorec uvedenej zlúčeniny?

e.

a) NiF_4 sa pripravuje reakciou $\text{K}_2[\text{NiF}_6]$ s BF_3 v kvapalnom HF. Napíšte túto reakciu v časticovom Stavovom tvare a reakciu klasifikujte.

b) Napíšte v stavovom tvare reakciu rozkladu tuhého NiF_4 pri teplotách nad -65°C .

f. Pre nasledujúce komplexné anióny napíšte elektrónovú konfiguráciu centrálného atómu, uved'te počet nespárených elektrónov a napíšte, či je daná konfigurácia nízkospinová alebo vysokospinová:

- a) $[\text{NiF}_6]^{2-}$ b) $[\text{NiF}_6]^{3-}$

Otázka 118. Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 10. skupiny

a.

a) Napíšte v stavovom tvare rovnicu reakcie prípravy PtCl_4 termickým rozkladom $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$.

b) Napíšte v stavovom tvare rovnicu reakcie PtCl_4 s vodou. Uveďte názov produktu a reakciu klasifikujte.

b. Pre anión $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ napíšte elektrónovú konfiguráciu centrálného atómu, uveďte počet nespárených elektrónov a magnetické vlastnosti.

c. Fluorid platinový má molekulovú a fluorid platičitý polymérnu štruktúru. Ako sa tento fakt prejaví na teplote topenia? Uveďte tvar molekuly PtF_6 . Z akých štruktúrnych jednotiek je zložená polymérna štruktúra PtF_4 ?

d. V zlúčenine NiF_3 , ako aj v anióne $[\text{NiF}_6]^{3-}$, je atóm Ni v oxidačnom stave III. Na základe skupinových trendov by sme teda mohli predpokladať oxidačný stav Pd^{III} v zlúčenine PdF_3 . Je tento predpoklad správny?

e. Kyselinu hexachloridoplatičitú $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ je možné pripraviť reakciou Pt s lúčavkou kráľovskou alebo s kyselinou chlorovodíkovou v prítomnosti chlóru. Napíšte v stavovom tvare rovnice týchto reakcií.

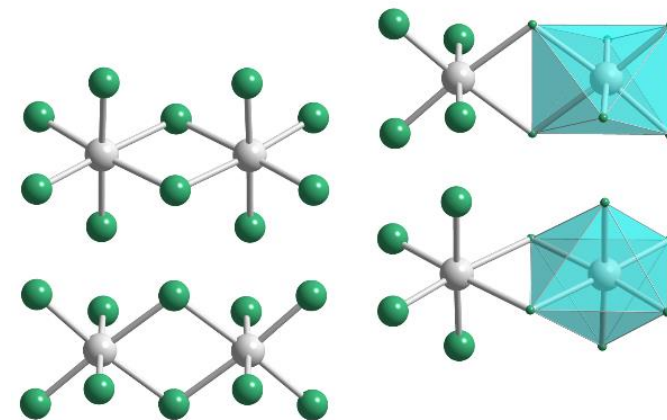
f. Zorad'te anióny $[\text{MX}_6]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) v poradí rastúcej redoxnej stálosti.

g. Opíšte štruktúru hydrátov $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 11. skupiny

Prehľad bežných halogenidov Cu, Ag, Au.

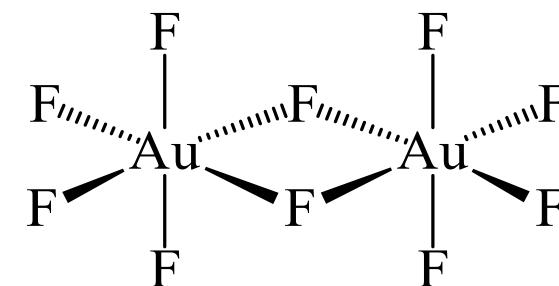
N _o (M)	Cu	Ag	Au
I	CuX (Cl, Br, I)	AgX (F, Cl, Br, I)	AuX (Cl, I)
II	CuX ₂ (F, Cl, Br)	AgF ₂	
III		AgF ₃	AuX ₃ (F, Cl, Br)
V			AuF ₅



dimérny AuF₅

AuF₅ –tuhá reaktívna látka s dimérnou molekulovou štruktúrou

Dá sa pripraviť dvomi spôsobmi:



Au₂F₁₀

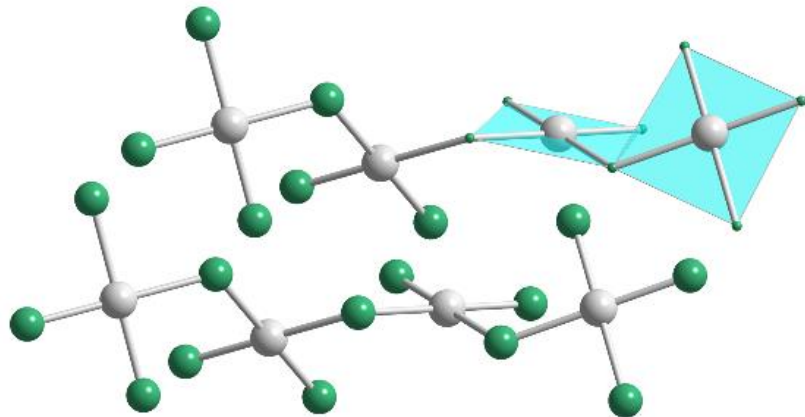
Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 11. skupiny

➤ AuX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)

➤ AuF_3 má reťazcovú polymérnu štruktúru, tvorenú štvorcovými jednotkami $\{\text{AuF}_4\}$

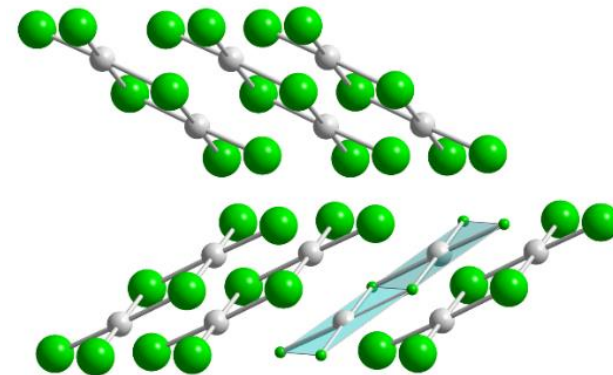
➤ Červený AuCl_3 a hnedý AuBr_3 sú molekulové diamagnetické látky tvorené planárnymi dimérmi Au_2Cl_6 resp. Au_2Br_6 . Pripravujú sa syntézou z prvkov pri $t = 200\text{ }^\circ\text{C}$.

➤ s vodou poskytujú kyselinu:



$\{\text{AuX}_4\}$

Reťazcová štruktúra AuF_3



dimérne molekuly $(\text{AuCl}_3)_2$

Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 11. skupiny

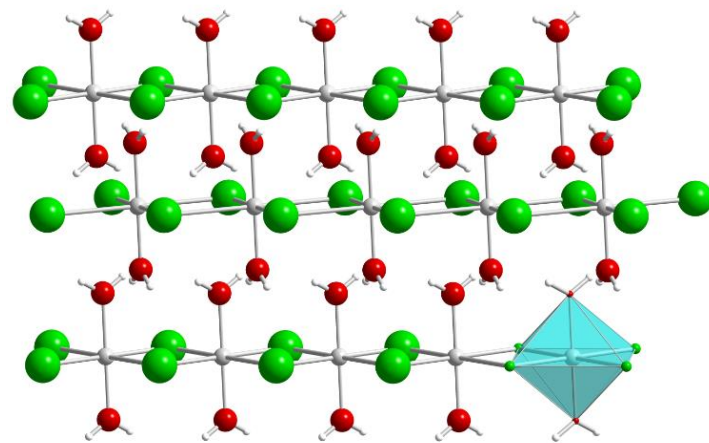
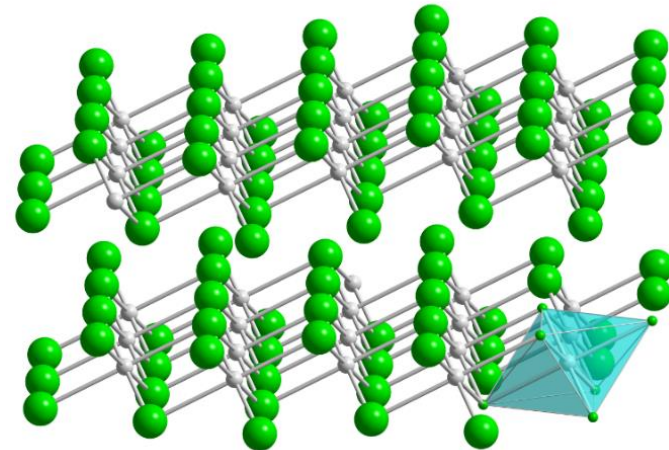
Halogenidy CuX_2

- pripravujú sa syntézou z prvkov
- Biely $\text{CuF}_2 \rightarrow$ modrý $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Hnedý CuCl_2 je hygroskopický a má vrstevnatú štruktúru, atóm Cu^{II} koordinovaný v tetragonálne bipyramidálnom obklopení
- Zelenomodrý $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obsahuje oktaédrické jednotky *trans*- $\{\text{CuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2\}$ spojené hranami do reťazcov

- Anióny s redukčnými vlastnosťami (I^- , CN^- , NCS^-), redukujú Cu^{II} :



Vrstevnatá štruktúra CuCl_2



Reťazcová štruktúra $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

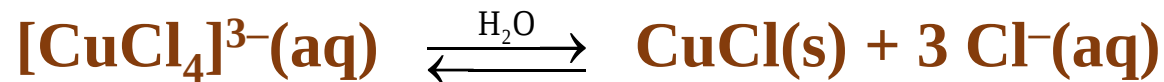
Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 11. skupiny

Halogenidy MX

- **CuX** (X = Cl, Br, I, CuF nie je známy) sú biele tuhé látky, so štruktúru sfaleritu
- Vo vode sú málo rozpustné, rozpúšťajú sa v nadbytku Cl^-



CuCl - príprava



CuBr - príprava

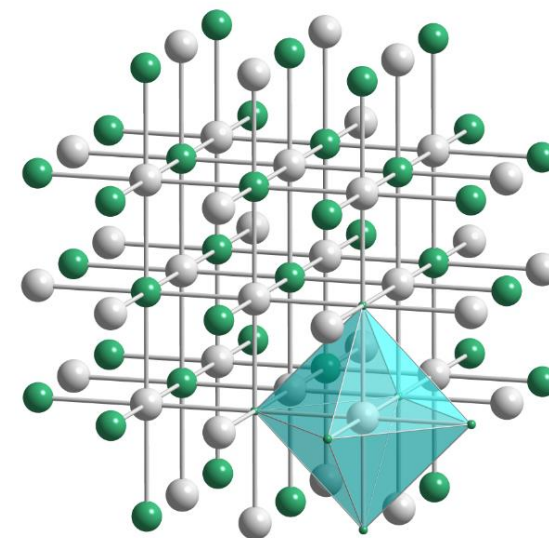


CuI- príprava



Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 11. skupiny

- **AgX** sú biele až žlté tuhé látky s iónovou štruktúrou

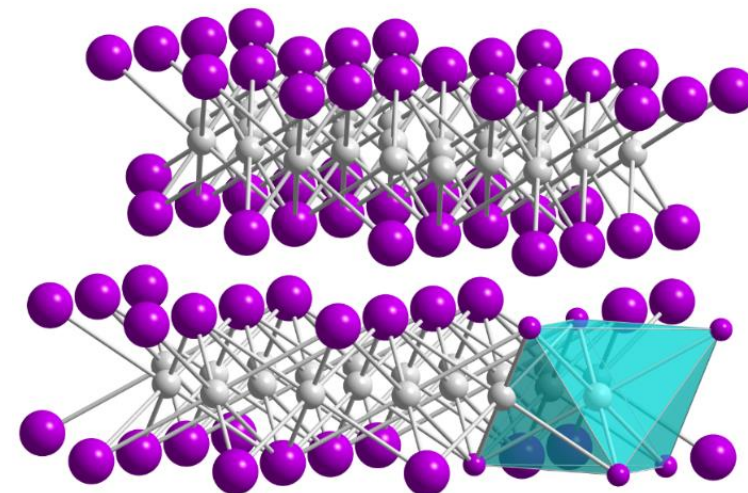


Iónová štruktúra AgF

- **AuCl** a **AuBr** sú žlté tuhé látky. Pripravujú sa:



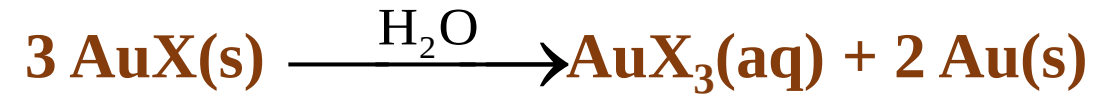
- Žltý **AuI** má vrstevnatú polymérnu štruktúru



Vrstevnatá štruktúra AuI

Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 11. skupiny

➤ Halogenidy AuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) pôsobením vody disproportionujú



➤ V $[\text{AuX}_2]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}$) je lineárne usporiadanie $\text{X}-\text{Au}-\text{X}$.

Otázka 119. Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 11. skupiny

a. Pre ktoré atómy prvkov 11. skupiny poznáme všetky halogenidy MX_n ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)?

- a) Cu^{II} b) Au^{III} c) Au^{I} d) Ag^{I} .

b. Ktorý z dvojice atómov prvkov 11. skupiny tvorí stálejšie chloridy a bromidy?

- a) Cu^{I} alebo Cu^{II} , b) Ag^{I} alebo Ag^{III} , c) Au^{I} alebo Au^{III} .

c. Napíšte v stavovom tvare rovnice reakcií dvojstupňových príprav AuF_5

- a) Au reaguje s F_2 v prítomnosti O_2 za zvýšenej teploty a tlaku,
b) Au reaguje s KrF_2

d. Štruktúrnym vzorcom vyjadrite a opíšte dimérnu štruktúru AuF_5 v tuhom stave.

e.

- a) Štruktúrnym vzorcom vyjadrite a opíšte dimérnu štruktúru halogenidov AuX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) v tuhom stave.
b) Uved'te koordinálny polyéder atómu Au^{III} a magnetické vlastnosti AuX_3 .

f. Napíšte v stavovom tvare rovnicu reakcie tuhých halogenidov AuX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) s vodou. Reakciu klasifikujte.

Otázka 120. Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 11. skupiny

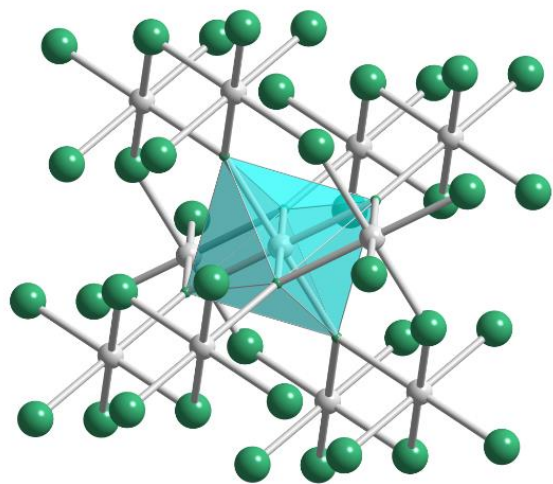
- a. Uved'te typ štruktúry CuCl_2 a $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Akým vzorcom je vhodnejšie vyjadriť zloženie uvedených chloridov?
- b.
- a) V stavovom tvare napíšte rovnicu reakcie CuCl vo vodnom roztoku s nadbytkom aniónov Cl^- . Reakciu klasifikujte.
- b) Ako možno z roztoku obsahujúceho tetrachloridomeďnanové anióny získať CuCl ?
- c. V stavovom časticovom tvare napíšte rovnicu reakcie kationov Cu^{2+} s vodným roztokom aniónov CN^- . V reakcii uveďte oxidovadlo a redukovadlo. Pomenujte produkty reakcie.
- d. V stavovom tvare napíšte rovnicu reakcie vodného roztoku CuBr_2 s vodným roztokom K_2SO_3 . V reakcii uveďte oxidovadlo a redukovadlo.
- e. V stavovom tvare napíšte
- a) rovnicu reakcie síranu meďnatého s meďou v prítomnosti nadbytku kyseliny chlorovodíkovej.
- b) rovnicu reakcie, ktorá prebieha pri zriedení roztoku za vzniku bielej zrazeniny.
- f. V stavovom tvare napíšte rovnicu
- a) reakcie prípravy chloridu zlatného z chloridu zlatitého,
- b) disproportionácie chloridu zlatného vo vode.

Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 12. skupiny

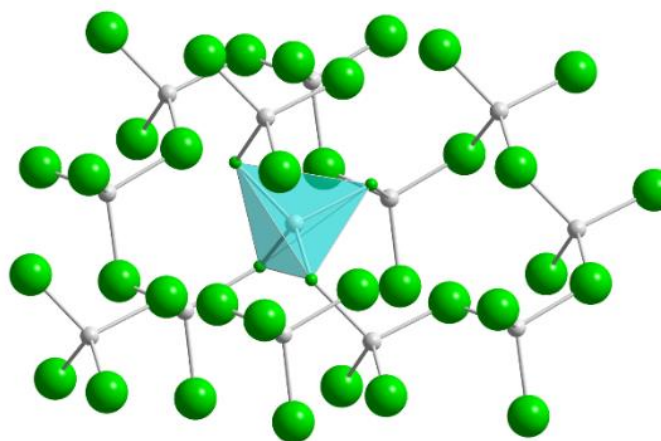
Prehľad bežných halogenidov Zn, Cd, Hg

N _o	Zn	Cd	Hg
I			Hg ₂ X ₂ (F, Cl, Br, I)
II	ZnX ₂ (F, Cl, Br, I)	CdX ₂ (F, Cl, Br, I)	HgX ₂ (F, Cl, Br, I)

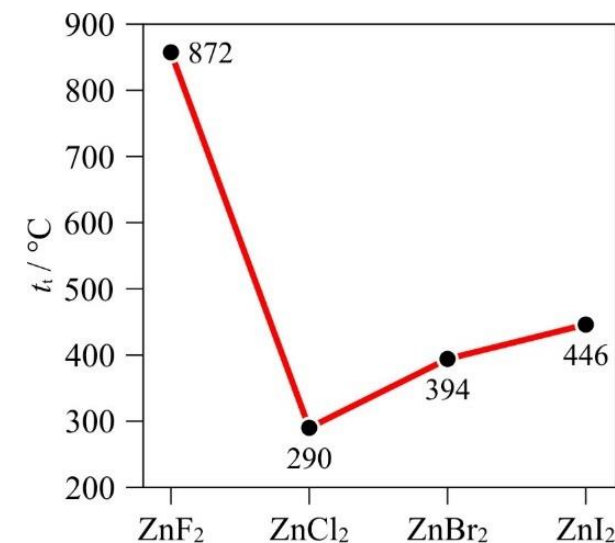
➤ **MF₂** (M = Zn, Cd, Hg) sú iónové zlúčeniny, majú preto vysoké t_{top} a t_{var} a slabšiu rozpustnosť vo vode v porovnaní s ostatnými halogenidmi (tie majú vrstevnatú štruktúru s kovalentnejším charakterom väzieb)



3D (skeletová) štruktúra ZnF₂



3D (skeletová) štruktúra ZnCl₂



Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 12. skupiny

ZnX₂ príprava



- Rozpustnosť ZnF₂ vo vode je malá, ostatné halogenidy ZnX₂ (X = Cl, Br, I) sa vo vode rozpúšťajú veľmi dobre

CdX₂ príprava (CdX₂ (X = Br, I) pripravujú priamo zlučovaním prvkov)



HgX₂ príprava (zlučovaním ortuti s halogénmi X₂). HgF₂ sa vodou rozkladá



Halogenidy a halogenidokomplexy prvků 12. skupiny

HgCl₂ (sublimát)



➤ Atóm Hg^{II} (*d*¹⁰) tvorí komplexné častice s k. č. od 2 do 6. Kation Hg²⁺ je podobne ako Cd²⁺ mäkkým centrálnym atómom (mäkkou Lewisovou kyselinou)



K₂[HgI₄] (Nesslerovo činidlo – dôkaz amoniaku)



↑
žltohnedý

Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 12. skupiny

Halogenidy Hg_2X_2

- Ortuťné zlúčeniny Hg^{I} obsahujú dva atómy $(\text{Hg}_2)^{\text{II}}$ viazané jednoduchou väzbou $\text{Hg}-\text{Hg}$. Katióny Hg_2^{2+} sú stabilné aj vo vodnom roztoku
- Všeobecná metóda prípravy ortuťných zlúčenín: synproporcionačná reakcia Hg so zlúčeninami Hg^{II}



- Prídavok iónov posúva rovnováhu doľava



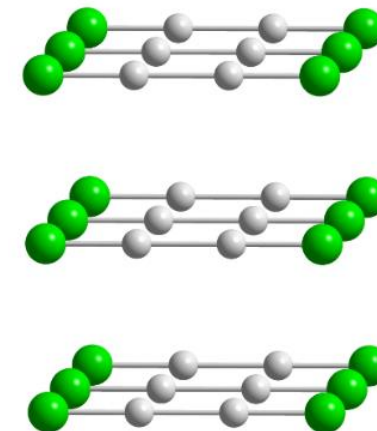
Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 12. skupiny

Halogenidy Hg_2X_2

- Hg_2F_2 sa vodou rozkladá



- Ostatné halogenidy Hg_2X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) sú relatívne stabilné



molekulový Hg_2Cl_2

- Triviálny názov Hg_2Cl_2 je *kalomel* (pochádza od čierneho zafarbenia od Hg)



Otázka 121. Halogenidy a halogenidokomplexy prvkov 12. skupiny

a. Pre ktoré atómy prvkov 12. skupiny poznáme halogenidy?

a) Zn^{II} , b) Cd^{II} , c) Hg^{I} , d) Hg^{II} .

b.

a) Uved'te, ktorý z halogenidov ZnX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) má najväčšiu teplotu topenia a vysvetlite prečo.

b) Uved'te, ktorý z halogenidov ZnX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) je najmenej rozpustný vo vode a vysvetlite prečo.

c.

a) Uved'te, ktorý z halogenidov CdX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) má najväčšiu teplotu topenia a vysvetlite prečo.

b) Uved'te, ktorý z halogenidov CdX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) je najmenej rozpustný vo vode a vysvetlite prečo.

d.

a) Opíšte všeobecnú metódu prípravy ortutných zlúčenín zo zlúčenín Hg^{II} . Metódu prípravy vyjadrite rovnicou reakcie v stavovom tvare.

b) Použite uvedený spôsob na prípravu Hg_2Cl_2 . Vyjadrite rovnicu reakcie v stavovom tvare. Reakciu klasifikujte.

e. V stavovom tvare napíšte rovnicu reakcie dôkazu amoniaku, ak viete, že sa na tento dôkaz používa vodný roztok $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ v prítomnosti KOH . Reakciu klasifikujte.

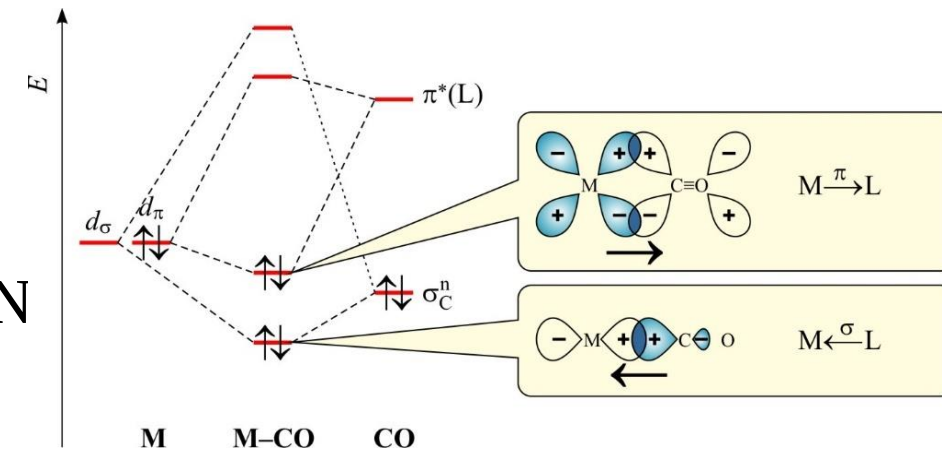
f. Prečo nie je možné po pridaní vodného roztoku $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ k roztoku ortutných kationtov Hg_2^{2+} pripraviť sulfid ortutný Hg_2S ? V stavovom tvare napíšte rovnicu reakcie, ktorá prebieha. Reakciu klasifikujte.

Kyanidy CN^- - všeobecne

- Soli kyanovodíka HCN, považované za pseudohalogenidy
- Izoelektrónový s CO, N_2 a NO^+ , tvorí silné ligandové pole = nízkospinové komplexy
- Kyanidy *d* prvkov sú nerozpustné vo vode (okrem $\text{Hg}(\text{CN})_2$), v nadbytku kyanidov sa tvoria rozpustné kyanidokomplexy



- σ -donorový, π -akceptorový monodentátny ligand $\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}$
- Menej často mostíkový ligand $\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{M}$



- Rozpustné kyanidy sú silné jedy, viažu sa namiesto O_2 na enzým cytochróm c oxidázu
- Eliminácia CN^- : tvorba stabilných a inertných komplexov $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

Kyanidy a kyanidokomplexy Cr^{II} a Cr^{III}

➤ Cr^{III} s k.č. = 6:

$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ – žltá, paramagnetická zlúčenina ($t_{2g}^3 e_g^0$, $S = 3/2$)

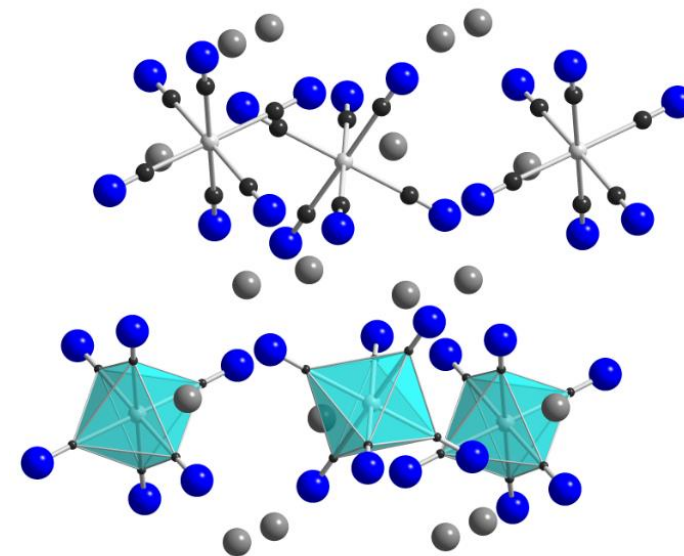


➤ Cr^{II} s k.č. = 6 :

a) $\text{K}_4[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ – paramagnetická zlúčenina ($t_{2g}^4 e_g^0$, $S = 1$)



b) $(\text{NEt}_4)_3[\text{Cr}(\text{CN})_5]$ – k.č. = 5, tvar trigonálnej bipyramídy aj tetragonálnej pyramídy



iónová štruktúra
 $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$

Kyanidy a kyanidokomplexy Mn^{II} a Mn^{III}

➤ Mn^{III} s k.č. = 6:

$\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ – tmavočervená, paramagnetická zlúčenina ($t_{2g}^4 e_g^0$, $S = 1$)



➤ Mn^{II} s k.č. = 6:

$\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – modrá, paramagnetická zlúčenina ($t_{2g}^5 e_g^0$, $S = 1/2$)



➤ Ľahko sa oxiduje vzduchom



Otázka 133. Kyanidy a kyanidokomplexy Cr^{II} a Cr^{III} a Mn^{II} a Mn^{III}

a.

a) Napíšte v stavovom aj časticovom tvare rovnicu reakcie prípravy $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ z vodného roztoku CrCl_3 . Reakciu klasifikujte.

b) Uved'te typ štruktúry a opíšte štruktúru tuhého $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$.

c) Napíšte elektrónovú konfiguráciu atómu Cr^{III} v anióne $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$, uved'te počet nespárených elektrónov a chromofór komplexného aniónu.

b.

a) Napíšte v stavovom tvare rovnicu reakcie prípravy $(\text{NEt}_4)_3[\text{Cr}(\text{CN})_5]$ z vodného roztoku $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ a roztoku kyanidu tetraetylamónneho – NEt_4CN .

b) Aký tvar koordinačného polyédra $[\text{Cr}(\text{CN})_5]^{3-}$ môžeme predpokladať v zlúčenine $(\text{NEt}_4)_3[\text{Cr}(\text{CN})_5]$?

c.

a) Napíšte v stavovom tvare rovnicu reakcie prípravy $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ z vodného roztoku $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ oxidáciou s peroxidom vodíka.

b) Napíšte elektrónovú konfiguráciu atómu Mn^{III} v $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$, uved'te počet nespárených elektrónov a chromofór komplexného aniónu.

d.

a) Napíšte v časticovom tvare oxidáciu aniónu $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ vzdušným kyslíkom vo vodnom roztoku. b)

Napíšte elektrónovú konfiguráciu atómu Mn^{II} v $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, uved'te počet nespárených elektrónov a chromofór komplexného aniónu.

Kyanidokomplexy Fe^{III}

Najvýznamnejšia soľ:

K₃[Fe(CN)₆] (červená krvná soľ) - hexakyanidoželezitan draselný

–vo vode dobre rozpustný s $t_{2g}^5e_g^0$, $S = 1/2$.

Príprava:

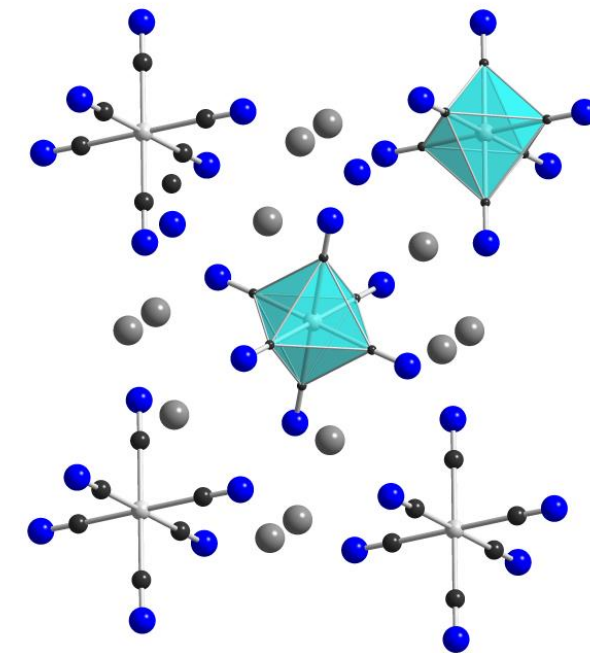


➤ Anióny $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ majú oxidačné vlastnosti



➤ Anión $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ je kineticky labilný = potenciálna toxicita

rýchlo nahradzuje anióny CN⁻ v koordinačnej sfére
- menej toxický než alkalické kyanidy



**Kryštálová štruktúra
iónového K₃[Fe(CN)₆]**

Kyanidokomplexy Fe^{II}

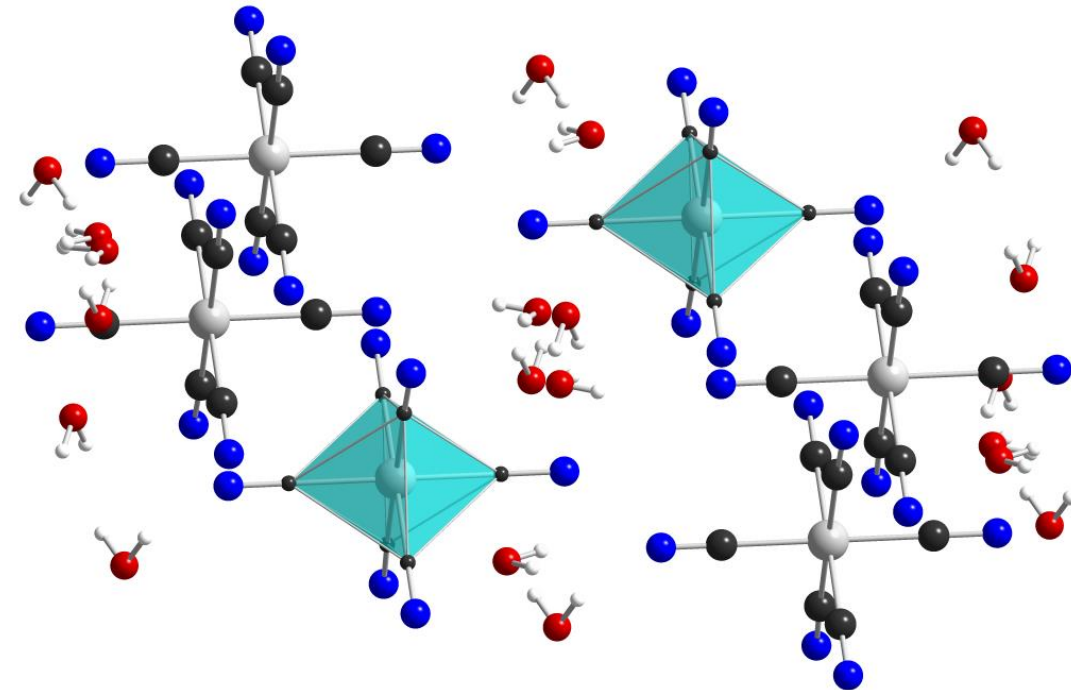
K₄[Fe(CN)₆].3H₂O (žltá krvná soľ)

- vo vode dobre rozpustná, diamagnetická netoxická látka s $t_{2g}^6 e_g^0$, $S = 0$.

- Anióny [Fe(CN)₆]⁴⁻ veľká termodynamická stálosť $\beta_6 = 10^{37}$
- je kineticky inertný = stabilizácia ligandovým poľom



Príprava a zároveň zneškodňovanie kyanidov



Berlínska a Turnbullova modrá - $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3(\text{s})$

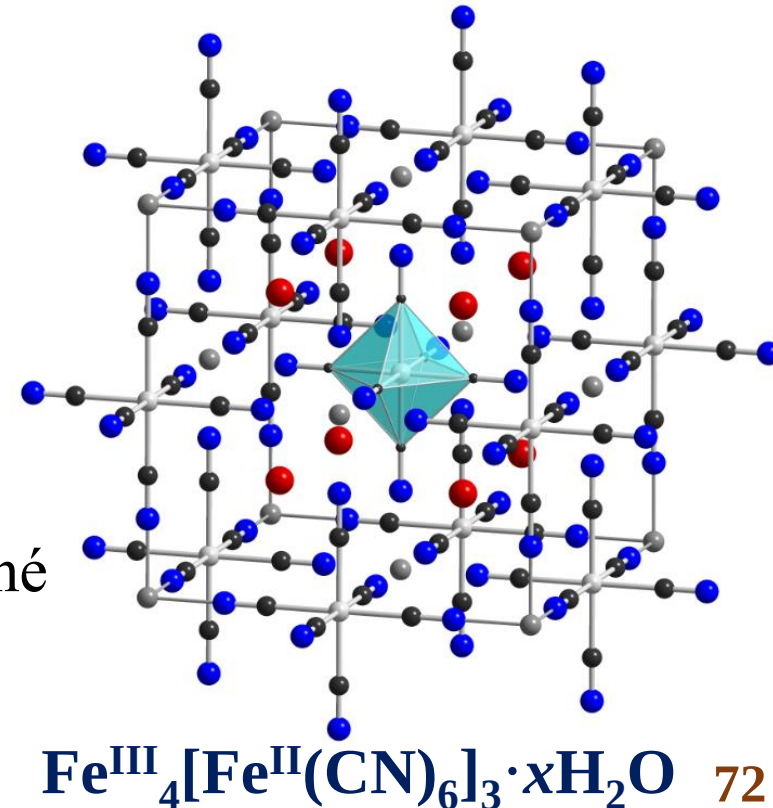


Dôkaz prítomnosti Fe^{II} zlúčenín

Netoxické tmavomodré pigmenty

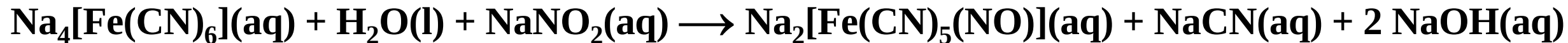


- Berlínska aj Turnbullova modrá majú rovnaké zloženie $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 14$)
- Rôzny spôsob prípravy vedie k inej veľkosti častíc, iným prímiesiam = iný odtieň ich modrej farby.
- V štruktúre sú **nízko-spinové** Fe^{II} a **vysoko-spinové** Fe^{III} prepojené **mostíkovými** aniónmi CN^- ($\text{Fe}^{\text{II}}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Fe}^{\text{III}}$). Atómy Fe majú chromofór $\{\text{FeC}_6\}$ alebo $\{\text{FeN}_6\}$

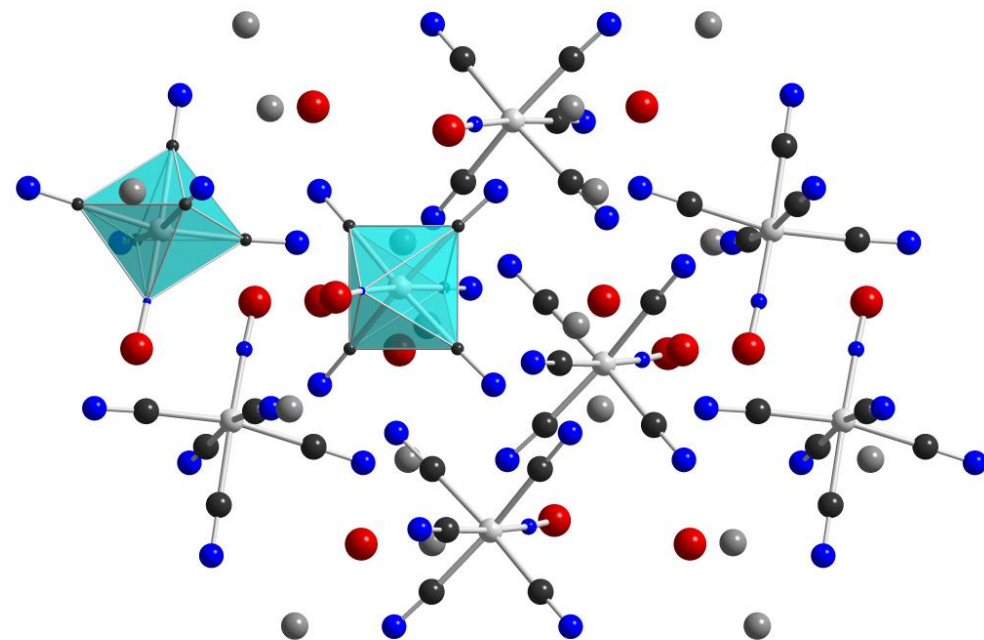


Nitroprusid sodný - $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

dihydrát pentakyanido-nitrozylželeznatanu sodného



- červená diamagnetická tuhá látka, derivát $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
- je prítomný nitrozylový kation NO^+
- oxidačný stav atómu Fe je II, chromofór $\{\text{FeC}_5\text{N}\}$



Využitie:

- liek na zníženie krvného tlaku (uvolňuje NO)
- Na dôkaz aniónov S^{2-} (vznik červeného $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NOS})]^{4-}$)



Otázka 134. Kyanidy a kyanidokomplexy Fe^{II} a Fe^{III}

a.

- a) V stavovom tvare napíšte rovnicu reakcie vzniku červenej krvnej soli oxidáciou $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ plynným chlórrom vo vodnom roztoku.
- b) Uved'te zloženie červenej krvnej soli v tuhom stave.
- c) Uved'te typ štruktúry a opíšte štruktúru červenej krvnej soli.
- d) Napíšte elektrónovú konfiguráciu atómu Fe^{III} v červenej krvnej soli, uveďte počet nespárených elektrónov a chromofór komplexného aniónu.
- e) Je červená krvná soľ rozpustná vo vode? Je to toxická alebo netoxická soľ? Porovnajte jej toxicitu s kyanidmi alkalických kovov.

b. Anióny $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ majú oxidačné vlastnosti. Napíšte v časticovom tvare rovnicu oxidácie aniónov S^{2-} pomocou vodného roztoku $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

c.

- a) V stavovom tvare napíšte rovnicu reakcie vzniku Berlínskej modrej reakciou vodného roztoku železitej soli a vodného roztoku $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.
- b) Uved'te zloženie Berlínskej modrej
- c) Opíšte štruktúru Berlínskej modrej.

Otázka 134. Kyanidy a kyanidokomplexy Fe^{II} a Fe^{III}

- d.** a) V stavovom tvare napíšte rovnicu reakcie vzniku žltej krvnej soli reakciou roztoku železnatej soli s nadbytkom KCN.
- b) Uved'te zloženie žltej krvnej soli v tuhom stave.
- c) Opíšte štruktúru žltej krvnej soli.
- d) Je rozpustná vo vode? Je to toxická alebo netoxická soľ? Vysvetlite.
- e) Napíšte elektrónovú konfiguráciu atómu Fe^{II} v žltej krvnej soli. Uved'te počet nespárených elektrónov, magnetické vlastnosti a chromofór komplexného aniónu.
- e.** a) V stavovom tvare napíšte rovnicu reakcie vzniku nitroprusidu sodného reakciou $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ s vodným roztokom NaNO_2 .
- b) Uved'te zloženie nitroprusidu sodného v tuhom stave a pomenujte ho.
- c) Opíšte štruktúru nitroprusidu sodného v tuhom stave. Vysvetlite jeho diamagnetické vlastnosti.
- d) Uved'te dôležité využitie nitroprusidu sodného.
- f.** Porovnajte vlastnosti $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ a $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Správne tvrdenie podčiarknite a vysvetlite.
- a) je vo vode rozpustný/nerozpustný a) je vo vode rozpustný/nerozpustný
- b) je toxický/netoxický b) je toxický/netoxický
- c) CN^- uvoľňuje rýchlo/pomaly c) CN^- uvoľňuje rýchlo/pomaly
- d) je nízkospinový/vysokospinový d) je nízkospinový/vysokospinový
- e) je diamagnetický/paramagnetický e) je diamagnetický/paramagnetický
- f) je silné/slabé oxidovadlo f) je silné/slabé oxidovadlo

Kyanidokomplexy Co^{II} a Co^{III}

➤ Co^{III} – väčšinou oktaedrické, významný vplyv stabilizačnej energie kryštálového poľa (CFSE)
 $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ – žltá, diamagnetická zlúčenina ($t_{2g}^6 e_g^0$, $S = 0$)



➤ Co^{II} – štruktúrne rôznorodejšie, vplyv CFSE nie je taký výrazný ($t_{2g}^6 e_g^1$), k.č. 5 a 4
– majú redukčné účinky



Medziprodukt - hydridový komplex $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$

➤ Anión $[\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}]^{3-}$ je efektívny homogénny katalyzátor hydrogenácie alkénov.

Príprava



Kyanidokomplexy Ni^{I} a Ni^{II}

➤ Ni^{II} – k.č. 4 a 5

$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ – žltá, vo vode rozpustná
diamagnetická zlúčenina

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ je štvorcovo planárny, d^8 , CFSE vplyv



Oktaéder, $t_{2g}^6 e_g^2$, $S = 1$

Štvorec, $e_g^4, a_{1g}^2, b_{2g}^2, b_{1g}^0$, $S = 0$

➤ V $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ je zmes $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$:

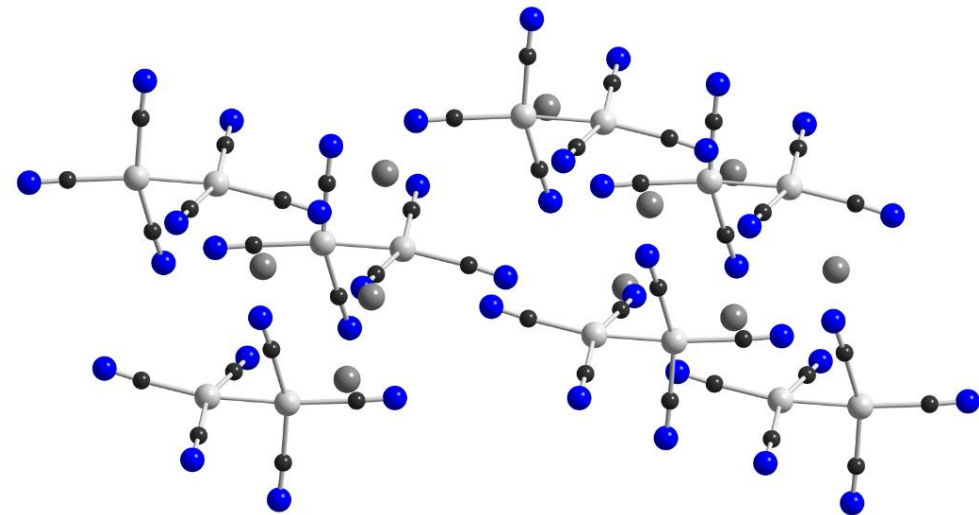
trigonálne-bipyramidálny $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}(\text{aq}) \rightleftharpoons$ tetragonálne-pyramidálny $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}(\text{aq})$

➤ V $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5]$ sú tetragonálne-pyramidálny $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$

➤ Ni^{I} – sú vzácne

$\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$ – obsahuje diamagnetický dvojjadrový $[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]^{4-}$

– štruktúru tvoria dva navzájom kolmé fragmenty $\{\text{Ni}(\text{CN})_3\}$ spojené Ni-Ni väzbou.



Molekulová štruktúra
 $\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$

Otázka 135. Kyanidy a kyanidokomplexy Co^{II} a Co^{III} a Ni^{I} a Ni^{II}

a.

a) V stavovom tvare napíšte rovnicu reakcie vzniku $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ oxidáciou $\text{Co}(\text{CN})_2$ kyslíkom v prítomnosti nadbytku vodného roztoku KCN.

b) Napíšte elektrónovú konfiguráciu atómu Co^{III} v $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$. Je komplexný anión $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ kineticky labilný alebo kineticky inertný?

b.

a) V stavovom tvare napíšte rovnicu reakcie vodného roztoku $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_5]$ s nadbytkom roztoku KCN.

b) Vysvetlite, prečo doteraz nebol pripravený komplex $\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$

c.

a) V stavovom tvare napíšte rovnicu prípravy $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ z vodného roztoku soli Ni^{II} . Reakciu klasifikujte.

b) Aký typ koordinačného polyédra a magnetické vlastnosti predpokladáte pre anión $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$?

d.

a) V stavovom tvare napíšte rovnicu prípravy $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{2-}$ z vodného roztoku $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$.

b) Aký typ koordinačného polyédra predpokladáte v prípade aniónu $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{2-}$?

Kyanidokomplexy Cu^{I} , Ag^{I} , Au^{I}

- **CuCN** – biela/slabo žltá, diamagnetická tuhá látka
 - vyskytuje sa v dvoch polymorfných formách ($t_{\text{prem}} = 290\text{ }^{\circ}\text{C}$)
 - využíva sa ako katalyzátor v organickej syntéze, na galvanické pokovovanie medi alebo na prípravu nitrilov

Príprava



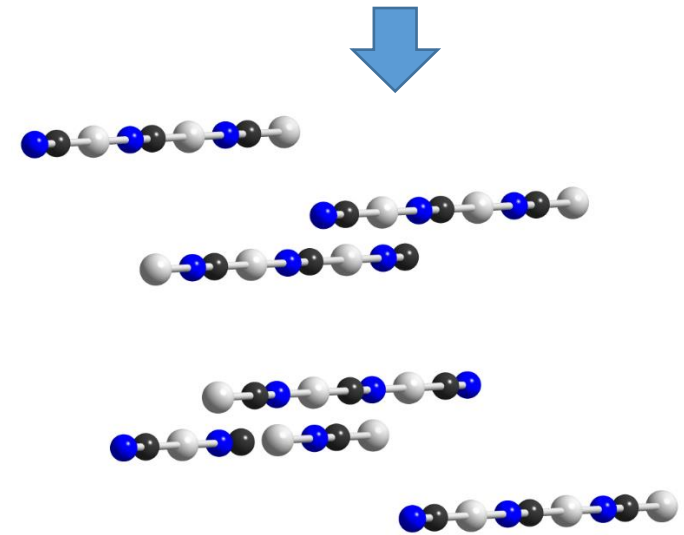
- **AgCN a AuCN** - lineárnu polymérnu štruktúru ako CuCN.



- $[\text{M}(\text{CN})_2]^{-}$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$) sa používajú pri získavaní Ag a Au



lineárne reťazce



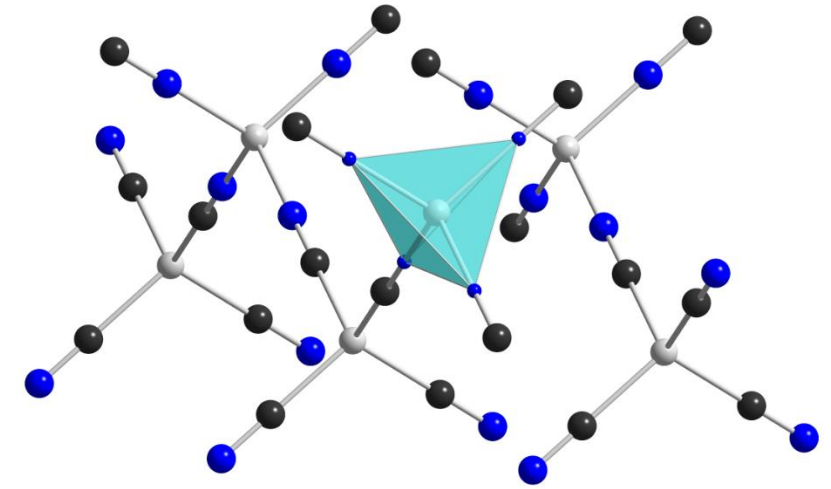
Reťazcová polymérna štruktúra
vysokoteplotnej modifikácie CuCN

Kyanidokomplexy Zn^{II} , Cd^{II} a Hg^{II}

- $\text{Zn}(\text{CN})_2$ – biela tuhá látka, 3D skeletová štruktúra, k.č. 4
- využíva sa na galvanické pokovovanie Zn



- $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ – diskkrétne tetraédrické anióny,
podobne aj u $[\text{Zn}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ a $[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}$

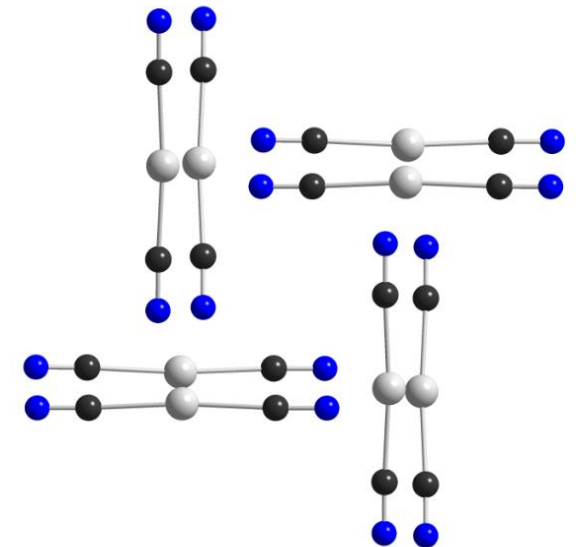


3D (skeletová) štruktúra $\text{Zn}(\text{CN})_2$

- $\text{Cd}(\text{CN})_2$ – biela tuhá látka, podobný ako $\text{Zn}(\text{CN})_2$
- $\text{Hg}(\text{CN})_2$ – biela tuhá látka, molekulová štruktúra, k.č. 2
- dobre rozpustná v polárnych rozpúšťadlách (voda, alkohol)
- lineárne molekuly $\text{Hg}(\text{CN})_2$ v roztoku aj v tuhom stave



- $\text{Hg}_2(\text{CN})_2$ – nepoznáme



Molekulová štruktúra $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 80

Otázka 136. Kyanidokomplexy Cu^{I} , Ag^{I} , Au^{I} , Zn^{II} , Cd^{II} a Hg^{II}

a.

a) V stavovom tvare napíšte rovnicu reakcie vodného roztoku soli Cu^{II} s roztokom obsahujúcim anióny CN^- . Reakciu klasifikujte.

b) Uved'te typ a opíšte štruktúru CuCN .

b.

a) V stavovom tvare napíšte rovnicu reakcie prípravy aniónov $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$ zo zodpovedajúcich kyanidov MCN ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$). Reakciu klasifikujte.

b) Uved'te tvar aniónov $[\text{M}(\text{CN})_2]^-$ ($\text{M} = \text{Ag}, \text{Au}$).

c.

a) V stavovom tvare napíšte rovnicu reakcie prípravy $\text{Zn}(\text{CN})_2$ z vodného roztoku síranu zinočnatého.

b) Uved'te typ a opíšte štruktúru $\text{Zn}(\text{CN})_2$.

c) V stavovom tvare napíšte rovnicu reakcie rozpúšťania $\text{Zn}(\text{CN})_2$ vo vodnom roztoku KCN .

d.

a) V stavovom tvare napíšte rovnicu reakcie prípravy $\text{Hg}(\text{CN})_2$ z vodného roztoku dusičnanu ortuťnatého.

b) Uved'te typ a opíšte štruktúru $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

c) V stavovom tvare napíšte rovnicu reakcie ortuťnej soli s vodným roztokom obsahujúcim nadbytok aniónov CN^- .