

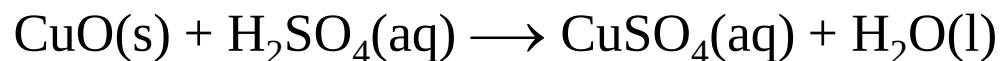
Soli kyslíkatých kyselín a koordinačné zlúčeniny *d*-prvkov

I. Časť prednášky

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

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

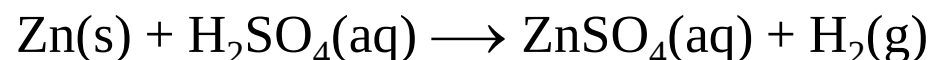
– **Reakcia príslušnej kyseliny s oxidom (alebo hydroxidom) kovu**, napr.



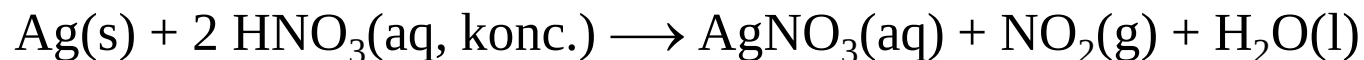
– **Reakcia príslušnej kyseliny s uhličitanom kovu**



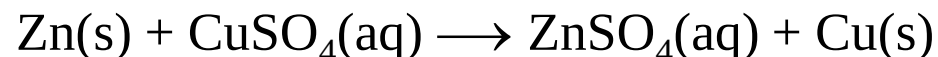
– **Reakcia kyseliny s neušľachtilým kovom**, napr.



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



– **Redoxné reakcie**, napr.



– **Zrážacie reakcie**, napr.



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

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

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

Sírany

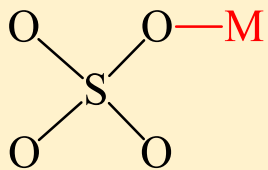
Sírany obsahujú **tetraédrický anión** SO_4^{2-} . **Väzba s atómom kovu** je prevažne **iónová**, len zriedkavo **kovalentná alebo koordináčna**. **Sírany prechodných d-prvkov sú dobre rozpustné vo vode**, pričom **anión** SO_4^{2-} **nehydrolyzuje**. **Zahrievaním sa rozkladajú na oxid kovu a oxid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



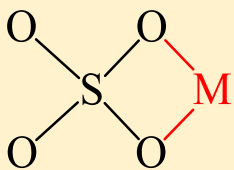
Mnohé sírany **kryštalizujú v podobe hydrátov** a viaceré majú triviálne názvy, napr. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**zelená skalica**), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**modrá skalica**), $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**biela skalica**).

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

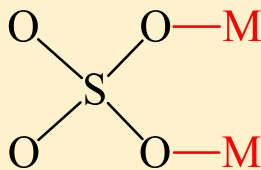
Síranový anión SO_4^{2-} sa v **sulfátokomplexoch viaže ako koncový, chelátový alebo mostíkový ligand**.



koncový



chelátový



mostíkový

Spôsoby koordinácie SO_4^{2-} v sulfátokomplexoch.

Kondenzačné reakcie kyslíkatých aniónov 5. a 6. skupiny

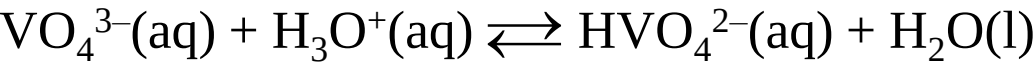
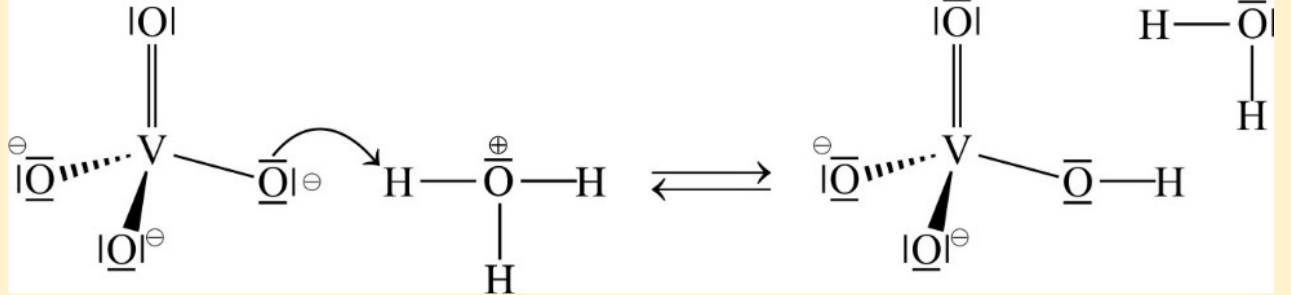
Pre oxoanióny d-prvkov 5. a 6. skupiny sú charakteristické kondenzačné reakcie, pri ktorých vznikajú izopolyanióny (oligoméry), napr. $V_{10}O_{28}^{6-}$ alebo $Mo_6O_{19}^{2-}$.

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

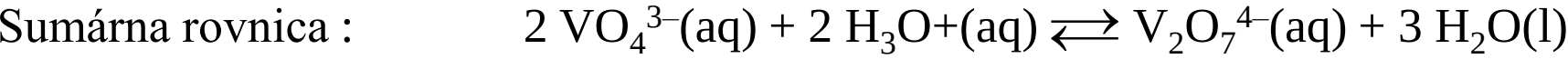
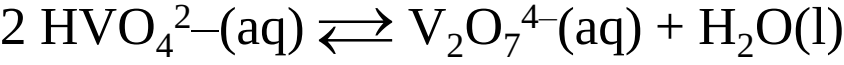
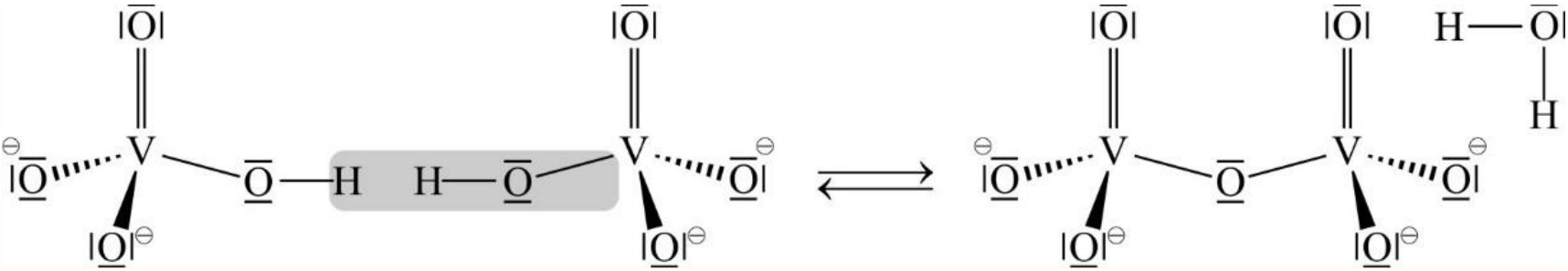
Izopolyanióny (homopolyanióny) sú anióny typu $M_xO_y^{n-}$, ktoré obsahujú aspoň dva atómy prvku M, pričom atómy M sú v nich pospájané mostíkovými atómami kyslíka.

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

Stupeň kondenzácie vanadičnanových(3–) aniónov **závisí od pH a od celkovej koncentrácie častíc V^V**. **Ak sa rozpustí V₂O₅ vo veľmi zásaditom roztoku (pH > 13), vznikajú izolované anióny VO₄^{3–}**. **Okysľovanie zásaditého roztoku** obsahujúceho anióny VO₄^{3–} vedie **najskôr k vzniku aniónu HVO₄^{2–}**



Kondenzáciou dvoch aniónov HVO₄^{2–} ([VO₃(OH)]^{2–}) **vzniká divanadičnanový(4–) anión V₂O₇^{4–}**



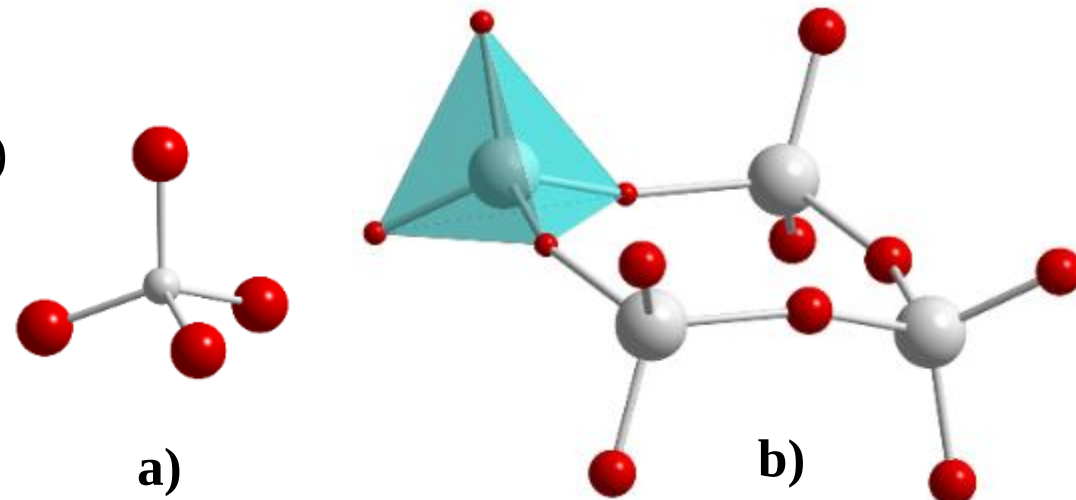
[VO ₂] ⁺	V ₂ O ₅	[H _n V ₁₀ O ₂₈] ^{n–6}	[V ₄ O ₁₂] ^{4–} , [V ₅ O ₁₅] ^{5–}	[VO ₃ (OH)] ^{2–} ⇌ V ₂ O ₇ ^{4–}	VO ₄ ^{3–}
pH = 0			pH = 6		pH = 14

Častice V^V prítomné v roztoku v závislosti od pH

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

Štruktúry oxoaniónov vanádu.

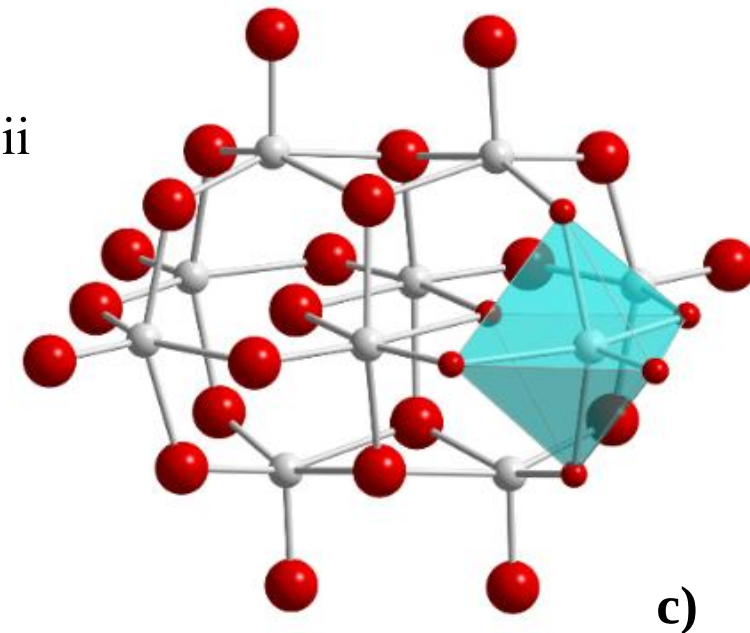
a) **monomérny** VO_4^{3-} , b) **tetramérny** $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$



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

Štruktúry oxoaniónov vanádu.

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



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

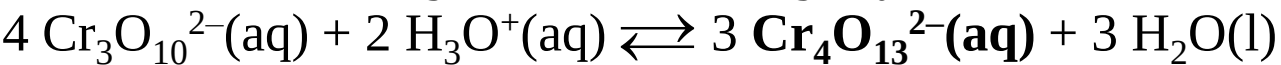
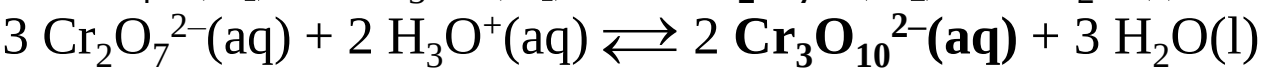
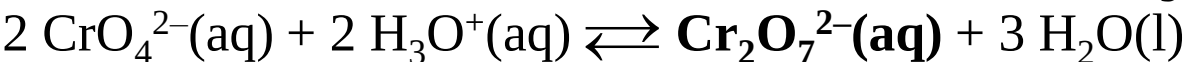
Tendencia k tvorbe izopolykyselín a ich solí pre prvky 6. skupiny **rastie od Cr k W**.

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



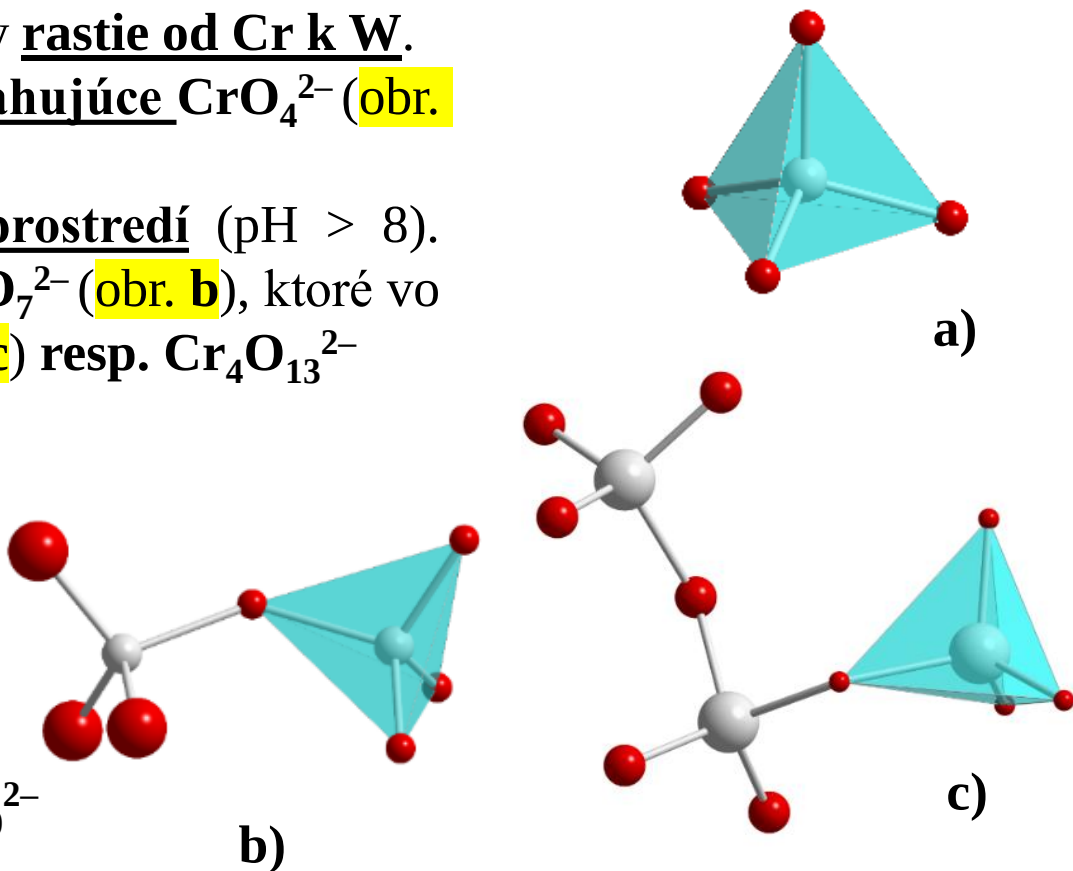
CrO_4^{2-} anión je vo vodnom roztoku stály **len v zásaditom prostredí** ($\text{pH} > 8$).

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

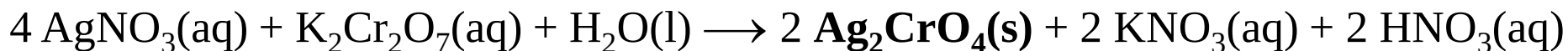


Štruktúry oxoaniónov chrómu.

a) monoméreny CrO_4^{2-} , b) diméreny $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, c) triméreny $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$



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



Soli kyslíkatých kyselín a komplexy prvkov 3. skupiny

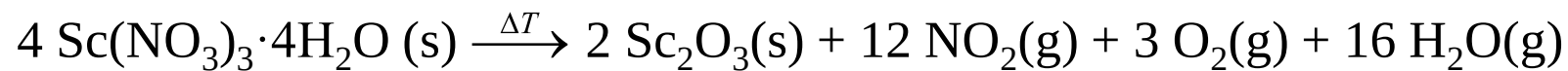
Ia. Časť prednášky

Reakciou hydroxidov alebo oxidov Sc, Y a La so zriedenými roztokmi silných kyselín, napr. HNO_3 , H_2SO_4 a pod., vznikajú soli, ktoré sú vo vode rozpustné.

Soli slabších kyselín, napr. H_3PO_4 , H_2CO_3 , sú vo vode málo rozpustné.

Z vodných roztokov kryštalizujú, resp. sa zrážajú ako hydráty, napr. $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Konečným produktom termickej dehydratácie týchto solí sú **oxidy**, napr.

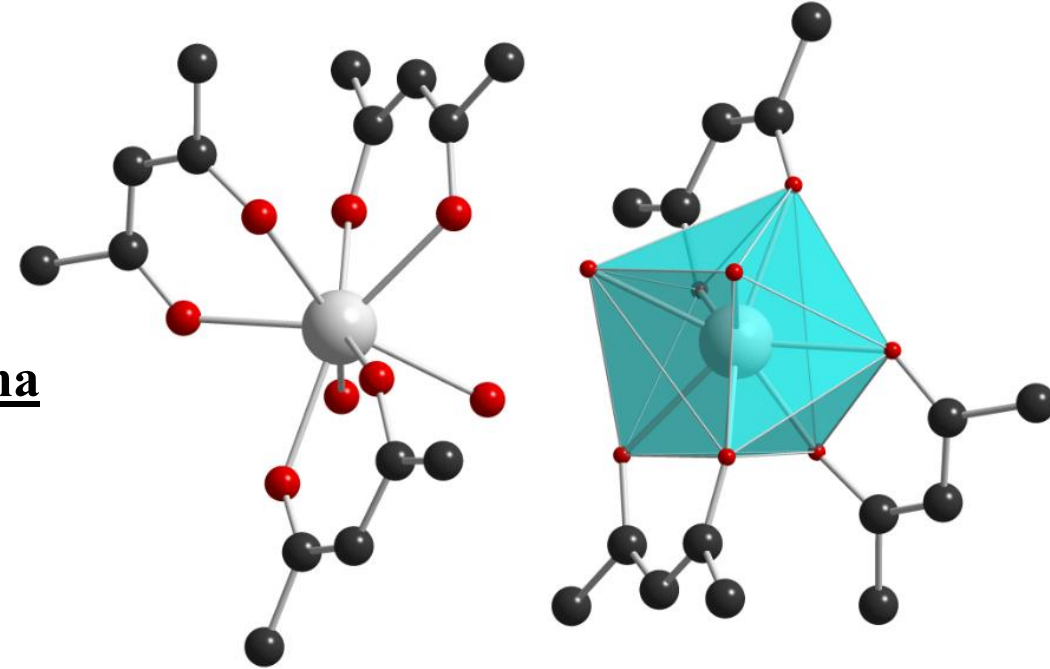


Tvorba koordinačných zlúčenín nie je pre Sc, Y a La taká charakteristická ako pre ostatné *d*-prvky. Z atómov Sc, Y a La má najväčšiu tendenciu tvoriť koordinačné zlúčeniny Sc.

V komplexoch je pre atóm Sc typické koord. číslo 6, napr. $[\text{Sc}(\text{bpy})_3]^{3+}$, *mer*- $[\text{ScCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, *mer*- $[\text{ScCl}_3(\text{thf})_3]$ (thf = tetrahydrofurán), $[\text{Sc}(\text{acac})_3]$ (acac^- = acetylacetonátový anión).

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

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

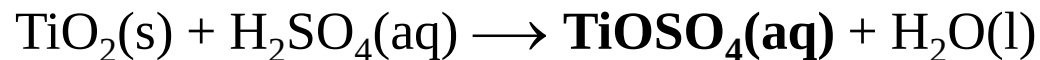


Štruktúra komplexu $[Y(acac)_3(H_2O)_2]$
(atómy H nie sú znázornené)

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

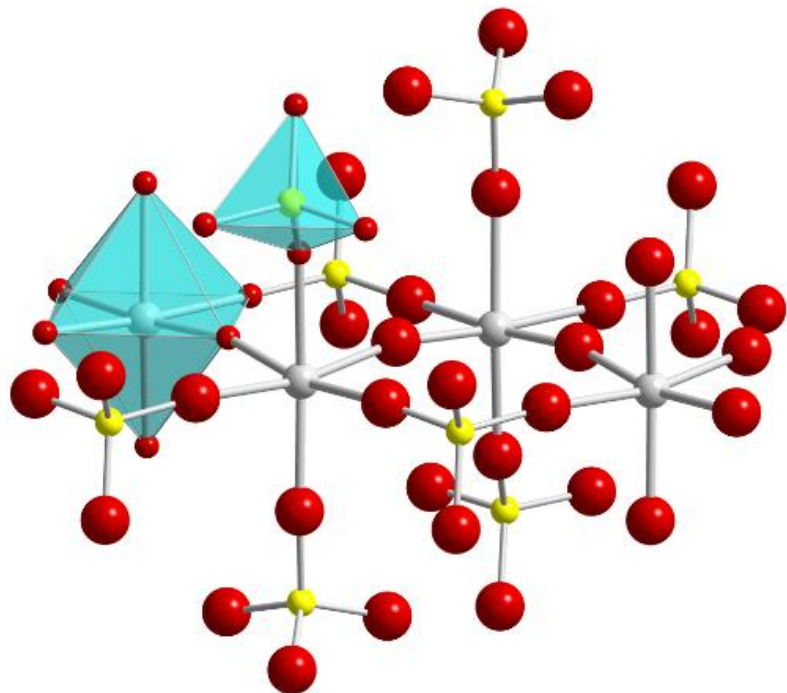
Soli kyslíkatých kyselín a komplexy prvkov 4. skupiny

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



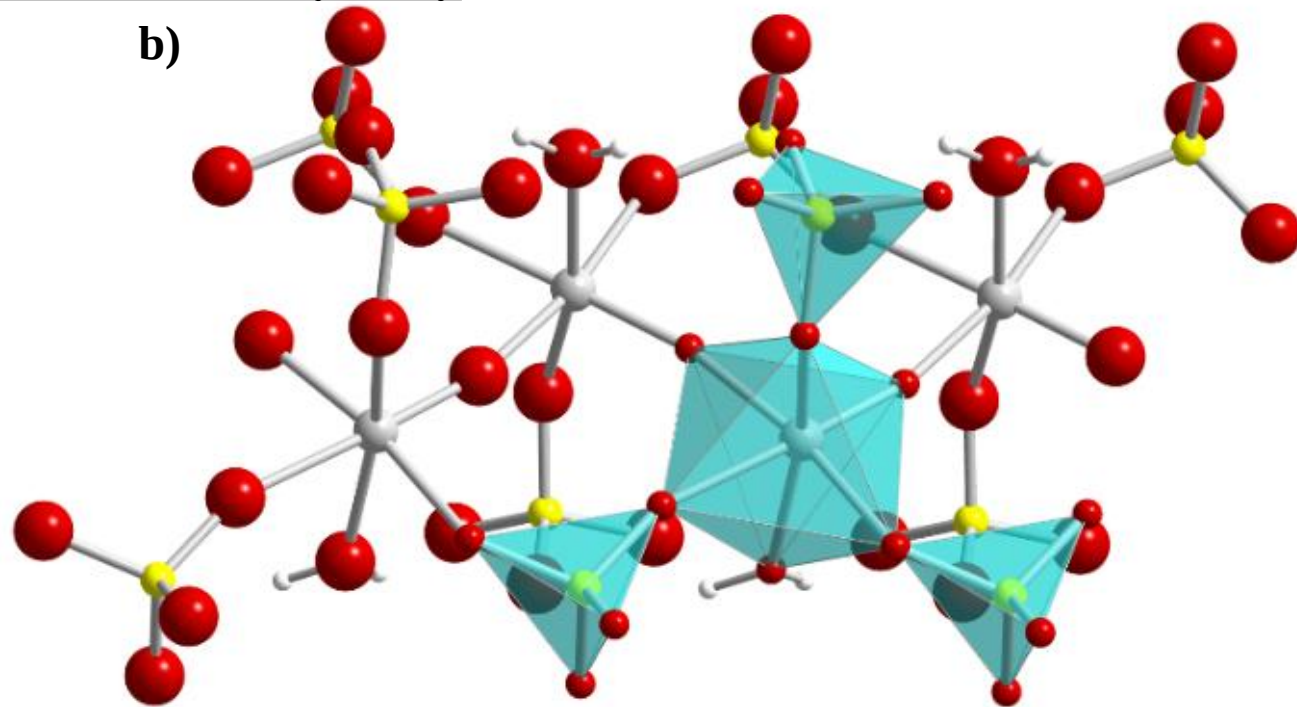
Z tohto roztoku kryštalizuje buď bezvodý TiOSO_4 alebo jeho monohydrát $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Polymérne štruktúry oboch zlúčenín obsahujú oktaédre $\{\text{TiO}_6\}$. V bezvodom TiOSO_4 (obr. a) sú na atóm Ti^{IV} koordinované dva mostíkové atómy O a ďalšie štyri atómy O pochádzajú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

a)



Polymérna štruktúra a) bezvodého TiOSO_4 ,

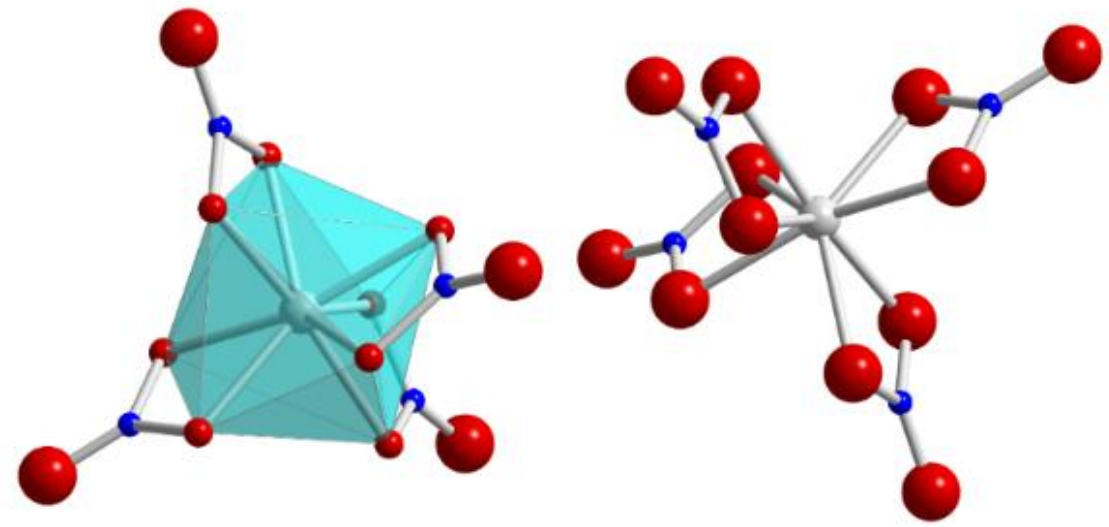
b)



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

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

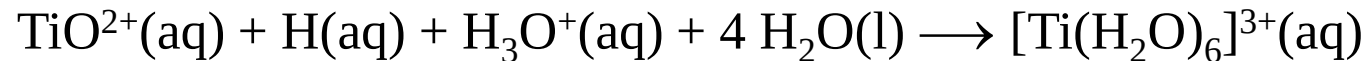
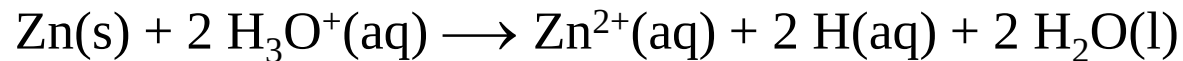
Kryštálová štruktúra obsahujúca molekuly $Ti(NO_3)_4$



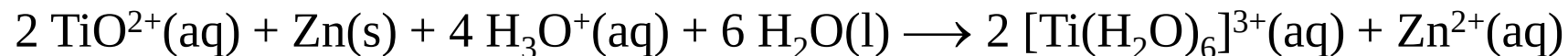
Akvakomplexy $[M^{IV}(H_2O)_x]^{4+}$ ($M = Zr, Hf$) sú stále len vo veľmi kyslom prostredí, z ktorého sa dajú pripraviť hydratované soli, napr. $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ alebo $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Takýto typ zlúčenín nie je pri Ti^{IV} známy.

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

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



Sumárna reakcia:



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



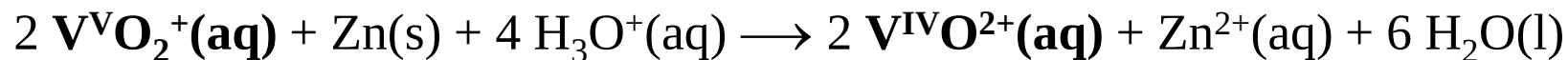
Je známych len **veľmi málo solí Ti^{III}** , napr. $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a niektoré kamence titanité $\text{M}^{\text{I}}\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, ktoré obsahujú oktaédrický hexaakvatitanitý kation $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

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

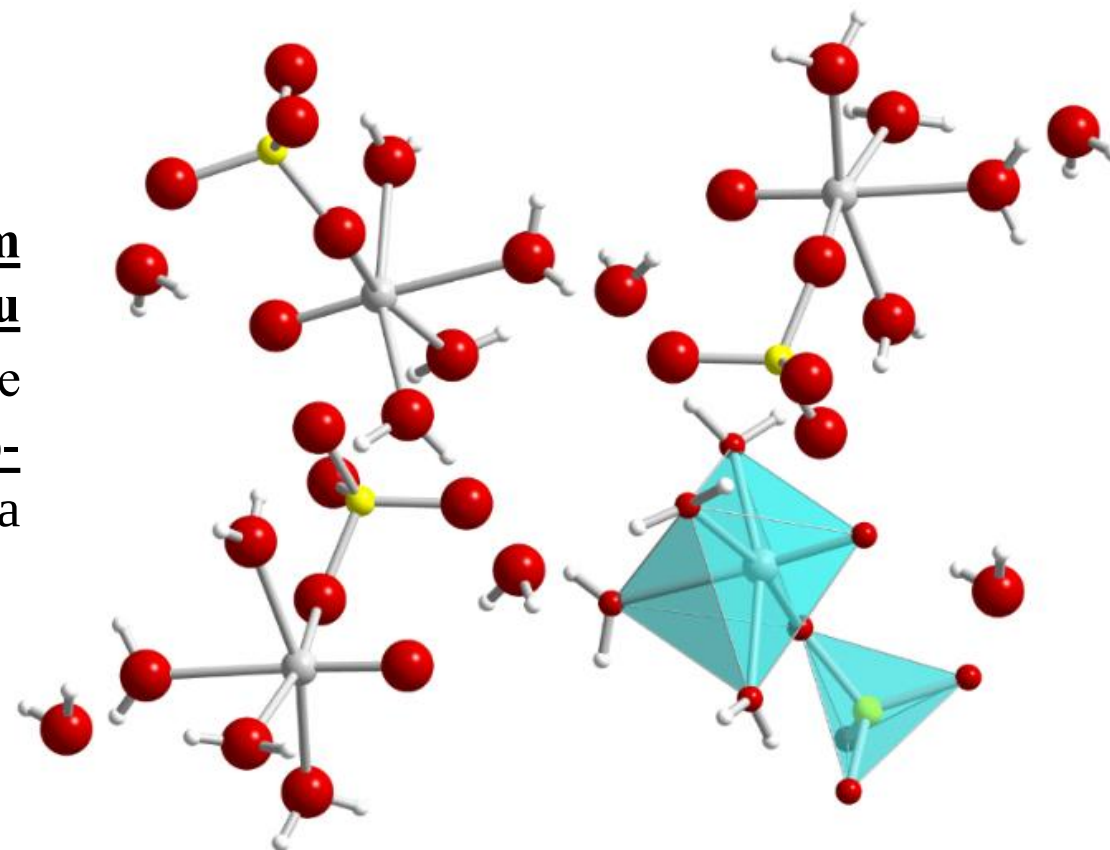
Centrálne atómy Ti^{III} majú jednoduchú elektrónovú konfiguráciu $t_{2g}^1 e_g^0$, preto sa použili ako model na interpretáciu elektrónových absorpčných spektier na základe teórie kryštálového poľa.

Soli kyslíkatých kyselín a komplexy prvkov 5. skupiny

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

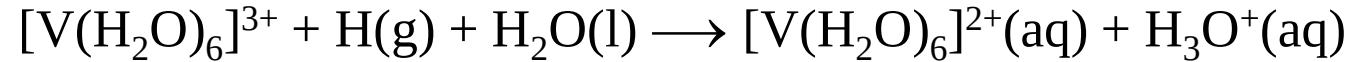
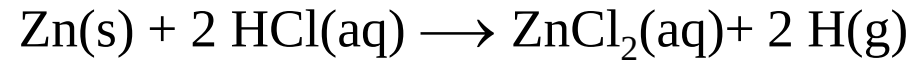


Kation $\text{V}^{\text{IV}}\text{O}^{2+}$ je mimoriadne odolný proti redoxným premenám. Nachádza sa napr. v pentahydráte oxid-síranu vanadičitého $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (obrázok), ktorý je vhodnejšie uvádzať ako monohydrát tetraakva-oxido-sulfátovanadičitého komplexu $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)]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

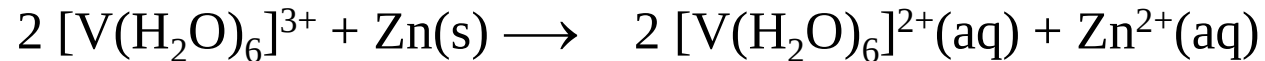


Kryštálová štruktúra $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

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

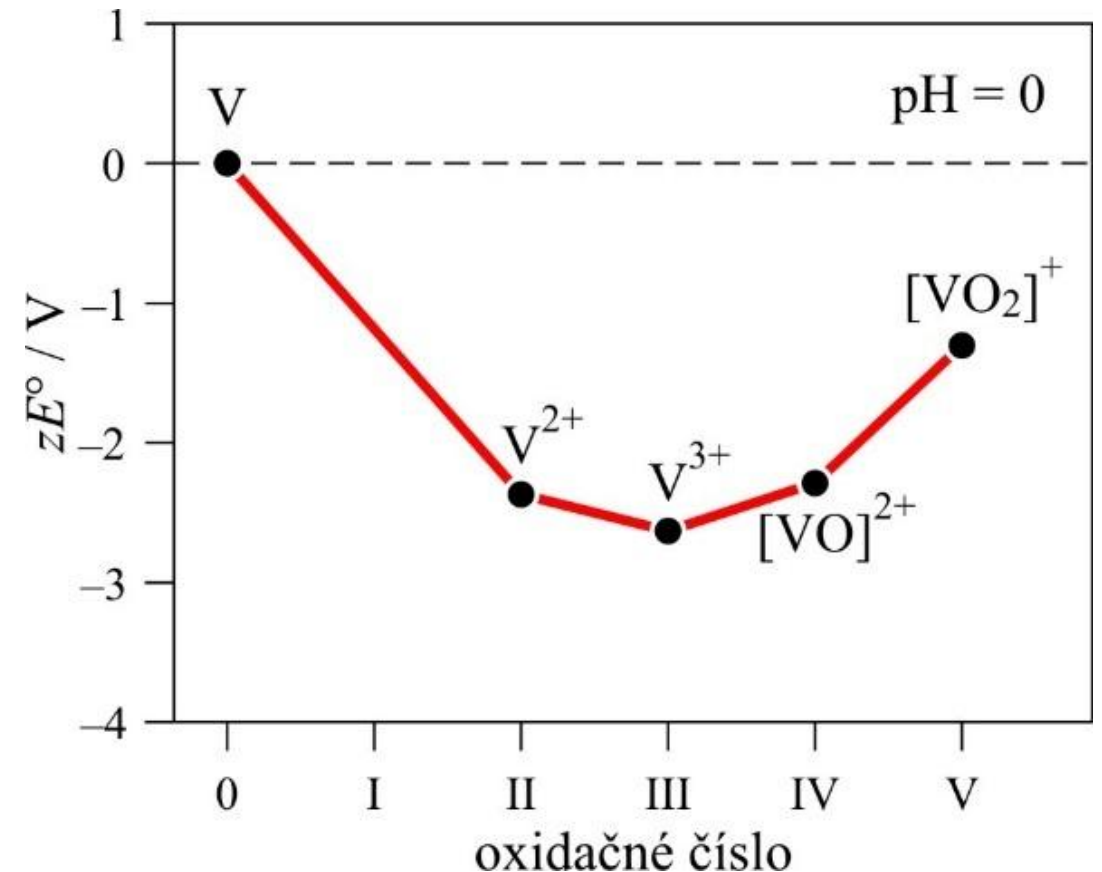


Sumárna rovnica:



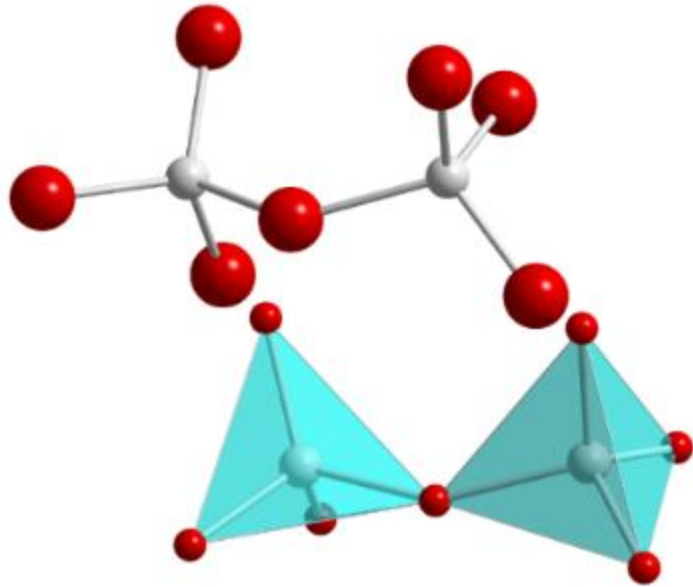
Z Frostovho diagramu vanádu pri $\text{pH} = 0$ vyplýva, že všetky oxidačné stavy vanádu **sú vo vodnom roztoku stále voči disproportionácii** (obrázok).

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

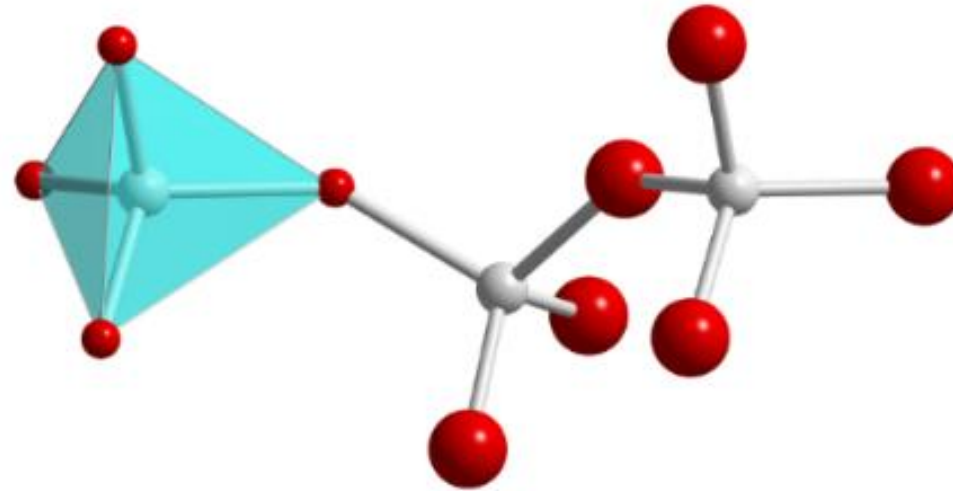


V₂O₅ je amfotérny a málo rozpustný. Vo vodných roztokoch alkalických zásad tvorí **veľký počet rozpustných vanadičnanov** a vo **veľmi kyslých roztokoch katióny VO₂⁺**.

Soli **M^IVO₄** obsahujúce anióny **VO₄³⁻** **sa triviálne nazývajú ortovanadičnany**. **Anióny V₂O₇⁴⁻** (**obr. a**) sú prítomné v štruktúre tzv. **pyrovanadičnanov**. Štruktúra solí **M^IVO₃** a **M^{II}(VO₃)₂** (**obr. b**), triviálne nazývaných **metavanadičnany**, obsahuje nekonečné reťazce, v ktorých sú tetraédre {VO₄} spojené vrcholmi.



a) **Štruktúra aniónu V₂O₇⁴⁻**



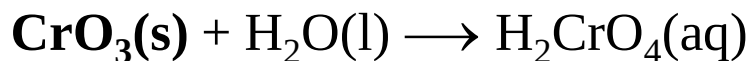
b) **Časť štruktúry polymérneho aniónu VO₃⁻**

Koordináčné zlúčeniny V^V sú diamagnetické. Známe sú rôzne **peroxidokomplexy** napr. **M^I₃[VO₂(O₂)₂]** vznikajúce po pridaní peroxidu vodíka k vodným roztokom vanadičnanov. **Katión [V(H₂O)₆]³⁺, ktorý sa nachádza v kamenci (NH₄)[V(H₂O)₆](SO₄)₂·6H₂O.** Katión **[V(H₂O)₆]²⁺** **je stály proti oxidácii vzdušným kyslíkom len v silne kyslom prostredí alebo v tuhom skupenstve** v schönitoch **M^I₂[V(H₂O)₆](SO₄)₂**.

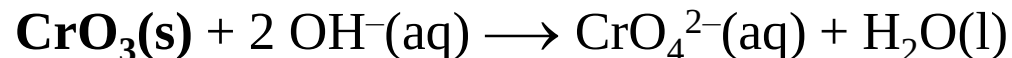
Soli kyslíkatých kyselín a komplexy prvkov 6. skupiny

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

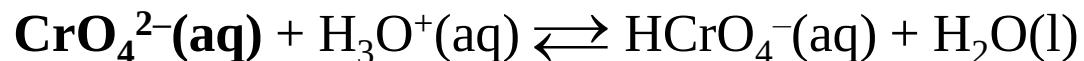
CrO₃ veľmi dobre reaguje s vodou za vzniku relatívne silnej kyseliny chrómovej H₂CrO₄ (pK_k ≈ 0,74)



CrO₃ reaguje aj s roztokmi hydroxidov



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

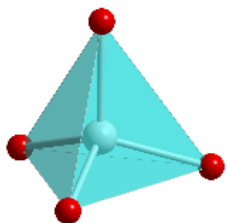


a následnej kondenzácii aniónov HCrO₄⁻ za vzniku oranžového roztoku dichrómanových aniónov Cr₂O₇²⁻ (**obr. b**)

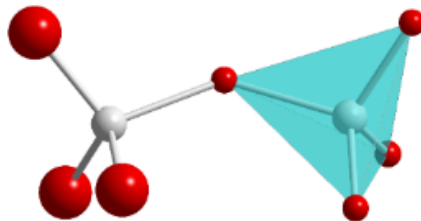


S ďalším znižovaním pH dochádza ku kondenzácii až na Cr₃O₁₀²⁻ (**obr. c**) a Cr₄O₁₃²⁻.

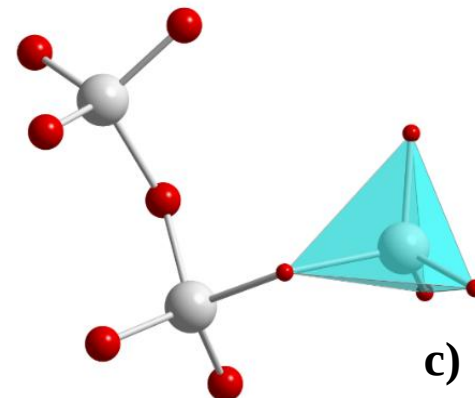
Tetraédrická štruktúra CrO₄²⁻ sa zachováva aj vo viacjadrových časticiach (izopolyaniónoch), kde sú tetraédre {CrO₄} spojené vrcholmi. Na rozdiel od zložitej štruktúry vanadičnanov, neboli pri chrómanoch pozorované komplikovanejšie častice.



a)



b)

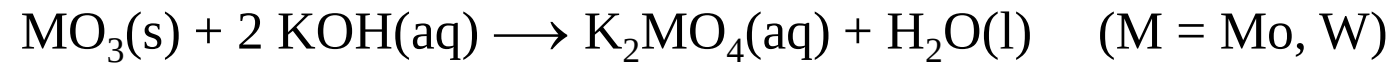


c)

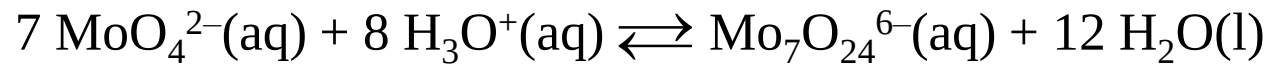
Štruktúry oxoaniónov chrómu.

a) monomérny CrO₄²⁻, b) dimérny Cr₂O₇²⁻, c) trimérny Cr₃O₁₀²⁻

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

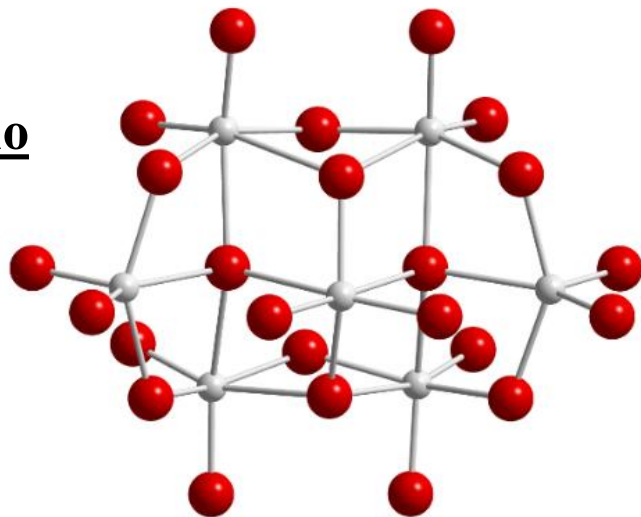


V kyslom roztoku v závislosti od pH **kondenzujú na polyanióny**, napr.

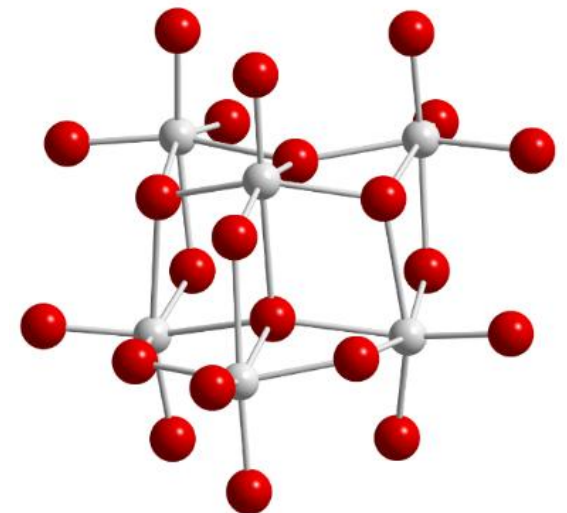


Štruktúra aniónu Mo₇O₂₄⁶⁻ ((obrázok) je tvorená **oktaédrickými jednotkami {MoO₆}** **spojenými spoločnými hranami**. Pre volfrám sú pomery v roztoku komplikovanejšie než pri molybdéne a zahrňujú rovnováhy medzi časticami, ktoré obsahujú 6 až 12 atómov W. **Anión W₆O₂₂⁸⁻ (obrázok)** má podobné usporiadanie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

Štruktúra heptamérneho oxoaniónu Mo₇O₂₄⁶⁻

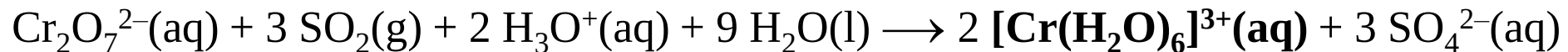


Štruktúra hexamérneho oxoaniónu W₆O₂₂⁸⁻



Komplexy Cr^{III}

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

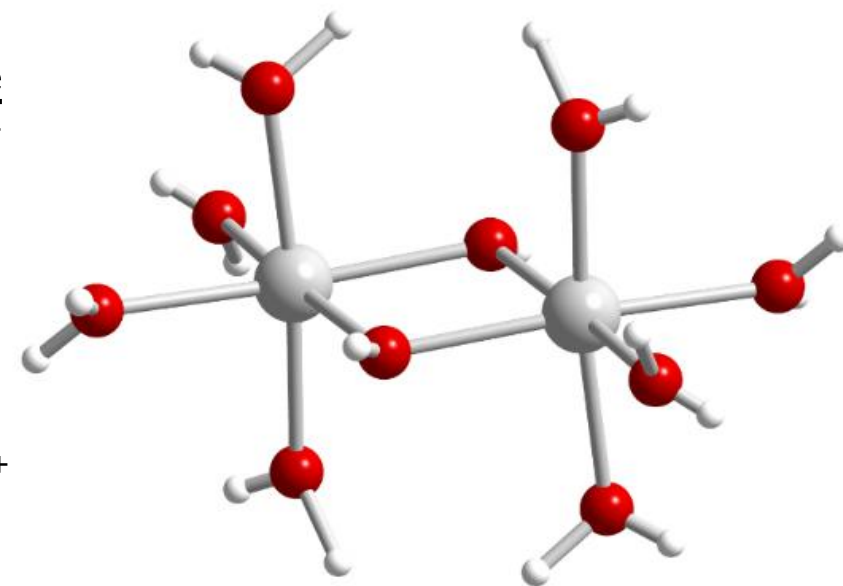


Najbežnejšou soľou obsahujúce kation [Cr(H₂O)₆]³⁺ je kamenec draselno-chromitý CrK(SO₄)₂·12H₂O.

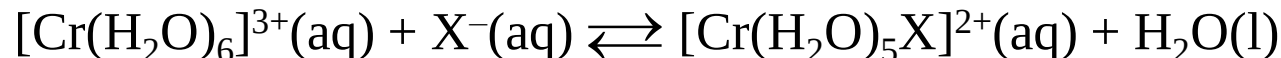
Kation [Cr(H₂O)₆]³⁺ je kyslý (pK_k ≈ 4), v jeho roztoku sú prítomné častice s hydroxidovými mostíkmi, napr. [Cr₂(H₂O)₈(μ-OH)₂]⁴⁺ (obrázok)



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



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



Príkladom je sfarbenie izomérov CrCl₃·6H₂O

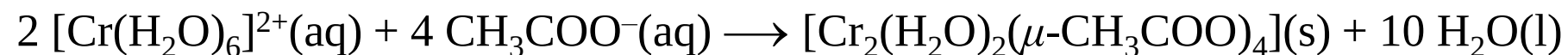
Zlúčeniny Cr^{II} sa vyznačujú silnými redukčnými vlastnosťami a tendenciou k tvorbe dvojjadrových zlúčenín s viacnásobnou väzbou Cr–Cr. Soli Cr^{II} s anorganickými aniónmi sa pripravujú reakciou Cr so zriedenými roztokmi kyselín bez prístupu kyslíka. Príprava je možná aj **redukciou chromitých solí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



Sumárna rovnica:

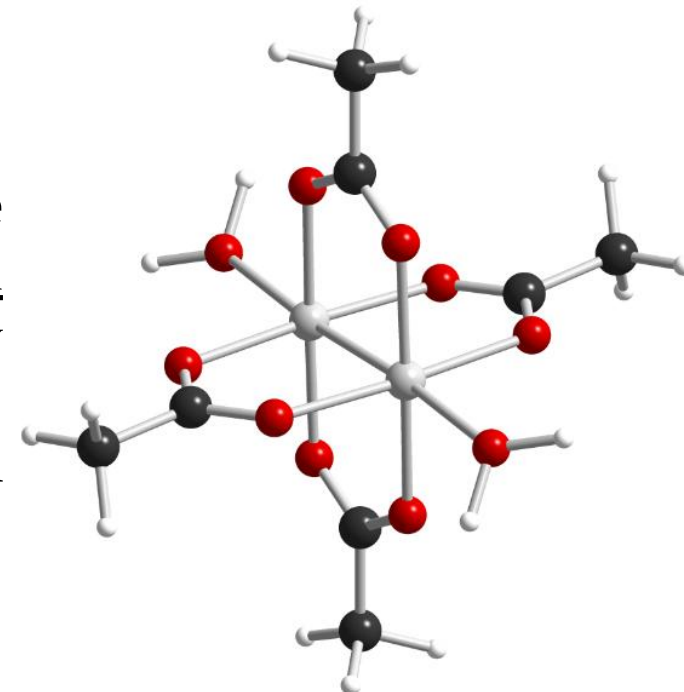


Vznikajúci **jasnomodrý roztok obsahuje [Cr(H₂O)₆]²⁺**. Zlúčeniny Cr^{II} sú po vysušení v tuhom stave dostatočne odolné proti oxidácii. **Ako príklad komplexov Cr^{II} môžeme uviesť dimérne karboxyláty so všeobecným vzorcom [Cr₂L₂(μ-RCOO)₄]** s násobnou väzbou kov–kov. Napr. **červený komplex [Cr₂(H₂O)₂(μ-CH₃COO)₄]** sa zráža po pridaní vodného roztoku CrCl₂ k nasýtenému vodnému roztoku NaCH₃COO



Molekula [Cr₂(H₂O)₂(μ-CH₃COO)₄] (obrázok) obsahuje dva atómy Cr^{II}, dve molekuly vody a štyri acetátomostíky. **Každý atóm Cr^{II} má oktaédrickú geometriu.** Koordinačná sféra každého atómu Cr^{II} pozostáva z piatich atómov kyslíka, pričom štyri pochádzajú z acetátoligandov a piaty z koordinovanej molekuly vody. **Šieste miesto je obsadené druhým atómom Cr^{II},** ktorý sa nachádza oproti molekule vody. **Atómy Cr^{II} sú spojené štvoritou väzbou.**

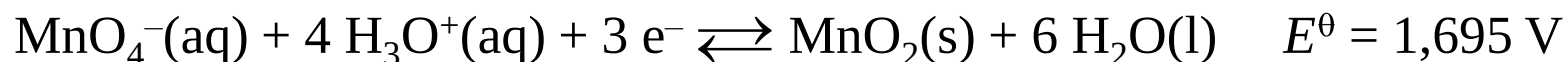
Kryštálová štruktúra molekuly [Cr₂(H₂O)₂(μ-CH₃COO)₄]



Soli kyslíkatých kyselín a komplexy prvkov 7. skupiny

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

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

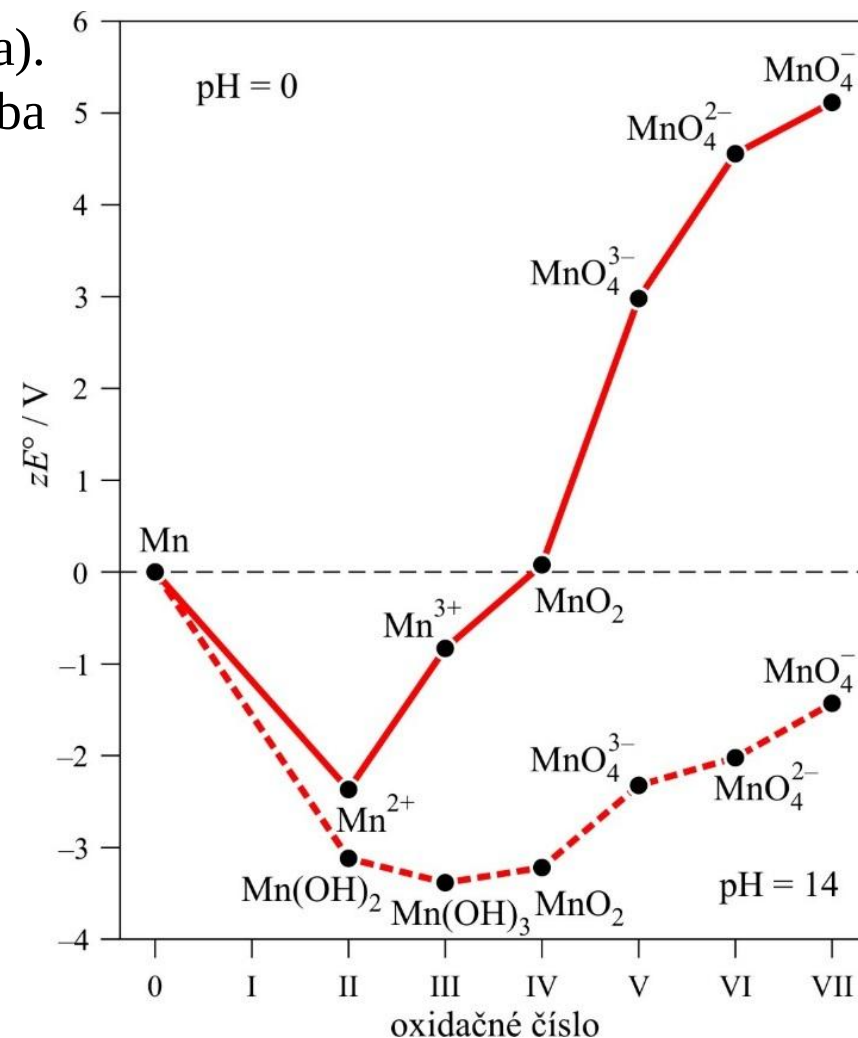


V zásaditom prostredí je slabším oxidovadlom (obrázok)

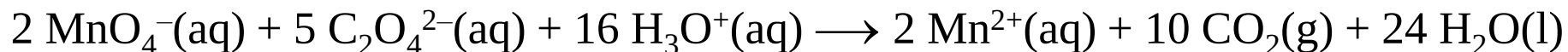


Zásadný vplyv na to, ktorá z redukcií prebehne, má pH.

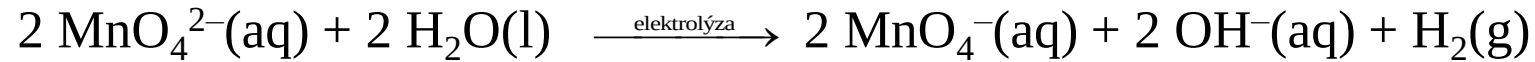
Úplný Frostov diagram pre mangán v kyslom a zásaditom prostredí.



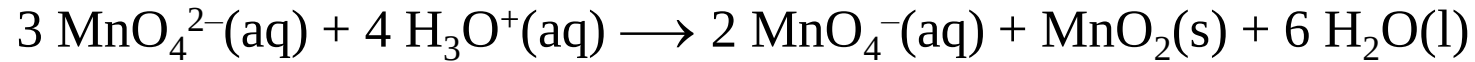
Okrem oxidačno-redukčných potenciálov, významné sú aj kinetické faktory. Napr. oxidácia aniónu $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ manganistanovým aniónom prebieha veľmi pomaly, pokiaľ sa nepridá Mn^{II} (autokatalýza) alebo sa roztok nezahreje



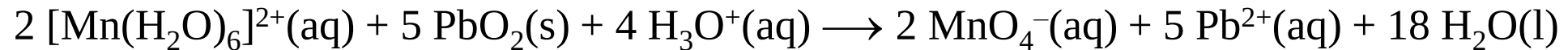
KMnO₄ sa **priemyselne vyrába vo veľkom množstve z mangánanu draselného elektrolytickou oxidáciou**



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

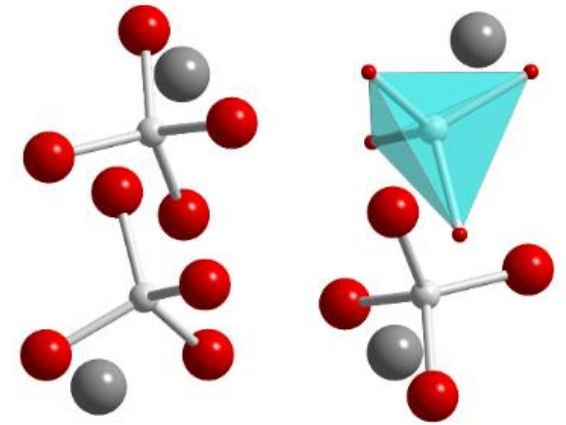


Manganistany možno pripraviť aj **z mangánatých solí účinkom silných oxidovadiel**, ako je napr. PbO₂

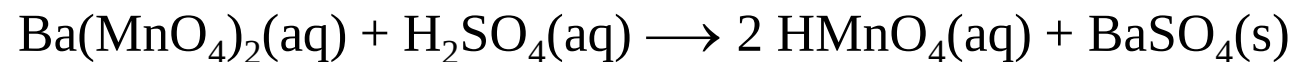


V tuhom stave tvorí KMnO₄ (**obrázok**) tmavofialové kryštály. V tetraédrickom anióne MnO₄⁻ sú všetky väzby rovnocenné, *l*(Mn–O) = 163 pm.

Iónová kryštálová štruktúra KMnO₄



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

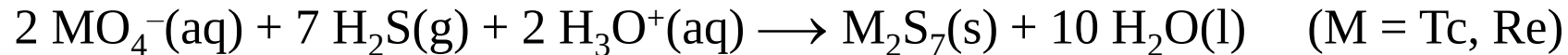


Odparením vodného roztoku HMnO₄ pri nízkych teplotách je možné pripraviť kryštály HMnO₄·2H₂O. Je to **veľmi silné oxidačné činidlo** a nad 0 °C sa explozívne rozkladá

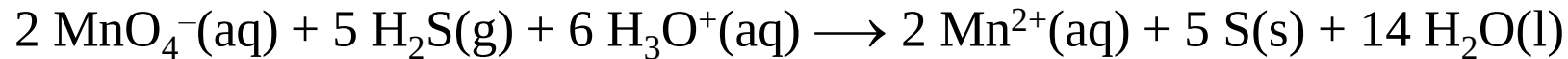


Pri reakcii manganistanov s koncentrovanou kyselinou sírovou vzniká Mn₂O₇.

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

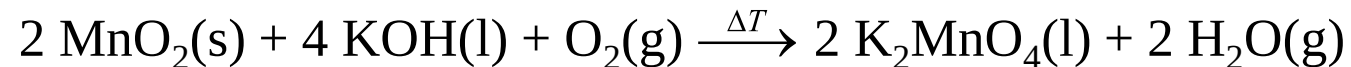


na rozdiel od MnO_4^- , ktorý sa pôsobením H_2S redukuje

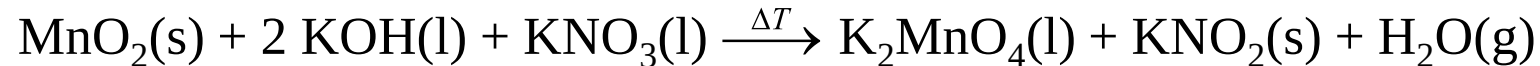


Technecistany a renistany sú najbežnejšie východiskové látky v chémii Tc a Re.

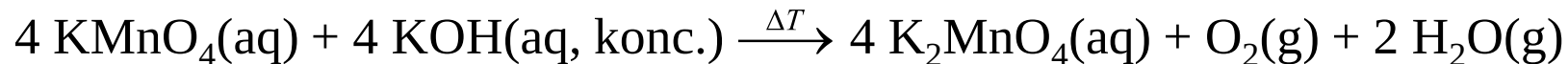
K_2MnO_4 (obrázok) sa priemyselne pripravuje alkalickým oxidačným tavením MnO_2 na vzduchu



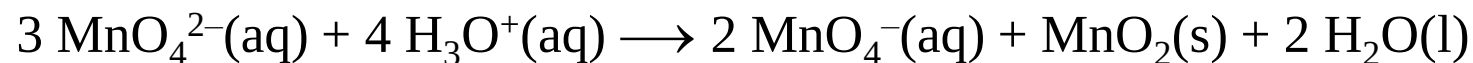
Ako oxidačné činidlo je možné **alternatívne použiť KNO_3 , KClO_3** a pod.



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

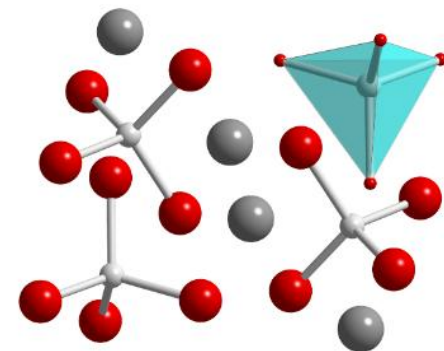


Mangánany sú nestále a **disproporcionujú už v prítomnosti slabých kyselín**



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

Iónová kryštálová štruktúra K_2MnO_4 .



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



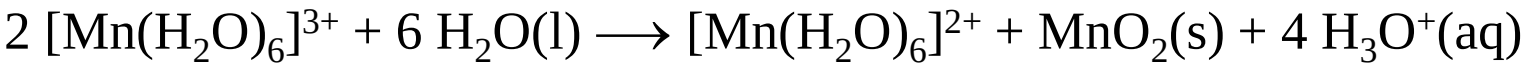
Roztoky MnO_4^{3-} musia byť veľmi zásadité, aby sa zabránilo disproportionácii, ktorá ľahko prebieha v slabo zásaditom roztoku



alebo v kyslom prostredí



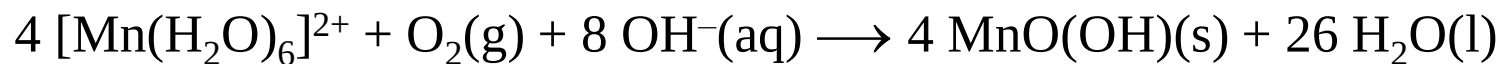
Katión $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ je vo vodnom roztoku **značne hydrolyzovaný**. Z Frostovho diagramu Mn vyplýva, že katión $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ **je nestály a v kyslom alebo neutrálnom roztoku disproportionuje**



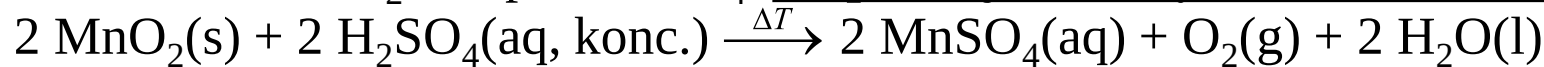
V styku s vodou sú preto **stále len vo vode nerozpustné manganité zlúčeniny** alebo **stále manganitanové komplexy**, napr. $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$. Katión $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ sa nachádza aj v kamenci $\text{CsMn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Ión Mn^{3+} tvorí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

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

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

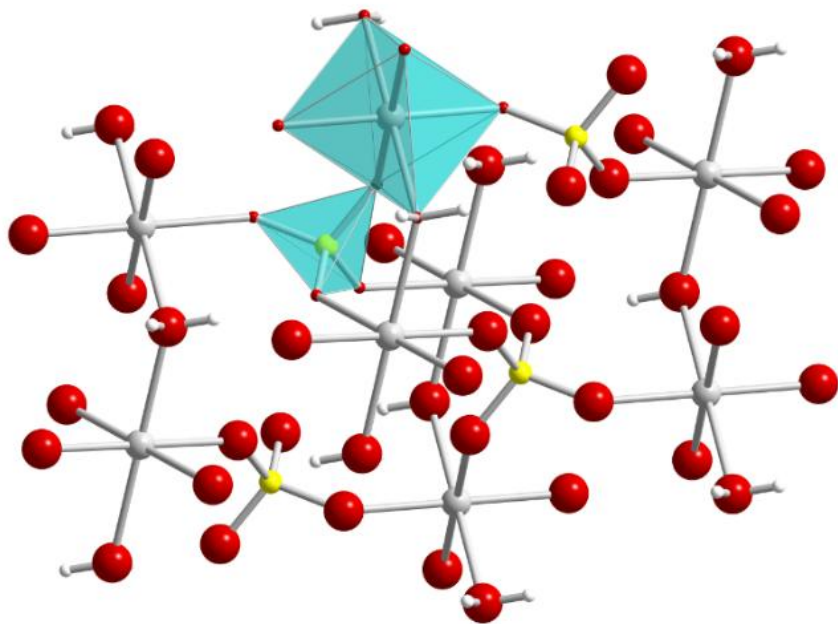


Soli Mn^{II} sa získavajú rôznymi metódami z MnO_2 . Napr. MnSO_4 **sa priemyselne vyrába zahrievaním MnO_2 s koncentrovanou H_2SO_4**

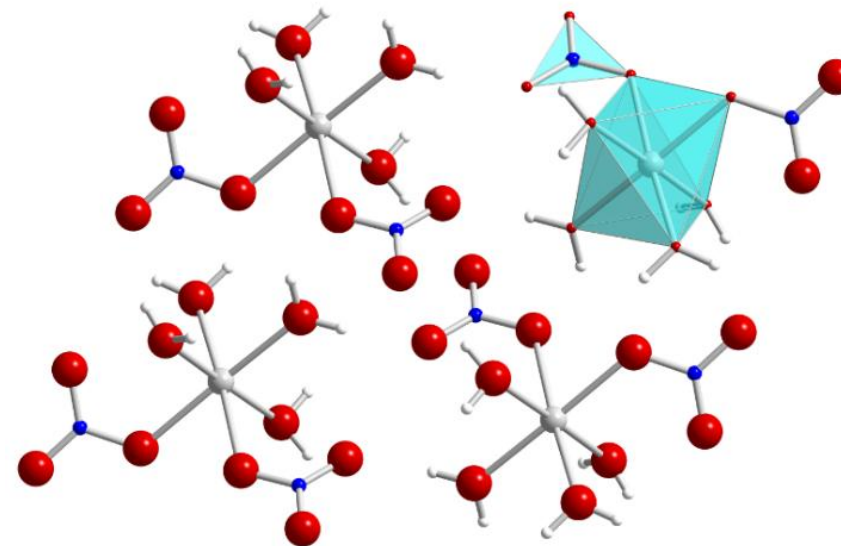


Ako mnoho iných síranov aj MnSO_4 tvorí rôzne hydráty – monohydrát, tetrahydrát, pentahydrát a heptahydrát.

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



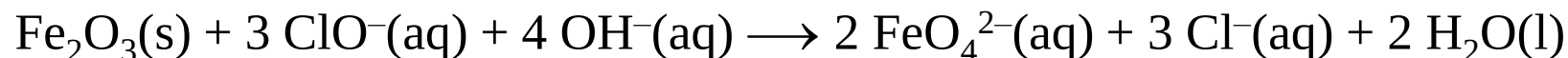
Polymérna (skeletová) štruktúra $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.



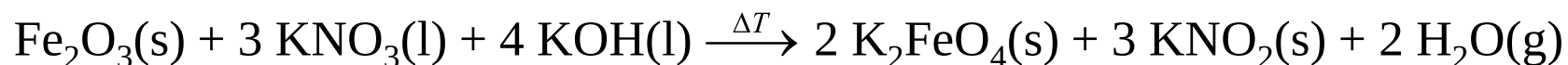
Kryštálová štruktúra obsahujúca molekuly *cis*- $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_2]$.

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

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

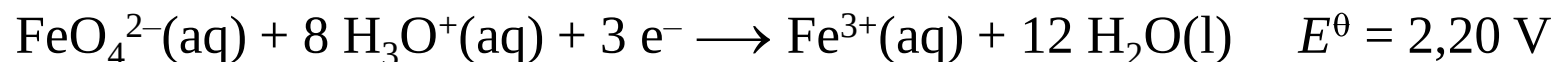


Železany možno pripraviť aj alkalickým oxidačným tavením, napr.

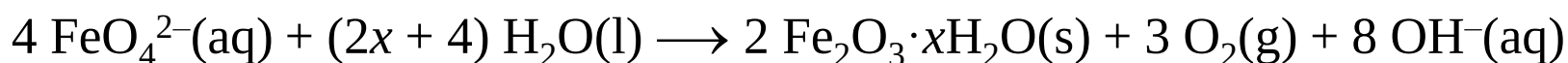


Sodné a draselné soli M_2FeO_4 sú fialovočervené a rozpustné vo vode. Štruktúra tuhého K_2FeO_4 (obrázok) obsahuje tetraédrické anióny FeO_4^{2-} . Známy je aj málo rozpustný BaFeO_4 . Železany sú paramagnetické látky s magnetickým momentom zodpovedajúcim dvom nespáreným elektrónom.

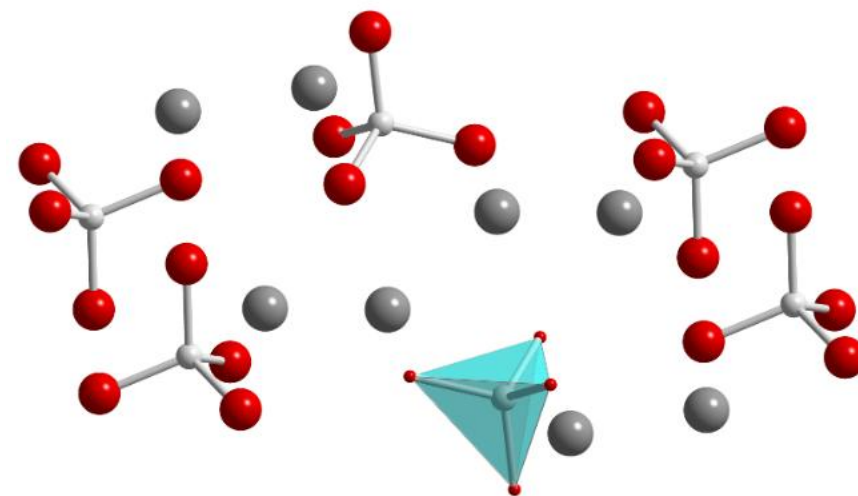
Železany sú silné oxidačné činidlá



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

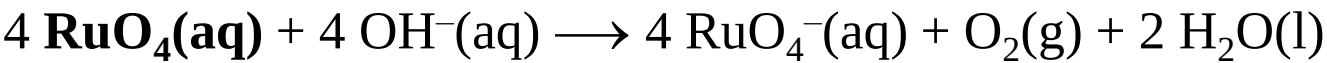


ale v zásaditom roztoku sú železany stále.

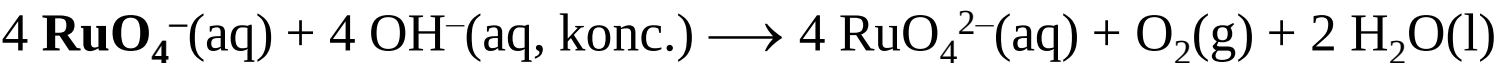


Iónová štruktúra K_2FeO_4 .

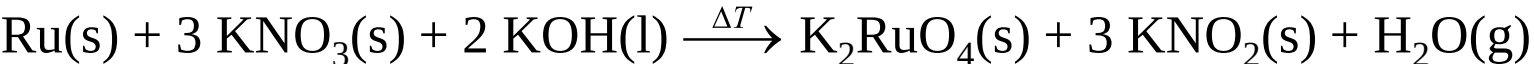
Po reakcii **RuO₄** s vodnými roztokmi hydroxidov vznikajú rutenistany RuO₄⁻ a uvoľňuje sa O₂



V roztokoch koncentrovaných hydroxidov dochádza k ďalšej redukcii RuO₄⁻



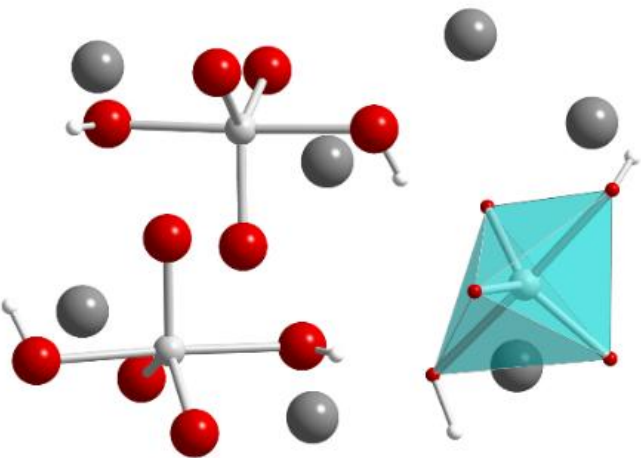
K₂RuO₄ je možné pripraviť aj z Ru alkalickým oxidačným tavením



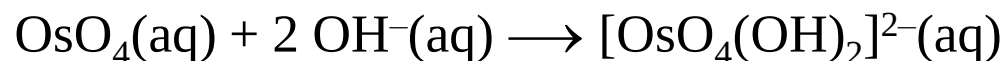
RuO₄⁻ a RuO₄²⁻ sú silné oxidačné činidlá, ale je možné ich v roztoku stabilizovať udržiavaním vhodného pH v neprítomnosti redukčných látok.

V tuhom K₂RuO₄·H₂O sú prítomné trigonálne-bipyramidálne anióny [RuO₃(OH)₂]²⁻, v ktorých dva hydroxido ligandy obsadzujú axiálne polohy.

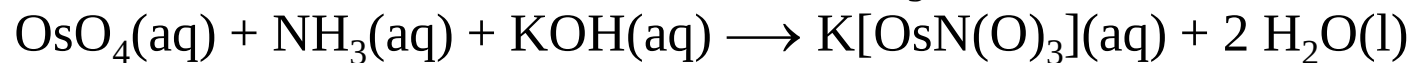
Kryštálová štruktúra K₂[RuO₃(OH)₂].



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

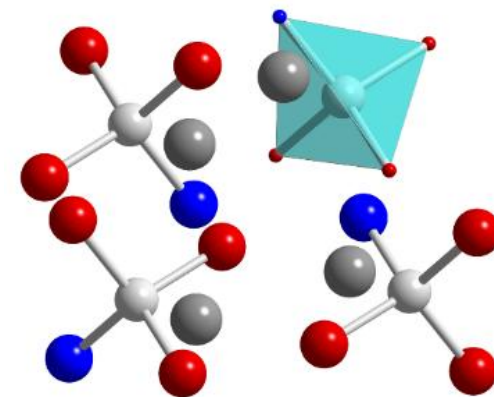


Anión $[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$ sa nachádza v kryštalickej zlúčenine $\text{Na}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Reakciou OsO_4 s vodným roztokom amoniaku v prítomnosti KOH vzniká $\text{K}[\text{Os}(\text{N})\text{O}_3]$



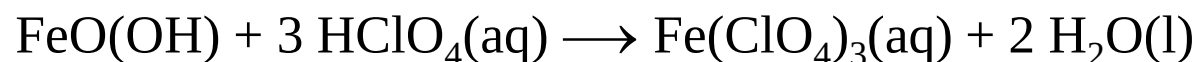
Anión $[\text{Os}^{\text{VIII}}\text{N}(\text{O})_3]^-$ (obrázok) bol prvým príkladom komplexného aniónu, v ktorom sa atóm dusíka viaže s atómom d-prvku násobnou väzbou. Tento anión má štruktúru deformovaného tetraédra a je stály v alkalickom roztoku.

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

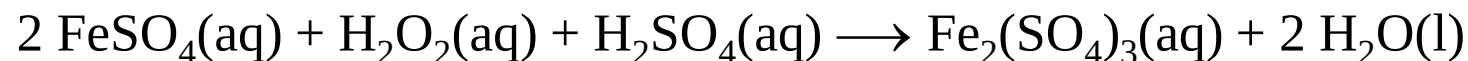


Kryštálová štruktúra $\text{K}[\text{Os}(\text{N})\text{O}_3]$

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



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

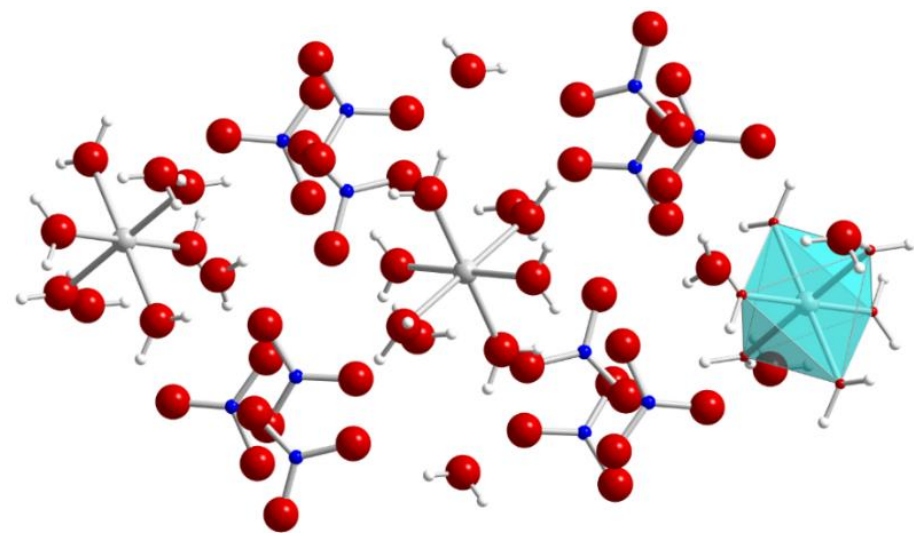


Dusičnan železitý sa vyrába oxidáciou Fe s roztokom HNO_3

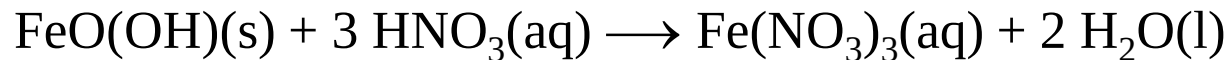


Komerčne je dostupný $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
(obrázok) $[\text{Fe(H}_2\text{O)}_6](\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

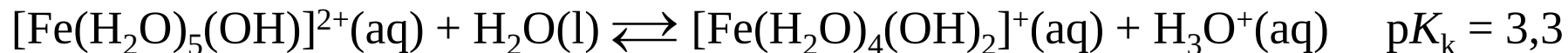
Iónová kryštálová štruktúra $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$



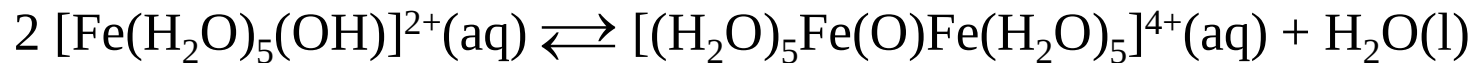
$\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{Fe(H}_2\text{O)}_6](\text{NO}_3)_3$) je možné pripraviť reakciou FeO(OH) s HNO_3



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

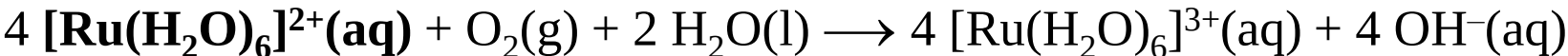


Medzi častice vznikajúce v roztoku patrí aj dvojjadrový katión $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe(O)Fe(H}_2\text{O)}_5]^{4+}$

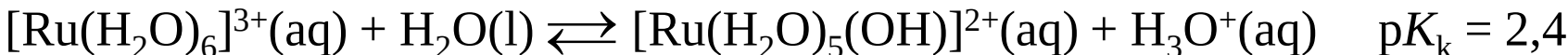


Komplexy Fe^{III} sú prevažne oktaédrické a vysokospinové ($t_{2g}^3 e_g^2$). Ak však obsahujú ligandy s najsilnejším ligandovým poľom (napr. $[\text{Fe(CN)}_6]^{3-}$, $[\text{Fe(bpy)}_3]^{3+}$ $[\text{Fe(phen)}_3]^{3+}$) sú nízko-spinové (t_{2g}^5).

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



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



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

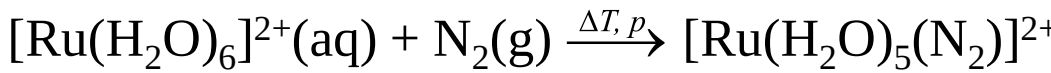


Os netvorí žiadne akvakatióny.

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

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

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



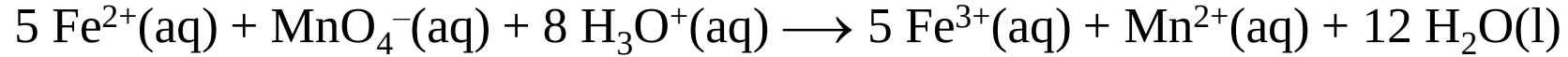
Väčšina komplexov s ligandom N_2 sa rozkladá už pri slabom zahriatí, ale komplexy Ru, Os a Ir je možné bez rozkladu zahrievať aj na teplotu 100 až 200 °C.

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

Vodné roztoky solí Fe^{II} (d^6) obsahujú hexaakvaželeznaté katióny $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, ktoré len **málo hydrolyzujú**

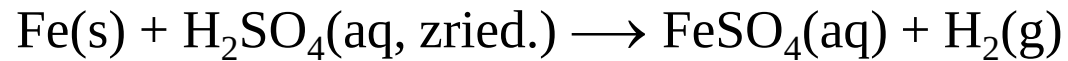


Lahko sa oxidujú rôznymi oxidovadlami, napr. aniónmi MnO_4^-



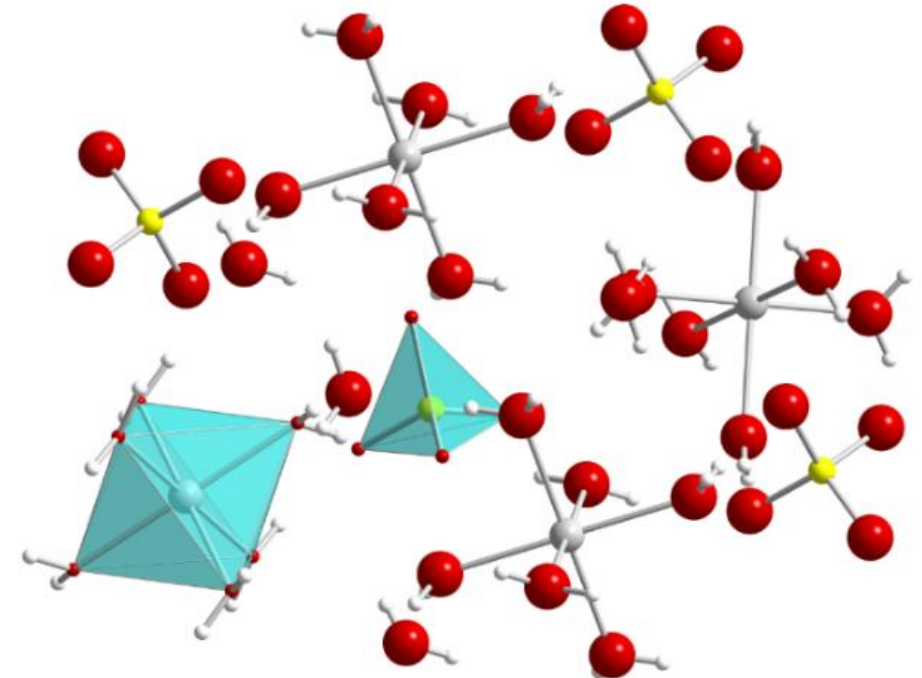
Síran železnatý je bežným zdrojom Fe^{II} a dodáva sa ako $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ktorý sa **triviálne nazýva zelená skalica**. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tvorí svetlozelené kryštály, ktoré pri dlhšom skladovaní na vzduchu strácajú vodu (vetrajú), postupne tvrdnú a v dôsledku povrchovej oxidácie Fe^{II} na Fe^{III} (vznik hydroxid-síranu železitého) **menia farbu na žltú až hnedú**. Vodné roztoky tejto látky dlhším státím taktiež hnednú. V kryšt. štruktúre $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**obrázok**, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) je šesť molekúl vody viazaných v katióne $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ a siedma molekula vody sa viaže len vodíkovými väzbami.

FeSO_4 sa pripravuje sa **reakciou Fe so zriedenou kyselinou sírovou**



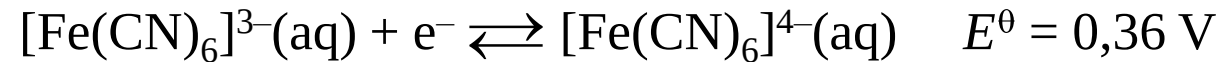
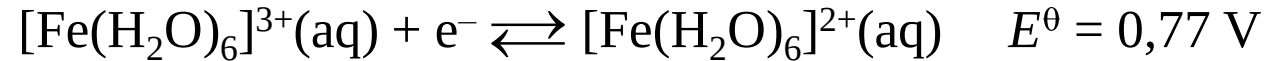
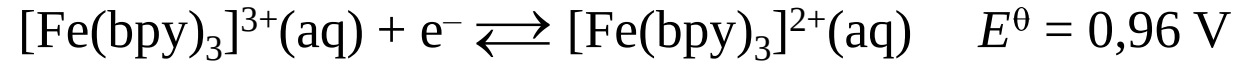
Používa sa v medicíne ako zdroj železa, na výrobu atramentu a pridáva sa do priemyselných hnojív na zabránenie spekavosti (vzniku hrudiek).

$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Mohrova soľ) je svetlozelená tuhá látka, ktorá patrí do skupiny schönitov. **Vo vodnom roztoku málo hydrolyzuje a je pomerne stála proti oxidácii vzdušným kyslíkom**.



Iónová kryštálová štruktúra $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

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



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

Soli kyslíkatých kyselín a komplexy prvkov 9. skupiny

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



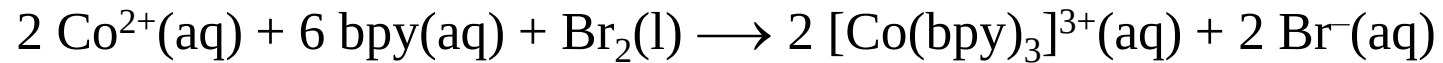
Preto je **$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ vo vodnom roztoku nestály**, dokonca až tak, že **oxiduje vodu na O_2** za súčasnej redukcie atómu Co^{III} na Co^{II}



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



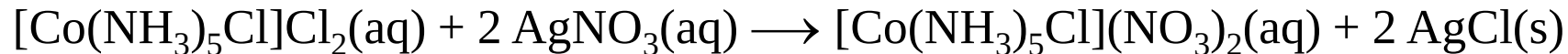
Komplexy Co^{III} (d^6) sú zvyčajne nízko-spinové, oktaédrické a kineticky inertné. Posledná vlastnosť znamená, že **metódy prípravy komplexov Co^{III} sú zvyčajne založené na oxidácii podobných kineticky labilných zlúčenín Co^{II} in situ**, napr. $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+}$ vzniká oxidáciou vodného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



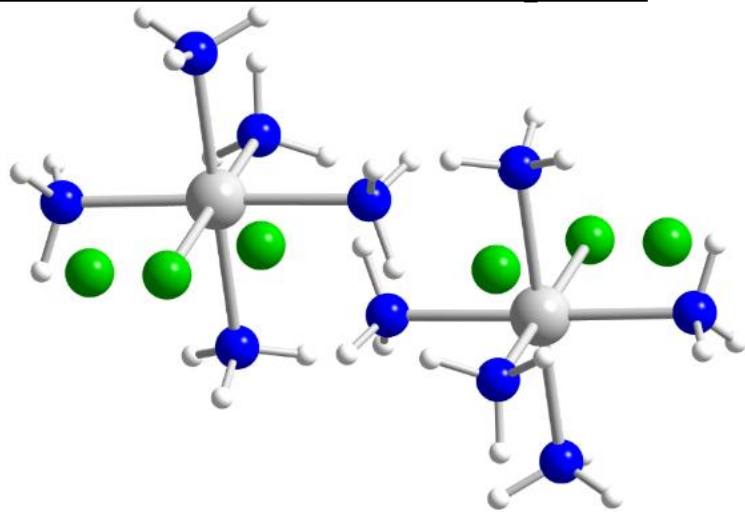
Podobne **oxidácia vodného roztoku CoCl_2 vzdušným kyslíkom v prítomnosti NH_3 a NH_4Cl** vedie k vzniku fialového roztoku chloridu pentaammin-chloridokobaltitého $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (obrázok)



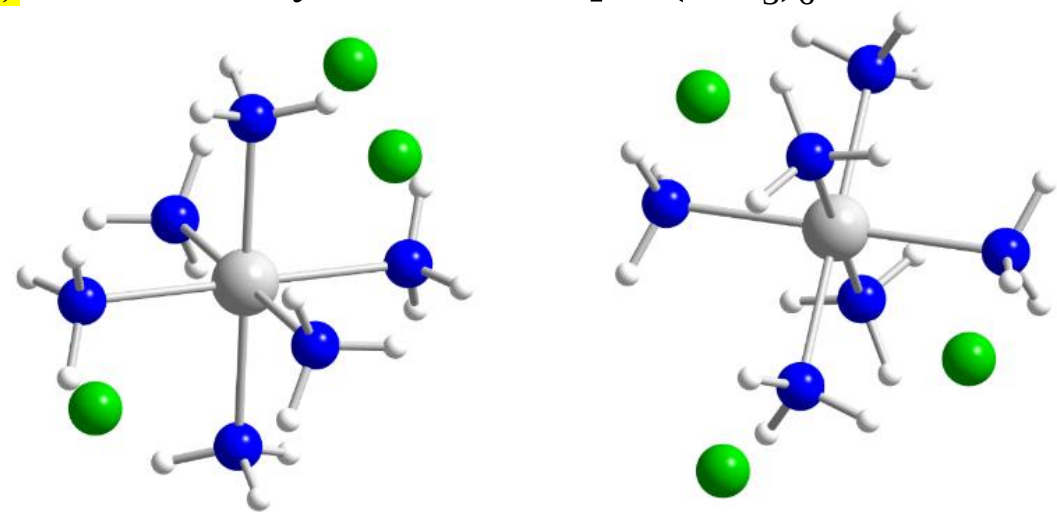
Skutočnosť, že na atóm Co^{III} **je koordinovaný jeden Cl ligand a dva anióny Cl^{-} sú nekoordinované**, je možné potvrdiť na základe stechiometrie reakcie



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



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

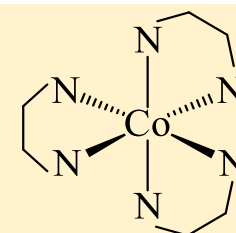
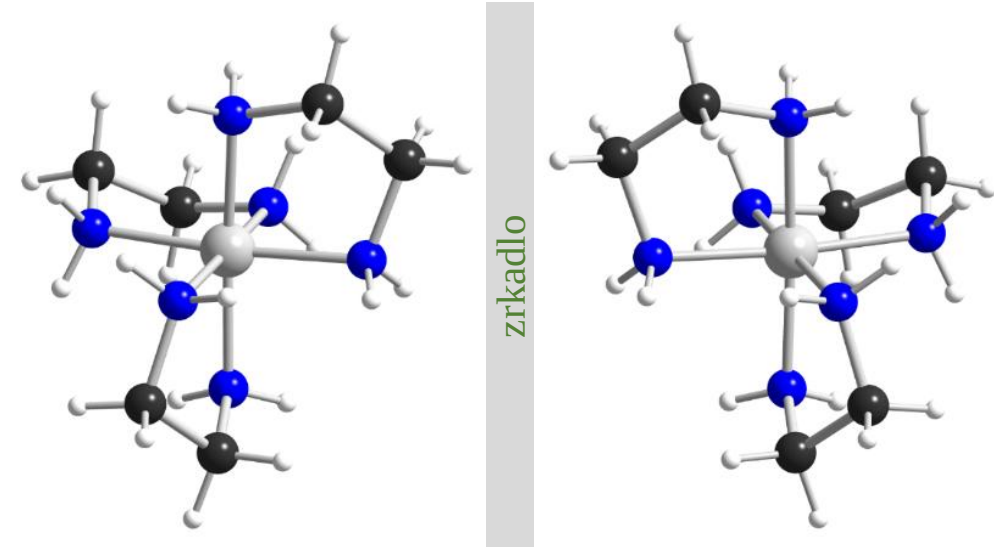
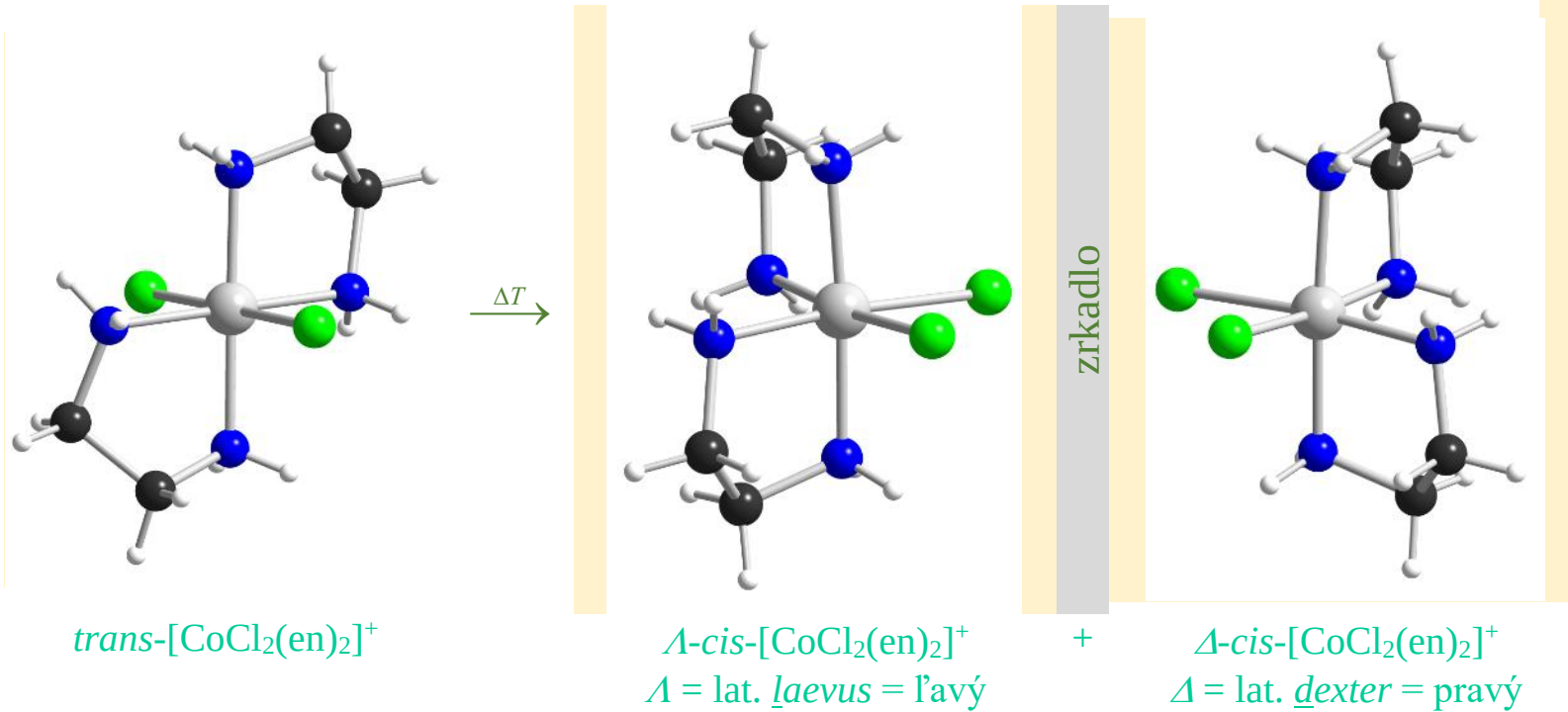


Kryštálová štruktúra $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

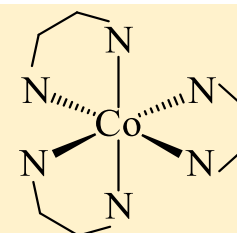
Pre kobaltité komplexy s dvojdonorovými ligandmi v koordinačnej sfére je možná existencia *cis/trans* a *mer/fac* geometrických izomérov, resp. Λ/Δ optických izomérov (Lambda/Delta) (**obrázok**) a kinetická inertnosť Co^{III} umožňuje ich separáciu. Príprava jednotlivých izomérov vyžaduje striktné nastavenie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

Optické izoméry Δ -[Co(en) $_3$] $^{3+}$ (vľavo) a Λ -[Co(en) $_3$] $^{3+}$ (vpravo)

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



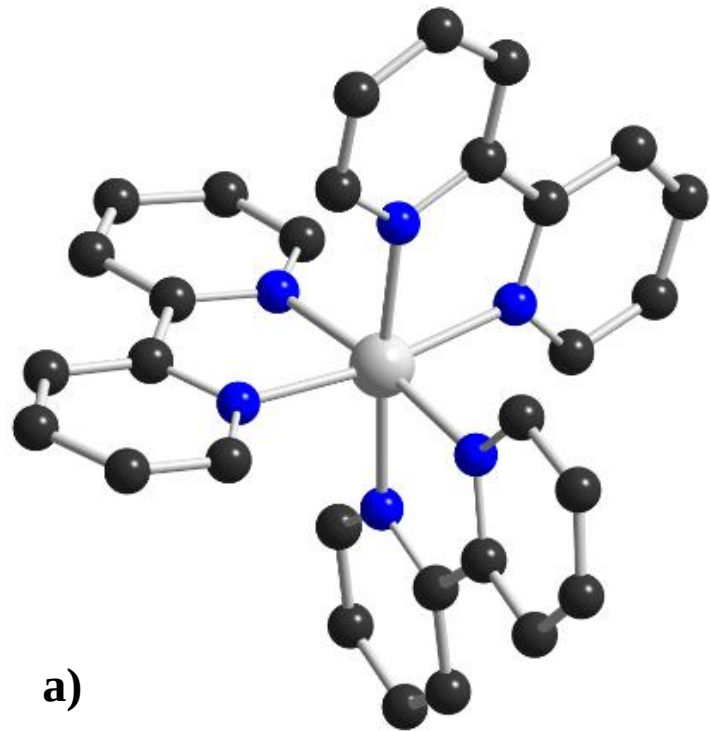
Δ -[Co(en) $_3$]Cl $_3$



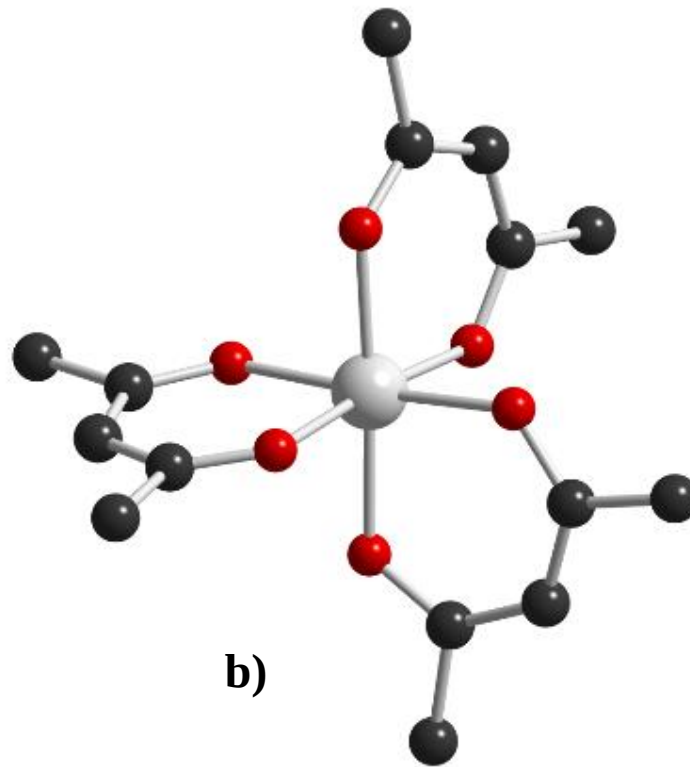
Λ -[Co(en) $_3$]Cl $_3$

Štruktúra izomérov
a) *trans*-[Co(en) $_2$ Cl $_2$] $^+$,
b) Λ -*cis*-[CoCl $_2$ (en) $_2$] $^+$
c) Δ -*cis*-[CoCl $_2$ (en) $_2$] $^+$

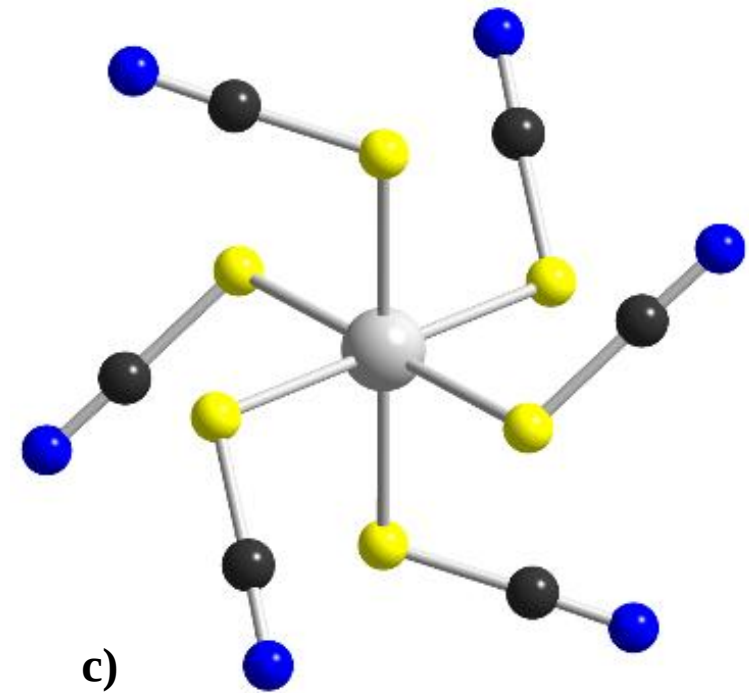
Žltý $\text{Rh}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obsahuje ión $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Na rozdiel od $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ je **katión $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ pomerne stály**. Katióny $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$ ($\text{M} = \text{Rh},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



a)



b)



c)

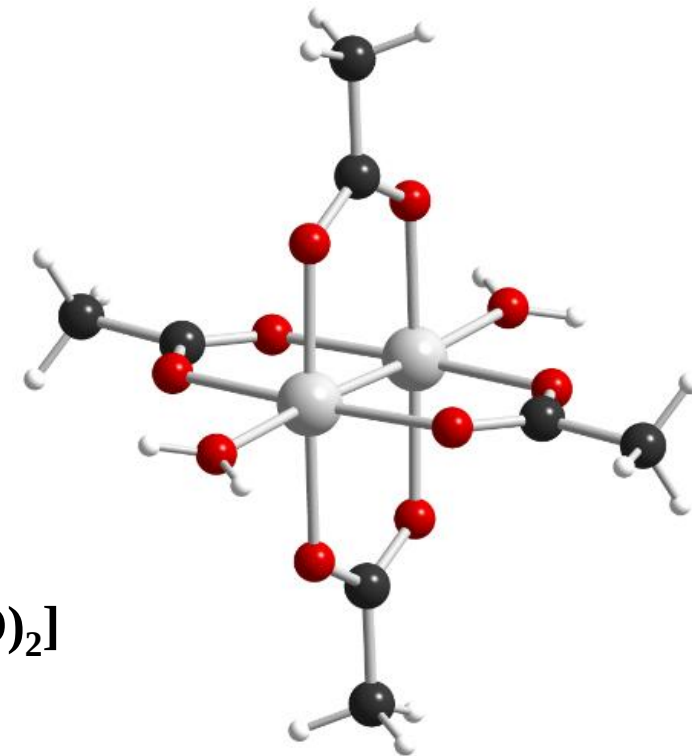
Štruktúra a) komplexného katiónu $[\text{Rh}(\text{bpy})_3]^{3+}$, b) komplexu $[\text{Ir}(\text{acac})_3]$, c) komplexného aniónu $[\text{Ir}(\text{SCN})_6]^{3-}$

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

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

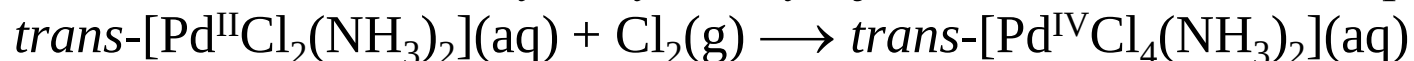
Komplexov Rh^{II} a Ir^{II} je relatívne málo. Najlepšie preštudované sú **diméry typu $[\text{Rh}_2(\mu\text{-L})_4]$ (napr. $\text{L} = \text{RCOO}^-$) a $[\text{Rh}_2(\mu\text{-L})_4\text{L}'_2]$** , ale analogické zlúčeniny Ir^{II} sú vzácne. **Štruktúra komplexu $[\text{Rh}_2(\mu\text{-ac})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$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

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

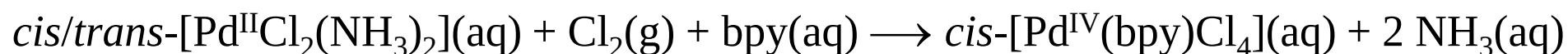


V prevažnej väčšine koordinačných zlúčenín **má atóm Ni oxidačné číslo II** (ojedinele I, III, IV), **atómy Pd a Pt II a IV**. Niektoré vlastnosti ich zlúčenín, **najmä s oxidačným číslom II, sú analogické**. Odlišnosti sa týkajú **najmä tvaru koordinačného polyédra a rýchlosti substitučných reakcií**.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

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



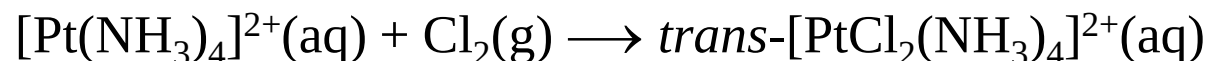
Didentátne ligandy, ako napr. **bpy**, **si vynucujú vznik cis-izomérov**



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



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

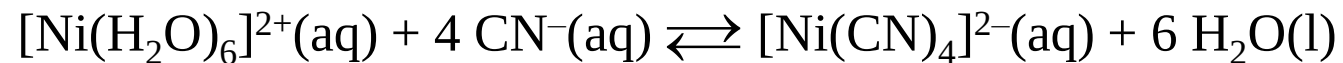


Pre komplexy Ni^{II} je známy veľký počet rôznych geometrických usporiadaní s koordinačnými číslami od 4 do 6. Poznáme **tetraédrické** (napr. $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, $[\text{NiBr}_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{NCS})_4]^{2-}$), **štvorcové** (napr. $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{Hdmg})_2]$, H_2dmg = dimetylglyoxím), **trigonálne-bipyramidálne** (napr. $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ v závislosti od katiónu), **tetragonálne-pyramidálne** (napr. $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ v závislosti od katiónu) a **oktaédrické** (napr. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$, $[\text{NiF}_6]^{4-}$, $[\text{Ni}(\text{NCS})_6]^{4-}$) komplexy.

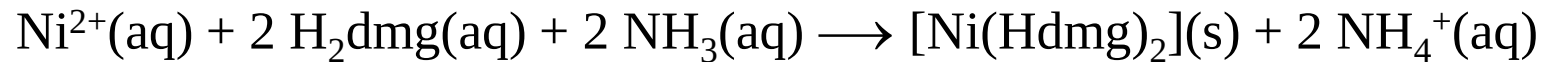
Najbežnejšie sú však **oktaédrické a štvorcové komplexy**. V prípade niektorých komplexov **dochádza k rovnováham medzi štvorcovou a tetraédrickou, ako aj medzi štvorcovou a oktaédrickou koordináciou**.

V zelených vodných roztokoch Ni^{II} , ktoré neobsahujú iné komplexotvorné činidlá, sa nachádza **katión $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$** . Ten je súčasťou aj **mnohých hydratovaných solí oxokyselín**, napr. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Soli obsahujúce katión $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (napr. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$) sú **zvyčajne fialové a rozpúšťajú sa na modré roztoky**. Vo vodnom roztoku je **ión $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ stály len v prítomnosti nadbytku NH_3** , bez jeho prítomnosti dochádza k postupnej substitúcii NH_3 za H_2O a vznikajú častice ako napr. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

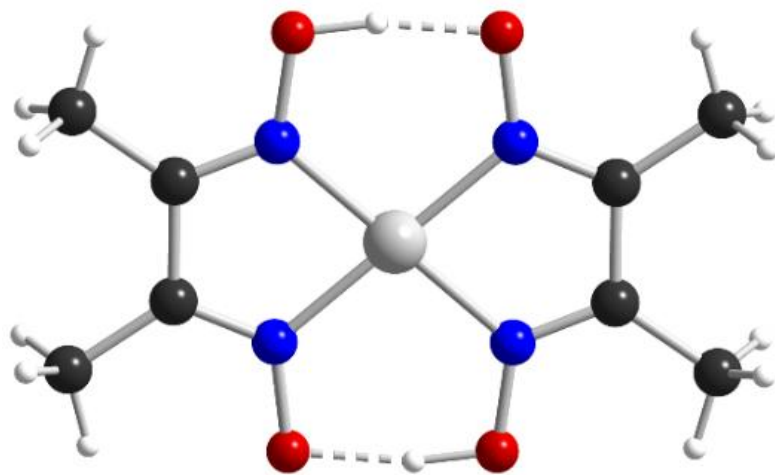
Štvorcové komplexy Ni^{II} sú majú rôzne sfarbenie. Reakciou Ni^{II} soli s roztokom kyanidu vzniká žltý vodný roztok obsahujúci **štvorcové $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ anióny**



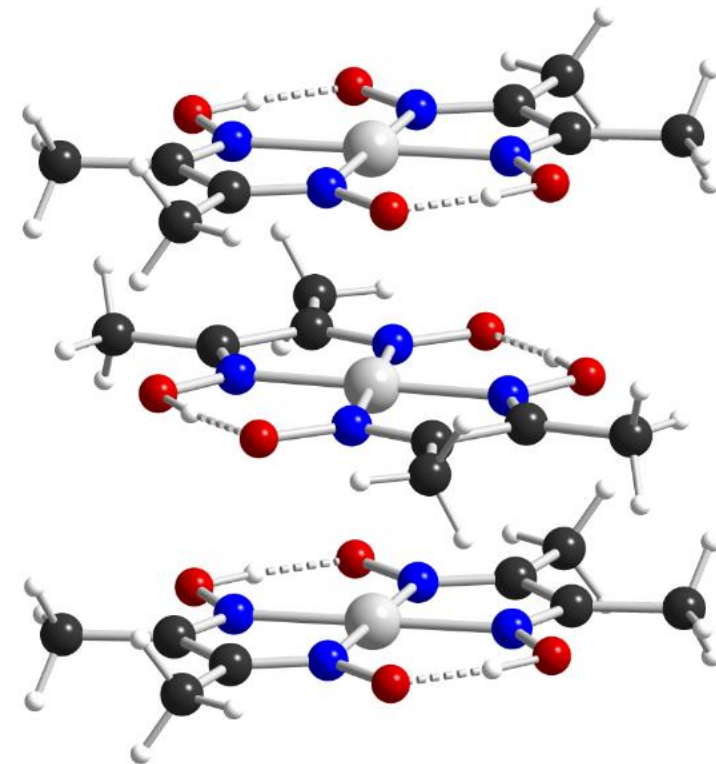
Typickým štvorcovým komplexom je aj **červený bis(dimetylglyoximáto)nikelnatý komplex** $[\text{Ni}(\text{Hdmg})_2]$, ktorý sa používa na dôkaz a kvantitatívne gravimetrické stanovenie kationov Ni^{2+} reakciou s amoniakálnym roztokom H_2dmg .



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



a)



b)

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

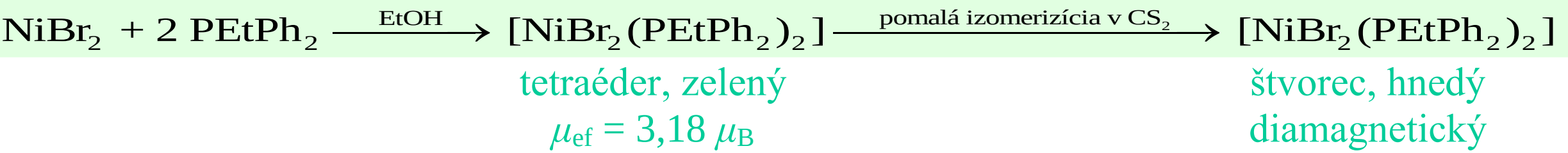
Mnoho komplexov Ni^{II} má rôzny typ koordinačného polyédra s koordinačným číslom 4 a 6 a často nie je ani jeden z nich výrazne preferovaný, ako ukazujú nasledujúce príklady.

Oktaédrické a štvorcové komplexy

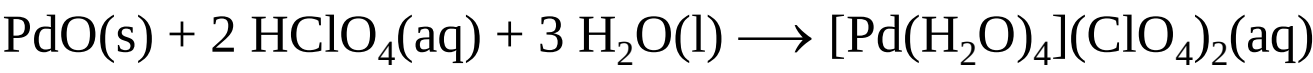
Komplex *trans*- $[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2(\text{py})_4]$ je modrá paramagnetická látka s oktaédrickým koordinačným polyédrom. Rovnaké zloženie má aj žltá komplexná zlúčenina $[\text{Ni}(\text{py})_4](\text{ClO}_4)_2$, ktorý obsahuje štvorcové katióny $[\text{Ni}(\text{py})_4]^{2+}$.

Tetraédrické a štvorcové komplexy

Halogenidy typu NiX_2L_2 sú vo všeobecnosti štvorcové, ak neutrálny ligand L je trialkylfosfán PR_3 a tetraédrické, ak L je triarylfosfán PAr_3 . Pre $\text{L} = \text{PEtPh}_2$ je známy zelený tetraédrický komplex $[\text{NiBr}_2(\text{PEtPh}_2)_2]$, ktorý po rozpustení v CS_2 pomaly izomerizuje na hnedý štvorcový diamagnetický komplex $[\text{NiBr}_2(\text{PEtPh}_2)_2]$.



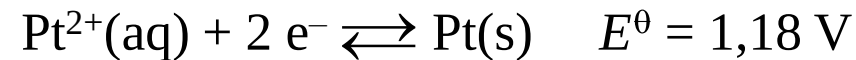
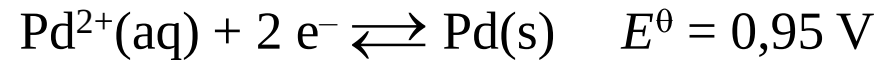
Reakciou PdO s kyselinou chloristou vzniká $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2$ obsahujúci diamagnetické štvorcové katióny $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$.



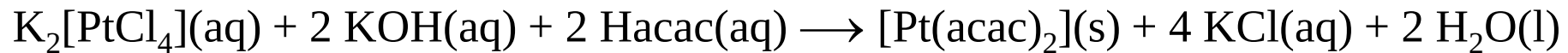
Ión $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ sa v roztoku pripravuje pôsobením vodného roztoku AgClO_4 na $[\text{PtCl}_4]^{2-}$

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

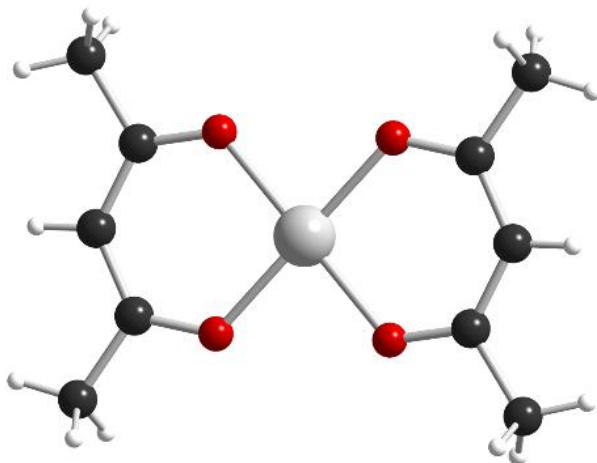
Malý počet komplexov s O-donormi je spôsobený tým, že Pd^{II} a Pt^{II} sú mäkké Lewisove kyseliny, ktoré preferujú mäkké donory, ako sú atómy síry a fosforu. Aj keď štruktúru [Pt(H₂O)₄][SbF₆]₂ sa podarilo určiť röntgenovou štruktúrnou analýzou, **tetraakvakatióny [M(H₂O)₄]²⁺ (M = Pd, Pt) sú relatívne nestále** – oba katióny sú v porovnaní s [Ni(H₂O)₆]²⁺ **pomerne dobré oxidačné činidlá**



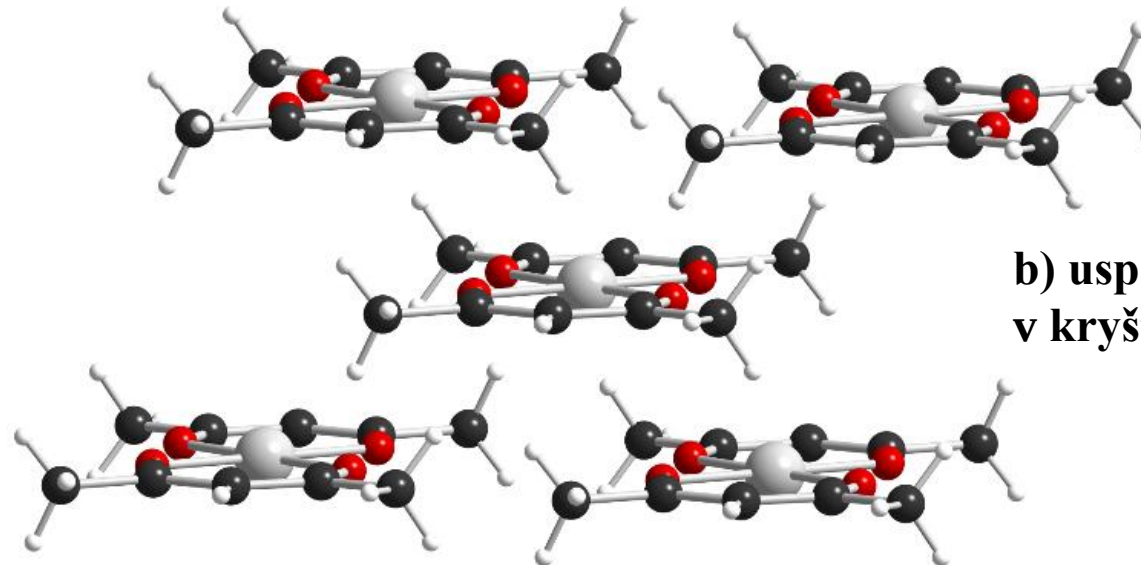
Reakciou K₂[PtCl₄] s KOH a nadbytkom 2,4-pentadiónu (acetylacetónu, Hacac) vzniká monométny žltý štvorcový bis(acetylacetonáto)platnatý komplex [Pt(acac)₂] (obr. a, b)



Komplex [Pt(acac)₂] sa používa ako prekursor na prípravu katalyzátorov založených na platine.

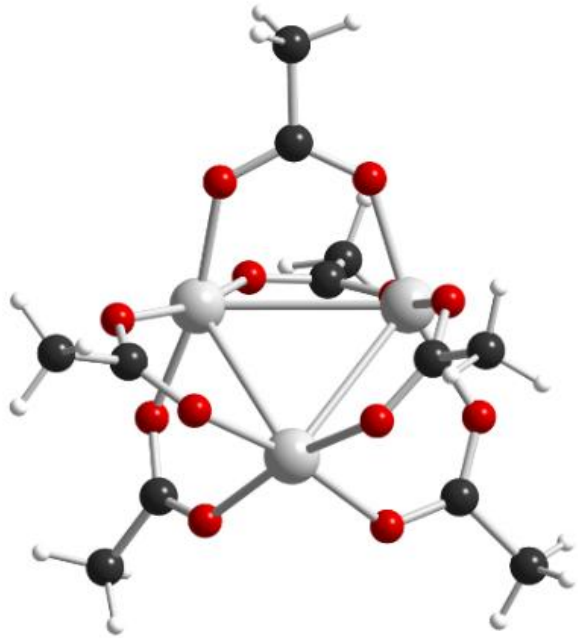


a) molekula [Pt(acac)₂]

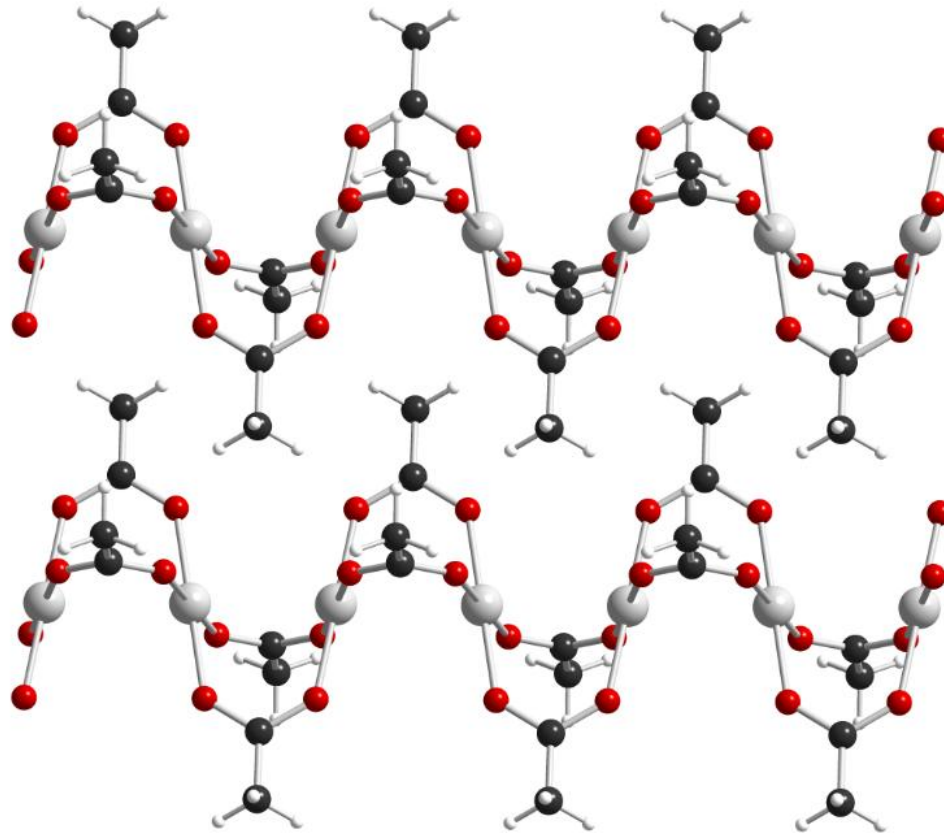


b) usporiadanie molekúl
v kryštálovej štruktúre [Pt(acac)₂]

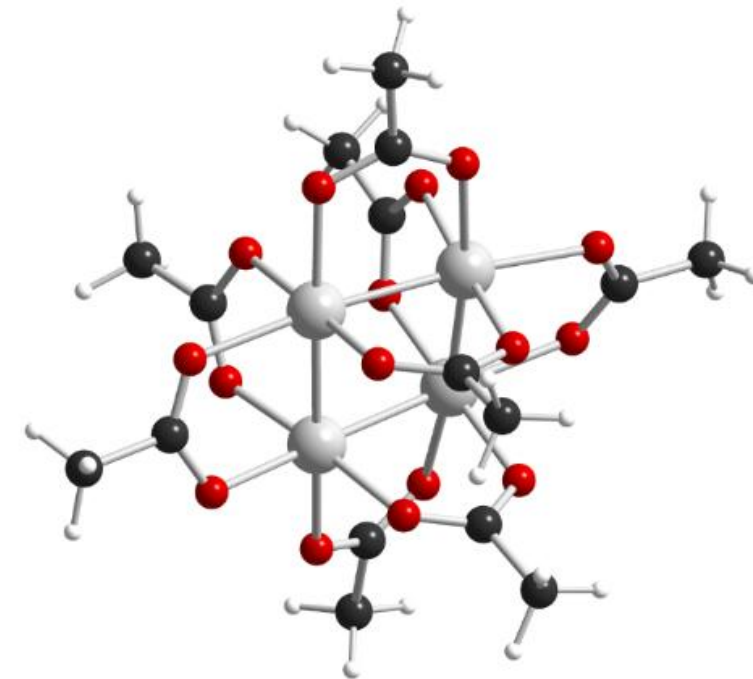
Červenohnedý octan paládnatý existuje v molekulovej trimérnej modifikácii $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_3$ (obr. a) alebo polymérnej modifikácii $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_n$ (obr. b). Atómy Pd sú v $[\text{Pd}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2]_3$ usporiadané do trojuholníka a každá dvojica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



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



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



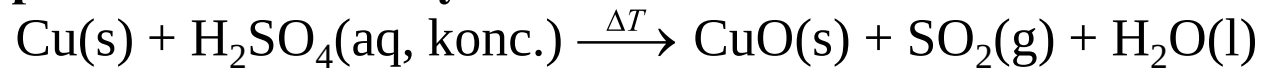
Tetramérna molekula
 $[\text{Pt}(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_2]_4$

Soli kyslíkatých kyselín a komplexy prvkov 11. skupiny

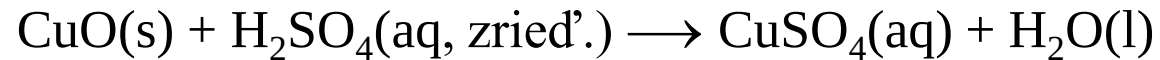
Oxidačné číslo III je pre zlúčeniny Au typické, avšak soli oxokyselín Au^{III} sú pomerne vzácne, rovnako ako zlúčeniny Cu^{III} a Ag^{III} . Komplexy atómov Cu^{III} , Ag^{III} a Au^{III} (d^8) majú zvyčajne štvorcový tvar, a teda sú diamagnetické. Oxidačné číslo II je typické len pre atóm medi. **Oxidačné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

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

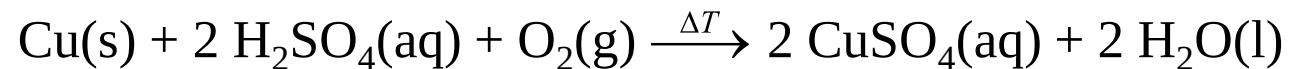
Zo solí oxokyselín prvkov 11. skupiny je najpoužívanější pentahydrát síranu med'natého (modrá skalica). Laboratórne sa najčastejšie pripravuje dvojkrokovou syntézou. **V prvom kroku sa najskôr zahriatím medi v koncentrovanej H_2SO_4 pripraví oxid med'natý**



V druhom kroku CuO reaguje so zriedenou kyselinou sírovou

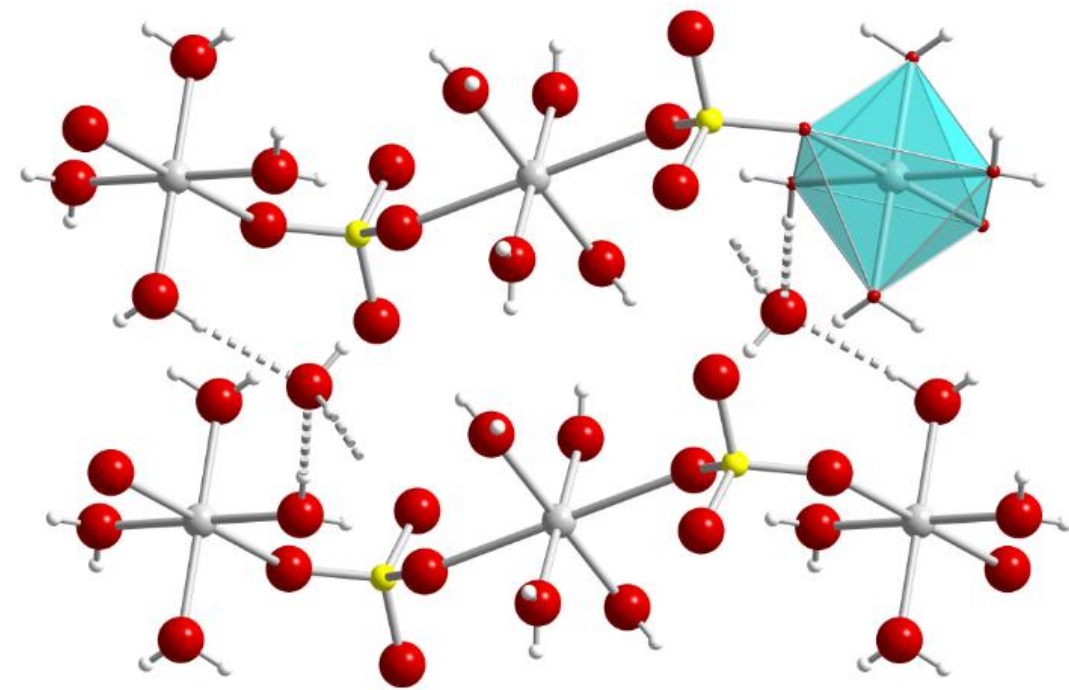


Pri priemyselnom postupe sa do teplej reakčnej zmesi medi s kyselinou sírovou vháňa dikyslík, čím sa priamo pripraví síran med'natý

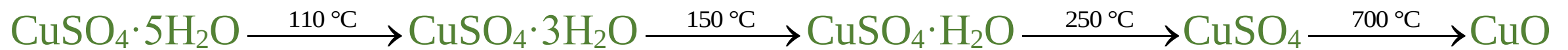


V kryštálovej štruktúre $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**obrázok**) sú na **atóm Cu^{II}** v **ekvatoriálnych polohách koordinované štyri akvaligandy** a v **axiálnych polohách mostíkové síranové anióny**. Tvar koordinačného polyédra je **predĺžená tetragonálna bipyramída**. **Nekoordinované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

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



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

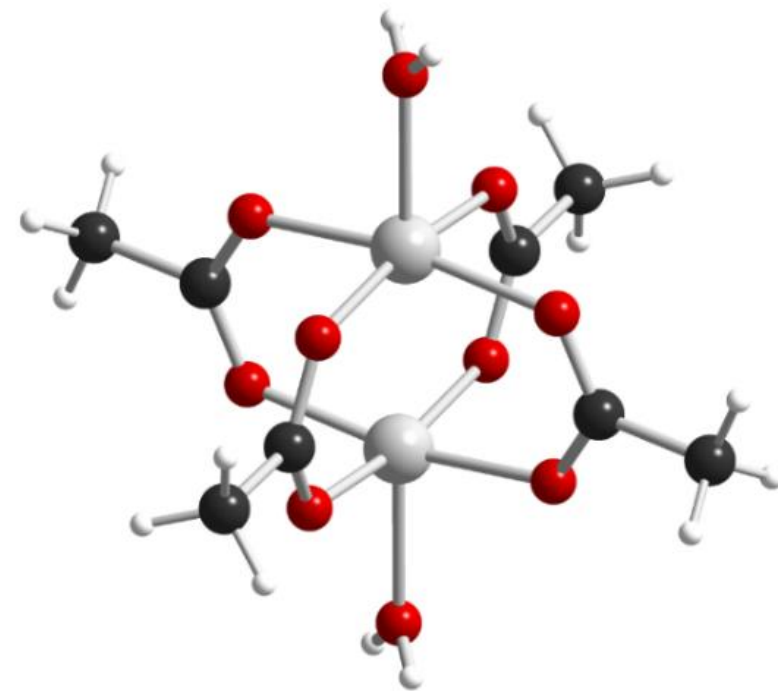


Síran med'natý a dusičnan med'natý sú komerčne dostupné látky, ktoré sú východiskovými zlúčeninami na prípravu d'alších med'natých zlúčenín. Tiež sa používajú ako fungicídy.

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

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

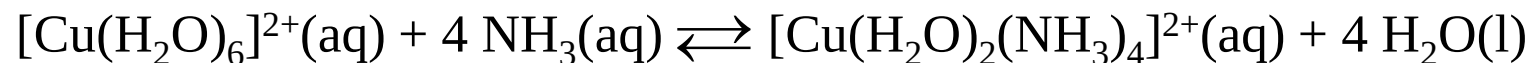
Molekulová štruktúra $[\text{Cu}_2(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$



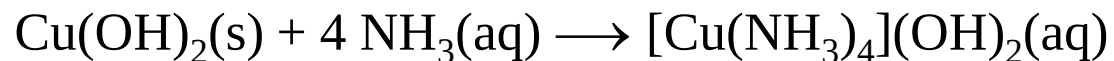
Komplexov Cu^{II} je známe obrovské množstvo, preto sa obmedzíme len na vybrané častice. Veľmi bežné sú komplexy **Cu^{II} s N- a O-donorovými ligandmi**, v ktorých prevažujú **koordinačné čísla 4, 5 a 6**. Pre komplexy Cu^{II} je charakteristická **značná variabilita koordinačných polyédrov**. Poznáme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

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

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

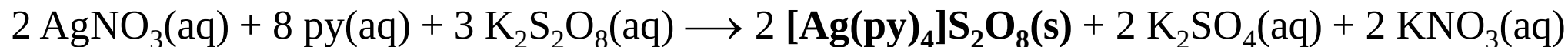


Soli obsahujúce katión $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ môžu byť pripravené len v kvapalnom amoniaku. Vo veľmi koncentrovaných roztokoch en vzniká $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$. **Tmavomodrý roztok $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ (Schweizerovo činidlo)** vzniká reakciou $\text{Cu}(\text{OH})_2$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



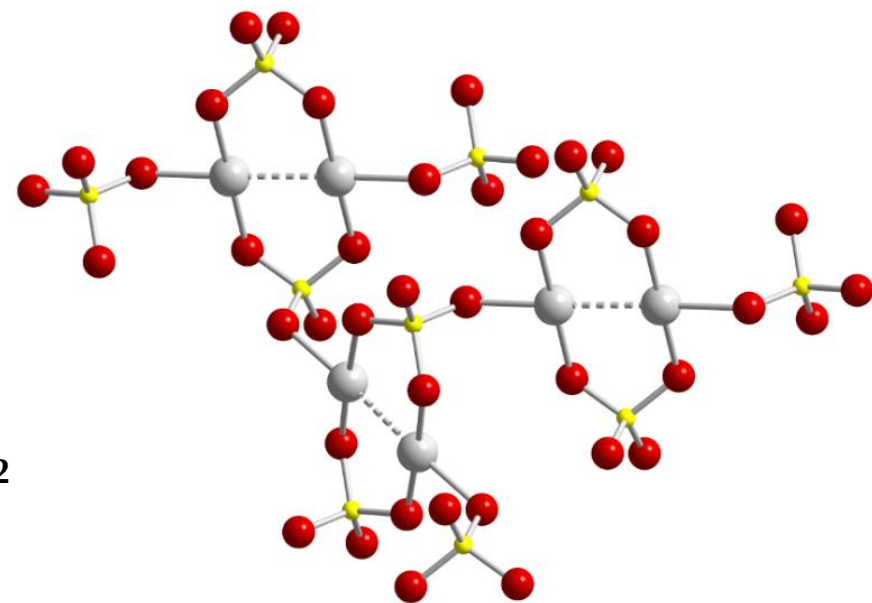
Roztok $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ má zvláštnu schopnosť rozpúšťať celulózu a ak sa roztok celulózy okyslí, vzniká syntetické viskózne vlákno. Vzhľadom k produkcii viskózy má táto reakcia historický význam.

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

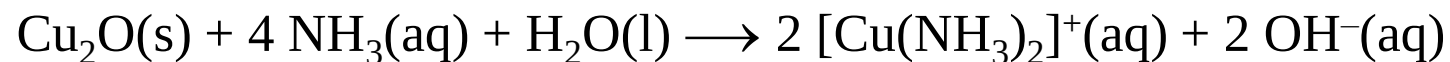


Zlúčeniny obsahujúce Au^{II} sú vzácne. **Poznáme napr. zlúčeninu $\text{Au}_2(\text{SO}_4)_2$, ktorá obsahuje dvojjadrové centrum $(\text{Au}_2)^{\text{IV}}$.**

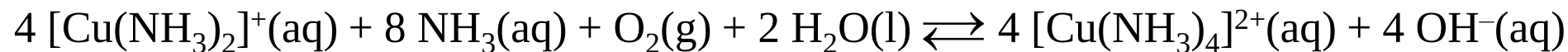
Kryštálová štruktúra zlúčeniny $\text{Au}_2(\text{SO}_4)_2$



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



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

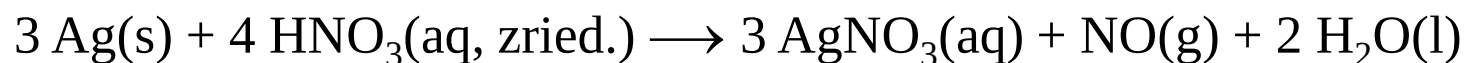
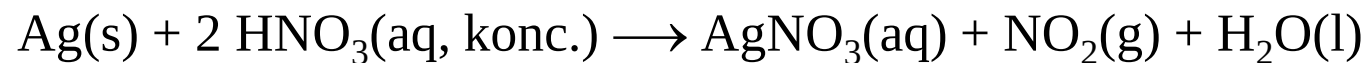


Komplex $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ je príkladom **lineárnej koordinácie Cu^I** a okrem neho sa lineárne usporiadanie pozoruje napr. v $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ alebo $[\text{CuCl}_2]^-$. Častý tvar koordinačného polyédra komplexov **Cu^I je aj tetraéder** (napr. $[\text{CuCl}_4]^{3-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$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

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

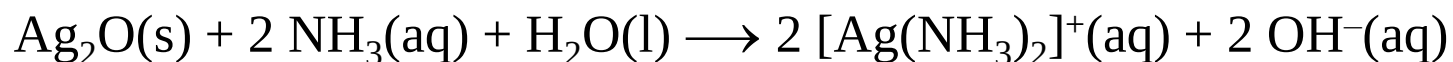
Najvýznamnejšou striebornou soľou je AgNO_3 . Je to bezfarebná, vo vode dobre rozpustná látka s relatívne malou teplotou topenia ($t_t = 209\text{ }^\circ\text{C}$). V kryštálovej štruktúre AgNO_3 sa na atóm Ag viaže šesť atómov kyslíka z dusičnanových aniónov, ktoré sú viazané mostíkovo alebo chelátovo.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

AgNO_3 sa pripravuje reakciou striebra s roztokom kyseliny dusičnej

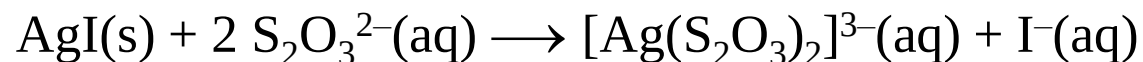


Veľa iných strieborných solí kyslíkatých kyselín, napr. **fosforečnan, uhličitan, síran alebo siričitan**, sú vo vode málo rozpustné a dajú sa získať zrážacími reakciami.

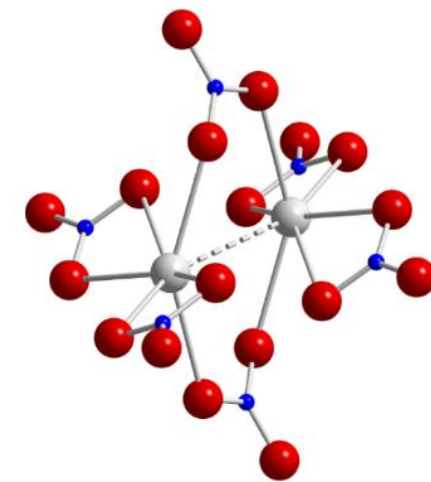
Málo rozpustné strieborné soli zväčša dobre reagujú s roztokmi obsahujúcimi vhodné ligandy, napr. v roztokoch amoniaku vzniká lineárny kation $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$



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



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

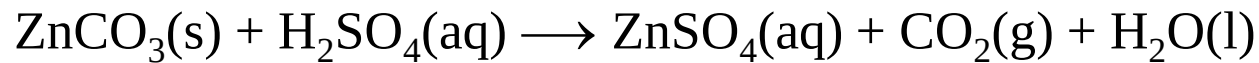


Kryštálová štruktúra AgNO_3

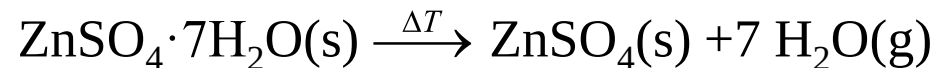
Soli kyslíkatých kyselín a komplexy prvkov 12. skupiny

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

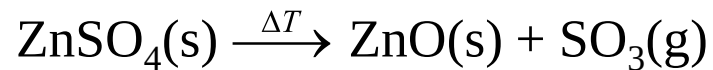
Komerčne dostupnými oxozlúčeninami Zn^{II} a Cd^{II} sú **uhličitany, sírany a dusičnany**. Síran zinočnatý aj kademnatý sú veľmi dobre rozpustné vo vode. Kryštalický $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (biela skalica) **vzniká kryštalizáciou po reakcii Zn, ZnO, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ alebo ZnCO_3 so zriedenou kyselinou sírovou**, napr.



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

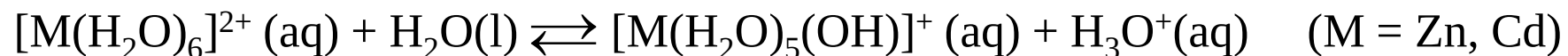


a pri teplote **nad 750 °C k rozkladu:**



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

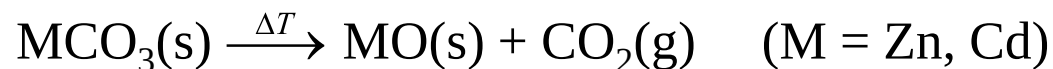
Hexahydráty $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ obsahujú **v tuhom stave oktaédrické ióny $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$** . Ióny $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (M = Zn, Cd) **sú prítomné vo vodných roztokoch**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



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



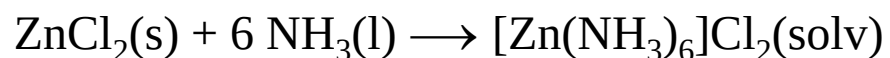
Vzhľadom na značný polarizačný účinok kationov Zn^{2+} a Cd^{2+} sa **uhličitany pri zahrievaní ľahko rozkladajú**



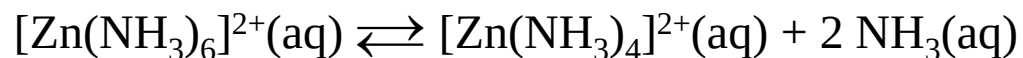
Pre komplexy Zn^{II} a Cd^{II} je známy **veľký počet rôznych koordinačných polyédrov**. Najbežnejšie sú koordinačné čísla 4, 5 a 6. Poznáme napr. **tetraédrické** ($[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$), **tetragonálne-pyramidálne** ($[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]$),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

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

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



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



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

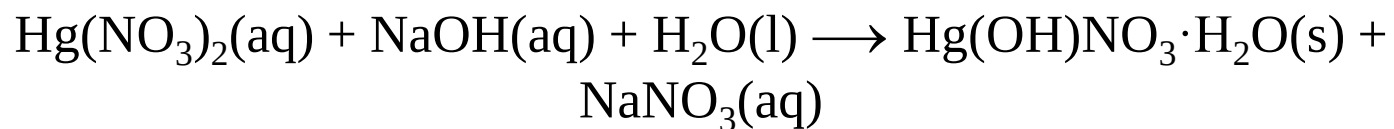
Komplex $[\text{Zn}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ má **tetragonálne-pyramidálnu** koordinačnú sféru. V štruktúre uvedeného komplexu sú **v ekvatoriálnych polohách chelátovo koordinované dv aniónové acetylacetonátoligandy** a v axiálnej polohe je koordinovaná molekula vody.

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

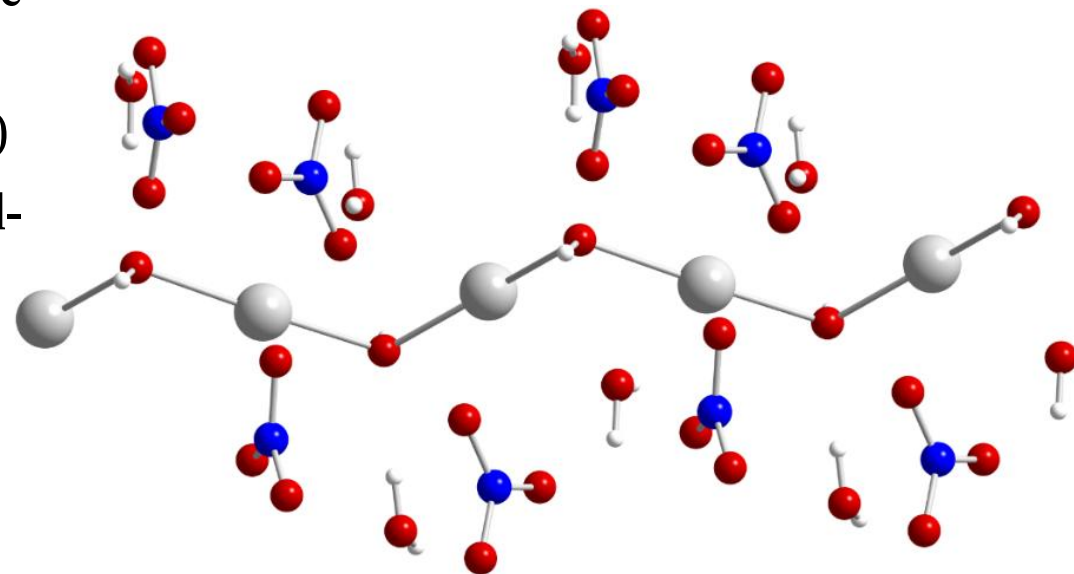
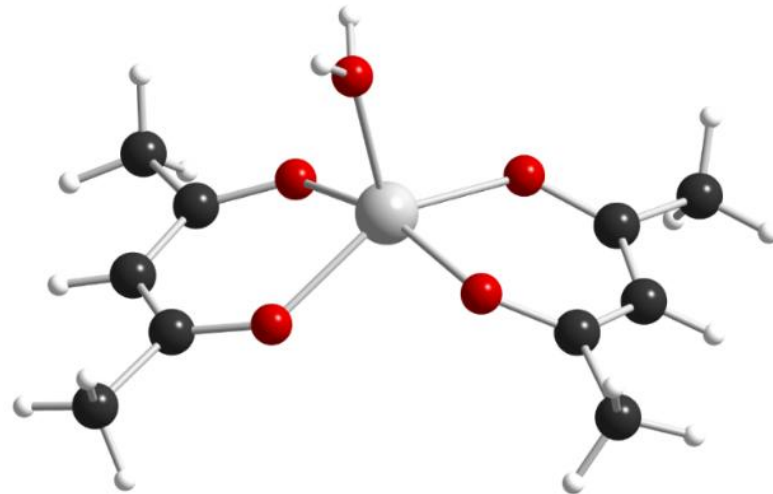
V ortutnatých soliach silných kyselín (napr. dusičnan, síran, chloristan) **prevládajú iónové interakcie**, a preto sú bezfarebné a vo vode dobre rozpustné. Ich roztoky v reagujú kyslo



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

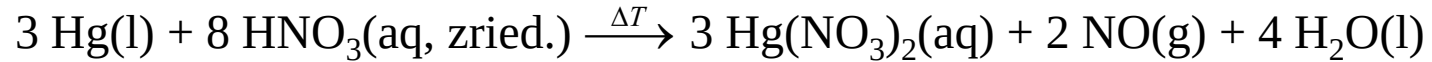
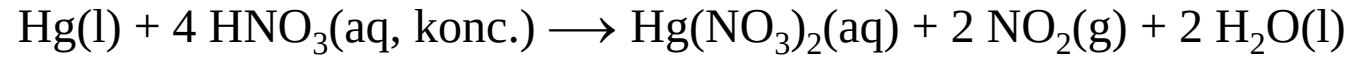


V jeho štruktúre sú **prítomné reťazce tvorené atómami Hg^{II}** a **mostíkovými skupinami OH**, dusičnanové anióny a molekuly vody.



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

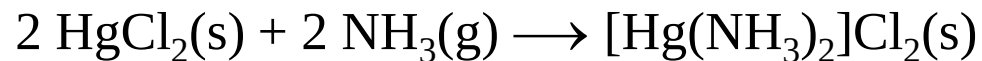
Hg(NO₃)₂ je stály v roztoku len za prítomnosti nadbytku silnej kyseliny. Pripravuje sa vo forme bezfarebných kryštálov reakciami



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

Atóm Hg^{II} (d¹⁰) tvorí zvyčajne komplexy s koordinačnými číslami od 2 do 6: lineárne ([Hg(NH₃)₂]²⁺, [Hg(py)₂]²⁺), trigonálne ([HgI₃]⁻), tetraédrické ([Hg(en)₂]²⁺, [Hg(SCN)₄]²⁻, [HgI₄]²⁻) a oktaédrické ([Hg(en)₃]²⁺). Atóm Hg^{II} je mäkkým centrálnym atómom (mäkkou Pearsonovou kyselinou), a preto preferuje najmä koordináciu s S-donormi.

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

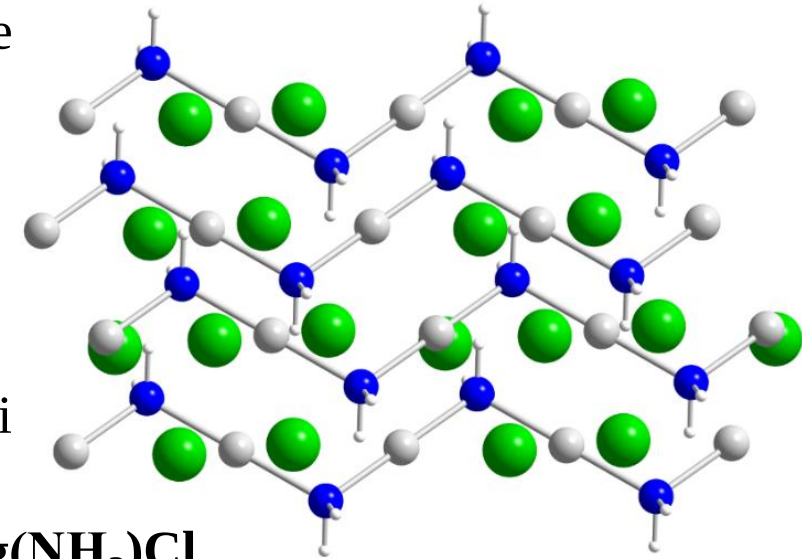


Po rozpustení [Hg(NH₃)₂]Cl₂ vo vodnom roztoku amoniaku vzniká zrazenina

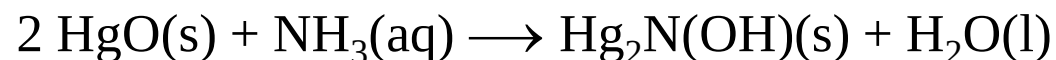


Štruktúra Hg(NH₂)Cl má reťazce tvorené atómami Hg^{II} a mostík. skupinami NH₂.

Iónová kryštálová štruktúra Hg(NH₂)Cl



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

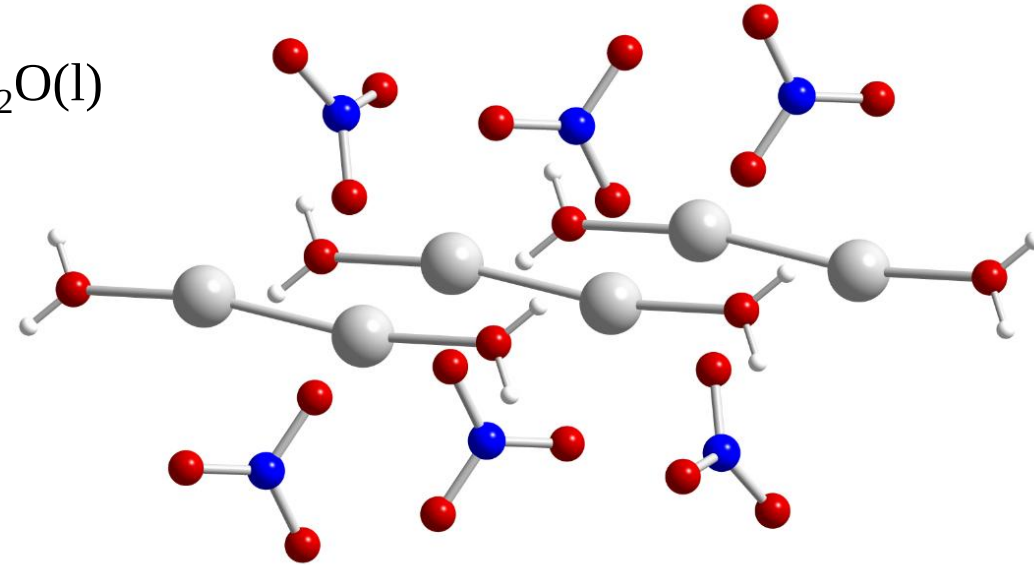


Ortutné zlúčeniny obsahujú katióny Hg_2^{2+} so vzdialenosťou Hg–Hg 250 až 270 pm, čo zodpovedá **jednoduchej väzbe**. Medzi známe ortutné zlúčeniny patria vo vode dobre rozpustné $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Z ich roztokov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

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



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



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

Roztok dusičnanu ortutného je kyslý v dôsledku hydrolyzy



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

Anorganická chémia II – S4 – **Vzor** (10 bodov)

1. Napíšte vzorec a koordinačný polyéder častíc. (1 bod)

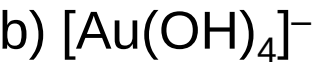
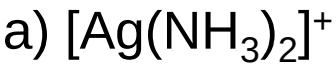
a) trichloridocínatanový anión

b) hexaakvahlinitý kation

precvičenie:

anión hexakis(tiokyanáto)ytritanový, anión heptafluoridozirkoničitanový, anión tetrachloridoželezitanový,
anión etyléndiamíntetraacetátovápenatanový, anión tetrahydroxidohlinitanový, anión
tetrakyanidonikelnatanový, anión tetrachloridokobaltnatanový, kation tetraakvaberylnatý, kation
tris(etyléndiamín)kobaltitý,
kation hexaamminkobaltitý, kation tetraamminzinočnatý, anión tetrachloridozlatitanový,
anión etyléndiamíntetraacetátovápenatanový, anión tetrachloridoželezitanový, anión
heptafluoridozirkoničitanový, atď.

2. Napíšte názov a koordinačný polyéder častíc. (1 bod)



precvičenie:

$[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+}$, $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$, $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$,
 $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{VCl}_4]^-$, $[\text{AuCl}_3\text{OH}]^-$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{MnCl}_4]^{2-}$, $[\text{Ca}(\text{edta})]^{2-}$, $[\text{Y}(\text{NCS})_6]^{3-}$, $[\text{FeCl}_4]^-$,
 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, atď.

3. Pre komplexný anión $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ uveďte (1 bod)

a) oxidačné číslo centrálného atómu,

b) elektrónovú konfiguráciu valenčnej vrstvy centrálného atómu,

c) koordinačné číslo centrálného atómu,

d) chromofór komplexu.

precvičenie:

$[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$, $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{Rh}(\text{CO})\text{H}(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{Ti}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$, $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$, $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}]$, $[\text{Ag}(\text{CO})_3]$, $[\text{Cr}(\text{CO})_4]^{4-}$, atď.

4. Hydroxidy – lantanitý, ytritý a skanditý (1 bod)

- a) zorad'te podľa vzrastajúcej zásaditosti :
- b) uved'te, ktorý z nich má amfotérne vlastnosti:

precvičenie:

Oxidy a hydroxidy v skupinách zorad'te podľa vzrastajúcej zásaditosti. Uved'te, ktoré z nich majú amfotérne vlastnosti.

- a) VO, VO₂, V₂O₅, V₂O₃,
- b) MnO₂·nH₂O, MnO, Mn₂O₇,
- c) Sc(OH)₃, CrO₃, TiO₂·nH₂O, Mn₂O₇,
- d) CdO, ZnO, HgO.

5. Pre oktaedrický komplexný katión [Fe(H₂O)₆]²⁺ uved'te (1 bod)

- a) elektrónovú konfiguráciu hladín *t*_{2g} a *e*_g centrálného atómu:
- b) počet nespárených elektrónov.

precvičenie:

[Fe(CN)₆]⁴⁻, [Ni(NH₃)₆]²⁺, [Pd(OH)₆]²⁻, [CrCl₂(H₂O)₄]⁺, [Cr(NH₃)₃(H₂O)₃]³⁺, [Co(NCS)(NH₃)₅]²⁺, [Fe(CN)₆]³⁻,
[Mn(CN)₆]⁴⁻, [V(CN)₆]³⁻, atď.

6. V stavovom tvare napíšte rovnice vzniku málo rozpustného

a) chrómanu strieborného (*0,5 bodu*)

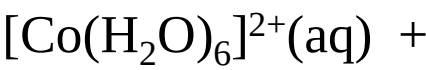
b) hydroxidu meďnatého (*0,5 bodu*)

Napíšte výraz pre súčin rozpustnosti K_s uvedených málo rozpustných látok.

precvičenie:

fluoridu vápenatého, chloridu tálneho, chrómanu olovnatého, uhličitanu ortuťného, hydroxidu železitého, sulfidu strieborného, fosforečnanu trisťrieborného, bis(fosforečnanu) trimed'natého, uhličitanu vápenatého, atď.

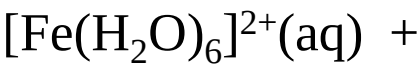
7. a) V stavovom tvare doplňte chemickú rovnicu vzniku chloridokobaltnatého komplexného aniónu s koordinačným číslom 4 (0,5 bodu)



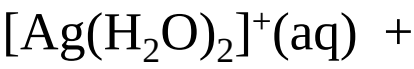
b) napíšte vzťah pre celkovú konštantu stability vznikajúceho komplexu. (0,5 bodu)

precvičenie:

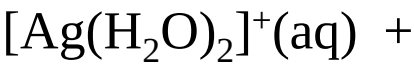
– kyanidoželeznatanového komplexného aniónu s koordinačným číslom 6,



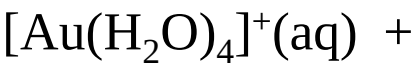
– amminstrieborného komplexného katiónu s koordinačným číslom 2,



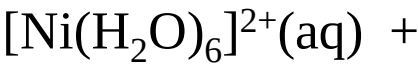
– kyanidostriebornanového komplexného aniónu s koordinačným číslom 2,



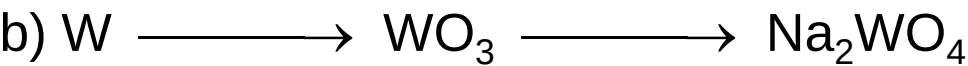
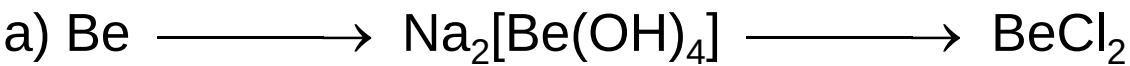
– kyanidozlatnanového komplexného aniónu s koordinačným číslom 2,



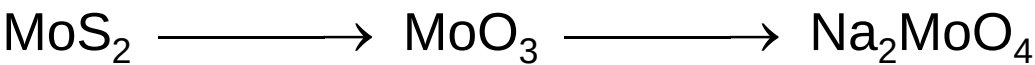
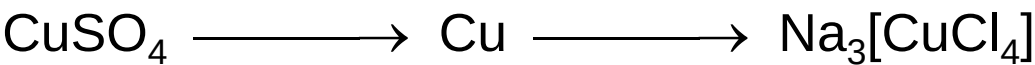
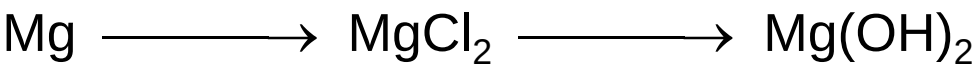
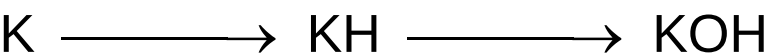
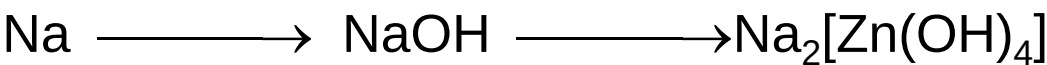
– chloridonikelnatanového komplexného aniónu s koordinačným číslom 4.



8. Doplňte schémy reakcií a klasifikujte ich na základe častíc aké sa zúčastňujú reakcie. (1 bod)



precvičenie:



9. V stavovom tvare napíšte chemickú rovnicu

a) prípravy medi zo síranu meďnatého redukciou kovom (0,5 bodu)

b) prípravy draslíka metalotermickou redukciou chloridu draselného sodíkom (0,5 bodu)

precvičenie:

a) V stavovom tvare napíšte chemickú rovnicu

- prípravy chloridu titanitého z chloridu titaničitého redukciou vodíkom,
- prípravy chloridu chromitého z hexahydrátu chloridu chromitého reakciou s tionylchloridom,
- prípravy chloridu železnatého zo železa reakciou s plynným chlorovodíkom,
- uhličitanu sodného zohrievaním (kalcináciou) hydrogenuhličitanu sodného,
- oxidu železitého termickým rozkladom síranu železitého,
- zlata z dikyanidozlatnanu sodného,
- prípravy kyseliny hexachloridoplatickej reakciou platiny s lúčavkou kráľovskou,
- prípravy kyseliny hexachloridoplatickej reakciou platiny s kyselinou chlorovodíkovou v prítomnosti chlóru,
- chloridu medného vo vodnom roztoku s nadbytkom chloridových aniónov,
- prípravy ortuti oxidáciou (pražením) sulfidu ortuťnatého,
- prípravy oxidu vanadičného termickým rozkladom vanadičnanu amónneho,
- reakcie priemyselnej výroby mangánanu draselného alkalickým oxidačným tavením oxidu manganičitého.
- prípravu kyseliny trihydrogenboritej z tetrahydroxido-pentaoxidotetraboritanu disodného reakciou s HCl.

10. V stavovom tvare napíšte chemickú rovnicu redukcie vody hexakyanidokobaltnatanom draselným.
(1 bod)

precvičenie:

V stavovom časticovom tvare napíšte chemickú rovnicu

- reakcie katiónov Cu^{2+} s vodným roztokom aniónov CN^- ,
- disproportionácie mangánanu draselného v kyslom prostredí na manganistan draselný a oxid manganičitý,
- redukcie vodného roztoku obsahujúceho katióny $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ v kyslom prostredí zinkom,
- kondenzačnej reakcie vzniku trichrómanového(2–) aniónu z chrómanových aniónov,
- oxidácie medi vo vodnom roztoku kyanidu za vzniku dikyanidomeďnanového aniónu,
- redukcie vodného roztoku obsahujúceho katióny VO_2^+ v kyslom prostredí vodíkom v stave zrodu,
- vzniku katiónu $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ redukciou $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ pomocou SO_2 v kyslom roztoku,
- disproportionácie $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ vo vodnom roztoku,
- oxidácie katiónov Fe^{2+} aniónmi MnO_4^- v kyslom roztoku,
- prípravy vodného roztoku $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ zo soli Ni^{II} .

Skúšky z predmetu Anorganická chémia 2

(Študijný program: Chémia, medicínska chémia a chemické materiály, denná forma)
v letnom semestri školského roka 2024/2025

Skúškové obdobie: 19. 05. – 04. 07. 2025

Na skúšku je potrebné sa prihlásiť cez [Akademický informačný systém](#). 1. Ku skúške z Anorganickej chémie 2 môžu pristúpiť len tí študenti, ktorí úspešne absolvovali skúšku z predmetu Anorganická chémia 1.

1. Ku skúške z Anorganickej chémie 2 môžu pristúpiť len tí študenti, ktorí úspešne absolvovali skúšku z predmetu Anorganická chémia 1.

2. Skúška sa skladá z písomnej a ústnej časti a prebieha v dvoch dňoch. Písomnú časť skúšky tvoria testy **S1** až **S4** a **S5**. Študenti, ktorí **nezískali** počas semestra min. 22 bodov z testov **S1** až **S4**, píše v rámci skúšky najviac dvakrát opravu testov **S1** až **S4** v termíne do 26.06.2025.

3. Študenti, ktorí **získali** počas semestra z testov **S1** až **S4** (resp. z opravy **S1** až **S4**) 22 a viac bodov, píše v rámci skúšky už len test **S5** (40 bodov, 120 minút) a **písomnú prípravu na ústnu časť skúšky S6** (20 bodov, 45 minút), ktorá pozostáva z dvoch otázok. Jedna otázka je z chémie neprechodných prvkov (10 bodov), druhá otázka je z chémie prechodných prvkov (10 bodov). Po napísaní testov **S5** bude 15-minútová prestávka, po ktorej sa píše písomná príprava na ústnu časť skúšky **S6**.

4. Študent, ktorý na skúške píše testy **S1** až **S4**, **nemôže** v uvedený deň absolvovať aj test **S5** a písomnú prípravu na ústnu časť skúšky **S6**. Ak študent na skúške z testu **S5** získa 22 a viac bodov, avšak z ústnej časti skúšky **S6** získa menej ako 12 bodov, musí na ďalšom termíne skúšky písať už len písomnú prípravu na ústnu časť skúšky **S6**.

5. Vyhodnotenie skúškových testov **S5** a písomnej prípravy na ústnu časť skúšky **S6**, ako aj samotná ústna časť skúšky, prebiehajú zvyčajne na nasledujúci deň.

Na každý deň skúšky sú vypísané časy:

● od **8:30** do **10:30** pre študentov, ktorí musia písať testy **S1** až **S4**.

● od **8:30** do **10:30** pre študentov, ktorí už môžu písať test **S5**.

● od **10:30** do **10:45** prestávka.

● od **10:45** do **11:30** len pre študentov, ktorí napísali test **S5** a môžu písať **písomnú prípravu na ústnu časť skúšky S6**.

Termíny písania opravy testov **S1** až **S4**, skúškového testu **S5** a písomnej prípravy na ústnu časť skúšky **S6** ako aj ústnej časti skúšky

1. termín* - skúška S5 oprava S1 až S4 prípravu na ústnu časť skúšky S6 ústna skúška	22.05.2025	štvrtok o 08:30 hod.	CH13
	22.05.2025	štvrtok o 08:30 hod.	CH13
	22.05.2025	štvrtok o 10:45 hod.	CH13
	23.05.2025	piatok o 8:30 hod.	OACH
2. termín* - skúška S5 oprava S1 až S4 prípravu na ústnu časť skúšky S6 ústna skúška	29.05.2025	štvrtok o 08:30 hod.	CH13
	29.05.2025	štvrtok o 08:30 hod.	CH13
	29.05.2025	štvrtok o 10:45 hod.	CH13
	30.05.2025	piatok o 8:30 hod.	OACH

3. termín - skúška S5 oprava S1 až S4 prípravu na ústnu časť skúšky S6 ústna skúška	05.06.2025	štvrtok o 08:30 hod.	CH13
	05.06.2025	štvrtok o 08:30 hod.	CH13
	05.06.2025	štvrtok o 10:45 hod.	CH13
	06.06.2025	piatok o 8:30 hod.	OACH
4. termín - skúška S5 oprava S1 až S4 prípravu na ústnu časť skúšky S6 ústna skúška	12.06.2025	štvrtok o 08:30 hod.	CH13
	12.06.2025	štvrtok o 08:30 hod.	CH13
	12.06.2025	štvrtok o 10:45 hod.	CH13
	13.06.2025	piatok o 8:30 hod.	OACH
5. termín - skúška S5 oprava S1 až S4 prípravu na ústnu časť skúšky S6 ústna skúška	19.06.2025	štvrtok o 08:30 hod.	CH13
	19.06.2025	štvrtok o 08:30 hod.	CH13
	19.06.2025	štvrtok o 10:45 hod.	CH13
	20.06.2025	piatok o 8:30 hod.	OACH
6. termín - skúška S5 oprava S1 až S4 prípravu na ústnu časť skúšky S6 ústna skúška	26.06.2025	štvrtok o 08:30 hod.	CH13
	26.06.2025	štvrtok o 08:30 hod.	CH13
	26.06.2025	štvrtok o 10:45 hod.	CH13
	27.06.2024	piatok o 8:30 hod.	OACH
7. termín - skúška S5 prípravu na ústnu časť skúšky S6 ústna skúška	03.07.2025	štvrtok o 08:30 hod.	CH13
	03.07.2025	štvrtok o 10:45 hod.	CH13
	04.07.2025	piatok o 8:30 hod.	OACH

*V čase konania 1. a 2. termínu (22.05.2025 a 29.05.2025) budú aj termíny konania skúšky z predmetu Anorganická chémia 1, ktoré sú vypísané v AIS v tomto predmete.

Pozor, prihláste sa len na jeden čas v deň písomnej skúšky!

Skúška pokračuje **ústnou časťou spravidla na druhý deň** od 08,30 hod. Na obidvoch častiach skúšky musí mať každý študent pri sebe doklad totožnosti. Študent na písomnej časti skúšky nesmie mať pri sebe PC, mobilný telefón, slúchadlá.... Učiteľ má právo požiadať študentov o skontrolovanie / odloženie nedovolených pomôcok po dobu skúšania do stanoveného priestoru.

Preukázaná nečestnosť študenta pri hodnotení študijných výsledkov (zistenie opisovania, podvádzanie, použitie nedovolených pomôcok a iných praktík vrátane nedovolenej spolupráce počas písomného alebo ústneho overovania vedomostí študenta, plagiátorstvo a pod.) má za následok neúspešné absolvovanie predmetu.

Prihlásenie, odhlásenie a zmena termínu skúšky

- prihlásiť a odhlásiť sa možno iba prostredníctvom akademického informačného systému.

Priebeh skúšky

- **Oprava testov S1 až S4** trvá 120 minút (od 8:30 do 10:30). **Písomná časť skúšky S5** trvá 120 min. a **písomná príprava na ústnu časť skúšky S6** trvá 45 min. Po skončení písomnej časti skúšky S5 (10:30 hod) a písomnou prípravou na ústnu časť skúšky S6 (10:45 hod) je 15 min prestávka. **Ústna časť skúšky začína** na druhý deň o 8:30 hod.
- V prípade neúčasti na skúške sa študent ospravedlní do 5 pracovných dní Prof. Segľovi, ktorý rozhodne o oprávnenosti ospravedlnenia (ospravedlniť sa možno predbežne aj e-mailom alebo telefonicky v čase 9:00 – 10:00 hod. na čísle (02) 59325-209.

Absolvovanie skúšky

Hodnotenie skúšky sa skladá z hodnotenia písomnej a ústnej časti skúšky.

- a) Písomná časť skúšky (**S1** až **S4**) najviac 40 bodov
najmenej 22 bodov
- b) Písomná časť skúšky (**S5**) najviac 40 bodov
najmenej 22 bodov
- c) Ústna časť skúšky najviac 20 bodov
najmenej 12 bodov
- d) Celkové hodnotenie skúšky..... najviac 100 bodov
najmenej 56 bodov

Študent sa hodnotí známkou podľa klasifikačnej stupnice.

Známka	Číselná hodnota	<u>Definícia</u>	% úspešnosti
<u>A</u>	1,0	výborne: vynikajúce výsledky len s min. chybami	92-100
<u>B</u>	1,5	veľmi dobre: nadpriemerné výsledky s menšími chybami	83-91
<u>C</u>	2,0	dobre: vcelku dobre, priemerné výsledky	74-82
<u>D</u>	2,5	uspokojivo: dobre výsledky, ale vyskytujú sa významne chyby	65-73
<u>E</u>	3,0	dostatočné: výsledky vyhovujú minimálnym kritériám	56-64
<u>FX</u>	4,0	nedostatočné: absolvovanie predmetu si vyžaduje vynaložiť ešte značné úsilie a množstvo práce zo strany študenta	0-55

Ozn.	Typ termínu	St.	Kedy	Prihlasovanie od Prihlasovanie do Odhlasovanie do	Kde	Kap.	Druh (forma)
☐			22. 05. 2025 08:30 (št)	16. 05. 2025 08:30 21. 05. 2025 08:30 21. 05. 2025 08:30	NB CH13 (BA-FCHPT-FCHPT-NB)	0/25 (0)	skúška (písomná)
☐	 		29. 05. 2025 08:30 (št)	16. 05. 2025 08:30 28. 05. 2025 08:30 28. 05. 2025 08:30	NB CH13 (BA-FCHPT-FCHPT-NB)	0/25 (0)	skúška (písomná)
☐	 		05. 06. 2025 08:30 (št)	16. 05. 2025 08:30 04. 06. 2025 08:30 04. 06. 2025 08:30	NB CH13 (BA-FCHPT-FCHPT-NB)	0/25 (0)	skúška (písomná)
☐	 		12. 06. 2025 08:30 (št)	16. 05. 2025 08:30 11. 06. 2025 08:30 11. 06. 2025 08:30	NB CH13 (BA-FCHPT-FCHPT-NB)	0/25 (0)	skúška (písomná)
☐	  		19. 06. 2025 08:30 (št)	16. 05. 2025 08:30 18. 06. 2025 08:30 18. 06. 2025 08:30	NB CH13 (BA-FCHPT-FCHPT-NB)	0/25 (0)	skúška (písomná)
☐	  		26. 06. 2025 08:30 (št)	16. 05. 2025 08:30 25. 06. 2025 08:30 25. 06. 2025 08:30	NB CH13 (BA-FCHPT-FCHPT-NB)	0/25 (0)	skúška (písomná)
☐	  		03. 07. 2025 08:30 (št)	16. 05. 2025 08:30 02. 07. 2025 08:30 02. 07. 2025 08:30	NB CH13 (BA-FCHPT-FCHPT-NB)	0/25 (0)	skúška (písomná)