

Oxidy a hydroxidy *d*-prvkov

Pri oxidoch *d*-prvkov sa vyskytujú **všetky typy štruktúr**.

1. Oxidy prvkov 3. skupiny M_2O_3 ($M = Sc, Y, La$) a tiež niektoré oxidy atómov *d*-prvkov v nízkom oxidačnom stave, napr. FeO, CoO, CdO, majú iónový charakter.

2. Najväčší počet oxidov prechodných kovov má kovalentnú štruktúru.

V tejto skupine oxidov poznáme **oxidy s trojrozmernou (skeletovou) štruktúrou** (napr. TiO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2O_3$, IrO_2 , $\beta\text{-PtO}_2$, PdO, CuO, Cu_2O , Au_2O_3 , ZnO), **oxidy s vrstevnatou polymérnou štruktúrou** (napr. V_2O_5 , Re_2O_7) a **oxidy s reťazcovou polymérnou štruktúrou** (napr. CrO_3 , HgO).

3. Oxidy s atómami *d*-prvkov vo vysokom oxidačnom stave majú molekulovú štruktúru (napr. Mn_2O_7 , OsO_4).

Acidobázické vlastnosti oxidov závisia nielen od postavenia prvkov v periodickom systéme, ale aj od oxidačného stavu atómu.

So vzrastajúcim oxidačným číslom atómu *d*-prvku sa zosilňujú kyslé (kyselinotvorné) vlastnosti oxidov a zoslabujú ich zásadité (zásadotvorné) vlastnosti, čo je v súlade so zmenami v polarite väzieb M–O.

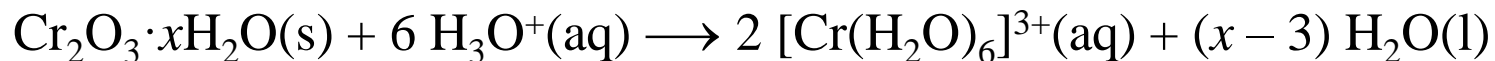
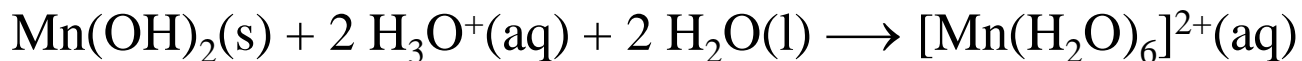
Napr. v rade $Sc(OH)_3 - TiO_2 - V_2O_5 - CrO_3 - Mn_2O_7$ sa acidobázické vlastnosti menia od **amfotérnych po kyslé**. Podobná zmena acidobázických vlastností sa pozoruje od **zásaditých $Mn(OH)_2$, Mn_2O_3 , cez amfotérny MnO_2 až po kyslý Mn_2O_7 .**

Prehľad acidobázických vlastností oxidov a hydroxidov 3d-prvkov.

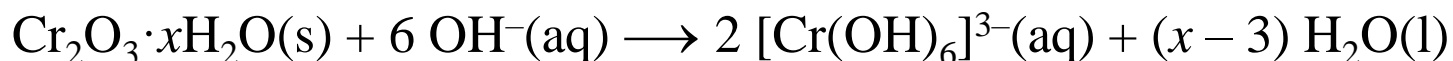
N_o	Prvok				
	Sc	Ti	V	Cr	Mn
II			V(OH) ₂ zásaditý		Mn(OH) ₂ zásaditý
III	Sc(OH) ₃ amfotérny		V ₂ O ₃ ·xH ₂ O zásaditý	Cr ₂ O ₃ ·xH ₂ O amfotérny	Mn ₂ O ₃ ·xH ₂ O slabo zásaditý
IV		TiO ₂ ·xH ₂ O amfotérny	VO ₂ amfotérny		MnO ₂ ·xH ₂ O amfotérny
V			V ₂ O ₅ amfotérny		
VI				CrO ₃ kyslý	(H ₂ MnO ₄)* kyslý
VII					Mn ₂ O ₇ kyslý

N_o	Prvok				
	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
II	Fe(OH) ₂ zásaditý	Co(OH) ₂ zásaditý	Ni(OH) ₂ zásaditý	Cu(OH) ₂ slabo zásaditý	Zn(OH) ₂ amfotérny
III	Fe ₂ O ₃ ·xH ₂ O slabo zásaditý	CoO(OH) slabo zásaditý			
VI	(H ₂ FeO ₄)* kyslý				

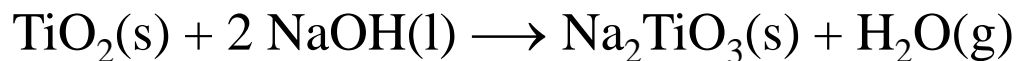
Zásadité, resp. amfotérne hydroxidy $M(OH)_2$ a $M(OH)_3$, ako aj **hydratované oxidy kovov** $M_2O_3 \cdot xH_2O$, sú **vo vode málo rozpustné**. Reagujú s vodnými roztokmi kyselín



Amfotérne hydroxidy (hydrat. oxidy) reagujú aj s **vodnými roztokmi hydroxidov**



Niektoré amfotérne oxidy reagujú len s **roztavenými hydroxidmi**

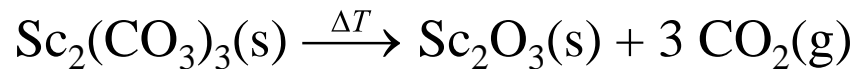


Väčšina **oxidov *d*-prvkov s vodou nereaguje**. Výnimkou je napr. **oxid chrómový**, ktorý s vodou reaguje za vzniku roztoku kyseliny chrómovej, resp. dichrómovej alebo **oxid manganistý**, ktorého rozpustením vo vode vzniká kyselina manganistá. Uvedené oxidy majú kyselinotvorné vlastnosti a hovoríme že sú **anhydridmi kyselín**.

Podobný trend acidobázických vlastností 3*d*-prvkov sa pozoruje aj v prípade **oxidov a hydroxidov prechodných prvkov 5. a 6. periódy**, kde sa acidobázické vlastnosti menia **od zásaditých pre $M(OH)_3$ ($M = Y, La$), cez amfotérne pre M_2O_5 ($M = Nb, Ta$), kyslé pre MO_3 ($M = Mo, W$) až po veľmi kyslé pre M_2O_7 ($M = Tc, Re$).** **Zásaditosť hydroxidov rastie s iónovým polomerom katiónu M^{z+} .**

Oxidy a hydroxidy prvkov 3. skupiny

Sc_2O_3 , Y_2O_3 a La_2O_3 vznikajú **horením prvkov na vzduchu**. Najčastejšie sa však **prpravujú termickým rozkladom** uhličitanov, šťaveľanov alebo hydroxidov, napr.

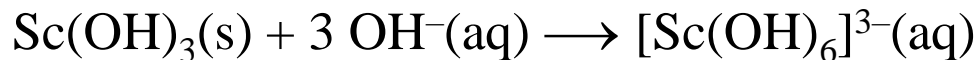
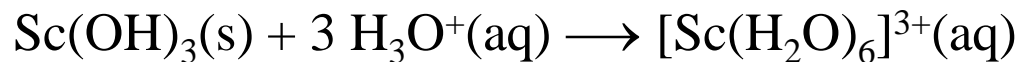


Tepelným rozkladom pripravený Sc_2O_3 je **málo rozpustný v zriedených kyselinách**.

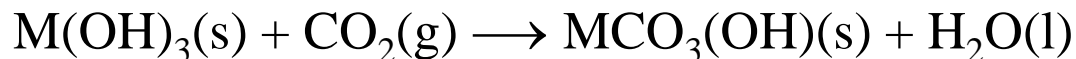
$\text{M}(\text{OH})_3$ sa **dajú pripraviť zrážacou reakciou** solí $\text{M}^{3+}(\text{aq})$ s OH^-



$\text{M}(\text{OH})_3$ sú biele, vo vode **málo rozpustné látky**. Zásaditosť hydroxidov rastie so vzrastom iónového polomeru katiónu M^{3+} od Sc k La. **$\text{Sc}(\text{OH})_3$ má amfotérne vlastnosti** a reaguje nielen v roztokoch kyselín, ale aj v roztokoch hydroxidov



Na druhej strane **$\text{Y}(\text{OH})_3$ a $\text{La}(\text{OH})_3$ majú len zásadité vlastnosti**. Ich veľká zásaditosť spôsobuje, že tuhé hydroxidy reagujú s oxidom uhličitým zo vzduchu za vzniku hydroxid-uhličitanov

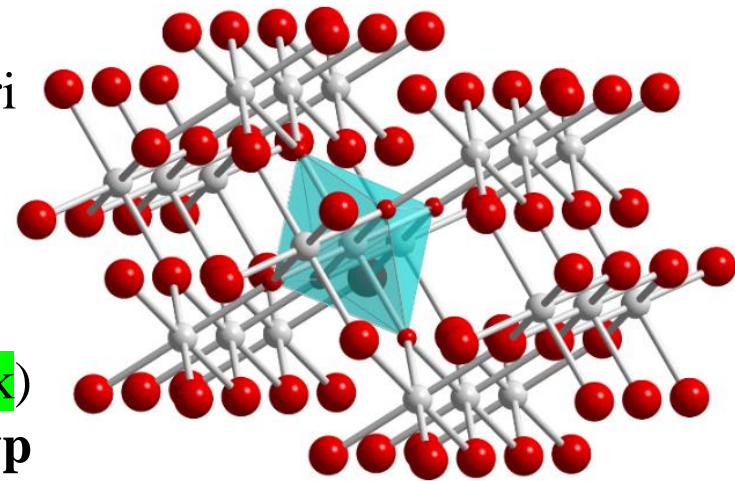


Oxidy a hydroxidy prvkov 4. skupiny

TiO₂ tvorí **tri polymorfné modifikácie**, ktoré pri zahrievaní podliehajú vratným premenám

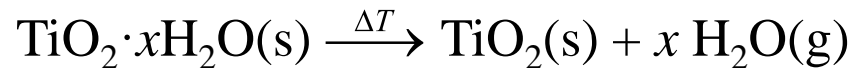
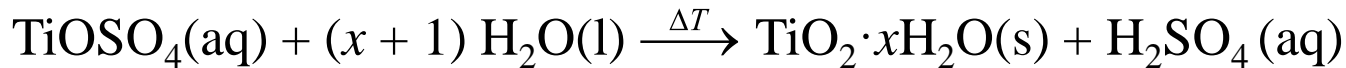


Vzájomné obklopenie atómov Ti a O v rutile (**obrázok**) vyjadruje Niggliho koordinačný vzorec {TiO_{6/3}}. **Typ štruktúry rutilu** sa často vyskytuje aj v iných zlúčeninách typu MX₂.



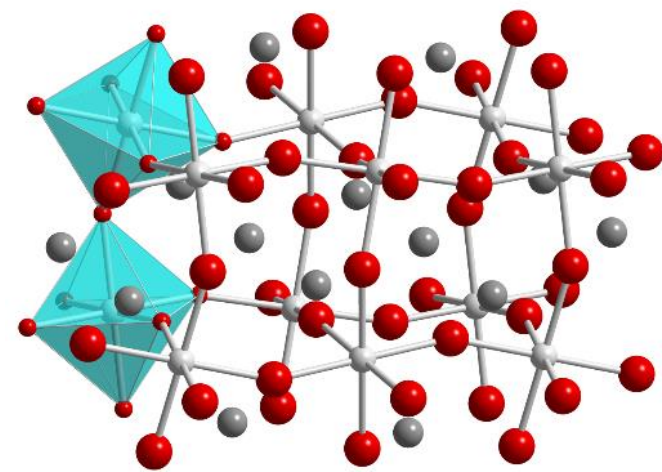
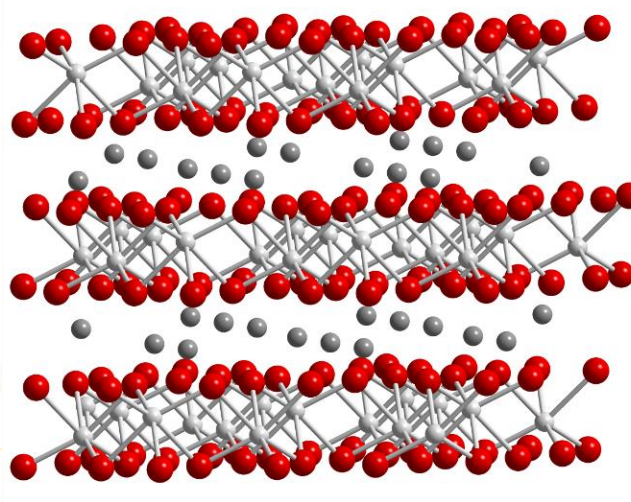
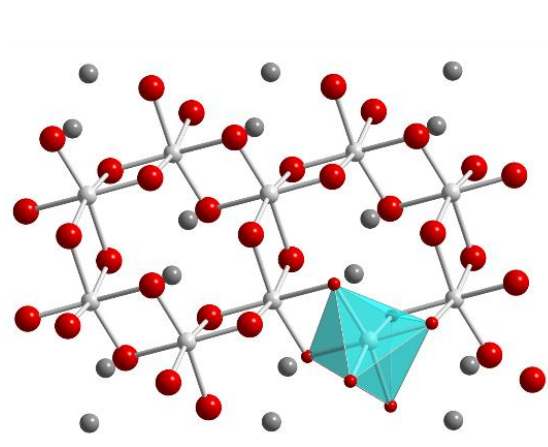
Polymérna (skeletová) štruktúra rutilu TiO₂.

Rutil a anatas sa používajú ako veľmi stály, málo rozpustný pigment (*titánová bieloba*), ktorý sa získava **hydrolyzou oxid-síranu titaničitého** a následným žiňaním



Vzhľadom k **veľkej hodnote súčtu prvých štyroch ionizačných energií Ti** (8797 kJ mol⁻¹) **nemôžeme TiO₂ považovať za iónovú zlúčeninu**. Dôkazom tohto tvrdenia je, že **vo vodnom roztoku nie sú hydratované kationy Ti⁴⁺**, ale hydratované kationy TiO²⁺.

Podvojn \acute{e} oxidy $M^{II}TiO_3$ ($MO \cdot TiO_2$) alebo $M^{II}_2TiO_4$ ($2 MO \cdot TiO_2$) nemaj \acute{u} izolované ani \acute{o} ny TiO_3^{2-} ani TiO_4^{4-} . Najtypickejšie s \acute{u} oxidy typu **ilmenitu $FeTiO_3$ (obrazok a) (napr. $MgTiO_3$, $MnTiO_3$) a **perovskitu** $CaTiO_3$ (obrazok b) (napr. $SrTiO_3$, $BaTiO_3$).**



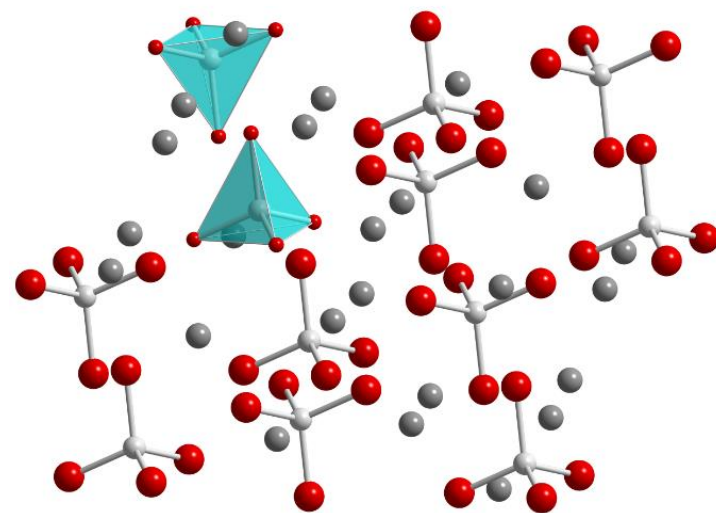
a) vrstevnat \acute{a} štrukt \acute{u} ra $FeTiO_3$

b) 3D (skeletov \acute{a}) štrukt \acute{u} ra $CaTiO_3$

Podvojn \acute{e} oxidy Ti sa pripravuj \acute{u} pri vysok \acute{y} ch teplot \acute{a} ch \Rightarrow kryštalizuj \acute{u} z **taven $\acute{ı}$ n zmes $\acute{ı}$ pr $\acute{ı}$ slušn \acute{y} ch oxidov**.

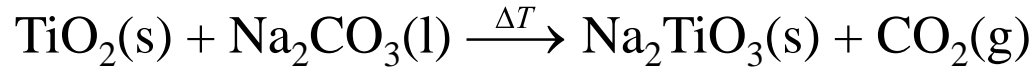
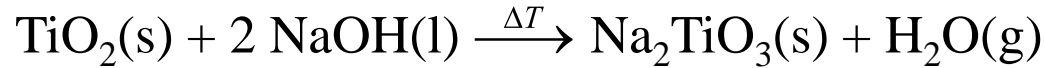
S \acute{u} to **nereaktivne tuh \acute{e} l \acute{a} tky** a mnoh \acute{e} z nich maj \acute{u} zauj $\acute{ı}$ mav \acute{e} elektrick \acute{e} a magnetick \acute{e} vlastnosti.

Samostatn \acute{e} izolovan \acute{e} ani \acute{o} ny TiO_4^{4-} boli pozorovan \acute{e} napr. v Na_4TiO_4

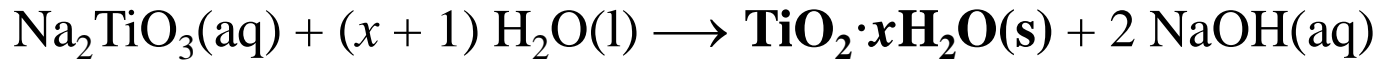


I \acute{o} nov \acute{a} štrukt \acute{u} ra Na_4TiO_4

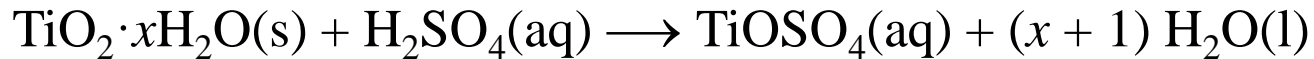
Titaničitany alkalických kovov M_2TiO_3 sa pripravujú tavením TiO_2 s hydroxidom alebo uhličitanom alkalického kovu



Na rozdiel od podvojných oxidov **sú titaničitany omnoho reaktívnejšie** a podliehajú hydrolýze



$TiO_2 \cdot xH_2O$ reaguje v roztokoch kyselín (podobne ako rutil alebo ilmenit) za vzniku solí obsahujúcich katión titanylu TiO^{2+}

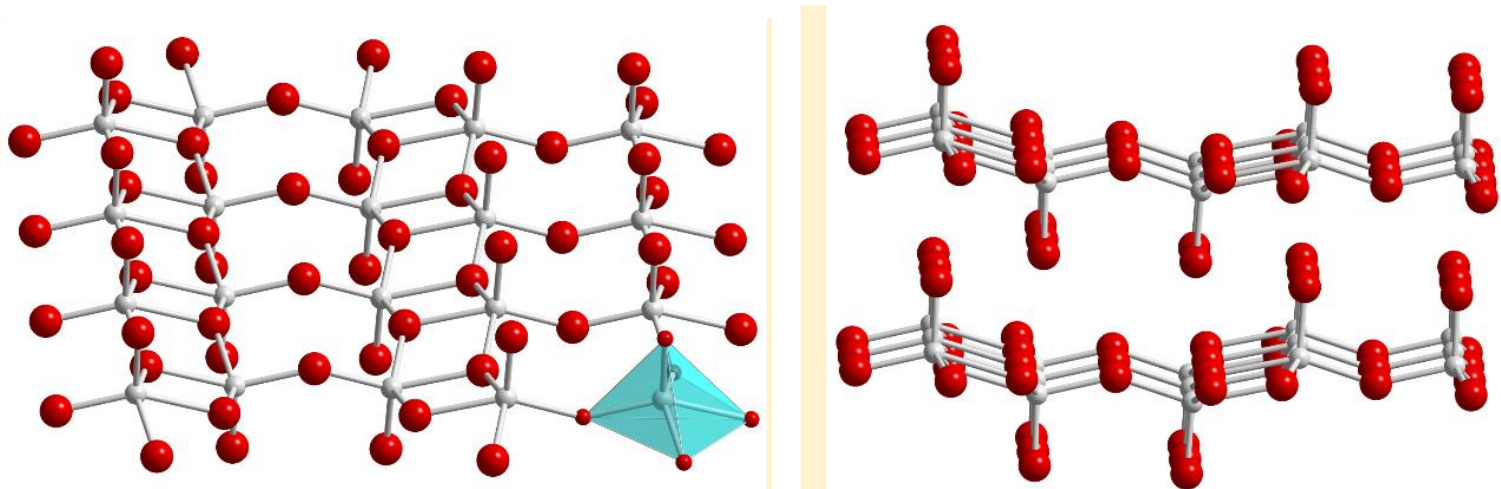


ZrO_2 a HfO_2 majú v porovnaní s TiO_2 **odlišnú štruktúru**. Atómy Zr, resp. Hf sú koordinované **až siedmimi atómami O**, zatiaľ čo atóm Ti má vo všetkých troch modifikáciách TiO_2 **koordinačné číslo 6**.

ZrO_2 má veľkú tep. topenia ($t_t \approx 2710$ °C), malý koeficient tepl. rozťažnosti a je **chem. nereaktívny**. ZrO_2 sa využíva ako **polodrahokam** a ako materiál na výrobu **konštrukčnej keramiky**.

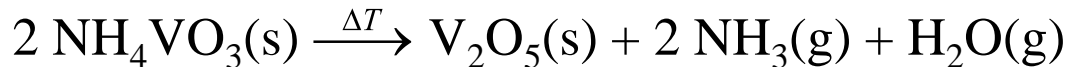
Oxidy a hydroxidy prvkov 5. skupiny

V, Nb a Ta tvoria oxidy M_2O_5 , MO_2 , V_2O_3 a VO . V_2O_5 má vrst. polymérnu štruktúru (obrázok), Štruktúra sa skladá z pospájaných trigonálnych bipyramíd $\{VO_5\}$.

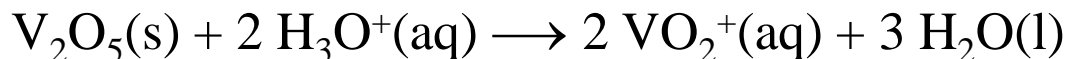


Vrstevnatá polymérna štruktúra V_2O_5

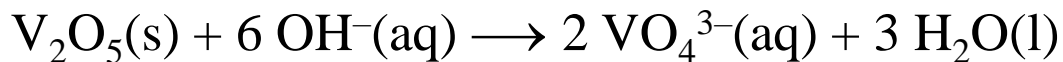
V_2O_5 sa pripravuje term. rozkladom:



Amfotérny V_2O_5 je málo rozpustný vo vode, ale reaguje v silných kyselinách:



V_2O_5 veľmi ochotne reaguje aj s roztokmi alkalických hydroxidov

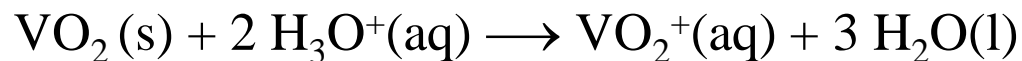


V_2O_5 pri zahrievaní ľahko odštiepuje kyslík

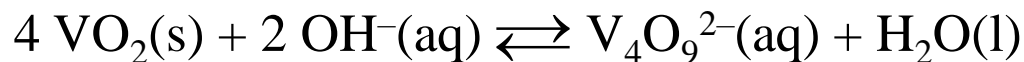


V_2O_5 sa používa ako účinný katalyzátor oxidačných reakcií, napr. pri SO_2 na SO_3

VO₂ má štruktúru rutilu TiO₂. Je tmavomodrý, ale jeho farba sa s teplotou mení na čiernu (termochromizmus). Podobne ako V₂O₅, aj **VO₂ je amfotérny.**



V roztokoch silných zásad sa **VO₂ reaguje za vzniku polyaniónov.**



V₂O₃ sa pripravuje redukciou V₂O₅ vodíkom, alebo zahrievaním V₂O₅ s vanádom.

V₂O₃ je zásaditý a v kyselinách reaguje na zelený [V(H₂O)₆]³⁺



Katión [V(H₂O)₆]³⁺ sa nachádza vo vanaditých kamencoch, napr. NH₄V(SO₄)₂·12H₂O.

Nb₂O₅ a Ta₂O₅ majú trojrozmernú (skeletovú) štruktúru.

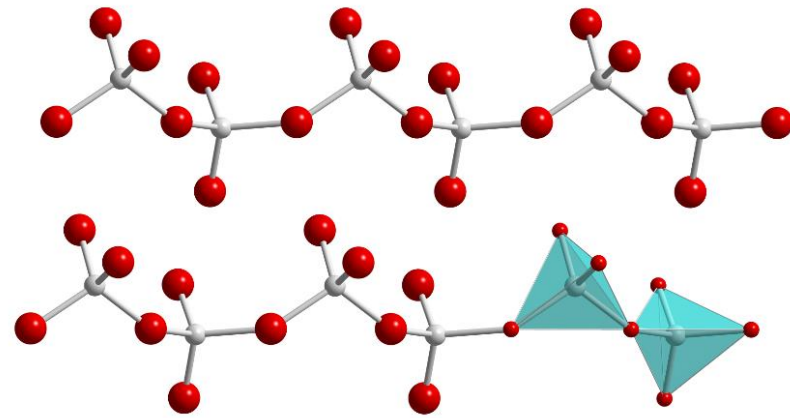
Sú menej reaktívne a **stabilnejšie proti redukcii** než V₂O₅.

Zahrievaním Nb₂O₅ alebo Ta₂O₅ pri vysokých teplotách s **uhličitanmi alkalických kovov** vznikajú soli, napr. NaNbO₃ a NaTaO₃.

Tieto zlúčeniny vykazujú **feroelektrické a piezoelektrické vlastnosti**, vďaka čomu sa využívajú v optoelektronických a akustických zariadeniach.

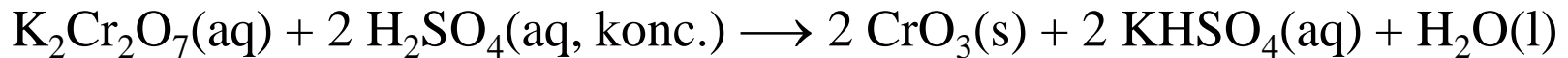
Oxidy a hydroxidy prvkov 6. skupiny

CrO_3 má **reťazcovú polymérnu štruktúru** (obrázok), zloženú z tetraédrov $\{\text{CrO}_4\}$, ktoré sú navzájom pospájané dvomi mostíkovými atómami O. **Medzi reťazcami pôsobia len slabé van der Waalove príťažlivé sily**, takže jeho teplota topenia ($t_t = 197\text{ °C}$) je pomerne malá.

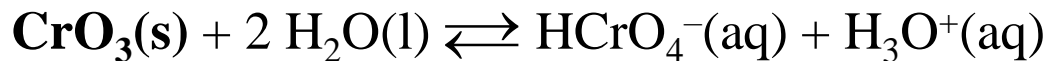


Reťazcová polymérna štruktúra CrO_3

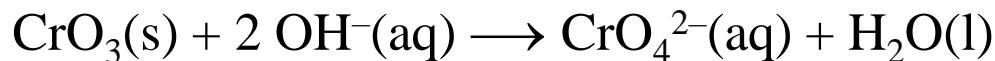
CrO_3 sa nedá pripraviť priamou syntézou z prvkov. **Pripravuje sa reakciou koncentrovaného vodného roztoku $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ s koncentrovanou kyselinou sírovou**



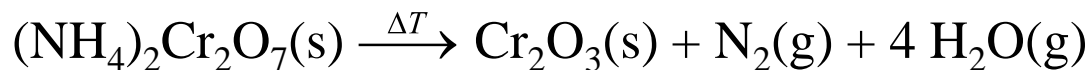
Vo vode **ochotne CrO_3 reaguje za vzniku kyslých roztokov** (zložité rovnováhy)



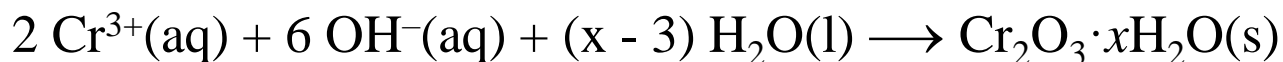
Oxid chrómový je teda kyslý a v roztokoch hydroxidov sa rozpúšťa na žlté roztoky obsahujúce anióny CrO_4^{2-}



Cr_2O_3 má štruktúru korundu. Je to zelená, ťažko taviteľná, vo vode **prakticky nerozpustná** a veľmi **málo reaktívna látka**. Najčastejšie sa pripravuje termickým rozkladom dichrómanu amónneho



Sivozelený $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ vzniká reakciou



$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ je omnoho reaktívnejší než Cr_2O_3 pripravený termickým rozkladom.

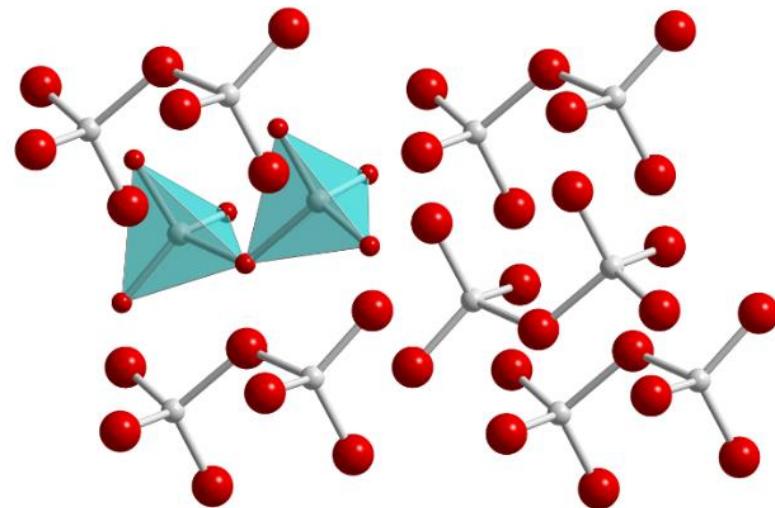
MoO_3 má vrstevnatú polymérnu štruktúru tvorenú deformovanými oktaédrami $\{\text{MoO}_6\}$ ($t_t = 795 \text{ }^\circ\text{C}$). Vo **WO_3** sú oktaédre $\{\text{WO}_6\}$ pospájané do **trojrozmernej (skeletovej) štruktúry**, čo sa prejavuje na jeho relatívne veľkej teplote topenia ($t_t = 1473 \text{ }^\circ\text{C}$).

MoO_3 a WO_3 sú **konečnými produktmi reakcie kovov s kyslíkom**.

MoO_3 a WO_3 nereagujú s kyselinami, ale v roztokoch hydroxidov tvoria **anióny MO_4^{2-} alebo izopolyanióny**.

Oxidy a hydroxidy prvkov 7. skupiny

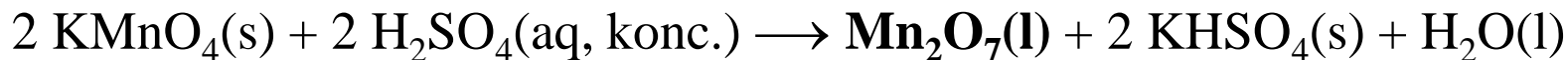
Mn_2O_7 je tmavozelená olejovitá kvapalina. Je to **jediný oxid kovového prvku, ktorý je pri laboratórnej teplote kvapalný**.



Molekula Mn_2O_7 je tvorená dvomi tetraédrami $\{\text{MnO}_4\}$ spojenými spoločným vrcholom (obrázok).

Molekulová štruktúra Mn_2O_7

Mn_2O_7 vzniká reakciou KMnO_4 s koncentrovanou kyselinou sírovou



Mn_2O_7 je nestabilný a explózívne sa rozkladá už pri teplotách nad $-10\text{ }^\circ\text{C}$

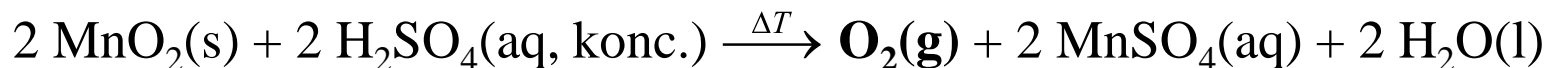


Mn_2O_7 je veľmi silné oxidovadlo, oxidácia organických látok je spojená zvyčajne s explóziou.

MnO₂ (burel) je polymorfný a často má nestechiometrické zloženie. MnO₂ je prakticky nerozpustný vo vode. MnO₂ · xH₂O často vzniká ako hnedočierna zrazenina pri oxidačno-redukčných reakciách aniónu MnO₄⁻ v neokyslených roztokoch.



MnO₂ uvoľňuje z HCl(aq) chlór a s horúcou H₂SO₄(aq, konc.) vzniká O₂

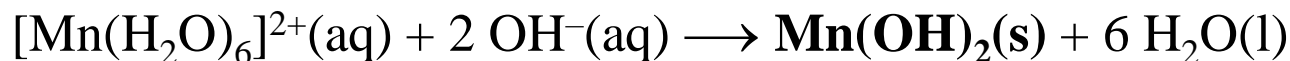


MnO vzniká napr. redukciou MnO₂ vodíkom za zvýšenej teploty.

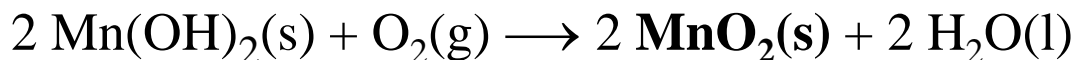
MnO je zásaditý, málo rozpustný vo vode, ale reaguje v kyselinách



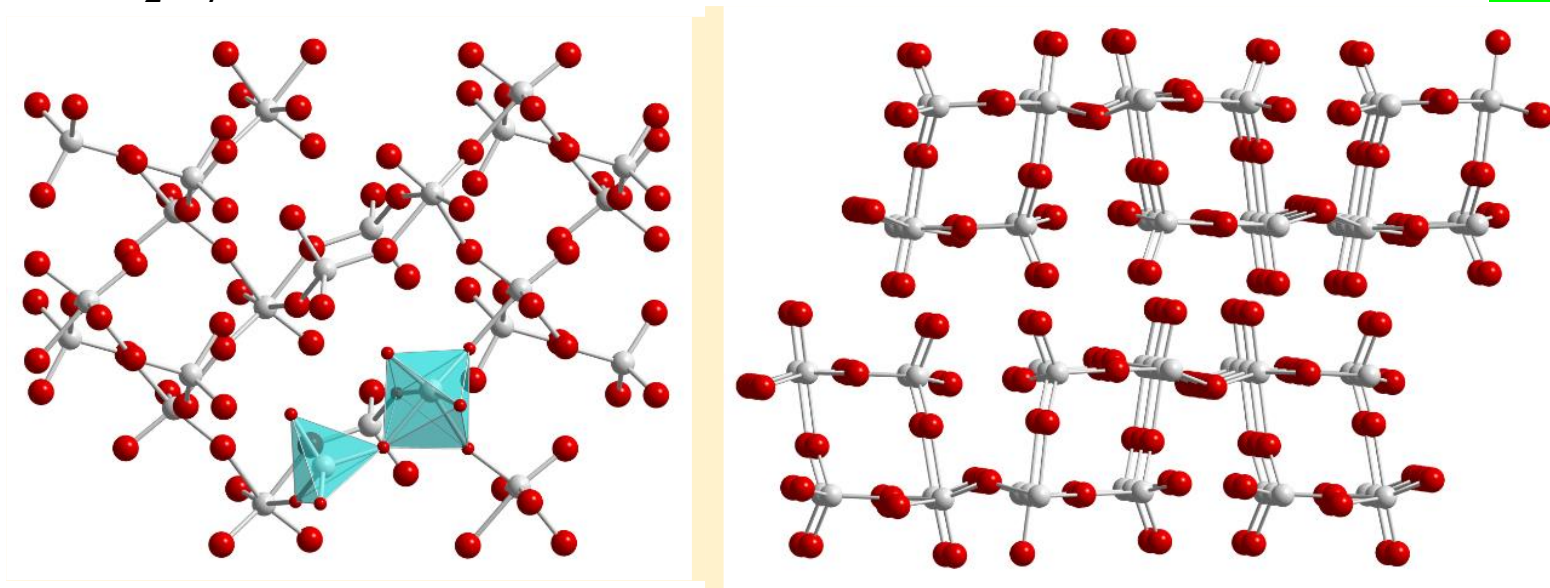
Mn(OH)₂ je vo vode málo rozpustný. Dá sa pripraviť zrážaním z roztokov solí Mn^{II}



V prítomnosti kyslíka sa však veľmi rýchlo oxiduje až na oxid manganičitý

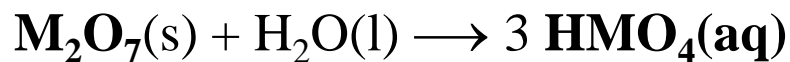


M_2O_7 (M = Tc, Re) vznikajú pri horení kovu v atmosfére O_2 . Tc_2O_7 má v plynnom aj tuhom stave mol. štruktúru podobnú Mn_2O_7 . Štruktúra Re_2O_7 v plyn. stave je podobná Mn_2O_7 , ale v tuhom stave má tento oxid vrstevnatú štruktúru (obrázok).



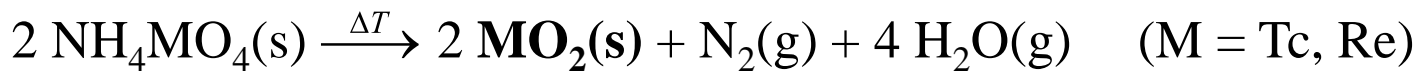
Vrstevnatá polymérna štruktúra Re_2O_7 .

Tc_2O_7 a Re_2O_7 sú len slabými oxidovadlami. Reagujú s vodou na kyseliny HMO_4



a možno ich teda považovať za anhydridy príslušných kyselín HMO_4 .

TcO_2 a ReO_2 sa pripravujú termickým rozkladom NH_4MO_4



alebo redukciou M_2O_7 pomocou kovu M, resp. H_2



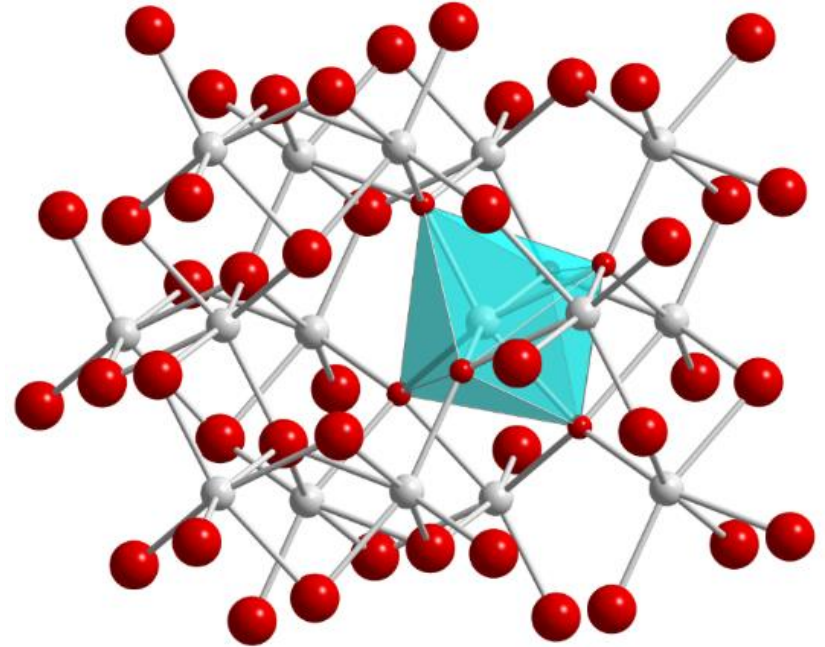
Oxidy a hydroxidy prvkov 8. skupiny

Z oxidov Fe, Ru a Os sú najznámejšie oxidy s oxidačným číslom atómu prvku VIII (Ru, Os), IV (Ru, Os), III a II (Fe).

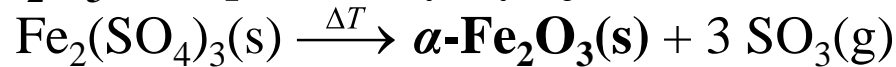
Fe_2O_3 , Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) a FeO sú nestechiometrické zlúčeniny. Napr. zloženie oxidu železnatého je v rozmedzí $\text{Fe}_{0,848}\text{O}$ až $\text{Fe}_{0,957}\text{O}$.

Fe_2O_3 je známy vo viacerých polymorných modifikáciách. Červenohnedý α - Fe_2O_3 má štruktúru korundu (α - Al_2O_3), v ktorej atómy O vytvárajú najtesnejšie hexagonálne usporiadanie s atómami Fe^{III} , ktoré sú oktaédricky obklopené atómami O (obrázok).

Trojrozmerná (skeletová) štruktúra α - Fe_2O_3 .



Modifikácia α - Fe_2O_3 sa v prírode vyskytuje ako minerál krveľ (hematit) a možno ju pripraviť

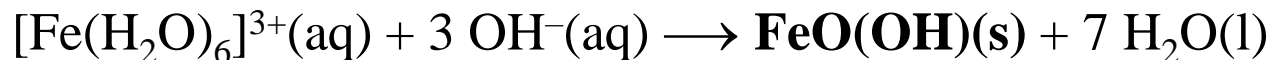


Modifikácia β - Fe_2O_3 sa pripravuje hydrolyzou $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -

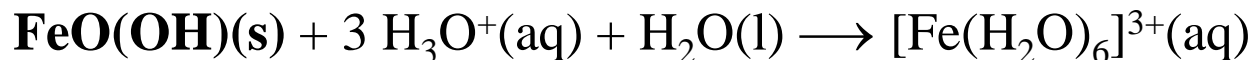
Feromagnetická modifikácia γ - Fe_2O_3 (maghemit) sa získava opatrnou oxidáciou oxidu železnato-železitého Fe_3O_4 .

Fe_2O_3 je nerozpustný vo vode a len veľmi neochotne reaguje v roztokoch kyselín.

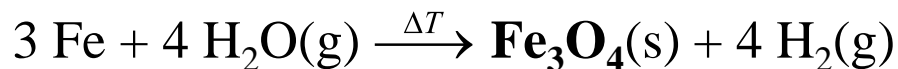
Existuje niekoľko hydrátov $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Po pridaní roztoku **silného hydroxidu k roztoku železitej soli** sa vylučuje hnedočervená gélovitá zrazenina, ktorá nie je $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ale **$\text{FeO}(\text{OH})$** (niekedy sa uvádza ako $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)



Zrazenina $\text{FeO}(\text{OH})$ sa rozpúšťa v kyselinách



Zahriatím na $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ sa Fe_2O_3 mení na Fe_3O_4 ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$), ktorý vzniká aj reakciou Fe s vodnou parou pri teplote $800\text{ }^{\circ}\text{C}$



Fe_3O_4 je čierna, tuhá feromagnetická látka, ktorá sa **správa ako zmes oxidov FeO a Fe_2O_3** . S kyselinami reaguje za vzniku železnatých a železitých solí



V prírode sa Fe_3O_4 vyskytuje ako minerál **magnetovec** (magnetit), ktorý je vďaka jeho **permanentným magnetickým vlastnostiam** komerčne dôležitý.

FeO má štruktúru typu NaCl (obrázok).

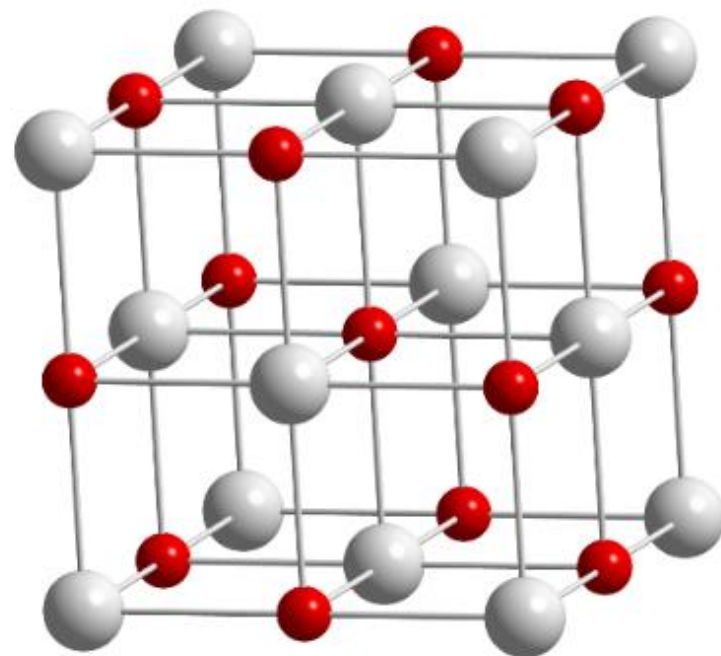
FeO je pyroforický (samozápalný).

FeO reaguje s kyselinami za vzniku solí Fe^{II}.

FeO sa pripravuje termickým rozkladom štaveľanu (oxalátu) železnatého v inertnej atmosfére



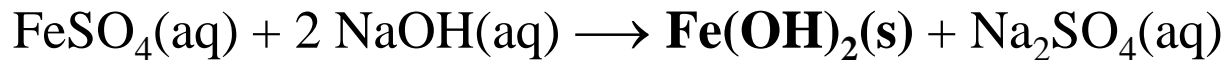
vznikajúci FeO sa musí rýchlo ochladiť, aby sa **zabránilo jeho disproportionácii**



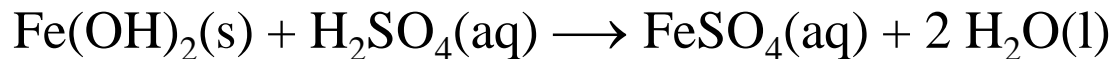
Iónová štruktúra FeO.

Fe(OH)₂ je tuhá látka s vrstevnatou štruktúrou, ktorá je vo vode veľmi málo rozpustná.

Reakciou hydroxidov alkalických kovov s vodnými roztokmi železnatých solí sa vylučuje vo forme zelenej zrazeniny

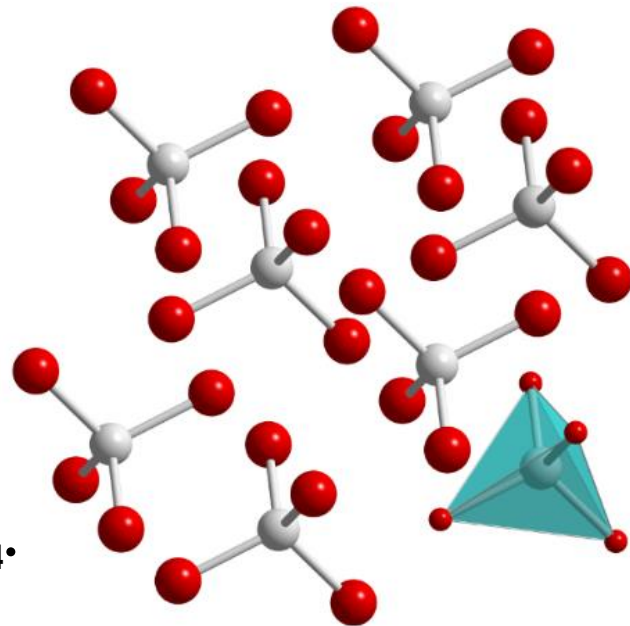


Fe(OH)₂ reaguje s kyselinami

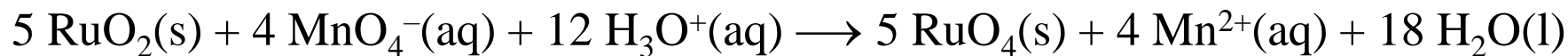


Ru a Os tvoria žlté prchavé oxidy MO_4 s tetraédrickou molekulovou štruktúrou (obrázok).

Molekulová štruktúra OsO_4 .



Na prípravu RuO_4 je potrebné oxidovať RuO_2 pomocou MnO_4^- v kyslom prostredí

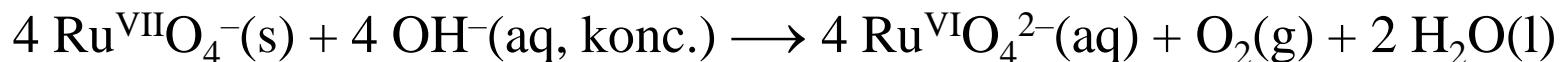


RuO_4 je termodyn. nestály, rozkladá sa na RuO_2 a O_2 a má tendenciu explodovať.

RuO_4 reaguje vo vodných roztokoch silných hydroxidov

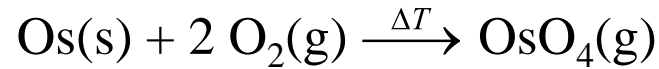


V konc. roztokoch silných hydroxidov prebieha ďalšia redukcia na anióny RuO_4^{2-}

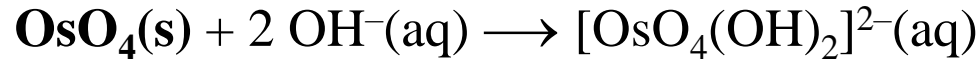


RuO_4^- a RuO_4^{2-} sú silné oxidačné činidlá, ale je možné ich vo vodnom roztoku stabilizovať udržiavaním vhodného pH v neprítomnosti redukčných látok.

OsO₄ sa pripravuje **zohrievaním práškoveho Os v prúde kyslíka** pri teplote 400 °C



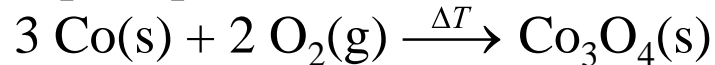
OsO₄ je v porovnaní s RuO₄ stálejší, má slabšie oxidačné účinky než RuO₄ a rozkladá sa až pri zahrievaní. **V roztokoch zásad reaguje OsO₄ ako Lewisova kyselina**



OsO₄ sa používa ako špecifické oxidačné činidlo v organickej syntéze.

Oxidy a hydroxidy prvkov 9. skupiny

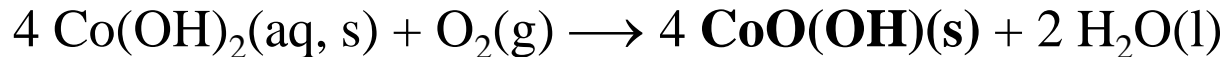
Pri zahrievaní Co v kyslíku pri teplote 600 – 700 °C vzniká Co_3O_4 .



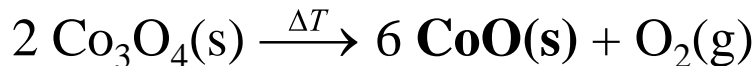
CoO(OH) sa často uvádza ako $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Pripravuje sa zrážaním komplexných zlúčenín Co^{III} v nadbytku hydroxidu, napr.



alebo oxidáciou vodnej suspenzie Co(OH)_2 vzdušným kyslíkom



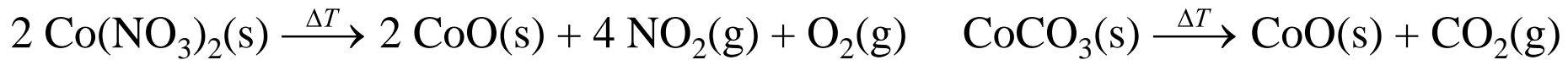
CoO má štruktúru typu NaCl . Vzniká zohrievaním Co v prúde O_2 , resp. rozkladom Co_3O_4 pri teplote nad 900 °C



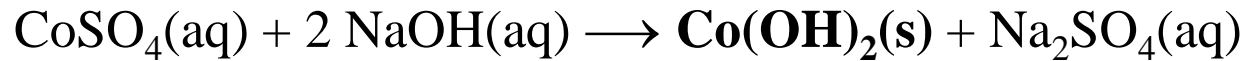
Zahriatím na vzduchu na $t = 500$ °C sa CoO mení naspäť



CoO možno pripraviť **termickým rozkladom bez prístupu vzduchu**

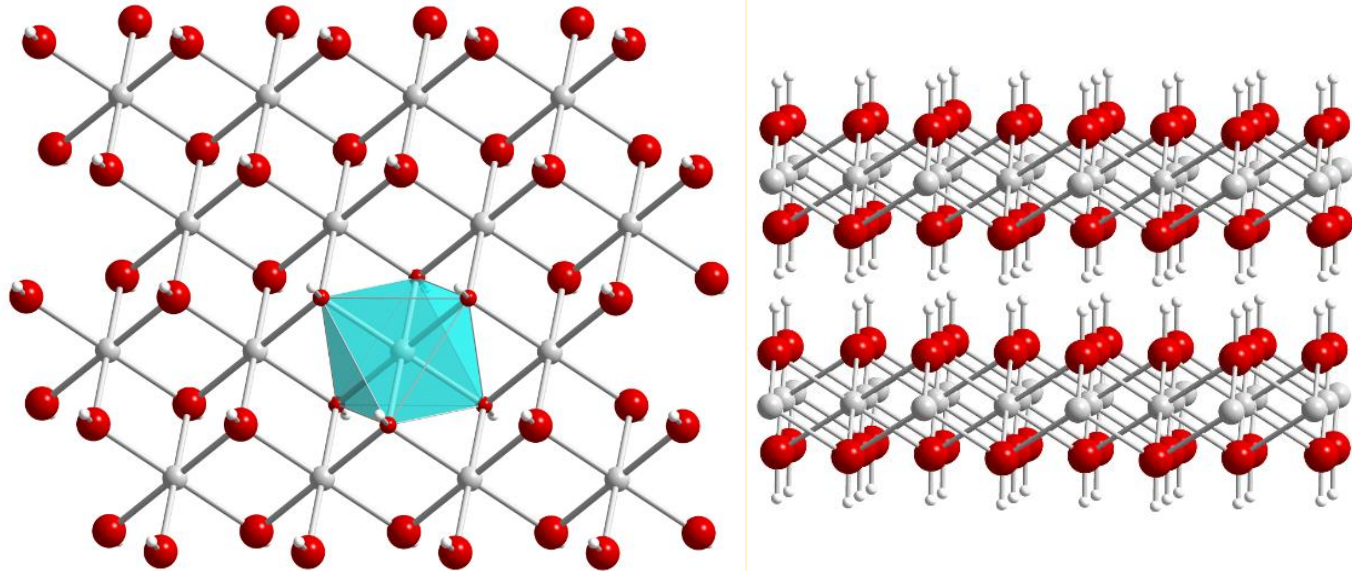


Co(OH)₂ sa pripravuje **reakciou hydroxidov alk. kovov s roztokmi solí Co^{II}**,



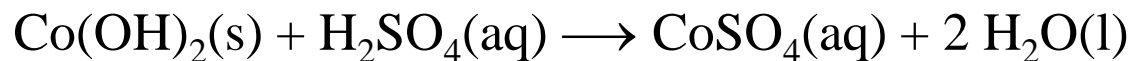
Čerstvo vyzrážaný **Co(OH)₂** je **modrý** a zahrievaním sa jeho farba mení na **ružový**.

Ružový Co(OH)₂ (**obrázok**) má **vrstevnatú štruktúru** typu CdI₂.

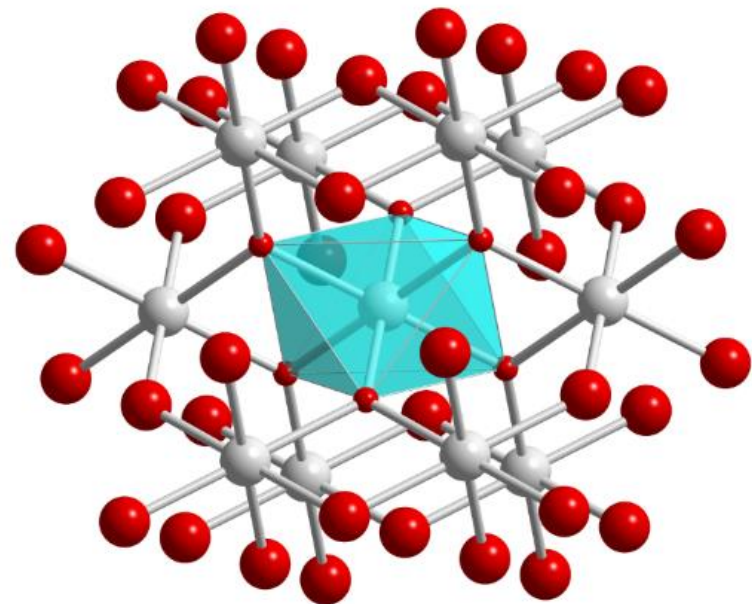


Vrstevnatá polymérna štruktúra ružového Co(OH)₂.

Co(OH)₂ sa, podobne ako **Fe(OH)₂**, rozpúšťa v kyselinách

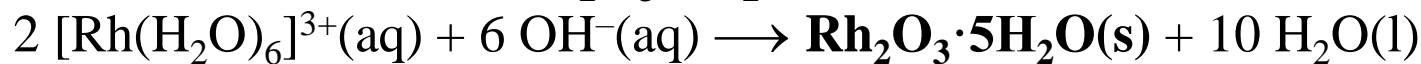


Zahrievaním Rh v kyslíku za zvýšeného tlaku vzniká RhO_2 . Oxid iridičitý IrO_2 vzniká pri zahrievaní Ir v O_2 a je jediným dobre charakterizovaným oxidom Ir. Obidva oxidy majú **trojrozmernú (skeletovú) štruktúru rutilu.**



Trojrozmernú (skeletovú) štruktúru IrO_2

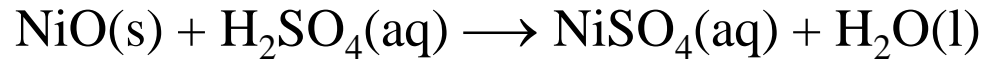
Zahrievaním Rh v kyslíku vzniká dobre charakterizovaný Rh_2O_3 . Je to tmavosivá, tuhá látka s korundovou štruktúrou. Z vodného roztoku zlúčenín Rh^{III} sa pridaním hydroxidu alk. kovu vylučuje žltý **$\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$**



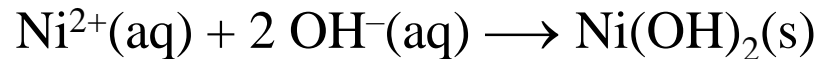
Oxidy a hydroxidy prvkov 10. skupiny

NiO má **iónovú štruktúru typu NaCl**. Vo vode nerozpustný zelený NiO sa získava **tepelným rozkladom NiCO₃**. Spravidla nemá **stechiometrické zloženie** zodpovedajúce vzorcu NiO, podobne ako FeO a CoO.

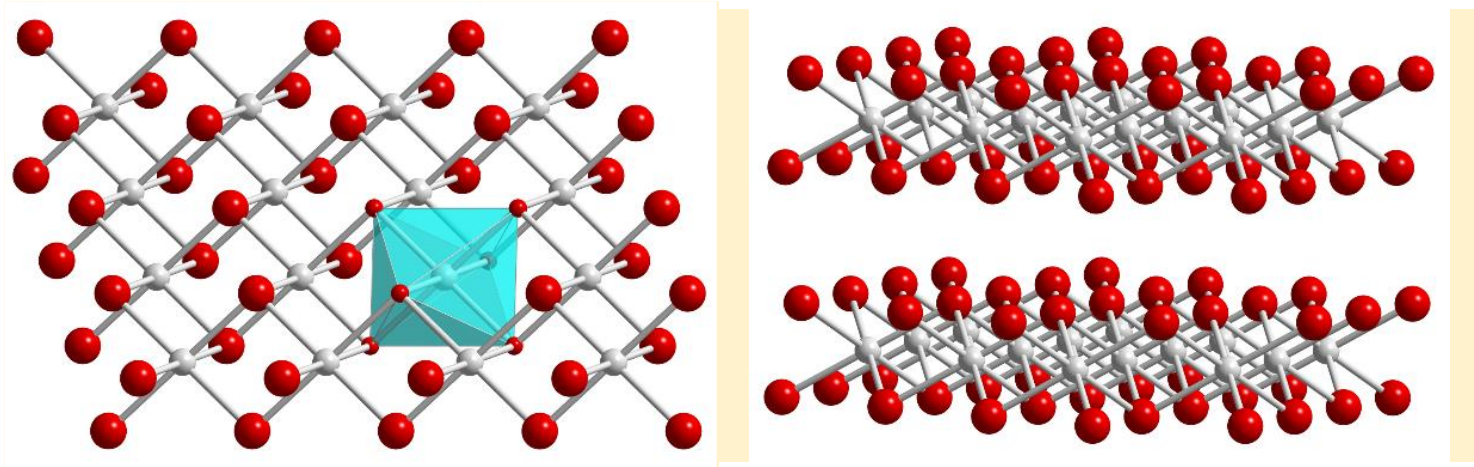
NiO je zásaditý a reaguje s kyselinami, napr.



Pridaním OH⁻ k vod. roztokom solí Ni^{II} dochádza k **zrážaniu svetlozeleného Ni(OH)₂**



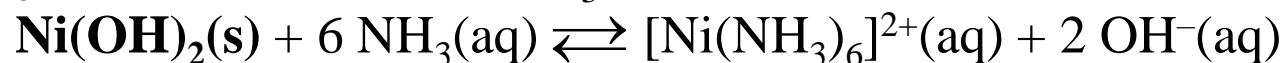
Ni(OH)₂ má **vrstevnatú polymérnu štruktúru typu CdI₂**.



Vrstevnatá polymérna štruktúra Ni(OH)₂.

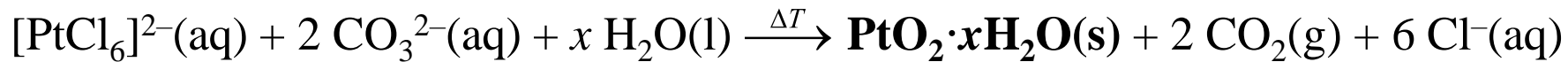
a) pohľad na vrstvu zhora, b) pohľad na vrstvy spredu.

Ni(OH)₂ reaguje vo vodnom roztoku NH₃⁺

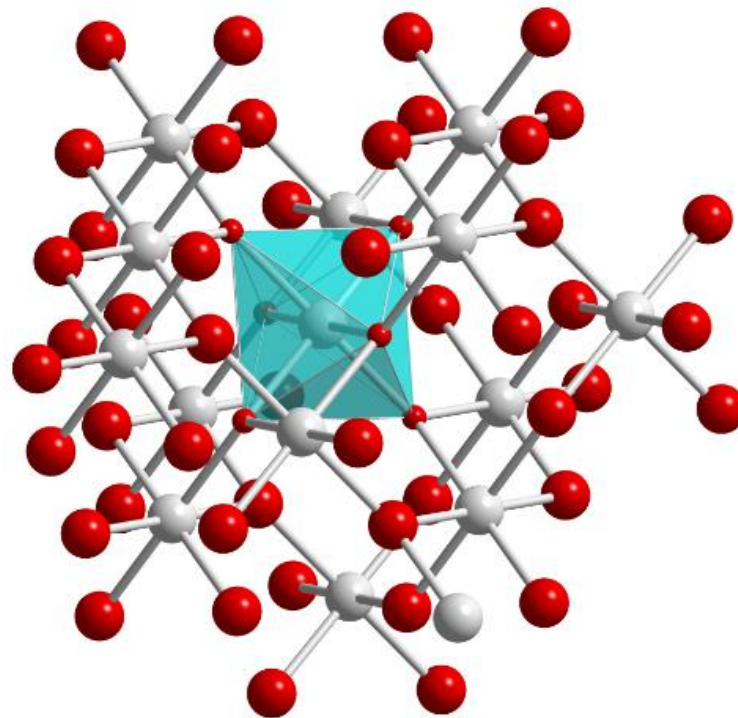
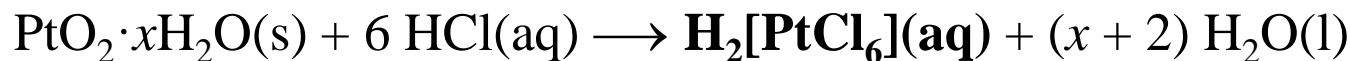


Jediným **dobře charakterizovaným oxidom** je **PtO₂**. Je známých viacero polymorfných modifikácií PtO₂. Na obrázku je znázornená **trojrozmerná (skeletová) štruktúra**

β-PtO₂. **PtO₂·xH₂O** sa pripravuje hydrolyzou [PtCl₆]²⁻ vo vriacom roztoku Na₂CO₃



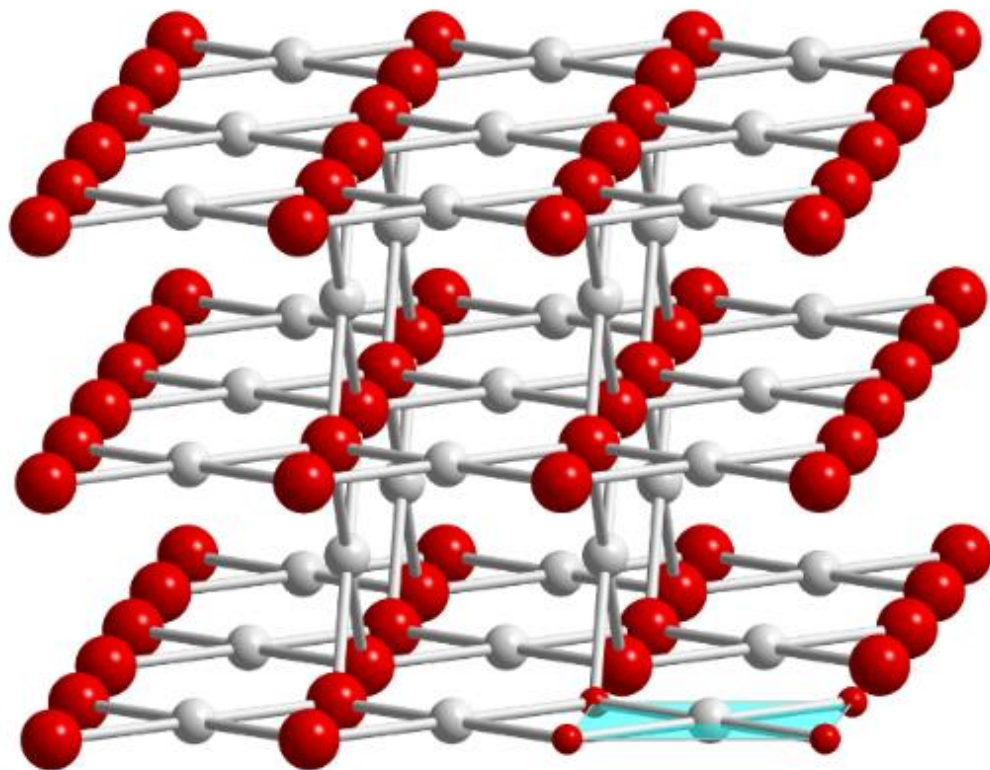
Zahrievaním PtO₂·xH₂O získame bezvodý PtO₂. PtO₂·xH₂O reaguje v NaOH, ako aj HCl za vzniku komplexných častíc



**Trojrozmerná (skeletová)
štruktúra β-PtO₂.**

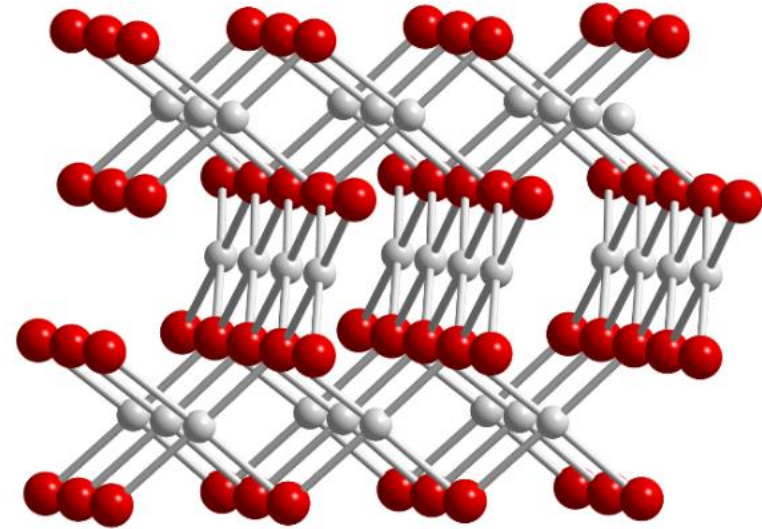
PdO vzniká reakciou Pd a O₂ pri teplote 350 °C a je jediným dobre charakterizovaným oxidom Pd. V štruktúre PdO sú atómy Pd koordinované štyrmi atómami kyslíka v štvorcovo-planárnom usporiadaní.

Reakciou PdO v kyseline chloristej vzniká štvorcový diamagnetický katión [Pd(H₂O)₄]²⁺



**Trojrozmerná (skeletová)
štruktúra PdO**

Oxidy a hydroxidy prvkov 11. skupiny



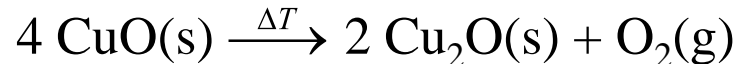
V štruktúre CuO je **atóm Cu koordinovaný štyrmi atómami O v deformovanej štvorcovo-planárnej konfigurácii.**

Trojrozmerná (skeletová) štruktúra CuO.

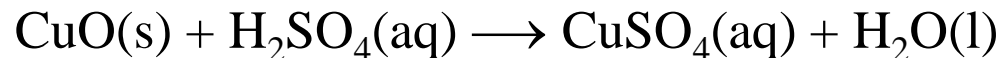
CuO je čierna tuhá látka, ktorá sa **prípravuje zlučovaním prvkov pri vysokých teplotách alebo tepelným rozkladom** Cu(OH)₂, resp. solí oxokyselín, napr.



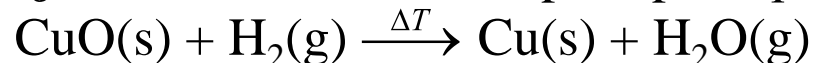
CuO je vo vode **veľmi málo rozpustný. Zahrievaním sa rozkladá**



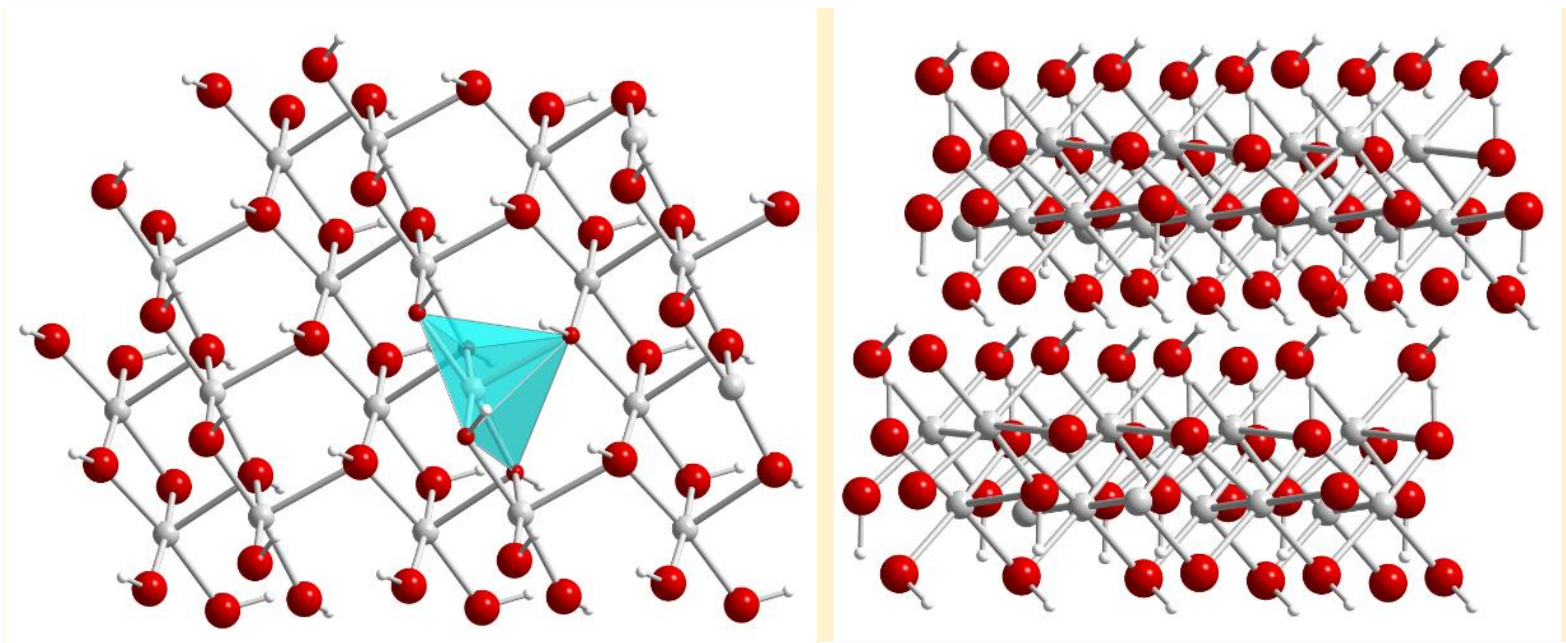
CuO **reaguje s kyselinami** za vzniku meďnatých zlúčenín



CuO sa ľahko sa redukuje uhlíkom a vodíkom pri teplote približne 250 °C

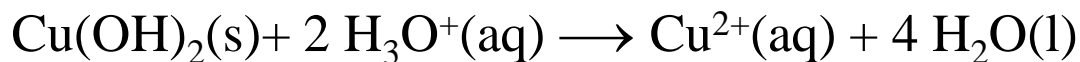


$\text{Cu}(\text{OH})_2$ je málo rozpustný vo vode. Má vrstevnatú polymérnu štruktúru.

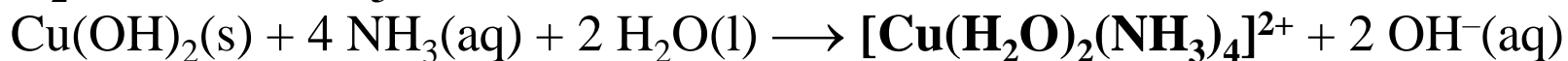


Vrstevnatá polymérna štruktúra $\text{Cu}(\text{OH})_2$. a) pohľad zhora, b) pohľad spredu.

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ možno pripraviť reakciou zlúčenín Cu^{II} s hydroxidmi alkalických kovov. Reaguje so stredne silnými kyselinami, ale aj s konc. roztokmi hydroxidov alk. kovov za vzniku tmavomodrých roztokov

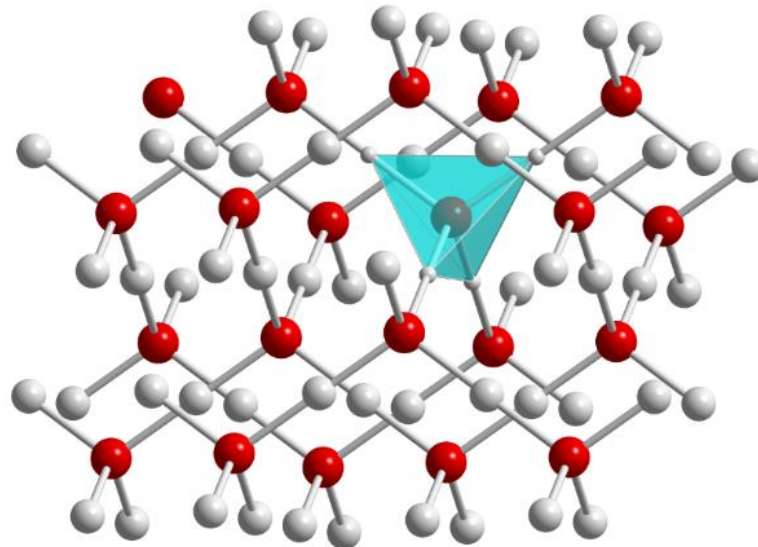


$\text{Cu}(\text{OH})_2$ reaguje s NH_3 vo vodnom roztoku



Tento roztok sa označuje ako **Schweitzerovo činidlo** (rozpušťa celulózu).

Trojrozmerná (skeletová) štruktúra Cu_2O obsahuje **lineárne fragmenty $\{\text{CuO}_2\}$** a **tetraédre $\{\text{OCu}_4\}$** . Cu_2O má červenú farbu a vo vode je veľmi málo rozpustný.



So zriedenými kyselinami reaguje Cu_2O za vzniku meďných zlúčenín, ktoré sa vo vode ihneď rozkladajú (disproporcionujú)



Ag_2O má štruktúru podobnú Cu_2O .

Ag_2O sa pri teplotách nad $150\text{ }^\circ\text{C}$ rozkladá na prvky. Vo vode je veľmi málo rozpustný. Vzniká reakciou hydroxidov alkalických kovov so striebornými soľami

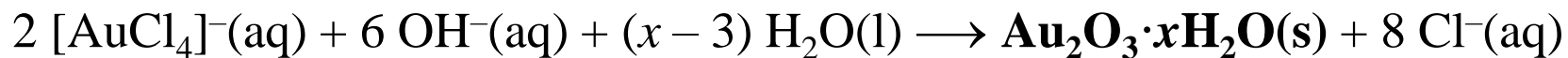


AgOH nebol doteraz pripravený. Ag_2O s NH_3 reaguje

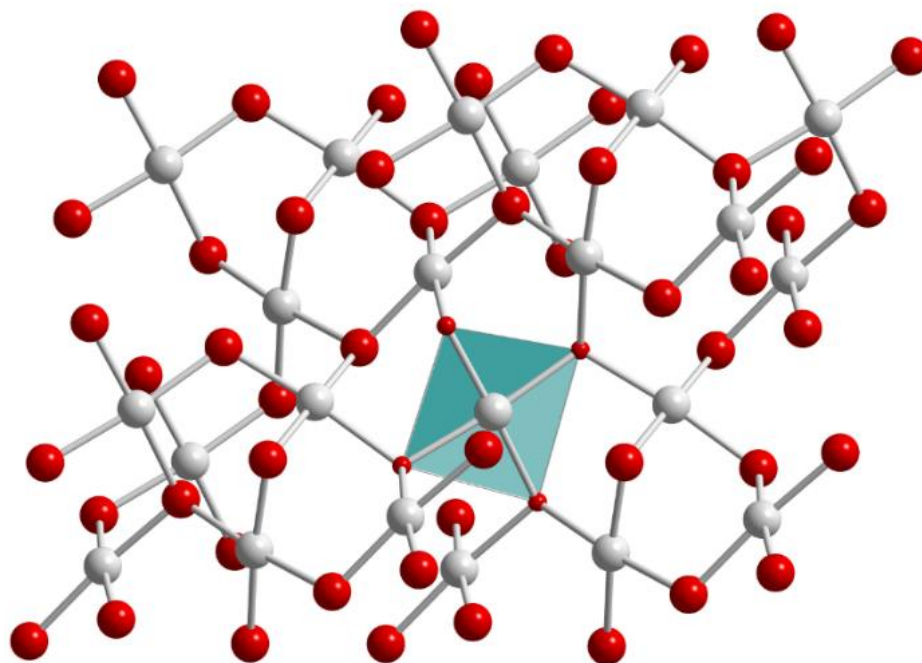


Po dlhšom pôsobení roztoku amoniaku na Ag_2O sa vylučuje tmavá, nezvyčajne výbušná zrazenina nitridu strieborného Ag_3N (traskavé striebro).

V trojrozmernej (skeletovej) štruktúre Au_2O_3 sú na atómy Au^{III} naviazané štyri atómy kyslíka v štvorcovom usporiadaní. $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sa vylučuje po pridaní hydroxidu alkalického kovu k vodným roztokom zlúčenín Au^{III} , napr. $[\text{AuCl}_4]^-$



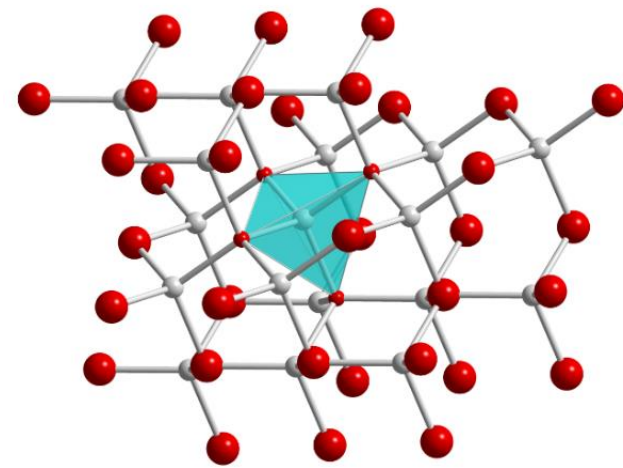
Bezvodý Au_2O_3 vzniká opatrným zahrievaním $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, ktorý sa pri teplote nad $150\text{ }^\circ\text{C}$ rozkladá za uvoľňovania dikyslíka. Au_2O nebol doteraz pripravený.



Trojrozmerná (skeletová) štruktúra Au_2O_3 .

Oxidy a hydroxidy prvkov 12. skupiny

Zn, Cd a Hg tvoria oxidy $M^{II}O$. **ZnO má štruktúru typu wurtzitu (ZnS)**. V trojrozsomernej (skeletovej) štruktúre ZnO sú atómy Zn^{II} tetraédricky koordinované 4 atómami kyslíka. Tento typ koordinačného polyédra je charakteristický pre zlúčeniny Zn^{II} .

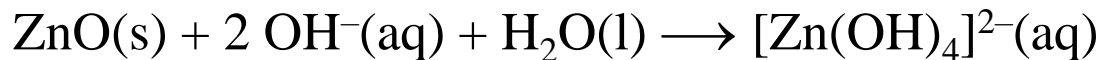


ZnO sa pripravuje sa viacerými postupmi, napr. **oxidáciou kyslíkom pri zvýšenej teplote (pražením) ZnS** alebo termickým rozkladom dusičnanu zinočnatého.

ZnO je vo vode málo rozpustný. Amfotérny **ZnO reaguje s kyselinami**

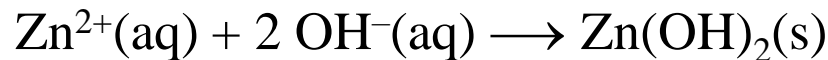


S roztokmi alkalických hydroxidov ZnO reaguje za vzniku $[Zn(OH)_4]^{2-}$

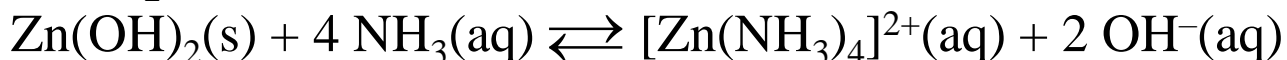


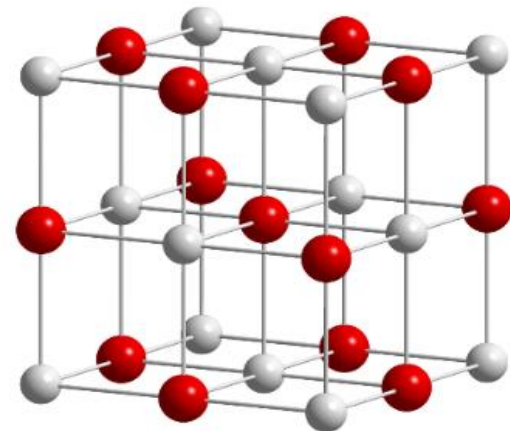
ZnO má využitie ako biely pigment (zinková bieloba). ZnO má široké použitie v gumár. priemysle ako pigment, v rôznych zásypoch, mastiach.

$Zn(OH)_2$ sa pripravuje



Podobne ako ZnO, aj **$Zn(OH)_2$ je amfotérny**, a teda sa rozpúšťa v roztokoch kyselín aj hydroxidov. **$Zn(OH)_2$ reaguje tiež v roztoku amoniaku**





CdO má iónovú štruktúru typu NaCl s oktaédricky koordinovanými katiónmi Cd^{2+} a aniónmi O^{2-} .

CdO vzniká zahrievaním Cd v O_2 .

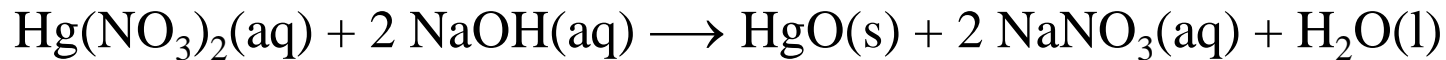
CdO je nerozpustný vo vode a v zásadách, ale rozpúšťa sa v kyselinách.

Pridaním zriedených zásad k vodnému roztoku solí Cd^{II} sa zráža $\text{Cd}(\text{OH})_2$ a ten sa na rozdiel od $\text{Zn}(\text{OH})_2$ rozpúšťa len v koncentrovaných roztokoch roztokov hydroxidov na $[\text{Cd}(\text{OH})_4]^{2-}$.

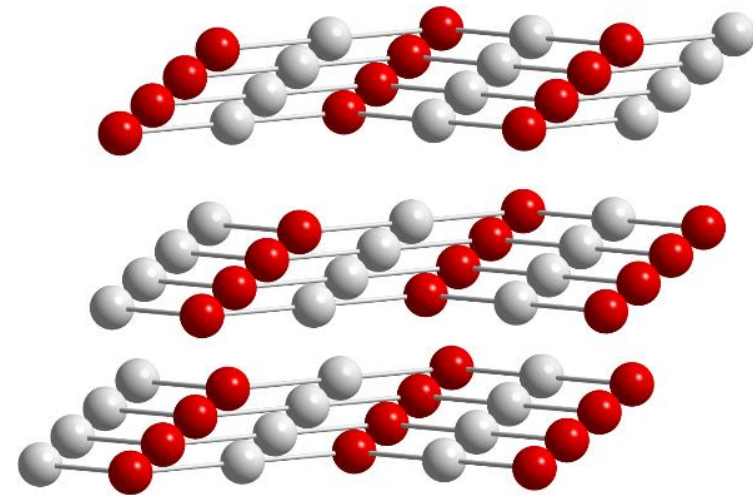
HgO je v závislosti od spôsobu prípravy a teploty rôzne sfarbený, čo súvisí s defektmi v jeho kryštálovej štruktúre. Je známe **žltá modifikácia HgO**, ktorá vzniká **pri zahrievaní Hg v O₂**, alebo **tepelným rozkladom Hg(NO₃)₂**



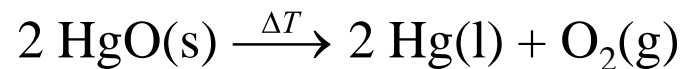
Červená modifikácia HgO sa pripravuje reakciou



Obidve farebné modifikácie HgO majú podobnú **reťazcovú polymérnu štruktúru s lineárne viazanými atómami Hg^{II}**.



Termický rozklad HgO pri teplotách nad 400 °C viedol k **objavu kyslíka** v 18. storočí



HgO je vo vode málo rozpustný. Aj keď je **HgO rozpustný v kyselinách**, je len slabozásaditý. Oxid ortuťnatý sa používa v preparatívnej chémii a v medicíne.

Tuhý hydroxid ortuťnatý **Hg(OH)₂** **nie je známy**. V tuhom stave je možné izolovať **monohydrát dusičnan-hydroxidu ortuťnatého HgNO₃(OH)·H₂O**.