

Prof. Ing. JÁN GAŽO, DrSc.
člen korešpondent SAV a ČSAV
RNDr. JIŘÍ KOHOUT, CSc.
Ing. MIROSLAV SERÁTOR, CSc.
Doc. Ing. TIBOR ŠRAMKO, CSc.
Ing. RNDr. MIROSLAV ZIKMUND, CSc.

VŠEOBECNÁ A ANORGANICKÁ CHÉMIA

2. upravené vydanie

Kolektív autorov popri opise vlastností a reakcií prvkov a ich zlúčenín kladie dôraz na interpretáciu väzbových pomerov a celkovej chemickej štruktúry látok.

Učebnica je určená poslucháčom vysokých škôl chemickotechnologických, univerzít a ako východisková literatúra pre aspirantov.

Schválilo Ministerstvo školstva SSR dňa 11. novembra 1972 výmerom číslo Š 12 396/1972 — OVŠV ako vysokoškolskú učebnicu pre vysoké školy na Slovensku.

Lektorovali:

Prof. Ing. dr. techn. RNDr. František Petrů, DrSc.

Prof. RNDr. PhMr. Stanislav Škramovský, DrSc.

Prof. Ing. dr. techn. Jiří Klikorka

Redakcia chemickej literatúry — vedúca redaktorka Ing. Mária Križová

OBSAH

PREDHOVOR	17
PREDHOVOR K DRUHÉMU VYDANIU	19
1. VŠEOBECNÉ POJMY, PREDMET A HISTORICKÝ VÝVIN CHÉMIE	21
Vymedzenie niektorých všeobecných pojmov	21
Látka — sústava — čistá látka	21
Kritériá čistoty látok	22
Hmotnosť — váha — energia	22
Zákon zachovania hmotnosti	23
Zákon zachovania energie	23
Vzťah medzi hmotnosťou a energiou	23
Vymedzenie predmetu chémie	24
Chemický prvok a zlúčenina	25
Jednoduchá látka	25
Chemická reakcia	26
Predmet chémie a vzťah chémie k ostatným vedám	26
Historické obdobia vývinu chémie	27
2. EMPIRICKÉ ZÁKONY CHÉMIE	28
Zákon stálych zlučovacích pomerov	28
Zákon násobných zlučovacích pomerov	28
Daltonova atómová teória	29
Relatívna atómová hmotnosť (atómová váha)	30
Zákon stálych objemových pomerov	34
Avogadrov zákon	34
Molekula	35
Relatívna molekulová hmotnosť (molekulová váha)	35
Látkové množstvo	36
Mólová hmotnosť	36
Avogadrova konštanta	36
Mólový objem	37
Stechiometrický vzorec a vzorcová váha	37
Molekulový vzorec	38
Chemický ekvivalent	38
Stanovenie relatívnych molekulových a atómových hmotností	39
3. ŠTRUKTÚRA ATÓMU	41
Elementárne častice látok	41
Elektrón e	41
Protón p	43

Neutrón n	43
Atómové jadro	43
Prírodná rádioaktivita	43
Planetárny model atómu	44
Moseleyov zákon a atómové číslo	45
Štruktúra atómového jadra	47
Izotopy	48
Elektrónové obaly atómov	49
Čiarové spektrá atómov	50
Základy kvantovej teórie	52
Bohrov model atómu	54
Spektrum atómového vodíka podľa Bohrovho modelu atómu	55
Význam a ohraničenosť Bohrovho modelu	56
Základné predstavy kvantovej mechaniky	57
Princíp neurčitosti	58
Kvantovo-mechanický model atómu	59
Orbitály v atóme vodíka	63
Vylučovací princíp Pauliho	66
Atómy s väčším počtom elektrónov	67
Klasifikácia prvkov podľa elektrónovej konfigurácie ich atómov	72
Stavba atómov a periodický zákon D. I. Mendelejeva	73
Periodický zákon ako dôsledok zákonitosti výstavby elektrónových obalov atómov	73
Objav a vývin periodického zákona	74
Štruktúra periodickej sústavy prvkov	77
Periodicita v chemických a fyzikálnych vlastnostiach prvkov	78
Modifikácie periodickej sústavy prvkov	79

4. CHEMICKÁ VÄZBA 81

Klasické teórie chemickej väzby	82
Iónová väzba	84
Kvantitatívne hodnotenie podmienok vzniku iónov	84
Energia iónovej väzby	87
Iónové polomery	88
Deformácia a polarizačný účinok iónov	91
Existencia iónov ako samostatných častíc	92
Kovalentná väzba	93
Energia kovalentnej väzby	93
Heitlerova-Londonova teória kovalentnej väzby. Teória valenčných väzieb	93
Kovalentné polomery	97
Polarita kovalentnej väzby	99
Elektronegativita	99
Iónovosť kovalentnej väzby	102
Smerový charakter kovalentnej väzby	103
Hybridizácia	104
Nekvivalentné hybridné orbitály	108
Teória lokalizovaných elektrónových párov	110
σ - a π -väzby	111
Kovalentná väzba s nespárenými elektrónmi	114
Úvod do teórie molekulových orbitálov	114
Porovnanie metódy MO s metódou VV	117
Molekulové orbitály σ a π	117
Dvojatómové molekuly zložené z atómov tých istých prvkov druhej periódy	119
Dvojatómové molekuly zložené z atómov rôznych prvkov	121
Niektoré viacatómové molekuly	124
Delokalizované π -väzby	129
Chemická väzba a štruktúrne vzorce	132
Izoméria	134
Niektoré charakteristiky chemicky viazaných atómov	134
Efektívny náboj	135
Oxidačný stupeň	135

Oxidácia a redukcia z hľadiska elektrónových predstáv	137
Rovnice oxidačno-redukčných reakcií	138
Formálny náboj	139
Väzbový stav atómov a periodická sústava	139
5. CHEMICKÁ ŠTRUKTÚRA A FYZIKÁLNE VLASTNOSTI LÁTKO	142
Nepolárne a polárne molekuly	142
Medzimolekulové sily	145
Dielektrické vlastnosti látok	146
Magnetické vlastnosti látok	148
Optické vlastnosti látok	151
6. SKUPENSKÉ STAVY LÁTKO	153
Plyny	153
Zákony ideálnych plynov	154
Zmesi ideálnych plynov	156
Správanie sa reálnych plynov	156
Kvapaliny	157
Tuhé látky	157
Základy kryštalografie	158
Kryštalové mriežky	162
Základná bunka	163
Výskum kryštálovej štruktúry pomocou röntgenových lúčov	165
Druhy kryštalových štruktúr	166
Poruchy v kryštalových štruktúrach	174
Polymorfia a izomorfia	176
Skupenské zmeny	176
Topenie a tuhnutie	176
Vyparovanie a kondenzácia	177
Sublimácia	178
Gibbsov zákon fáz a fázové diagramy	178
Metastabilné stavy	179
Kritický stav látok	180
7. CHEMICKÉ REAKCIE	181
Klasifikácia chemických reakcií	181
Rýchlosť chemickej reakcie	182
Závislosť rýchlosti reakcie od koncentrácie reagujúcich látok	184
Kinetická klasifikácia reakcií	185
Závislosť rýchlosti reakcie od teploty	186
Katalýza	188
Refazové reakcie	190
Fotochemické reakcie	191
Chemická rovnováha	192
Rovnovážna konštanta K_c	192
Rovnovážna konštanta K_p	194
Princíp pohyblivej rovnováhy	195
Heterogénne rovnováhy	195
Tepelná energia a chemické reakcie	196
Hessov zákon a jeho aplikácia	198
Tepelné javy pri rozpúšťaní	200
8. ROZTOKY	201
Zloženie roztokov	201
Rozpustnosť látok a krivky rozpustnosti	202
Vlastnosti zriedených roztokov	204
Osmotický tlak	205
Elektrolyty	206
Fyzikálna a chemická teória roztokov	207

Mechanizmus procesu ionizácie	208
Slabé a silné elektrolyty	209
Kyseliny a zásady	211
Arrheniova teória kyselín a zásad	211
Brönstedova teória kyselín a zásad	211
Protolytické reakcie	212
Lewisova teória kyselín a zásad	213
Usanovičova teória kyselín a zásad	214
Ionizácia rozpúšťadiel	215
Vodíkový exponent pH	216
Ionizácia Brönstedových kyselín a zásad	217
Závislosť sily kyselín od ich zloženia a štruktúry	219
Amfotérne látky	220
Acidobázické indikátory	221
Iónové reakcie	222
Posun rovnováhy spôsobený vznikom málo ionizovanej látky	222
Posun rovnováhy spôsobený vznikom plynnej alebo málo rozpustnej látky	223
Tlmivé roztoky (pufry)	224
Solvolýza a hydrolýza solí	224
Súčin rozpustnosti	227
Elektrodové potenciály	228
Štandardné potenciály kovov	228
Elektrochemický rad napätia kovov	230
Oxidačno-redukčné potenciály	231
9. VODÍK	235
Umiestnenie v periodickej sústave	235
Spôsob väzby	235
Vodík ako jednoduchá látka	237
Ortovodík a paravodík	238
Atómový vodík	238
Izotopy vodíka	239
Výskyt v prírode, príprava a použitie vodíka	240
Elektrolýza	242
Hydridy	244
Väzba vodíkovým mostíkom	247
10. KYSLÍK	250
Spôsob väzby	250
Kyslík ako jednoduchá látka	252
Výskyt v prírode, príprava a použitie kyslíka	253
Oxidy (kysličníky)	255
Ozón	262
11. ZLÚČENINY KYSLÍKA S VODÍKOM	264
Voda	264
Štruktúra vody v tuhom skupenstve	264
Štruktúra kvapalnej vody	266
Fyzikálne vlastnosti vody	266
Chemické vlastnosti vody	269
Voda chemicky viazaná	270
Oxid deutéry	273
Peroxid vodíka	273
12. HALOVÉ PRVKY	277
Spôsob väzby	277
Halogény ako jednoduché látky	281
Halogenovodíky	284

Halogenidy	287
Kyslíkaté zlúčeniny halogénov	292
Fluoridy kyslíka	292
Oxidy a kyslíkaté kyseliny chlóru	293
Oxidy a kyslíkaté kyseliny brómu	297
Oxidy a kyslíkaté kyseliny jódu	299
Vzájomné zlúčeniny halogénov	301
Výskyt v prírode a príprava halogénov	304
13. SÍRA	306
Spôsob väzby	306
Síra ako jednoduchá látka	309
Sírovodík, kyselina sírovodíková, sulfidy a polysulfidy	311
Sírovodík (sulfán)	311
Kyselina sírovodíková	312
Sulfidy (sírniky)	313
Polysulfidy	315
Halogenidy síry	316
Kyslíkaté zlúčeniny síry	318
Oxidy a oxokyseliny síry	319
Peroxidy a peroxokyseliny síry	331
Halogenidy kyslíkatých kyselín síry	332
Tiokyseliny síry	334
Výskyt v prírode a získavanie síry	336
14. DUSÍK	338
Spôsob väzby	338
Dusík ako jednoduchá látka	341
Zlúčeniny dusíka s vodíkom	343
Amoniak	343
Chémia kvapalného amoniaku	347
Amónne soli	348
Amidy, imidy a nitrídy	349
Hydrazín	351
Azoid	353
Halogénsubstitučné deriváty dusíkovodíkov	355
Hydroxylamín	357
Oxidy a kyslíkaté kyseliny dusíka	357
Zlúčeniny nitrozylu a nitrílu	365
Zlúčeniny dusíka so sírou	367
Výskyt dusíka v prírode	368
15. FOSFOR	369
Spôsob väzby	369
Fosfor ako jednoduchá látka	371
Zlúčeniny fosforu s vodíkom	373
Fosfidy	374
Zlúčeniny fosforu s halogénmi	375
Oxidy a kyslíkaté kyseliny fosforu	377
Zlúčeniny fosforu so sírou	385
Zlúčeniny fosforu s dusíkom	385
Výskyt v prírode a príprava fosforu	386
16. UHLÍK	388
Spôsob väzby	388
Uhlík ako jednoduchá látka	391
Zlúčeniny uhlíka s vodíkom (uhľovodíky)	393

Karbidy	394
Zlúčeniny uhlíka s halogénmi	395
Oxidy a kyslíkaté kyseliny uhlíka	396
Zlúčeniny uhlíka so sírou	404
Zlúčeniny uhlíka s dusíkom	405
Výskyt uhlíka v prírode	408
17. KREMÍK	409
Spôsob väzby	409
Kremík ako jednoduchá látka	411
Zlúčeniny kremíka s vodíkom a kovmi	412
Zlúčeniny kremíka s halogénmi	413
Kyslíkaté zlúčeniny kremíka	414
Oxidy kremíka	414
Kyselina kremičitá	417
Kremičitany s ostrovčekovitou štruktúrou	418
Kremičitany s reťazcovou štruktúrou	419
Kremičitany a hlinítokremičitany s vrstevnatou štruktúrou	420
Hlinítokremičitany s trojrozmernou štruktúrou	424
Sulfid, nitrid a karbid kremičitý	427
Siloxány	427
Výskyt kremíka v prírode	428
18. BÓR	429
Spôsob väzby	429
Bór ako jednoduchá látka	432
Borány a ich deriváty	433
Boridy	441
Halogenidy bóru	441
Kyslíkaté zlúčeniny bóru	443
Boritany	446
Peroxoboritany	447
Zlúčeniny bóru so sírou, s dusíkom a uhlíkom	447
Výskyt bóru v prírode	448
19. VŠEOBECNÉ VLASTNOSTI KOVOV	449
Charakteristika kovového stavu	449
Kovová väzba	449
Energetické pásy	451
Elektrická vodivosť látok	454
Kryštálová štruktúra kovov	457
Spôsoby prípravy kovov	460
Zliatiny	461
Tuhnutie kovových tavenín	461
Štruktúra zmesových kryštálov kovov	464
Metódy výskumu zliatin	466
Intermetalické zlúčeniny a fázy	468
Vlastnosti zliatin a ich úprava	471
20. HLINÍK	473
Spôsob väzby	473
Hliník ako jednoduchá látka	475
Zlúčeniny hliníka	476
Hydrid hlinitý a hydridohlinitaný	476
Iné binárne zlúčeniny hliníka	477
Halogenidy hlinité	477
Oxid hlinitý a jeho hydráty	479

Soli hlinité	482
Komplexné zlúčeniny hliníka	484
Organohlinité zlúčeniny	485
Výskyt v prírode, príprava a použitie hliníka	486
21. BERÝLIUM	487
Spôsob väzby	487
Berýlium ako jednoduchá látka	488
Zlúčeniny berýlia	489
Binárne zlúčeniny berýlia	489
Halogenidy berýlnaté	489
Oxid a hydroxid berýlnatý	490
Soli a komplexné zlúčeniny berýlnaté	491
Organoberýlnaté zlúčeniny	492
Výskyt v prírode a použitie berýlia	493
22. HORČÍK	494
Spôsob väzby	494
Horčík ako jednoduchá látka	494
Zlúčeniny horčíka	495
Binárne zlúčeniny horčíka	495
Halogenidy horečnaté	495
Hydroxid-chloridy horečnaté	496
Oxid a hydroxid horečnatý	497
Spinely	497
Soli horečnaté	497
Organohorečnaté zlúčeniny	498
Výskyt v prírode, príprava a použitie horčíka	499
23. ALKALICKÉ KOVY	500
Spôsob väzby	500
Alkalické kovy ako jednoduché látky	502
Zlúčeniny alkalických kovov	504
Binárne zlúčeniny	505
Hydroxidy a soli kyslíkatých kyselín	507
Alkalické kovy a komplexné, prípadne organokovové zlúčeniny	510
Výskyt v prírode, príprava a použitie alkalických kovov	510
24. KOVY ALKALICKÝCH ZEMÍN	512
Spôsob väzby	512
Kovy alkalických zemín ako jednoduché látky	513
Zlúčeniny kovov alkalických zemín	514
Hyridy	514
Halogenidy	514
Zlúčeniny so sírou, dusíkom a uhlíkom	515
Oxidy, peroxidy a hydroxidy	515
Soli kyslíkatých kyselín	517
Organokovové a komplexné zlúčeniny	519
Aplikácia predstáv o polarizácii iónov na objasnenie termickej stability látok	519
Výskyt v prírode a použitie kovov alkalických zemín	521
25. VŠEOBECNÉ VLASTNOSTI PRECHODNÝCH PRVKOV	523
26. KOORDINAČNÉ ZLÚČENINY	532
Základné typy koordinačných zlúčenín	534
Chemická väzba v koordinačných zlúčeninách	538
Elektrostatická teória ligandového poľa	539

Teória valenčných väzieb	543
Teória molekulových orbitalov (ligandového poľa)	543
Väzby v komplexoch prechodných kovov s nenasýtenými uhľovodíkmi	549
Väzba „kov—kov“ v komplexoch — Klastery	552
Izoméria koordinačných zlúčenín	556
Stereoizoméria	556
Optická izoméria	557
Koordinačná izoméria	558
Koordinačná polyméria	559
Ionizačná izoméria	559
Hydratačná izoméria	559
Väzbová izoméria	559
Rovnováhy a stabilita koordinačných zlúčenín v roztokoch	560
27. PODSKUPINA SKANDIA	564
Spôsob väzby	564
Prvky podskupiny skandia ako jednoduché látky	565
Zlúčeniny prvkov podskupiny skandia	565
Výskyt v prírode	566
28. LANTANOIDY	567
Spôsob väzby	567
Lantanoidy ako jednoduché látky	569
Zlúčeniny lantanoidov	569
Výskyt v prírode, príprava a použitie lantanoidov	572
29. AKTINOIDY	573
Výskyt aktinoidov v prírode	577
Syntéza transuránov jadrovými reakciami	578
30. PODSKUPINA TITÁNU	581
Titán	582
Spôsob väzby	582
Titán ako jednoduchá látka	585
Zlúčeniny titánu	586
Zlúčeniny titánaté	586
Zlúčeniny titanité	587
Zlúčeniny titaničité	589
Výskyt v prírode a príprava titánu	590
Zirkónium a hafnium	590
Kurbatovium	591
31. PODSKUPINA VANÁDU	592
Vanád	594
Spôsob väzby	594
Vanád ako jednoduchá látka	594
Zlúčeniny vanádu	595
Halogenidy	595
Kyslíkaté zlúčeniny	596
Výskyt v prírode, príprava a použitie vanádu	600
Niób a tantal	600
Výskyt v prírode, príprava a použitie nióbu a tantalu	603
32. PODSKUPINA CHRÓMU	604
Chróm	605
Spôsob väzby	605

Chróom ako jednoduchá látka	607
Zlúčeniny chrómu	608
Zlúčeniny chrómnaté	608
Zlúčeniny chromité	609
Zlúčeniny chrómové	610
Výskyt v prírode, príprava a použitie chrómu	612
Molybdén a volfrám	613
Zlúčeniny molybdénu a volfrámu	613
Výskyt v prírode, príprava a použitie molybdénu a volfrámu	615
33. PODSKUPINA MANGÁNU	616
Mangán	617
Spôsob väzby	617
Mangán ako jednoduchá látka	620
Zlúčeniny mangánu	620
Zlúčeniny mangánaté	620
Zlúčeniny manganité, manganičité, manganičnany a mangánany	621
Zlúčeniny manganisté	622
Výskyt v prírode, príprava a použitie mangánu	623
Technécium a rénium	624
Zlúčeniny technécia a rénia	625
34. ÔSMA SKUPINA PERIODICKEJ SÚSTAVY	627
Železo	630
Spôsob väzby	630
Železo ako jednoduchá látka	632
Zlúčeniny železa	633
Oxidy	633
Hydroxidy	634
Sulfidy	635
Halogenidy	635
Kyslíkaté soli železnaté	636
Kyslíkaté soli železité	637
Komplexné zlúčeniny železa	637
Železany, železičnany a železičitany	639
Výskyt v prírode, príprava a zliatiny železa	639
Kobalt a nikel	643
Spôsob väzby	643
Kobalt a nikel ako jednoduché látky	645
Zlúčeniny kobaltu a niklu	645
Oxidy	645
Hydroxidy	645
Sulfidy	646
Halogenidy a kyanidy	646
Kyslíkaté soli	646
Koordinačné zlúčeniny	647
Karbonyly prechodných kovov	650
Výskyt v prírode, príprava a zliatiny kobaltu a niklu	655
Platinové kovy	655
Platinové kovy ako jednoduché látky	656
Zlúčeniny ruténia a osmia	657
Oxidy a halogenidy	657
Iné zlúčeniny ruténia a osmia	657
Zlúčeniny ródia a irídia	658
Oxidy, hydroxidy a halogenidy	659
Iné zlúčeniny ródia a irídia	659
Zlúčeniny paládia a platiny	660
Oxidy, sulfidy, hydroxidy a halogenidy	661
Koordinačné zlúčeniny	663

<i>Trans</i> -efekt a mechanizmy substituovaných reakcií	665
Výskyt v prírode, získavanie a použitie platinových kovov	668
35. PODSKUPINA MEDI	669
Spôsob väzby	669
Prvky podskupiny medi ako jednoduché látky	673
Zlúčeniny prvkov podskupiny medi	675
Zlúčeniny medi	675
Zlúčeniny striebra	680
Zlúčeniny zlata	681
Výskyt v prírode, získavanie a použitie prvkov podskupiny medi	683
36. PODSKUPINA ZINKU	685
Spôsob väzby	685
Prvky podskupiny zinku ako jednoduché látky	687
Zlúčeniny zinku a kadmia	689
Oxidy a hydroxidy	689
Sulfidy	689
Halogenidy	690
Soli kyslíkatých kyselín	690
Koordinačné a organokovové zlúčeniny	691
Zlúčeniny ortuti	691
Ortutnaté zlúčeniny	692
Ortutné zlúčeniny	694
Komplexné a organokovové zlúčeniny ortuti	695
Výskyt v prírode, príprava a použitie prvkov podskupiny zinku	696
37. PODSKUPINA GÁLIA	697
Spôsob väzby	697
Prvky podskupiny gália ako jednoduché látky	698
Zlúčeniny prvkov podskupiny gália	699
Halogenidy	699
Oxidy a hydroxidy	700
Sulfidy	700
Kyslíkaté soli	701
Výskyt a príprava prvkov podskupiny gália	701
38. PODSKUPINA GERMÁNIA	702
Spôsob väzby	702
Prvky podskupiny germánia ako jednoduché látky	704
Zlúčeniny prvkov podskupiny germánia	706
Hydridy	706
Halogenidy	706
Oxidy	707
Sulfidy	710
Soli olova	710
Alkylzlúčeniny	711
Výskyt v prírode, príprava a použitie prvkov podskupiny germánia	711
39. PODSKUPINA ARZÉNU	713
Spôsob väzby	713
Prvky podskupiny arzénu ako jednoduché látky	715
Zlúčeniny arzénu a antimónu	716
Zlúčeniny s vodíkom	716
Zlúčeniny s halogénmi	717

Zlúčeniny s kyslíkom	718
Zlúčeniny so sírou	720
Organické deriváty arzánov a stibánu	721
Zlúčeniny bizmutu	721
Výskyt v prírode, príprava a použitie prvkov podskupiny arzénu	723
40. PODSKUPINA SELÉNU	724
Spôsob väzby	724
Prvky podskupiny selénu ako jednoduché látky	726
Zlúčeniny selénu a telúru	728
Zlúčeniny s vodíkom	728
Zlúčeniny s halogénmi	728
Zlúčeniny s kyslíkom	729
Zlúčeniny so sírou	732
Výskyt v prírode a príprava selénu a telúru	732
Polónium	732
41. VZÁČNE PLYNY	733
Spôsob väzby	733
Vzáčné plyny ako jednoduché látky	736
Klatráty vzácných plynov	737
Kryptonáty	737
Zlúčeniny vzácných plynov	737
Výskyt v prírode a použitie vzácných plynov	739
42. JADROVÉ PREMENY	740
Jadrové interakcie	740
Jadrové reakcie	743
Jadrové premeny ako zdroj energie	746
Samovoľné jadrové premeny	747
43. PRÍLOHY	750
Názvoslovie anorganických zlúčenín	750
Binárne zlúčeniny a ich deriváty	750
Oxidy, hydroxidy, soli	753
Deriváty oxokyselín a ich soli	756
Zložené katóny	758
Koordinačné zlúčeniny	759
Názvy ligandov	759
Názvoslovné skratky pre ligandy	761
Grécka abeceda	763
Základné fyzikálne veličiny a ich jednotky	764
Niektoré odvodené fyzikálne veličiny a ich jednotky	764
Základné číselné predpony	765
Prevod niektorých zakázaných alebo mimosústavových jednotiek na jednotky sústavy SI	765
Predpony používané v sústave SI	766

PREDHOVOR

Nový intenzívny rozvoj anorganickej chémie v posledných troch desaťročiach a rozsiahla chemizácia spôsobili, že sa vo svete publikoval veľký počet často vynikajúcich učebníc a príručiek zo všeobecnej a anorganickej chémie. I napriek tejto skutočnosti sme sa rozhodli uviesť našu učebnicu. Príčin je niekoľko.

Koncepcie učebníc zo všeobecnej a anorganickej chémie sú často podstatne odlišné. Vychádzajú tak zo subjektívnych pohľadov autorov, ako aj z potrieb a cieľov, pre ktoré sú písané. Pomerne často nie sú pedagogicky únosne vyvážené opisné a teoretické aspekty. Prudký rozvoj teoretickej chémie spôsobil, že sa najčastejšie zdôrazňujú len štrukturálne aspekty, bez dostatočných informácií o chemických vlastnostiach prvkov a ich zlúčenín. Pokúsili sme sa napísať učebnicu, v ktorej je z hľadiska súčasných potrieb vyučovania anorganickej chémie na chemickotechnologických fakultách pedagogicky vyvážený opis vlastností prvkov a anorganických zlúčenín s objasňovaním ich štruktúry. Takýto prístup bude výhodný aj pre vyučovanie anorganickej chémie na fakultách iného zamerania.

V rokoch po druhej svetovej vojne sa na Slovensku začala intenzívna výchova chemických inžinierov pre prudko sa vyvíjajúci chemický priemysel. Chemickotechnologická fakulta Slovenskej vysokej školy technickej, na ktorej pôsobíme, vychovala v tomto období viac ako 4 500 chemických inžinierov. Pri výchove týchto inžinierov boli potrebné vlastné učebnice, ktoré rešpektovali tak úroveň študentov prichádzajúcich na vysokú školu, ako aj potreby vedy a techniky na Slovensku. Začiatkom šesťdesiatych rokov prof. J. Gažo publikoval dvojdielnu dočasnú vysokoškolskú učebnicu, ktorá zahŕňovala kapitoly zo všeobecnej chémie a z anorganickej chémie — chémiu nekovov. Neskôr vyšiel aj tretí diel, ktorý obsahoval chémiu kovov. Spoluautorom bol tiež prof. J. Gažo. Táto učebnica vyšla vo viacerých vydaniach. Koncom šesťdesiatych a začiatkom sedemdesiatych rokov sme ju podstatne prepracovali. Na týchto prepracovaných vydaniach sa už podieľal celý náš autorský kolektív. Predkladaná učebnica teda odráža našu dlhodobú skúsenosť pri vyučovaní anorganickej chémie na Chemickotechnologickej fakulte SVŠT a našu snahu prispôsobiť obsah vyučovania tohto predmetu súčasnemu vývoju.

Obsahom našej učebnice je všeobecná chémia a anorganická chémia kovových i nekovových prvkov. V učbnici sú aj niektoré kapitoly, ktoré oboznamujú so základnými poznatkami, pojmami a predstavami niektorých disciplín, ktoré sa v súvislosti s hlbšou diferenciaciou prirodovedných disciplín, teda i anorganickej chémie, už prakticky osamostatnili (organokovové a koordináčne zlúčeniny, lantanoidy, aktinoidy a pod.). Zaradené sú tiež niektoré kapitoly zapadajúce do iných disciplín, ktoré sa buď u nás na fakulte neprednášajú, prípadne prednášajú sa neskôr, avšak bez ktorých nie je možný

priliehavý výklad anorganickej chémie (základy kryštalografie, chemická kinetika, chemická rovnováha a pod.). Prirodzene, že týmito časťami sa nenahradzuje poslanie týchto disciplín. Ide predovšetkým len o kvalitatívny opis určitých predstáv a pojmov, bez ktorých nie je možný súčasný výklad anorganickej chémie.

Základný text, ktorého obsah majú poslucháči ovládať na skúškach, je dopĺňovaný dodatkami, ktoré sú v učebnici vytlačené petitom. Tieto dodatky sú určené poslucháčom, ktorí chcú podrobnejšie vniknúť do problematiky; vôbec však neuspokojujú hlbší záujem. Naznačujú len objasňovanú otázku, prípadne metodickú stránku jej spracovania. Z hľadiska matematického aparátu sú najčastejšie len ilustratívne. Petitom sú vytlačené aj niektoré časti, ktoré v súčasnosti majú prevažne len historický význam.

V našej učebnici kladieme značný dôraz na otázky štruktúry atómu a chemickej väzby. Znalosť tejto látky je nevyhnutná pre moderné chemické myslenie, avšak jej dokonalé zvládnutie nie je možné bez príslušného matematického aparátu. Tento aparát je však natoľko náročný, že na jeho ovládanie je potrebná špeciálna príprava, ktorú nezíska absolvent našej fakulty ani po skončení vysokoškolského štúdia. Bez používania záverov kvantovej mechaniky nie je možný moderný teoretický výklad ani v prvom chemickom predmete pri vyučovaní na vysokej škole. Ako iní autori, aj my prekonávame tento protiklad oboznamovaním sa s kvalitatívnym charakterom týchto záverov, uvedomujúc si, že čitateľa často nútíme, aby „veril“, pričom chápeme „riziko“ výkladov záverov kvantovej mechaniky bez adekvátneho ovládania matematiky. Zdá sa, že tento didaktický nedostatok, o ktorom pedagógovia vedia, ale musia ho tolerovať, bude ešte dlho výčitkou v ich učiteľskej práci.

Text učebnice je koncipovaný tak, aby študent čoraz hlbšie vnikal do problematiky. V tejto súvislosti sú niekedy problémy zjednodušené rozoberané na prvých stránkach a vysvetľujú sa podrobnejšie na stránkach nasledujúcich. Uvedomujeme si pritom, že niektoré výklady nie sú uzavreté, pretože prekračujú rámec našej disciplíny. V takýchto prípadoch odporúčame štúdium špecializovanej literatúry. V niektorých kapitolách predpokladáme, že študenti majú k dispozícii príručku J. Gažu a kol.: Laboratórne cvičenia a výpočty z anorganickej chémie (SVTL, Bratislava 1967).

V období vydávania tejto učebnice vstupovali v SSR do platnosti symboly a názvy fyzikálno-chemických veličín a jednotiek podľa zásad schválených komisiou IUPAC zo 7. VI. 1969. Keďže sú doteraz u nás zaručované, najmä pri vyučovaní na strednej škole, staršie pojmy a jednotky a niektoré z nich sa zrejme udržia v chemickej literatúre ešte dlhšie, rozhodli sme sa okrem dodržiavania nových zásad pre symboly a názvy na príslušných miestach uviesť ako alternatívne aj doteraz bežne zaručované pojmy a jednotky.

Autori sú veľmi povďační recenzentom a všetkým spolupracovníkom z Katedry anorganickej chémie Chemickotechnologickej fakulty SVST, ktorí svojimi poznámkami pomohli zlepšovať túto učebnicu. Osobitná vďaka patrí RNDr. F. Macáškovi, CSc., ktorý napísal kapitolu Nukleárne premeny. Nie menej sme vďační tým, ktorí po technickej stránke pomáhali uskutočniť vydanie tejto publikácie. Nemôžeme nepodakovať našim blízkym, ktorí mali pochopenie pre našu prácu na tejto učebnici.

Autori

PREDHOVOR K DRUHÉMU VYDANIU

Rýchle vypredanie prvého vydania našej knihy, ktoré vyšlo v roku 1974 a potreba učebnice zo všeobecnej a anorganickej chémie na našich vysokých školách je príčinou, že v pomerne krátkom čase vychádza druhé upravené vydanie tejto publikácie.

Druhé vydanie sa líši od prvého okrem opráv úpravami v kapitolách o štruktúre atómu, chemickej väzbe, roztokoch a v niektorých kapitolách o chémii kovov. Doplnili sme kapitolu o bóre, menovite v časti o chémii boránov a ich derivátov. Chceli sme týmto nielen uviesť nové poznatky, ale aj naznačiť zaujímavé možnosti, ktoré poskytuje chémia tohto zaujímavého prvku. Sme veľmi povďační S. Heřmánkovi a J. Pleškovi z Ústavu anorganickej chémie ČSAV, na ktorom sa intenzívne pracuje v oblasti chémie bóru, za podklady pre úpravu tejto kapitoly.

Keďže našu učebnicu používajú prakticky na všetkých vysokých školách v ČSSR, rozhodli sme sa akceptovať zásady zmien v názvosloví anorganických zlúčenín, ktoré vypracovala Komisia pre anorganické názvoslovie pri Kolégiu chémie a chemickej techniky ČSAV. Tieto zmeny sú užitočné, keďže približujú naše názvoslovie názvosloviu medzinárodnému, ktoré vypracúva Medzinárodná únia pre teoretickú a aplikovanú chémiu (IUPAC). V tejto súvislosti bolo nevyhnutné publikovať v knihe zásady použitého názvoslovie.

Medzičasom vyšlo 2. prepracované a doplnené vydanie našej vysokoškolskej príručky J. Gažo a kol.; *Anorganická chémia — laboratórne cvičenia a výpočty*. Alfa 1977, ktorá slúži aj ako dopĺňajúca literatúra tejto učebnice a na ktorú sa aj odvolávame.

Podľa platných predpisov v knihe dôsledne používame sústavu SI. V prílohe knihy je uvedená tabuľka s prevodmi doteraz používaných jednotiek na jednotky sústavy SI.

Sme skutočne radi, že prvé vydanie našej knihy pomohlo zaplniť medzeru potrebnej učebnicovej literatúry. Ďakujeme všetkým, ktorí svojimi pripomienkami pomohli pri príprave druhého vydania učebnice. Mimoriadne pozitívnu aktivitu v tomto smere prejavili pracovníci Katedry anorganickej chémie Chemickotechnologickej fakulty SVŠT v Bratislave. Chceme im aj touto cestou vyjadriť naše úprimné poďakovanie. Osobitne ďakujeme Ing. D. Kordíkovi za prepočítanie hodnôt fyzikálnych veličín do jednotiek SI.

Budeme spokojní, keď aj toto vydanie našej knihy pomôže výchove vysokoškolsky vzdelaných chemikov, potrebných pre ďalší rozvoj našej spoločnosti.

Bratislava, január 1976

Autori

1. VŠEOBECNÉ POJMY, PREDMET A HISTORICKÝ VÝVIN CHÉMIE

Poznatky o prírode a jej javoch tvoria obsah prírodných vied. *Jedným z odborov prírodných vied je chémia.* Určenie predmetu prírodovedného odboru je nevyhnutne späté s vymedzovaním niektorých najvšeobecnejších pojmov a s chápaním vzájomných súvislostí v objektívnom svete.

Celá príroda, všetko, čo objektívne existuje nezávisle od nášho vedomia, je hmotné. Takéto určenie pojmu hmoty je prijateľné aj pre prírodovedca. Každá iná definícia, vyjadrujúca len určité špecifické vlastnosti hmoty, nevyjadrovala by už uvedenú základnú vlastnosť hmoty tak jednoznačne.

Jednotlivé prírodovedné odbory skúmajú len určité stránky hmoty, ktoré sa zisťujú priamo zmyslami alebo pomocou prístrojov. Celkové poznanie vonkajšieho sveta je odraz objektívnej reality v mozgu človeka, ktoré sa uskutočňuje v procese spoločensko-historickej praxe.

Možnosť poznávania hmotného sveta pomocou zmyslových orgánov je podmienená skutočnosťou, že *neoddeliteľnou vlastnosťou hmoty je pohyb.* Pohyb v najširšom slova zmysle nie je iba premiestňovaním telies v priestore. Látkové, tepelné, elektrické a pod. zmeny sú tiež určitým prejavom pohybujúcej sa hmoty. Pohyb je *základnou vlastnosťou existencie hmoty*, je to neustála zmena prebiehajúca vždy v priestore a čase.

Hmotu poznávame skúmaním jednotlivých foriem jej existencie a zmien, ktoré prebiehajú v objektívnom svete. Len skúmaním jednotlivých konkrétnych foriem hmoty a pohybu získavame poznatky o základných charakteristikách objektívne jestvujúceho sveta.

VYMEDZENIE NIEKTORÝCH VŠEOBECNÝCH POJMOV

Látka — sústava — čistá látka

Jednou z foriem existencie hmoty je látka. Látka sa skladá z častíc, ktoré majú určitú pokojovú hmotnosť. To znamená, že za látku považujeme súbor elementárnych častíc (elektrónov, protónov, neutrónov a i.), zoskupenia atómov, molekúl a iónov, koloidné častice a rôzne makroskopické útvary v rozličných skupenských stavoch. Množstvo látky *priestorovo ohraničené*, vyznačujúce sa určitým *geometrickým tvarom*,

je **teleso**. Predmety sú teda telesá. Chémia skúma látky, avšak nie látky ako celok, ale iba ich určité vlastnosti.

Sústava (systém) je časť priestoru, oddelená od okolia skutočným alebo myslenným rozhraním. V sústave môže byť látka alebo zmes látok, ktoré predstavujú jej zložky. Sústava je definovaná tým, že vieme, čo do nej patrí.

Poznáme sústavy homogénne a heterogénne. **Homogénna sústava** má vo všetkých svojich častiach rovnaké vlastnosti, prípadne sa jej vlastnosti menia spojite a skladá sa z jednej fázy. **Heterogénna sústava** sa skladá z viacerých fáz, oddelených od seba rozhraním, v ktorom sa vlastnosti menia skokom. **Fáza** je homogénna časť heterogénnej sústavy, od inej časti fyzikálne oddelená a ohraničená rozhraním. Ako príklad pre heterogénnu sústavu uvádzame: zmes vody a ľadu (jedna fáza — kvapalná voda a druhá fáza — ľad), uzavretú, nie celkom plnú nádobu, v ktorej je voda a ľad (jedna fáza — kvapalná voda, druhá fáza — ľad a tretia fáza — plyn nad zmesou vody s ľadom) a pod. Homogénne a heterogénne sústavy môžeme spravidla rozlíšiť voľným okom. Často je však pre rozhodnutie, či je sústava homogénna alebo heterogénna, potrebné použiť prístroje. Homogénna sústava môže byť čistá látka alebo sústava zložená z viacerých čistých látok v tej istej fáze (napr. roztok).

Čistá látka je chemické individuum určitých fyzikálnych a chemických vlastností, ktoré sa ďalším čistením látky už nemenia.

Kritériá čistoty látok

Na určenie čistoty látky jestvuje viacero kritérií. Niektoré kritériá sú napr.: *bod topenia* (teplota, pri ktorej je v rovnováhe kvapalná a tuhá fáza), *bod varu* (teplota, pri ktorej tlak pár nad kvapalinou dosahuje hodnotu vonkajšieho tlaku), *hustota* ρ (hmotnosť pripadajúca na jednotkový objem: $\rho = m/V$; m — hmotnosť, V — objem)¹⁾, *index lomu* n ($n = \sin \alpha / \sin \beta$, α — uhol dopadu svetelného lúča na rozhranie dvoch prostredí, napr. zo vzduchu do skúmanej látky, β — uhol lomu; obidva merané od kolmice dopadu), elektrická vodivosť, kryštálová štruktúra a pod.²⁾

Hmotnosť — váha — energia

Pri exaktnom prírodovednom skúmaní sa okrem kvalitatívnych zmien sledujú aj zmeny kvantitatívne. Tieto zmeny sa navzájom podmieňujú a sú neodlučiteľné. Preto je dôležité, aby chemici poznali niektoré kvantitatívne miery vlastností hmoty. Týka sa to predovšetkým takých mier, ako sú hmotnosť a energia.

Hmotnosť³⁾ je mierou zotrvačnosti telies a ich gravitačných vlastností. Zotrvačnosť telies sa prejaví pri ich zrýchlení. V tejto súvislosti možno hmotnosť telies zisťovať aj experimentálne na základe druhého zákona Newtonovej mechaniky. Číselne sú tzv.

¹⁾ Jednotky hustoty sú uvedené v tab. 43.4 (príloha).

²⁾ Podrobnejšie o týchto kritériách a postupoch čistenia látok pozri J. Gažo a kol.: Anorganická chémia—laboratórne cvičenia a výpočty, Alfa, Bratislava 1977, prípadne iné tam uvedené publikácie.

³⁾ Okrem výrazu hmotnosť sa niekedy (najmä v českej literatúre) používa aj výraz *hmota*; pre rozlíšenie od pojmu „hmota“ vo filozofickom zmysle odporúča sa používať výraz *hmotnosť*.

zotrvačná a gravitačná hmotnosť rovnaké. To znamená, že zotrvačná a gravitačná hmotnosť sú prejavmi tých istých vlastností telies. Možno ich teda vyjadriť v rovnakých jednotkách. Vývoj fyziky ukázal, že *obidve formy existencie hmoty, látka aj pole, majú neoddeliteľnú objektívnu vlastnosť, ktorou je hmotnosť.*

Váha (tiaž, gravitačná sila) **telesá** je mierou pôsobenia telesa na podložku v dôsledku zemskej príťažlivosti a je úmerná jeho hmotnosti. Vzťah medzi váhou G a hmotnosťou m udáva rovnica

$$G = mg \quad (1.1)$$

kde g je *gravitačné zrýchlenie*. V praxi sa určovanie váhy označuje ako *váženie*. Pri vážení v skutočnosti určujeme hmotnosť telesa porovnaním s hmotnosťou, ktorá bola konvenčne zvolená za jednotkovú (napr. kilogram, gram a pod.).

Zákon zachovania hmotnosti

Experimenty dokázali, že *hmotnosť uzavretej (izolovanej) sústavy je konštantná a nezávisí od zmien, ktoré v tejto sústave prebiehajú.* Tento poznatok sa označuje ako **zákon zachovania hmotnosti**. Je to jeden z najvýznamnejších a najvšeobecnejších prírodných zákonov. Pôvodne ho formulovali nezávisle od seba M. V. Lomonosov (1758) a A. L. Lavoisier (1774–77) ako zákon zachovania váhy látok v chemických reakciách. Poznatok, že váha všetkých látok vstupujúcich do reakcie sa rovná váhe všetkých reakčných produktov, mal pre vedeckú chémiu zásadný význam.

Matematicky sa zákon zachovania hmotnosti vyjadruje ako

$$\Sigma m = \text{const} \quad (1.2)$$

Zákon zachovania energie

Energia je *kvantitatívna miera rôznych foriem pohybu hmoty*. Rôzne druhy energie sa môžu navzájom meniť. Pre vzájomnú premenu jednotlivých druhov energií však platia presné vzťahy. Experimentálne sa dokázalo, že *energia izolovanej sústavy je konštantná a nezávisí od zmien, ktoré v tejto sústave prebiehajú.* Toto je **zákon zachovania energie**, ktorý je práve tak všeobecne platný ako zákon zachovania hmotnosti. Naznačil ho už M. V. Lomonosov (1760) a prvý raz ho jasne formuloval nemecký lekár R. Mayer (1842). Zo zákona zachovania energie nevyhnutne vyplýva, že pri premene jednej formy energie na druhú nemôže nastať prírastok alebo úbytok energie. Keď všetky formy energie E udáme v tých istých jednotkách, možno zákon zachovania energie vyjadriť matematicky

$$\Sigma E = \text{const} \quad (1.3)$$

Vzťah medzi hmotnosťou a energiou

A. Einstein (1905) odvodil, že existuje vzťah medzi energiou E a hmotnosťou m toho istého hmotného objektu. Matematickým vyjadrením tohto vzťahu je rovnica

$$E = c^2 m \quad (1.4)$$

kde $c = 2,997\,924\,58(1) \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ je *rýchlosť svetla vo vákuu*.¹⁾ Tento mimoriadne dôležitý vzťah platí nielen pre telesá, ale aj pre polia. Hmotnosť a energia predstavujú tak len rôzne *vlastnosti tej istej hmoty*, ktoré sú si *navzájom úmerné*.

Zo vzťahu hmotnosti a energie vyplýva, že zmeny hmotnosti sú pozorovateľné súčasnými prístrojmi len pri veľmi veľkých zmenách energie. Napríklad použitím rovnice (1.4) možno ľahko vypočítať, že zmena hmotnosti sústavy o 0,001 g zodpovedá zmene energie veľkosti $9,00 \cdot 10^7 \text{ kJ}$. Z toho možno usúdiť, že zmeny hmotnosti reagujúcich látok v chemických procesoch sú pomocou bežných meracích prístrojov prakticky nemerateľné, keďže zmeny energie v týchto procesoch sú pomerne malé. Tak napr. pri úplnom spálení 2,016 g vodíka sa uvoľní energia 280,2 kJ a táto zmena energie zodpovedá $0,000\,000\,003\,11 = 3,11 \cdot 10^{-9} \text{ g}$, čo predstavuje 1,5 desatmilióntin percenta. Zo vzťahu (1.4) možno tiež vypočítať, že po výbuchu 1 kg nitroglycerínu hmotnosť reakčných produktov bude 0,999 999 999 911 kg, pretože sa uvoľní energia $8,0 \cdot 10^6 \text{ J}$ a pod.

Vychádzajúc zo špeciálnej teórie relativity Einstein ukázal, že *hmotnosť telesa m v pohybe je väčšia ako jeho pokojová hmotnosť m_0* , pričom medzi obidvoma hmotnosťami platí vzťah

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (1.5)$$

kde v je rýchlosť telesa.

Závislosť hmotnosti od rýchlosti a vzájomný vzťah hmotnosti a energie, ktorý z nej nevyhnutne vyplýva, patria k najvýznamnejším zákonom súčasnej fyziky.²⁾

Z vysvetlených zákonov a vzťahov, získaných skúmaním v oblasti prírodných vied, vyplýva, že *hmota je nezničiteľná* (a teda *večná*).

VYMEDZENIE PREDMETU CHÉMIE

Samotná klasifikácia prírodných vied nie je konvenčná a závisí od prírody, ako aj od objektov, ktoré uvedené vedy skúmajú. Javy vo svete sú v podstate rôzne formy prejavu pohybujúcej sa hmoty. Jestvovanie týchto javov je reálnou základňou existencie jednotlivých vied.

Jednotlivé odvetvia prírodných vied skúmajú určité formy pohybu hmoty (určitý druh zmien), ktoré patria určitým objektom. Avšak jednotlivé formy pohybu hmoty nie sú navzájom izolované. Už skutočnosť, že sa v procese poznávania formovali také vedné odbory, ako je fyzikálna chémia, chemická fyzika, biochémia, geochémia, biogeochémia a pod. poukazuje, že v prírode jestvujú rôzne formy pohybu hmoty, avšak že každý z týchto pohybov nie je konečným produktom prírody, ale článkom kvalitatívne diferencovaného, jednotného a dynamického materiálneho celku.

Pred samotným definovaním predmetu chémie je nevyhnutné uviesť objekty, ktoré skúma chémia, a vysvetliť charakter zmien, ktoré pri týchto objektoch chémia sleduje.

Hmotné objekty, ktoré sú *predmetom skúmania chémie*, sú *chemické prvky a zlúčeniny*.

¹⁾ Čísllice v zátvorkách za každou číselnou hodnotou udávajú štandardnú odchýlku od hodnôt posledných uvedených číslíc konštánt. V danom prípade teda platí $c = (2,997\,924\,58 \pm 0,000\,000\,01) \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

²⁾ Uvedené vzťahy sú podrobnejšie opísané v učebniciach fyziky.

Chemický prvok a zlúčenina

Prvú predstavu o chemických prvkoch ako o hranici, pokiaľ možno rozkladať látky, zaviedol v 18. stor. R. Boyle. Ďalší vývin pojmu prvok súvisel s prácami A.L. Lavoisiera. V knihe „Základná učebnica chémie“ (1789) Lavoisier označil za jednoduché tie látky, ktoré sa v tom období nedali deliť, a uviedol zoznam týchto látok. V jeho zozname okrem prvkov vystupovali aj niektoré zlúčeniny, prípadne radikály (napr. oxid vápenatý bol považovaný za prvok až do r. 1808, keď sa H. Davymu podarilo elektrolýzou získať z chloridu vápenatého vápnik), ale aj tzv. nevážiteľné prvky ako teplo alebo svetlo. Až diferenciacia fyziky a chémie, ktorá priviedla k rozlišovaniu takých foriem existencie hmoty, aké sú v dnešnom slova zmysle chemické prvky a jednotlivé druhy energie, vylúčila zo zoznamu prvkov tieto nevážiteľné prvky. Formulovaním periodického zákona D.I. Mendelejevom (1869) sa vyjadrila prirodzená súvislosť medzi prvkami a tá skutočnosť, že počet prvkov a ich vlastností nie sú náhodné, ale zákonité. Nasledujúce upresnenie pojmu chemický prvok súviselo s vývinom teórie štruktúry atómu. Ukázalo sa, že atómy, ktoré tvoria chemické prvky, nie sú ďalej nedeliteľné, ba dokonca, že ani atómy toho istého prvku nemusia mať všetky vlastnosti (napr. hmotnosť) totožné.

Z chemického hľadiska definujeme prvok ako chemicky najjednoduchšiu stavebnú zložku zložitejšej látky, zlúčeniny (napr. HCl , CO_2 , KNO_3 , Na_2SiF_6 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ a pod.).¹⁾

Chémia skúma prvky v súvislosti s ich schopnosťou tvoriť zlúčeniny, alebo s ich vznikom zo zlúčenín. Napríklad sleduje vlastnosti vodíka v dejoch, v ktorých vodík stráca vlastnosti, charakteristické pre nezlúčený vodík alebo deje, pri ktorých vzniká vodík ako prvok. Vlastnosti vody ako zlúčeniny nie sú aditívnou funkciou vlastností nezlúčeného vodíka a kyslíka, hoci voda sa skladá z vodíka a kyslíka.

Zlúčenina je zložená látka, schopná zúčastňovať sa chemických reakcií; skladá sa z atómov určitých prvkov navzájom spojených chemickými väzbami, ktoré podmieňujú existenciu chemickej štruktúry. Chemická štruktúra zasa určuje vlastnosti zlúčeniny (pozri str. 142). Chémia skúma predovšetkým možnosť vzniku a zániku zlúčenín. Možno povedať, že vlastnosti zlúčenín sú pre chémiu predmetom skúmania najmä do tej miery, pokiaľ dávajú informácie o ich stálosti a predpokladoch ich rozkladu. Takisto ako pojem chemický prvok, aj pojem zlúčenina v priebehu rozvoja chémie nadobúdal rozdielny, vždy bohatší obsah.

Jednoduchá látka

Osobitným prípadom zlúčeniny, zloženej z atómov toho istého prvku, je jednoduchá látka. Napríklad za jednoduchú látku považujeme diamant, ale aj tuhu, lebo obidve tieto látky sa skladajú len z atómov jediného prvku — uhlíka. Rovnako jednoduchá látka je molekulový kyslík O_2 alebo ozón O_3 , keďže obidva sa skladajú z atómov jediného prvku — kyslíka.

Potrebu rozlišovať prvky od jednoduchých látok videl už A.L. Lavoisier, ktorý považoval plynňý kyslík, dusík, vodík a pod. za zlúčeniny príslušných „začiatkov“ (t.j. chemických prvkov) a tepla. Rovnako upozorňoval na nevyhnutnosť rozlišovať chemické prvky od jednoduchých látok D.I. Mendelejev vo svojich „Základoch chémie“. V tejto súvislosti treba poznamenať, že sa často udávajú vlastnosti prvku, napr. bod topenia, bod varu, koeficient tepelnej rozťažnosti atď., a pritom sa myslí na vlastnosti jednoduchej látky. Na nevyhnutnosť rozlišovať tieto dva pojmy poukazujú ďalej napr. rozdielne vlastnosti bieleho, červeného a čierneho fosforu, diamantu a tuhy, rozdielna chemická reaktivita dusíka, tvoreného z dvojatómových molekúl N_2 a dusíka tvoreného z jednotlivých atómov a pod.

¹⁾ Sú aj iné definície prvku; s niektorými sa oboznámime neskôr (pozri str. 47).

Chemická reakcia

Definovať chémiu len pomocou objektov, ktoré skúma, nestačí. Prvky a zlúčeniny majú nekonečné množstvo rôznych vlastností, a preto sú v rôznych súvislostiach objektom skúmania aj ďalších vedných odborov. Chémia pri týchto objektoch skúma ich schopnosť podliehať chemickým zmenám, t. j. zúčastňovať sa chemických reakcií. *Chemické reakcie sú deje, pri ktorých nastávajú látkové premeny, prejavujúce sa v chemickom zložení látok, ako aj v ich chemickej štruktúre, prebiehajúce v dôsledku vzájomného pôsobenia látok alebo vplyvom rôznych druhov energie na látky.* Z uvedeného vyplýva, že každú zmenu stavu látky nemožno považovať za zmenu chemickú. Napríklad látky sa môžu navzájom líšiť stavom, teplotou, tlakom, skupenstvom, elektrickým nábojom a pod. a pritom nemusia podliehať chemickým zmenám. Zmeny týchto vlastností sú zmeny *fyzikálne*.

Predmet chémie a vzťah chémie k ostatným vedám

Medzi chemickými a fyzikálnymi zmenami látok je určitá súvislosť. *Každá chemická zmena je spojená aj s fyzikálnymi zmenami*, akými sú napr. mechanické premiestňovanie častíc, uvoľňovanie alebo spotreba tepelnej energie, vývin svetla a pod. Rovnako fyzikálne zmeny sú jedným z významných činiteľov, ktorý vplýva na priebeh chemického deja. Napríklad okrem chemických predpokladov pre priebeh reakcie zlučovania vodíka s kyslíkom na vodu sú potrebné aj určité stavové podmienky. Zmes vodíka a kyslíka pri normálnej teplote nereaguje, prípadne reaguje mimoriadne pomaly, kým po zahriatí zreaguje za výbuchu. Už tento príklad ukazuje, aké dôležité sú energetické pomery pri chemických reakciách. Nevyhnutnosť skúmať súvislosť medzi chemickými a fyzikálnymi faktormi (rýchlosť reakcie, chemická rovnováha, chemické zmeny a elektrický prúd a pod.) viedla k formovaniu samostatného odboru, ktorým je fyzikálna chémia. Okrem fyzikálnej chémie poznáme veľa ďalších hraničných odborov, v ktorých sa chémia styka s druhými vedami. Chémia dnes už neskúma izolovane len tzv. „trvalé“ látkové premeny, ale aj súvis medzi chemickými zmenami a zmenami iného charakteru. Súčasná chémia je síce jednotná veda, ale je členená na viaceré disciplíny.

Vychádzajúc z toho, čo sme doteraz povedali, možno **predmet súčasnej chémie** vymedziť takto: *Chémia je sústava disciplín, ktorej predmetom je skúmanie chemických reakcií prvkov a zlúčenín, ako aj vzájomných súvislostí chemických zmien s inými zmenami.*

Treba poznamenať, že chémia nemá vzťah len k prírodovedným odborom, ale aj k takým vedám, ako je filozofia a ekonómia. Samotné vymedzenie predmetu chémie a určenie jej miesta v oblasti prírodných vied totiž nie je možné bez toho, aby sa neprejavil určitý názor na svet, aby sa nepoužil určitý spôsob riešenia zvoleného problému. Tak je to nielen v otázke definovania predmetu určitého prírodovedného odboru, ale aj pri riešení akéhokoľvek zásadného prírodovedného problému. Z toho vyplýva, že *prírodovedci*, teda aj *chemici*, musia, či si to uvedomujú alebo nie, *pri riešení svojich vedeckých problémov prejavovať určitý svetonázor — filozofiu*. Spôsob rozoberania a riešenia všetkých základných problémov chémie má teda aj svetonázorové aspekty. Filozofia pôsobí na prírodovedca *teóriou a metódou poznania, vedou o myslení*, kým prírodné vedy *obohacujú jej stály rozvoj svojimi objavmi*.

Kedže sústava chemických poznatkov sa široko využíva pre zabezpečenie potrieb spoločnosti (chemické technológie, potravinárska chémia, zdravotníctvo, poľnohospodárstvo, energetika a pod.), chémia do určitej miery súvisí aj s ekonomikou. Problémy ekonomiky chemických pro-

cesov v priemysle, otázky náhrady jedných surovín inými a pod. sú problémami, ktoré sa týkajú chémie aj ekonómie. V tejto súvislosti aj vznikajú rôzne ekonomické chemicko-inžinierske odvetvia.

HISTORICKÉ OBDOBIA VÝVINU CHÉMIE

Každý vedný odbor podlieha vývojovým zmenám. Veda pri svojom progresívnom rozvoji poznáva sústavne hlbšie základné charakteristiky zmien, ktoré skúma. S týmto súvisí aj skutočnosť, že rôzne pojmy daného odboru, ako aj samotný predmet nie sú ničím nemenným, navždy daným, ale sa ustavične obohacujú a spresňujú.

Zákonitý vývin prirodovedných odborov, ktorý vedie k hlbšiemu poznávaniu javov, ktoré skúma daný odbor, tvorí jeho dejiny.

Vývin chémie možno rozdeliť na nasledujúce obdobia a etapy:

1. **Obdobie vzniku chémie.** Toto obdobie sa skladá z týchto etáp: a) *chémia najstarších čias* až po 4. stor., b) *etapa alchýmie* po 17 stor. a c) *etapa vzniku vedeckej chémie* (pád alchýmie, flogistonová hypotéza, diferenciácia prírodných vied na fyziku, chémiu, geológiu a biológiu).

2. **Obdobie budovania pevných teoretických základov chémie** (od 18. stor.). Toto obdobie sa začína pádom flogistonovej hypotézy. V ňom sa formulujú na experimentálnych základoch také základné pojmy, ako atóm, molekula, ekvivalent, mocenstvo, ďalej základné zlučovacie zákony a pod. Tu chémia ako jednotná veda riešila niektoré problémy súčasnej fyzikálnej chémie, chemiekej technológie, mineralógie, biochémie a pod.

3. **Obdobie diferenciácie chémie na veľký počet samostatných odborov** (od 19. stor. doteraz). Takýmito odbormi sú: *všeobecná a anorganická chémia, organická chémia* (vyčlenená ako samostatný odbor pre veľký počet a špecifické vlastnosti zlúčenín uhlíka), *fyzikálna chémia, chemická fyzika; analytická chémia, biochémia, geochémia* a pod. Pre každú z týchto disciplín možno určiť predmet ich skúmania. Súčasnú dobu je obdobím ďalšej diferenciácie chémie a chemických disciplín. Tak v anorganickej chémii sa osamostatnila napr. chémia komplexných zlúčenín a chémia vzácnych prvkov, vo fyzikálnej chémii jadrová chémia, koloidná chémia alebo kryštalochémia, z analytickej chémie ako samostatná disciplína sa vyčleňujú fyzikálno-chemické metódy analýzy, mikroanalýza atď. Z uvedených disciplín všeobecná, fyzikálna, anorganická a organická chémia sú základné chemické odbory. Všeobecná a fyzikálna chémia tvoria teoretický základ celej sústavy chemických vedomostí.

Druhé a tretie obdobie vývinu chémie je predmetom podrobného výkladu v našej učebnici i v učebniciach ďalších chemických odborov. Prvé obdobie síce malo podstatne nižší príspevok do súboru chemických poznatkov ako ďalšie dve obdobia, predsa však bolo nevyhnutným predpokladom rozvoja chemiekej vedy.¹⁾

¹⁾ O etape alchýmie a flogistonovej hypotéze možno nájsť bližšie informácie v knihách M. Zikmund: *Názvoslovie anorganických látok*, SPN, Bratislava 1970.

2. EMPIRICKÉ ZÁKONY CHÉMIE

ZÁKON STÁLÝCH ZLUČOVACÍCH POMEROV

Je známe, že kovový horčík spálením v kyslíkovej atmosfére poskytuje oxid horečnatý. Experimentálne možno dokázať, že 1 g horčíka zlučuje sa vždy práve s 0,658 g kyslíka, takže pomer hmotností horčíka a kyslíka v oxide horečnatom je 1 : 0,658. Tento pomer hmotností zostáva vždy zachovaný, nech bol oxid horečnatý pripravený akýmkoľvek spôsobom, v ktoromkoľvek laboratóriu a pod. Alebo rozotieraním síry s ortuťou sa tvorí sulfid ortuťnatý, a to tak, že pomer hmotností síry a ortuti je vždy 1 : 6,256. Nadbytok buď síry, alebo ortuti zostáva nezlučený a dá sa z reakčnej sústavy vhodným spôsobom odstrániť. Podobných príkladov možno uviesť mnoho a všetky vedú k nasledujúcemu záveru.

Zloženie chemickej zlúčeniny je vždy to isté a nezávisí od spôsobu jej prípravy. To je zákon stálych zlučovacích pomerov, ktorý objavil r. 1799 francúzsky chemik J. L. Proust. Dospel k nemu na základe syntézy a analýzy veľkého počtu zlúčenín a obhájil ho v zdĺhavom spore so svojim krajanom C. L. Bertholletom, ktorý dokazoval, že zloženie zlúčenín závisí od spôsobu ich prípravy a môže v určitých medziach kolísať. Celkom nezávisle zákon stálych zlučovacích pomerov formuloval a vysvetlil r. 1803 anglický bádateľ J. Dalton, ktorý k nemu dospel na základe atómovej hypotézy (pozri str. 29).

Ďalší vývin chémie upresnil a rozvinul naše predstavy o pomeroch hmotností zložiek v látkach, pričom sa ukázalo, že jestvujú aj tuhé zlúčeniny, ktorých chemické zloženie sa môže v určitom rozmedzí meniť.¹⁾ Zákon stálych zlučovacích pomerov v danom období však zohral veľmi významnú úlohu.

ZÁKON NÁSOBNÝCH ZLUČOVACÍCH POMEROV

Niektoré prvky sa môžu zlučovať nielen v jednom, ale aj v dvoch, prípadne vo viacerých pomeroch svojich hmotností. Pravidelnosť, ktorá sa týka týchto pomerov, vyjadril r. 1803 J. Dalton ako **zákon násobných zlučovacích pomerov**: *Ak dva prvky tvoria navzájom niekoľko zlúčenín, hmotnosti jedného prvku, pripadajúce v nich na jednu a tú istú hmotnosť druhého prvku, sú v pomere malých celých čísiel.*

Napríklad meď vytvára so sírou dva sulfidy: meďný, v ktorom pomer hmotností medi a síry je 1 : 0,252, a meďnatý s pomerom hmotností medi a síry 1 : 0,504. Pomer hmotností síry, ktoré v týchto látkach pripadajú vždy na jednotkovú hmotnosť medi je teda 0,252 : 0,504, čiže 1 : 2. Iným názorným príkladom, ilustrujúcim tento zákon, sú oxidy dusíka; príslušné údaje sú uvedené v tab. 2.1.

¹⁾ Také zlúčeniny sa označujú ako **bertolidy** (pozri str. 175) a vyskytujú sa bežne v rôznych skupinách tuhých zlúčenín, tvorených najmä kovmi (*intermetalické zlúčeniny*, pozri str. 468).

Tabuľka 2.1

ZLUČOVACIE POMERY V JEDNOTLIVÝCH OXIDOCH DUSÍKA

Názov	Zloženie v hmotnostných zlomkoch		Na jednotkovú hmotnosť dusíka pripadá jednotiek hmotnosti kyslíka	Relatívna hmotnosť kyslíka (vzťahujúca sa na 0,571 jednotiek hmotnosti)
	dusík	kyslík		
Oxid dusný	0,636 5	0,363 5	0,571	1
Oxid dusnatý	0,466 8	0,533 2	1,142	2
Oxid dusitý	0,368 6	0,631 4	1,713	3
Oxid dusičitý	0,304 6	0,695 4	2,284	4
Oxid dusičný	0,259 5	0,740 5	2,855	5

Zákon násobných zlučovacích pomerov objavil Dalton nielen na základe experimentálnych výsledkov, ale aj v dôsledku atomistických predstáv o zložení látok, ako o tom budeme písať v ďalšom texte.

DALTONOVA ATÓMOVÁ TEÓRIA

J. Dalton vedený snahou teoreticky vysvetliť zákonitosti, ktorými sa riadi zlučovanie prvkov, nadviazal na atomistické učenie starogréckych filozofov Leukippa a Demokrita (asi 460 až 370 pred n. l.) a rozvinul atómovú teóriu, ktorá sa stala základom pre všetky teoretické predstavy novodobej chémie.

Svoje názory na zloženie látok a podstatu chemického zlučovania rozviedol Dalton v súbornom spise „A New System of Chemical Philosophy“,¹⁾ vydanom r. 1808. Hlavné myšlienky Daltonovho učenia možno zhrnúť do nasledujúcich bodov:

1. Všetky látky sa skladajú z veľmi malých nedeliteľných častíc — atómov, ktoré sú navzájom viazané príťažlivými silami.²⁾

2. Atómy toho istého prvku sú totožné v kvalite, veľkosti a hmotnosti a odlišujú sa týmito vlastnosťami od atómov iných prvkov.

3. Pri chemickom zlučovaní dochádza ku spojeniu určitého počtu atómov jedného prvku s určitým počtom atómov druhého prvku.

Lahko si ozrejmiť, že z atómovej teórie priamo vyplýva zákon stálych i zákon násobných zlučovacích pomerov ako jej prirodzený dôsledok.

Uvažujme, že dva prvky A a B, ktorých atómy majú hmotnosti a a b , sa zlučujú tak, že na jeden atóm prvku A pripadá vždy jeden atóm prvku B. Potom v ľubovoľnom množstve vzniknutej zlúčeniny počet atómov oboch prvkov je v pomere 1 : 1, a teda pomer hmotností týchto prvkov je určený pomerom hmotností ich atómov, ktorý je $a : b$. Tento pomer je zrejme konštantný, čo vyplýva z toho, že aj hmotnosti atómov sú stálymi veličinami. Predpokladajme, že prvky A a B vytvárajú niekoľko zlúčenín, v ktorých vždy jeden atóm prvku A je zlúčený s jedným, dvoma, tromi atd. atómami prvku B. Vidíme, že pomery hmotností oboch prvkov v týchto zlúčeninách sú $a : b$, $a : 2b$, $a : 3b$ atd. Z toho vyplýva, že hmotnosti prvku B sú v pomere $1b : 2b : 3b : \dots = 1 : 2 : 3 : \dots$, čo je pomer malých celých čísiel.

¹⁾ „Nová sústava chemickej filozofie“.

²⁾ Predstava o príťažlivých silách, pôsobiacech medzi hmotnými telesami, pochádza od slávneho anglického fyzika I. Newtona.

Z uvedeného vidieť, že Daltonova atomistika sa opiera o pevné experimentálne základy. Takisto nasledujúci rozvoj prírodných vied obrovským počtom rôznorodých pokusov ukázal, že predstavy o atómovom zložení látok sú oprávnené. Ako uvedieme neskôr, experimentálne sa dokázalo, že reálne existujúce atómy sú nedeliteľné iba v priebehu chemických reakcií, no v podstate sú to zložité útvary.

Experimentálne odôvodnenie teórie o atómovom zložení látok znovu zaviedlo do chémie predstavu, že chemické prvky sú látky zložené z jediného druhu atómov. Neskoršie výskumy síce ukázali, že atómy jedného prvku nemusia byť vo všetkých vlastnostiach totožné a môžu mať napr. rozdielnu hmotnosť (izotopy, pozri str. 48), avšak už samotná predstava o tom, že prvok tvoria atómy jedného druhu, mala nesmierny význam pre rozvoj chémie.

RELATÍVNA ATÓMOVÁ HMOTNOSŤ (ATÓMOVÁ VÁHA)

Keďže pomer hmotností prvkov v zlúčenine je určený pomerom hmotností príslušných atómov, bolo nevyhnutné stanoviť hmotnosti atómov jednotlivých prvkov. Absolútne hmotnosti sú však nesmierne malé a ich stanovenie je obťažné; preto boli zavedené relatívne hmotnosti atómov, tzv. atómové váhy, vzťahujúce sa na určitý štandard. Pôvodným základom relatívnych atómových hmotností bola relatívna atómová hmotnosť prírodného vodíka (presne 1). Neskoršie sa z praktických dôvodov zvolila za základ relatívna atómová hmotnosť prírodného kyslíka 16,000. V r. 1961 sa ako štandard zaviedla jedna dvanástina hmotnosti atómu ^{12}C . Táto veličina sa označuje ako *atómová hmotnostná konštanta*. Jej jednotkou je *atómová hmotnostná jednotka* u ($1 u = 1,660\,565\,5(86) \cdot 10^{-27} \text{ kg}$).

Pomer hmotnosti $m(\text{X})$ atómu X a jednej dvanástiny hmotnosti atómu nuklidu ^{12}C , $m(^{12}\text{C})$ je relatívna atómová hmotnosť $A_r(\text{X})$ príslušného prvku

$$A_r(\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{1/12 m(^{12}\text{C})} \quad (2.1)$$

Pre relatívnu atómovú hmotnosť sa v chémii bežne používa konvečný názov **atómová váha**. Je to veličina, ktorá udáva *hmotnosť daného atómu vyjadrenú v atómových hmotnostných jednotkách*.

V prípade prvku zloženého z viacerých nuklidov (izotopov) ide o priemernú hmotnosť atómu tohto prvku s prirodzeným nuklidickým zložením (pozri str. 48). V tejto súvislosti bola r. 1977 IUPAC-om¹⁾ schválená táto definícia relatívnej atómovej hmotnosti (atómovej váhy): *Atómová váha prvku je pomer hmotnosti jedného mólu atómov daného prvku k 1/12 hmotnosti jedného mólu nuklidu ^{12}C .*

Relatívne atómové hmotnosti prvkov patria k najdôležitejším chemickým konštantám. Ich hodnoty sa experimentálnymi výskumami neustále spresňujú. IUPAC vydáva v pravidelných časových obdobiach nové tabuľky spresnených atómových váh. V tab. 2.2 sú uvedené relatívne atómové hmotnosti (z r. 1975) všetkých doteraz izolovaných prvkov s atómovými číslami, chemickými značkami, slovenskými, českými a cudzojazyčnými názvami. Údaje obsiahnuté v zátvorkách znamenajú hmotnostné čísla (pozri str. 47) najstabilnejších známych nuklidov.

¹⁾ IUPAC znamená skratku anglického názvu Medzinárodnej únie pre teoretickú a aplikovanú chémiu (International Union of Pure and Applied Chemistry), založenej r. 1919.

MEDZINÁRODNÁ TABUĽKA RELATÍVNYCH ATÓMOVÝCH HMOTNOSTÍ PRVKOV Z ROKU 1975

Atómové číslo	Chem. značka	Relatívna atómová hmotnosť	Názov					
			slovenský	český	latinský	ruský	anglický	nemecký
1	H	1,007 9	vodík	vodík	hydrogenium	водород	hydrogen	Wasserstoff
2	He	4,002 60	hélium	helium	helium	гелий	helium	Helium
3	Li	6,941	lítium	lithium	lithium	литий	lithium	Lithium
4	Be	9,012 18	berýlium	beryllium	beryllium	бериллий	beryllium	Beryllium
5	B	10,81	bór	bor	borum	бор	boron	Bor
6	C	12,011	uhlík	uhlík	carboneum	углерод	carbon	Kohlenstoff
7	N	14,006 7	dusík	dusík	nitrogenium	азот	nitrogen	Stickstoff
8	O	15,999 4	kyslík	kyslík	oxygenium	кислород	oxygen	Sauerstoff
9	F	18,998 403	fluór	fluor	fluorum	фтор	fluorine	Fluor
10	Ne	20,179	neón	neon	neon	неон	neon	Neon
11	Na	22,989 77	sodík	sodík	sodium	натрий	sodium	Natrium
12	Mg	24,305	horčík	hořčík	magnesium	магний	magnesium	Magnesium
13	Al	26,981 54	hliník	hliník	aluminium	алюминий	aluminium	Aluminium
14	Si	28,085 5	kremík	křemík	silicium	кремний	silicon	Silicium
15	P	30,973 76	fosfor	fosfor	phosphorus	фосфор	phosphorus	Phosphor
16	S	32,06	síra	síra	sulfur	сера	sulfur	Schwefel
17	Cl	35,453	chlór	chlor	chlorum	хлор	chlorine	Chlor
18	Ar	39,948	argón	argon	argon	аргон	argon	Argon
19	K	39,098 3	draslík	draslík	kalium	калий	potassium	Kalium
20	Ca	40,08	vápník	vápník	calcium	кальций	calcium	Calcium
21	Sc	44,955 9	skandium	skandium	scandium	скандий	scandium	Scandium
22	Ti	47,90	titan	titan	titanium	титан	titanium	Titan
23	V	50,941 4	vanád	vanad	vanadium	ванадий	vanadium	Vanadian
24	Cr	51,996	chróm	chrom	chromium	хром	chromium	Chrom
25	Mn	54,938 0	mangán	mangan	manganum	марганец	manganese	Mangan
26	Fe	55,847	železo	železo	ferrum	железо	iron	Eisen
27	Co	58,933 2	kobalt	kobalt	cobaltum	кобальт	cobalt	Kobalt
28	Ni	58,70	nikel	nikl	niccolum	никель	nickel	Nickel
29	Cu	63,546	meď	měď	cuprum	медь	copper	Kupfer
30	Zn	65,38	zinok	zinek	zincum	цинк	zinc	Zink
31	Ga	69,72	gálium	gallium	gallium	галлий	gallium	Gallium
32	Ge	72,59	germánium	germanium	germanium	германий	germanium	Germanium
33	As	74,921 6	arzen	arsen	arsenicum	мышьяк	arsenic	Arsen
34	Se	78,96	selén	selen	selenium	селен	selenium	Selen
35	Br	79,904	bróm	brom	bromum	бром	bromine	Brom

Atómové číslo	Chem. značka	Relatívna atómová hmotnosť	slovenský	český	Názov latinský	ruský	anglický	nemecký
36	Kr	83,80	kryptón	krypton	krypton	криптон	krypton	Krypton
37	Rb	85,467 8	rubídium	rubidium	rubidium	рубий	rubidium	Rubidium
38	Sr	87,62	stroncium	stroncium	strontium	стронций	strontium	Strontium
39	Y	88,905 9	ytrium	yttrium	yttrium	иттрий	yttrium	Yttrium
40	Zr	91,22	zirkónium	zirkonium	zirconium	цирконий	zirconium	Zirkonium
41	Nb	92,906 4	niób	niob	niobium	ниобий	niobium	Niob
42	Mo	95,94	molybdén	molybden	molybdaenum	молибден	molybdenium	Molybdän
43	Tc	(97)	technécium	technecium	technetium	технеций	technetium	Technetium
44	Ru	101,07	ruténium	ruthenium	ruthenium	рутений	ruthenium	Ruthenium
45	Rh	102,905 5	ródium	rhodium	rhodium	родий	rhodium	Rhodium
46	Pd	106,4	paládium	palladium	palladium	палладий	palladium	Palladium
47	Ag	107,868	striebro	silber	argentum	серебро	silver	Silber
48	Cd	112,41	kadmium	kadmium	cadmium	кадмий	cadmium	Cadmium
49	In	114,82	indium	indium	indium	индий	indium	Indium
50	Sn	118,69	cín	cín	stannum	олово	tin	Zinn
51	Sb	121,75	antimón	antimon	stibium	сурьма	antimony	Antimon
52	Te	127,60	telúr	tellur	tellurium	теллур	tellurium	Tellur
53	I	126,904 5	jód	jod	iodium	иод	iodine	Jod
54	Xe	131,30	xenón	xenon	xenon	ксенон	xenon	Xenon
55	Cs	132,905 4	céziu	cesium	caesium	цезий	caesium	Cäsium
56	Ba	137,33	bárium	barium	baryum	барий	barium	Barium
57	La	138,905 5	lantán	lanthan	lanthanum	лантан	lanthanum	Lanthan
58	Ce	140,12	cér	cer	cerium	церий	cerium	Cer
59	Pr	140,907 7	prazeodým	praseodym	praseodymium	празеодим	praseodymium	Praseodym
60	Nd	144,24	neodým	neodym	neodymium	неодим	neodymium	Neodym
61	Pm	(145)	prométium	promethium	promethium	прометий	promethium	Promethium
62	Sm	150,4	samárium	samarium	samarium	самарий	samarium	Samarium
63	Eu	151,96	európiu	europium	europium	европий	europium	Europium
64	Gd	157,25	gadolinium	gadolinium	gadolinium	гадолиний	gadolinium	Gadolinium
65	Tb	158,925 4	terbium	terbium	terbium	тербий	terbium	Terbium
66	Dy	162,50	dysprózium	dysprosium	dysprosium	диспрозий	dysprosium	Dysprosium
67	Ho	164,930 4	holmium	holmium	holmium	гольмий	holmium	Holmium
68	Er	167,26	erbium	erbium	erbium	эрбий	erbium	Erbium
69	Tm	168,934 2	túlium	thulium	thulium	тулий	thulium	Thulium
70	Yb	173,04	ytterbium	ytterbium	ytterbium	иттербий	ytterbium	Ytterbium
71	Lu	174,97	lutécium	lutecium	lutetium	лютеций	lutetium	Lutetium

Atómové číslo	Chem. značka	Relatívna atómová hmotnosť	slovenský	český	Názov latinský	ruský	anglický	nemecký
72	Hf	178,49	hafnium	hafnium	hafnium	гафний	hafnium	Hafnium
73	Ta	180,947 9	tantal	tantal	tantalum	тантал	tantalum	Tantal
74	W	183,85	volfrám	wolfram	wolframium	вольфрам	tungsten	Wolfram
75	Re	186,207	rénium	rhenium	rhenium	рений	rhenium	Rhenium
76	Os	190,2	osmium	osmium	osmium	осмий	osmium	Osmium
77	Ir	192,22	iridium	iridium	iridium	иридий	iridium	Iridium
78	Pt	195,09	platina	platina	platinum	платина	platinum	Platin
79	Au	196,966 5	zlato	zlato	aurum	золото	gold	Gold
80	Hg	200,59	ortuť	rtuť	hydrargyrum	ртуть	mercury	Quecksilber
81	Tl	204,37	tálium	thallium	thallium	таллий	thallium	Thallium
82	Pb	207,2	olovo	olovo	plumbum	свинец	lead	Blei
83	Bi	208,980 4	bismut	vismut	bismuthum	висмут	bismuth	Wismut
84	Po	(209)	polónium	polonium	polonium	полоний	polonium	Polonium
85	At	(210)	astát	astat	astatium	астат	astatine	Astat
86	Rn	(222)	radón	radon	radon	радон	radon	Radon
87	Fr	(223)	francium	francium	francium	франций	francium	Francium
88	Ra	226,025 4	rádium	radium	radium	радий	radium	Radium
89	Ac	(227)	aktínium	aktinium	actinium	актиний	aktinium	Actinium
90	Th	232,038 1	tórium	thorium	thorium	торий	thorium	Thorium
91	Pa	231,035 9	protaktínium	protaktinium	protactinium	протактиний	protactinium	Protactinium
92	U	238,029	urán	uran	uranium	уран	uranium	Uran
93	Np	237,048 2	neptúnium	neptunium	neptunium	нептуний	neptunium	Neptunium
94	Pu	(244)	plutónium	plutonium	plutonium	плутоний	plutonium	Plutonium
95	Am	(243)	amerícium	americium	americium	америций	americium	Americium
96	Cm	(247)	curium	curium	curium	кюри	curium	Curium
97	Bk	(247)	berkelium	berkelium	berkelium	берклий	berkelium	Berkelium
98	Cf	(251)	kalifornium	kalifornium	californium	калифорний	californium	Californium
99	Es	(254)	einsteinium	einsteinium	einsteinium	эйнштейний	einsteinium	Einsteinium
100	Fm	(257)	fermium	fermium	fermium	фермий	fermium	Fermium
101	Md	(258)	mendelevium	mendelevium	mendelevium	менделевий	mendelevium	Mendelevium
102	No	(255)	nobelium	nobelium	nobelium	нобелий	nobelium	Nobelium
103	Lr	(260)	lawrencium	lawrencium	laurentium	лавренций	lawrentium	Lawrentium
104	Ku	(261)	kurčatovium	kurčatovium	kurchatovium	курчатовий	kurchatovium	Kurtschato- vium

ZÁKON STÁLÝCH OBJEMOVÝCH POMEROV

Nové možnosti pre rozvoj atómovej teórie priniesli práce, ktoré vykonal francúzsky fyzik J. L. Gay-Lussac. Tento bádateľ spoločne s A. Humboldtom skúmal objemové pomery pri reakciách medzi plynmi a výsledky uskutočnených pozorovaní zovšeobecnil r. 1808 **zákonom stálych objemových pomerov**: *Objemy plynov vstupujúcich do reakcie sú pri rovnakej teplote a pri rovnakom tlaku navzájom k sebe i k objemu vzniknutých plynných produktov v pomere malých celých čísiel.*

Napríklad jeden objem vodíka sa zlučuje s jedným objemom chlóru, pričom vznikajú dva objemy chlorovodíka, alebo dva objemy vodíka sa zlučujú s jedným objemom kyslíka za vzniku dvoch objemov vodnej pary a pod.

Z hľadiska pôvodnej atómovej teórie nebol zákon objemových pomerov dostatočne pochopiteľný. Ak sa úplne zlučujú rovnaké objemy dvoch rôznych plynov, napr. vodíka a chlóru, potom nevyhnutne obsahujú rovnaký počet zlučujúcich sa častíc. Ak však predpokladáme podľa atómovej teórie, že týmito časticami sú pri elementárnych plynch samotné atómy, zostáva nejasný vznik dvoch objemov chlorovodíka, lebo logicky by mal vznikať len jeden objem. Podobne nie je jasná tvorba dvoch objemov vodnej pary z dvoch objemov vodíka a jedného objemu kyslíka atď.

AVOGADROV ZÁKON

Správne vysvetlenie zákona objemových pomerov podal r. 1811 taliansky fyzik A. Avogadro tým, že zaviedol predstavu o molekule ako najmenšej častici plynu.¹⁾ Molekuly jednoduchých látok v plynnom stave môžu byť zložené z viacerých atómov toho istého prvku, podobne ako molekuly zlúčenín sú zložené z atómov rozličných prvkov. Zloženie molekúl odvodzoval Avogadro z objemových pomerov pri reakciách medzi plynmi, pričom zaviedol vlastnú novú hypotézu, že *rovnaké objemy ľubovoľných plynov obsahujú pri tej istej teplote a tom istom tlaku rovnaký počet molekúl*. Vychádzajúc z predpokladu, že molekuly vodíka, chlóru, kyslíka a pod. sú zložené z dvoch atómov (H_2 , Cl_2 , O_2), podal potom Avogadro jasný výklad zákona stálych objemových pomerov. Ak napr. pri vzniku chlorovodíka vytvorí molekula H_2 s molekulou Cl_2 vždy dve molekuly HCl , vznikne celkove dva razy toľko molekúl HCl , než bolo pôvodne molekúl H_2 , a preto chlorovodík zaujíma dvojnásobný objem vzhľadom na objem každého z východiskových plynov. V súhlase s týmto je potrebné reakciu vzniku chlorovodíka znázorniť rovnicou



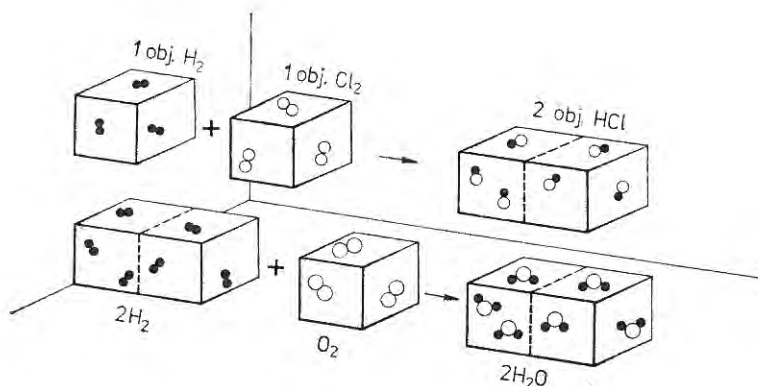
a nie rovnicou



Platnosť zákona stálych objemových pomerov pre takéto reakcie názorne vyjadruje obr. 2.1.

Avogadrova hypotéza bola dodnes viac ráz exaktne dokázaná, a preto ju možno jednoznačne považovať za dôležitý prírodný zákon.

¹⁾ Táto predstava však bola všeobecne prijatá až po r. 1860.



Obr. 2.1. Demonštrácia platnosti zákona stálych objemových pomerov

Molekula

Pre chémiu bolo mimoriadne dôležité, že Avogadro zaviedol predstavu o molekulách ako najmenších časticiach zlúčenín (vrátane jednoduchých látok) schopných samostatnej existencie. Hoci je molekula Avogadrovým zákonom definovaná bezpečne len pre plynné skupenstvo, začal sa tento pojem používať aj pre látky v ostatných skupenstvách.

Molekulou rozumieme najmenšiu časticu nejakej látky, ktorá má chemické vlastnosti tejto látky a skladá sa z istého počtu rovnakých alebo rozdielnych atómov, v určitom poradí navzájom viazaných chemickými väzbami (podrobnejšie pozri kapitoly o chemickej štruktúre). Počet atómov v molekule sa môže pohybovať od dvoch do niekoľko tisíc (napr. molekuly makromolekulových látok). Poznáme tiež veľké množstvo látok takej chemickej štruktúry, ktorá neoprávňuje hovoriť o molekulách v uvedenom zmysle. Podrobnejšie sa budeme týmito látkami zaoberať neskôr na inom mieste (pozri kapitolu o kryštálových štruktúrach str. 166); zatiaľ len poznamenávame, že ide predovšetkým o látky zložené z iónov (chlorid sodný, fluorid vápenatý a iné soli) alebo o látky polymerizované, ktoré sa skladajú z nekonečných reťazcových, sieťových alebo priestorových atómových zoskupení (selén, uhlík ako tuha alebo diamant, oxid kremičitý a i.).

Relatívna molekulová hmotnosť (molekulová váha)

Obdobne ako sa v chémii namiesto hmotností atómov používa ich pomer k jednej dvanástine hmotnosti atómu ¹²C, možno s týmto štandardom porovnávať aj hmotnosti molekúl.

Pomer hmotnosti $m(Y)$ molekuly Y a jednej dvanástiny hmotnosti atómu nuklidu ¹²C, $m(^{12}\text{C})$ je **relatívna molekulová hmotnosť** $M_r(Y)$ príslušnej látky, ktorá sa konvenčne označuje ako **molekulová váha**

$$M_r(Y) = \frac{m(Y)}{1/12 m(^{12}\text{C})} \quad (2.2)$$

Vzhľadom na nuklidické zmesi prvkov, ktoré sú zastúpené aj v zlúčeninách, je potrebné v súhlase s novou definíciou atómovej váhy z r. 1977, definovať molekulovú váhu takto: *Molekulová váha je pomer hmotnosti mólu molekúl danej zlúčeniny k 1/12 hmotnosti jedného mólu nuklidu ^{12}C .*

Molekulová váha je určená súčtom atómových váh všetkých prvkov, z ktorých sa príslušná látka skladá.

Látkové množstvo

Je veľmi výhodné zaviesť pre množstvo nejakej látky veličinu, ktorá je priamo úmerná počtu špecifikovaných základných jedincov — entít (molekúl, atómov, iónov, prípadne niektorých špecifikovaných skupín takýchto častíc) danej látky. Taká veličina sa označuje ako **látkové množstvo** n . Látkové množstvo je jedna zo základných fyzikálnych veličín.¹⁾ Jej jednotkou, ktorá patrí k základným jednotkám SI,¹⁾ je mól (symbol mol). Jeden mól je také množstvo látky, v ktorom je rovnaký počet základných entít, koľko je atómov v 12 g nuklidu ^{12}C (presne). Napríklad jeden mól H_2 má hmotnosť 2,015 8 g, 1 mól CO_2 má hmotnosť 44,009 8 g, 1 mól Fe má hmotnosť 55,847 g, 1 mól Na^+ má hmotnosť 22,989 8 g, 1 mól CaO má hmotnosť 56,079 4 g atď.

Mólová hmotnosť

Podiel hmotnosti m určitej látky a jej látkového množstva n vyjadruje **mólovú hmotnosť** M tejto látky

$$M = \frac{m}{n} \quad (2.3)$$

Mólová hmotnosť je teda hmotnosť jednotkového látkového množstva (jedného mólu). Jednotkou mólovej hmotnosti je $1 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, najčastejšie sa však používa podielová jednotka $1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Napríklad mólová hmotnosť H_2 je $2,015 8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, mólová hmotnosť CO_2 je $44,009 8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, mólová hmotnosť Fe je $55,847 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, mólová hmotnosť CaO je $56,079 4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ a pod. Je zrejmé, že mólová hmotnosť udaná v $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ sa číselne rovná atómovej, molekulovej, prípadne vzorcovej váhe danej látky.

Mólová hmotnosť vystupuje vo fyzikálno-chemických rovniciach namiesto relatívnej molekulovej (atómovej, prípadne vzorcovej) hmotnosti.

Avogadrova konštanta

Podľa Avogadrovho zákona mól hociktorej plynnej látky obsahuje vždy rovnaký počet molekúl a logicky možno predpokladať, že tento poznatok musí platiť aj pre mól každej látky v akomkoľvek inom skupenstve, ktorý teda má vždy ten istý počet základných entít. Konštanta, udávajúca počet základných entít v jednom móle, sa

¹⁾ Základné fyzikálne veličiny a ich jednotky (základné jednotky SI) sú uvedené v tab. 43.3 (príloha).

nazýva **Avogadrova konštanta** (predtým Avogadrovo číslo) a označuje sa symbolom N_A . Podľa najpresnejších meraní má hodnotu

$$N_A = 6,022\,045(31) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Počet základných entít, vyjadrený Avogadrovou konštantou, sa rovná počtu atómov nachádzajúcich sa v 12 g nuklidu ^{12}C .

Súčinn Avogadrovej konštanty N_A a látkového množstva n určitej látky udáva počet základných entít N tejto látky

$$N = N_A n \quad (2.4)$$

Pomocou Avogadrovej konštanty možno určiť hmotnosť jednotlivých atómov. Napríklad hmotnosť jedného atómu vodíka je $1,007\,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / (6,022\,045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 1,673\,68 \cdot 10^{-24} \text{ g}$,¹⁾ obdobne hmotnosť jedného atómu fluóru je $18,998\,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / (6,022\,045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 3,154\,808 \cdot 10^{-23} \text{ g}$ a pod.

Mólový objem

Objem, ktorý zaujíma *jeden mól danej látky*, nazýva sa **mólový objem** V_m . Možno ho vyjadriť podielom objemu V príslušnej látky a jej látkového množstva n

$$V_m = \frac{V}{n} \quad (2.5)$$

Jednotkou mólového objemu je $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ alebo $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; $1 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Mólový objem za *normálnych podmienok* (0°C , $101,325 \text{ kPa}$), tzv. **normálny mólový objem** V_0 , je podľa Avogadrovho zákona *pre všetky plyny konštantný*. V prípade *ideálneho plynu* (pozri str. 154) hodnota normálneho mólového objemu je:

$$V_0 = 2,241\,383(70) \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Reálne plyny prejavujú od tejto hodnoty isté, avšak pomerne malé odchýlky.

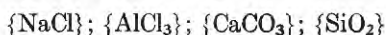
STECHEIOMETRICKÝ VZOREC A VZORCOVÁ VÁHA

Najjednoduchším vyjadrením chemického zloženia zlúčeniny je jej **stechiometrický (empirický) vzorec**, ktorý udáva, *v akom pomere sú zastúpené atómy prvkov*, ktoré danú zlúčeninu tvoria. Stechiometrický vzorec môžeme odvodiť zo známeho obsahu jednotlivých prvkov, stanoveného kvantitatívnym rozborom danej zlúčeniny. Ak vydelíme obsahy prvkov v hmotnostných zlomkoch príslušnými mólovými hmotnosťami, získame čísla udávajúce pomerné zastúpenie mólov v zlúčenine. Rovnaké čísla vyjadrujú teda i pomerné zastúpenie atómov a jednoduchou úpravou nájdeme pomer počtu atómov v zlúčenine, vyjadrený pomerom celých čísiel.

¹⁾ Toto je priemerná hodnota hmotnosti vzťahujúca sa na jeden atóm nuklidickej zmesi tohto prvku (pozri str. 48).

Stechiometrický vzorec vyjadruje aj pomery hmotností prvkov v zlúčenine. Napríklad zo stochiometrického vzorca K_2SO_4 vyplýva, že 174,254 jednotiek hmotnosti síranu draselného obsahuje 2. 39,098 jednotiek hmotnosti draslíka, 32,06 jednotiek hmotnosti síry a 4. 15,999 jednotiek hmotnosti kyslíka. Zo známeho stochiometrického vzorca zlúčeniny môžeme teda vypočítať jej zloženie v hmotnostných zlomkoch, ktoré sú dané pomerom hmotností jednotlivých prvkov k hmotnosti zlúčeniny. Často sa udávajú tiež hmotnostné percentá, získané násobením hmotnostných zlomkov stami.

Niekedy na zdôraznenie, že ide len o stochiometrický vzorec, vyznačuje sa tento vzorec zloženými zátvorkami, napr.:



Hmotnosť *súboru atómov*, určeného *stechiometrickým vzorcom*, vzťahujúca sa na *jednu dvanástinu hmotnosti atómu nuklidu ^{12}C* , označuje sa ako **relatívna vzorcová hmotnosť** alebo konvenčne **vzorcová váha** zlúčeniny.¹⁾ Relatívna molekulová hmotnosť je alebo totožná so vzorcovou hmotnosťou, alebo je jej násobkom. Pri zlúčeníach, ktoré sa neskladajú z molekúl, je však použiteľná len vzorcová váha.

MOLEKULOVÝ VZOREC

Ak vyjadruje vzorec nielen pomerný počet atómov jednotlivých prvkov v zlúčenine, ale i *skutočný počet týchto atómov v molekule*, ide o **molekulový vzorec**. Pre jeho určenie je teda potrebné stanoviť relatívnu molekulovú hmotnosť látky. Molekulový vzorec je totožný so stochiometrickým vzorcom, alebo je niektorým jeho násobkom. Napríklad stochiometrický vzorec kyslíčnika fosforečného je P_2O_5 , ale jeho molekulový vzorec je P_4O_{10} . Molekulové vzorce majú zmysel len pri tých látkach, ktoré sa skladajú z molekúl a v tuhom stave majú molekulovú kryštalovú štruktúru (pozri str. 171).

CHEMICKÝ EKVIVALENT

Sledovaním pomerov hmotností, v ktorých sa jednotlivé prvky zlučujú za vzniku zlúčenín, sa na konci 18. stor. dospelo k pojmu **chemický ekvivalent**. Chemickým ekvivalentom sa označila taká *hmotnostná časť prvku* (tolko *prvku v jednotkách hmotnosti*), aká sa môže *zlúčiť s jednou hmotnostnou časťou* (presnejšie s *1,007 9 jednotkami hmotnosti*) *vodíka*. Napríklad z pomerov hmotností prvkov vo vode H_2O , v amoniaku NH_3 alebo v metáne CH_4 možno ľahko určiť, že ekvivalent kyslíka je 7,999 7 jednotiek hmotnosti, ekvivalent dusíka je 4,668 9 jednotiek hmotnosti a ekvivalent uhlíka je 3,003 jednotiek hmotnosti. Význam ekvivalentu pre stochiometriu bol v poznani, že *prvky sa zlučujú v takých pomeroch svojich hmotností, ktoré sú*

¹⁾ Definíciu vzorcovej váhy treba opraviť analogicky ako definíciu molekulovej váhy (pozri str. 36).

úmerné prislúšným ekvivalentom — zákon ekvivalentov. Podobne ako pre prvky bol ekvivalent zavedený aj pre zlúčeniny. V chemickej praxi, najmä v analytickej chémii, vyskytuje sa pojem *val*, ktorým sa rozumie látkové množstvo, ktoré je *v-tým* podielom jedného mólu ($v = 1, 2, 3, \dots$). Takto vyjadrené látkové množstvo sa označuje ako *valové množstvo* n_v . Hodnota v sa určuje z chemickej reakcie, ktorej podlieha daná látka. Napríklad 1 val Ca $\hat{=}$ 1/2 mol Ca, 1 val H_2SO_4 $\hat{=}$ 1/2 mol H_2SO_4 , 1 val PO_4^{3-} $\hat{=}$ 1/3 mol PO_4^{3-} atď.

STANOVENIE RELATÍVNYCH MOLEKULOVÝCH A ATÓMOVÝCH HMOTNOSTÍ

V súčasnosti poznáme viacero metód, pomocou ktorých sa zisťujú relatívne molekulové a atómové hmotnosti. Uvedieme najdôležitejšie metódy aspoň názvom: ebullioskopická a kryoskopická metóda (pozri str. 205), skúmaním rozptylu svetla, difúzie, použitím stavovej rovnice plynov, pomocou hmotnostnej spektrografie, röntgenovej analýzy a pod. V tejto stati rozoberieme niektoré z najbežnejších spôsobov.

a) Relatívne molekulové hmotnosti plyných alebo ľahko prehavyých látok môžu byť určené na podklade Avogadrovho zákona. Ak označíme hmotnosť jednej molekuly pre dva rôzne plyny m_1 a m'_1 , budú podľa definície relatívne molekulové hmotnosti obidvoch plynov $M_r = m_1/(^{1/12}\text{m}(^{12}\text{C}))$ a $M'_r = m'_1/(^{1/12}\text{m}(^{12}\text{C}))$. Podľa Avogadrovho zákona obsahujú v rovnakých podmienkach dva rovnaké objemy V plynov rovnaký počet molekúl N , takže celková hmotnosť prvého plynu bude $m = Nm_1 = NM_r(^{1/12}\text{m}(^{12}\text{C}))$ a druhého plynu bude $m' = Nm'_1 = NM'_r(^{1/12}\text{m}(^{12}\text{C}))$. Pre pomer hustôt ρ a ρ' obidvoch plynov potom platí:

$$\frac{\rho}{\rho'} = \frac{m}{V} : \frac{m'}{V} = \frac{m}{m'} = \frac{m_1}{m'_1} = \frac{M_r}{M'_r} \quad (2.6)$$

čiže hustoty dvoch plynov sú pri rovnakej teplote a rovnakom tlaku v tom istom pomere ako ich relatívne molekulové hmotnosti.

Pomer hustoty nejakého plynu k hustote určitého plynu zvoleného za základ (napr. vodíka, kyslíka alebo vzduchu), nazýva sa *relatívna hustota* d daného plynu.

Ak stanovíme relatívnu hustotu d_{sk} skúmaného plynu¹⁾ vzhľadom na základný plyn relatívnej molekulovej hmotnosti M'_r , dostávame z rovnice (2.6) pre jeho relatívnu molekulovú hmotnosť

$$M_r = M'_r \frac{\rho}{\rho'} = M'_r d_{sk} \quad (2.7)$$

Ak zvolíme za základný plyn vodík alebo kyslík, platí pre relatívnu molekulovú hmotnosť skúmaného plynu

$$M_r = 2,015 \, 8 d_{\text{H}_2} \quad (2.8)$$

prípadne

$$M_r = 31,998 \, 8 d_{\text{O}_2} \quad (2.9)$$

Obvykle sa však relatívne hustoty vzťahujú vzhľadom na čistý vzduch, pre ktorého priemernú molekulovú hmotnosť z rovnice (2.7) vyplýva:

$$M_r(\text{vzd}) = M_r(\text{O}_2) \frac{\rho_{\text{vzd}}}{\rho_{\text{O}_2}} = 31,998 \, 8 \frac{0,001 \, 292 \, 8}{0,001 \, 429 \, 0} = 28,949 \, 3 \quad (2.10)$$

Pre hľadajú relatívnu molekulovú hmotnosť potom platí:

$$M_r = 28,949 \, 3 d_{\text{vzd}} \quad (2.11)$$

¹⁾ O stanovení relatívnej hustoty plynov a pár sa píše v učebniciach fyzikálnej chémie, prípadne praktickej fyziky.

Je pochopiteľné, že po stanovení relatívnych molekulových hmotností jednoduchých látok v plynnom stave a zistení, z koľkých atómov je zložená molekula jednoduchej látky, možno jednoducho vypočítať relatívnu atómovú hmotnosť prvku, z ktorého je tvorená táto látka.

b) Mnohé jednoduché látky len v extrémnych podmienkach prechádzajú do plynného skupenstva a pre určovanie ich relatívnych molekulových hmotností je predchádzajúci spôsob nevhodný. Relatívne atómové hmotnosti príslušných prvkov možno zistiť pomocou relatívnych molekulových hmotností ich prchavých zlúčenín a kvantitatívneho zastúpenia týchto prvkov v takýchto zlúčeninách. Vysvetlíme to na príklade stanovenia relatívnej atómovej hmotnosti uhlíka; potrebné údaje pre niektoré uhlíkaté zlúčeniny sú uvedené v tab. 2.3.

Tabuľka 2.3

RELATÍVNE MOLEKULOVÉ HMOTNOSTI A OBSAH UHLÍKA V NIEKTORÝCH UHLÍKATÝCH ZLÚČENINÁCH

	Metán	Etanol	Etyléter	Oxid uhličitý	Síro-uhlík
Relatívna molekulová hmotnosť	16	46	74	44	76
Hmotnostné zlomky uhlíka	0,748 1	0,521 4	0,648 6	0,272 7	0,157 6

Výpočtom ľahko určíme, aký podiel relatívnej molekulovej hmotnosti pripadá na samotný uhlík v jednotlivých zlúčeninách: metán — 12, etylalkohol — 24, etyléter — 48, oxid uhličitý — 12, sírouhlík — 12. Keďže sa v nijakej molekule nemôže nachádzať menej ako jeden atóm uhlíka, najmenší podiel z relatívnej molekulovej hmotnosti, pripadajúci na uhlík, zodpovedá relatívnej atómovej hmotnosti uhlíka. Novšie metódy potvrdili správnosť tohto určenia relatívnej atómovej hmotnosti uhlíka (v uvedenom príklade sa vychádza zo zaokrúhlených hodnôt relatívnych molekulových hmotností, a preto je rozdiel medzi tu vypočítanou relatívnou atómovou hmotnosťou uhlíka a relatívnou atómovou hmotnosťou uvedenou v tab. 2.2).

c) Pri určovaní relatívnych atómových hmotností ťažko prchavých prvkov používalo sa často empiricky zistené *Dulongovo—Petitovo pravidlo* (1819): Mólová tepelná kapacita, t. j. súčin mólovej hmotnosti prvku a jeho mernej tepelnej kapacity v tuhom skupenstve je približne konštantná veličina $25,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{1,1)}$

Stanovenie relatívnej atómovej hmotnosti pomocou mernej tepelnej kapacity použitím Dulongovho—Petitovho pravidla je však len orientačné, keďže sa mólové tepelné kapacity pre jednotlivé prvky predsa len čiastočne líšia. Využívalo sa ho najmä pri určovaní hodnoty stechiometrického mocnenstva (pozri str. 81), ktorou treba násobiť podstatne presnejšie zistený ekvivalent, aby sa získala presná hodnota relatívnej atómovej hmotnosti.

d) Prevažná väčšina súčasných hodnôt relatívnych atómových hmotností sa zistila chemickou cestou, a to pomocou určovania stechiometrického zastúpenia prvkov vo vhodných zlúčeninách. Takými zlúčeninami by mohli byť oxidy, ktoré sa dajú vo väčšine prípadov ľahko pripraviť priamym zlúčením prvku s kyslíkom alebo z iných kyslíkatých zlúčenín; nevýhodou však je, že zloženie získaných produktov nie je vždy konštantné (zmes oxidov, bertolidy a pod.). Veľmi presné metódy stanovenia relatívnych atómových hmotností sa zakladajú na použití striebra a jeho halogenidov. Tieto metódy však vyžadujú presnú znalosť relatívnej atómovej hmotnosti striebra a halogénov.

Postupuje sa pri nich v podstate tak, že sa pripraví čo možno najčistejší halogenid skúmaného prvku a presne odvážené množstvo tohto halogenidu sa nechá zreagovať s dusičnanom strieborným, pripraveným z dokonale čistého striebra. Reakciou vznikne nerozpustný halogenid strieborný, ktorý sa čo najpresnejšie odváži. Z hmotností halogenidu, ako aj relatívnych atómových hmotností halogénu a striebra sa potom ľahko vypočíta relatívna atómová hmotnosť prvku.

Niektoré iné spôsoby stanovenia relatívnych molekulových a atómových hmotností sa uvedú v ďalších kapitolách, prípadne ich čitateľ nájde v príručkách fyzikálno-chemických metód.

¹⁾ Toto pôvodne empirické pravidlo teoreticky vysvetlila kvantová teória tepelných kapacít tuhých látok; podrobnejšie pozri učebnice fyzikálnej chémie, prípadne teoretickej fyziky.

3. ŠTRUKTÚRA ATÓMU

Základné údaje o charaktere atómov a ich zložitej vnútornej stavbe prinieslo fyzikálne bádanie koncom 19. a v prvých desaťročiach 20. stor. Tieto údaje sa získali predovšetkým z nasledujúcich oblastí:

1. zo skúmania prechodu elektrického prúdu cez zriedené plyny,
2. z poznatkov o rádioaktivite,
3. z analýzy spektier, ktoré vysielaajú vzбудené atómy prvkov.

Výsledkom tohto bádania bolo zistenie, že atómy nie sú najmenšie, ďalej už nedeliteľné čiastočky, ale že to sú útvary zložené z *elementárnych (základných) častíc*, ktoré sú spoločné atómom všetkých prvkov. Poznanie štruktúry atómu pomohlo hlbšie pochopiť klasifikáciu prvkov z hľadiska periodického zákona, odhalilo príčinu periodického opakovania sa rôznych vlastností prvkov a stalo sa základom pre vybudovanie modernej teórie chemickej väzby a chemickej štruktúry.

ELEMENTÁRNE ČASTICE LÁTKO

Elektrón e

Už začiatkom 19. stor. sa zistilo, že chemické zlúčeniny sa môžu rozkladať elektrickým prúdom, ako aj to, že platí určitý vzťah medzi množstvom vylúčenej látky a veľkosťou prešlého náboja (pozri str. 243). Vychádzajúc z podrobných výskumov týchto javov prišiel G. J. Stoney a neskoršie H. Helmholtz k uzáveru, že sa elektrina musí skladať z diskretných častíc a že tieto častice sú viazané s atómami. Pre časticu elektriny navrhol Stoney názov **elektrón**.

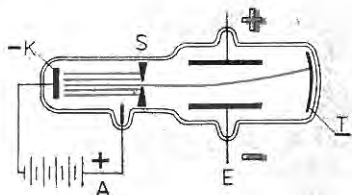
Pre objav elektrónu a tým aj pre poznanie, že atómy nie sú jednoduché, ale zložené útvary, mali veľký význam výskumy prechodu elektrického prúdu v plynch. W. Hittorf (1869) spozoroval, že pri prechode elektrického prúdu (elektrického výboja) cez zriedený plyn v uzavretej rúrke (tlak 1 až 0,1 Pa) vychádzajú od katódy lúče, ktoré pri dopade na stenu rúrky spôsobujú svetielkovanie. Tieto lúče dostali názov *katódové*; ich vznik znázorňuje obr. 3.1.

Pri pozorovaní, ako sa katódové lúče správajú v elektrickom a magnetickom poli, sa zistilo, že tieto polia vplývajú na dráhu katódových lúčov. Z výchyľiek v týchto poliach vyplýva, že sú nositeľmi záporného elektrického náboja a že majú korpuskulárny charakter. J. J. Thomson (1897) usúdil, že podstatou katódových lúčov sú prudko letiace elektróny.

Zo zakrivenia dráh katódových lúčov v elektrickom a magnetickom poli bola odvodená hodnota *merného náboja elektrónu*, ktorý je daný podielom jeho náboja e a hmotnosti m_e . Táto

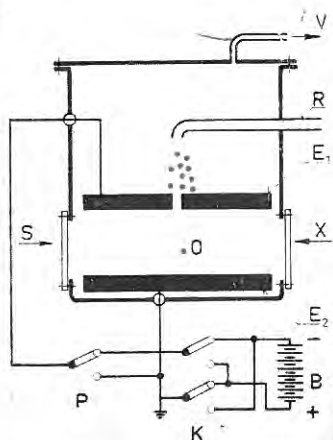
hodnota je $e/m_e = 1,759 \cdot 10^{11} \text{ C} \cdot \text{kg}^{-1}$. Ak teraz poznáme náboj elektrónu, môžeme z tejto veličiny vypočítat jeho hmotnosť.

Veľkosť náboja elektrónu sa prvýkrát zistila pokusmi R. A. Millikana (1909). Jeho metóda sa zakladala na tom, že sa sledovala rýchlosť pohybu rozprášených olejových kvapôčok mikroskopickej veľkosti, ktoré sa nachádzali pod vplyvom elektrického poľa v priestore ožiarenom ionizujúcim žiarením, napr. röntgenovými lúčmi. Röntgenové lúče ionizujú vzduch tým, že svojou energiou vyraďujú z molekúl vzduchu elektróny. Ionizované častice vzduchu a tiež elektróny sa spájajú s kvapôčkami, ktoré sa elektricky nabíjajú. Schéma aparatury, na ktorej Millikan meral, je znázornená na obr. 3.2.



Obr. 3.1. Vznik katódových lúčov;

K — katóda, A — anóda, E — elektródy vychyľujúce lúče, S — clona, T — tienidlo na zviditeľnenie lúča



Obr. 3.2. Schéma Millikanovej aparatury;

R — rozprašovač kvapiek, O — mikroskopom pozorovaná kvapka, E₁, E₂ — elektródy, X — ionizujúce žiarenie, S — osvetlenie, V — vývod k výveve, B — batéria asi 10 kV, K — prepínač, P — prepínač

Pohyb elektricky nabitej olejovej kvapôčky, kým nie je v elektrickom poli, je určený zemskou príťažlivosťou a odporom prostredia. Len čo sa takáto kvapôčka dostane do elektrického poľa, na jej pohyb vplýva aj intenzita tohto poľa a veľkosť jej náboja. Sledovaním pohybu kvapôčky v elektrickom poli možno teda zo zistených zmien jej rýchlosti vypočítat zmeny jej náboja, podmienené pohlcovaním ďalších iónov alebo elektrónov.

Mnohé pozorovania jednotlivých kvapôčok ukázali, že zmeny ich nábojov sú vždy celistvými násobkami určitého najmenšieho náboja, ktorý je podľa súčasných údajov $1,602\,189\,2(46) \cdot 10^{-19} \text{ C}$. Je zrejmé, že tento najmenší náboj (so záporným znamienkom) je súčasne aj *nábojom elektrónu*.

Náboj elektrónu e sa považuje za **elementárny náboj**, pretože ktorýkoľvek z nábojov, ktorý bol doteraz zistený, je jeho celistvým násobkom.

Ak poznáme veľkosť náboja elektrónu, môžeme z nej a z veľkosti merného náboja elektrónu vypočítat jeho pokojovú hmotnosť m_e , ktorá je $9,109\,534(47) \cdot 10^{-31} \text{ kg}$. Hmotnosť elektrónu je približne 1 830-krát menšia ako hmotnosť vodíkového atómu.

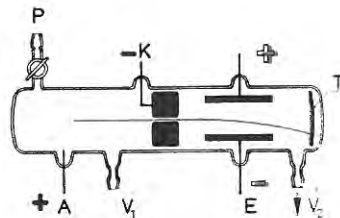
Pre poznanie štruktúry atómu bolo dôležité zistenie, že charakter katódových lúčov nezávisí od materiálu katódy, ani od toho, aký plyn bol vo výbojke. To prakticky znamená, že elektróny sú súčasťou všetkých atómov.

Okrem toho sa ukázalo, že častice, ktoré vysielajú kovy pri ohriatí alebo osvetlení (pozri str. 53), majú rovnaký charakter ako katódové lúče, takže aj v týchto prípadoch ide o prúd elektrónov. Rovnaký charakter majú aj β -lúče rádioaktívneho žiarenia (pozri ďalej).

Roku 1932 C. D. Anderson objavil elementárnu časticu **pozitron** e^+ . Pozitron má rovnakú hmotnosť a náboj ako elektrón. Jeho náboj má však opačné znamienko ako náboj elektrónu a jeho životnosť je veľmi krátka (10^{-8} s).

Protón p

Keď sa vo výbojke, v ktorej vznikajú katódové lúče, prevrta katóda (urobia sa v nej kanáliky), možno pozorovať ďalší druh lúčov, tzv. *kanálové lúče* (E. Goldstein 1886). Neskôr dostali tieto lúče pomenovanie *anódové*, lebo vychádzajú z kanálov v smere od anódy (obr. 3.3).



Obr. 3.3. Vznik anódových lúčov;

P — privod skúmaného plynu, K — katóda s otvorom, A — anóda, E — elektródy vychylujúce lúče, T — tienidlo, V_1 — vákuum asi 1 Pa V_2 — vákuum asi 0,01 Pa

Anódové lúče vznikajú z atómov alebo molekúl plynu, nachádzajúceho sa vo výbojke tak, že z nich katódové lúče vyraďujú jeden alebo viac elektrónov a tým ich nabíjajú kladne. Kladne nabité ióny sa potom priťahujú ku katóde a v dôsledku zotrvačnosti prejdú cez otvory do priestoru za ňou. Pre merný náboj e/m týchto lúčov, stanovený opäť z ich výchyliek v magnetickom a elektrickom poli, vychádzajú rôzne hodnoty podľa charakteru plynu, nachádzajúceho sa vo výbojke.

Zo všetkých pozorovaných častíc, z ktorých sa anódové lúče skladajú, má najmenšiu hmotnosť častica, ktorej merný náboj ($9,579 \cdot 10^7 \text{ C} \cdot \text{kg}^{-1}$) je asi 1 830-krát menší ako merný náboj elektrónu. Ak je táto častica nositeľom jedného kladného elementárneho náboja, vyplýva pre jej pokojovú hmotnosť m_p hodnota $1,672\,648\,5(86) \cdot 10^{-27} \text{ kg}$. Táto častica, ktorú E. Rutherford r. 1920 pomenoval **protónom**, je totožná s ionizovaným atómom vodíka H^+ .

Neutrón n

Pri bombardovaní berýlia α -časticami (ionizované atómy hélia He^{2+}) objavili W. Bothe a H. Becker (1932), že berýlium vysiela prenikavé lúče, na ktoré nevplyva ani elektrické, ani magnetické pole. J. Chadwick (1932) zistil, že tieto lúče sú elektricky neutrálne a častice, ktoré ich tvoria, pomenoval **neutróny**. Neutróny majú nulový elektrický náboj a približne takú pokojovú hmotnosť m_n ako protóny ($m_n = 1,674\,954\,3(86) \cdot 10^{-27} \text{ kg}$).

ATÓMOVÉ JADRO

Prírodná rádioaktivita

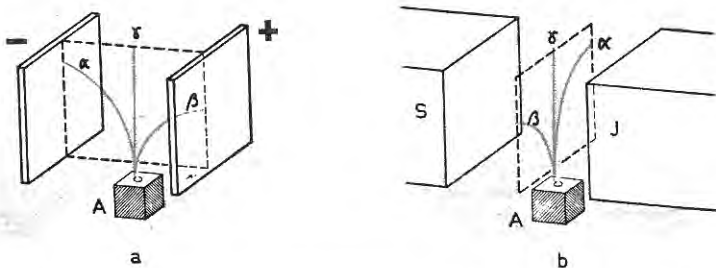
Francúzsky fyzik H. Becquerel r. 1896 zistil, že zlúčeniny uránu vysielaajú určité neviditeľné žiarenie, ktoré pôsobí na fotografickú platňu, vzbudzuje fluorescenciu a silne ionizuje vzduch. Becquerelove práce zaujali M. Curie-Sklodowskú, ktorá si všimla, že prírodná uránová ruda smolincec žiari oveľa intenzívnejšie než čisté zlúčeniny uránu, čo ju priviedlo k myšlienke skúmať zloženie tejto rudy. M. Curie a jej manžel P. Curie systematickou prácou objavili v pomerne krátkom čase dva nové prvky — polónium a rádium; súbor uvedených javov nazvali **rádioaktivitou**.

Ďalej sa ukázalo, že rádioaktivita nezávisí od toho, či je prvok viazaný v zlúčenine, alebo je v elementárnom stave. Okrem toho sa zistilo, že vonkajšie podmienky rádioaktivitu neovplyvňujú.

Podľa teórie, ktorú r. 1900 navrhli E. Rutherford a F. Soddy, sú rádioaktívne javy spôsobené *samovoľným rozpadom atómov rádioaktívnych prvkov*, presnejšie povedané, *jadier atómov týchto prvkov*.

Štúdium rádioaktívneho žiarenia ukázalo, že sa skladá z troch druhov lúčov, ktoré sa označili ako α , β a γ . Líšia sa charakteristicky tým, ako sa správajú v elektrickom a magnetickom poli (obr. 3.4). Ukázalo sa, že lúče γ sa v magnetickom ani elektrickom poli neodchyľujú, a preto možno predpokladať, že ide o elektromagnetické vlny, avšak s veľmi krátkou vlnovou dĺžkou (10^{-2} až 10^{-4} nm). Lúče β sú podľa správania sa v magnetickom a elektrickom poli totožné s katódovými lúčmi a líšia sa od nich len rýchlosťou, ktorá dosahuje 0,40 až 0,99 rýchlosti svetla. Lúče α sú zložené z častíc, ktoré sú nositeľmi dvoch kladných elementárnych nábojov a majú 4 atómové hmotnostné jednotky u, takže ide o jadrá atómov hélia. Rýchlosť α -lúčov je 1/15 až 1/20 rýchlosti svetla. Všetky tri druhy lúčov spôsobujú sčernanie fotografickej platne a majú ionizačné schopnosti.

Poznatky o rádioaktivite jednoznačne ukázali, že *atómy nie sú nedeliteľnými časticami* a priniesli prvé významné dôkazy o zložitosti ich vnútornej stavby.



Obr. 3.4. Rádioaktívne lúče a) v elektrickom poli a b) v magnetickom poli

Planetárny model atómu

Jeden z prvých modelov atómu navrhol J. J. Thomson (1904) na základe myšlienky, že kladný náboj je rovnomerne rozložený po celom atóme.

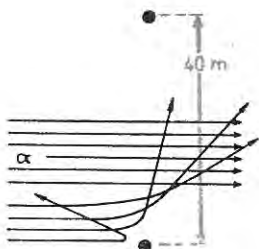
Za krátky čas vypracoval Thomsonov žiak E. Rutherford model atómu, ktorý už obsahuje základné prvky súčasných teórií o atómovej stavbe. Experimentálne podklady pre svoje predstavy o štruktúre atómu získal Rutherford skúmaním prechodu α -lúčov cez kovové fólie.

Keď Rutherford postavil α -lúčom do cesty tenkú kovovú fóliu a nechal ich po prechode fóliou dopadať na fluoreskujúcu doštičku potiahnutú vrstvou sírnika zinočnatého, zistil, že kým najväčšia časť α -častíc prejde cez fóliu prakticky bez odchyľky, niektorá sa odchyľí od pôvodnej dráhy o veľmi veľký uhol, často väčší než 90° . Z tejto skutočnosti Rutherford vyvodil, že sa odchylená častica dostala do veľkej blízkosti silného kladného náboja, ktorý je uložený vo vnútri atómu. Odpudivé sily, ktorými tieto kladne nabitá miesta atómov pôsobia na α -častice, sú určené Coulombovým zákonom¹⁾, a preto sú tým väčšie, čím viac sa α -častica na svojej dráhe k týmto miestam priblíži. Z Coulombovho zákona tiež vyplýva, že dráhy odchylených α -častíc sú hyperbolického tvaru (obr. 3.5). Keďže α -častica sa odchyľí len

¹⁾ Podľa Coulombovho zákona pôsobia na seba dva elektrické náboje Q_1 a Q_2 vo vákuu silou, ktorá je priamo úmerná veľkosti týchto nábojov a nepriamo úmerná štvorcu ich vzdialenosti l , teda $F = (1/4 \pi \epsilon_0) Q_1 Q_2 / l^2$, kde $\epsilon_0 = 8,854\,187\,82(5) \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ je permitivita vákuu.

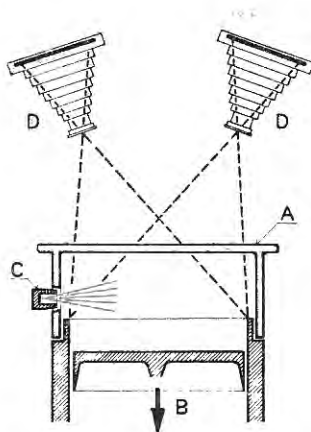
veľmi zriedkavo, Rutherford súčasne usúdil, že kladný náboj atómu musí byť sústredený na veľmi malý priestor, v ktorom je skoncentrovaná aj takmer celá hmotnosť atómu. Túto časť atómu nazval Rutherford **atómové jadro** a predpokladal, že okolo neho obieha toľko elektrónov, koľko má jadro elementárnych kladných nábojov, aby sa atóm navonok javil ako elektroneutrálny. Takáto predstava atómu je analogická heliocentrickej sústave (funkciu slnka má atómové jadro a úlohu planét elektróny), a preto sa Rutherfordov model atómu označuje ako *planetárny*.

Z meraní rozptylu α -častíc kovovými fóliami ďalej vyplynulo, že polomer jadra je veličina poriadku 10^{-14} až 10^{-15} m. Je to veličina podstatne menšia ako polomer celého atómu, ktorý je veličinou poriadku 10^{-10} m, takže len nepatrná časť jeho objemu je vyplnená látkou. Tým možno vysvetliť, prečo úplná väčšina α -častíc prejde kovovou fóliou prakticky bez odchýlky.



Obr. 3.5. Odchýlenie dráh α -častíc prechodom kovovou fóliou;

Čierne body znázorňujú jadrá atómov. Ich vzdialenosť by v mierke schémy mala byť asi 40 m



Obr. 3.6. Wilsonova hmlová komora;

A — sklený príklop, B — píst, C — schránka s rádio-aktívnym preparátom, D — stereofotokomory

Správnosť predstáv o planetárnom modeli atómu dokázali aj pokusy v tzv. *Wilsonovej hmlovej komore* (obr. 3.6). V tomto zariadení sa využíva okolnosť, že pri ochladiení vzduchu nasýteného vodnou parou v dôsledku expanzie sa zrážajú okolo cudzích častíček, najmä elektricky nabitých, drobné kvapôčky vody. Ak teda do vzduchu, dokonale zbaveného prachu a nasýteného vodnou parou, vnikne nabitá častica, ionizuje na svojej ceste molekuly a po expanzii sa na prítomných iónoch vytvárajú kvapôčky hmly, ktoré tak vyznačujú dráhu častice. Rozbor fotografických snímok takýchto dráh v komore ukázal, že α -častica preletí priemerne cez 500 000 atómov, pričom najviac dva až trikrát sa priblíži k niektorému jadru natolko, že sa viditeľne odchýli od svojho smeru. To teda potvrdzuje závery, urobené na základe pokusov s prechodom α -lúčov kovovými fóliami.

Štatistické vyhodnotenie dráh odchýlených α -častíc ukázalo, že počet elementárnych kladných nábojov jadra je približne rovný polovici relatívnej atómovej hmotnosti použitého kovu.

Moseleyho zákon a atómové číslo

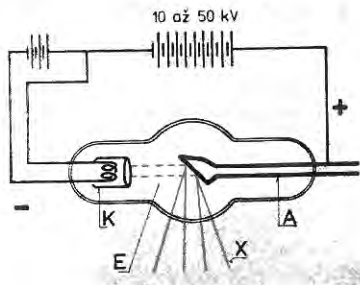
W. C. Röntgen r. 1895 objavil, že pri dopade elektrónov v evakuovanej rúrke na nejakú prekážku čiže antikatódu (obr. 3.7) vzniká neviditeľné žiarenie, ktoré sa označilo ako X alebo *röntgenové*.

Zistilo sa, že toto žiarenie je elektromagnetické vlnenie s krátkou vlnovou dĺžkou (10 až 0,01 nm).

Ďalší výskum ukázal, že existujú dva druhy röntgenového žiarenia, *impulzové (nárazové)*, ktoré zahrňuje širokú oblasť vlnových dĺžok, a *charakteristické*, ktoré závisí od akosti antikatódy. Toto žiarenie možno vhodným zariadením rozložiť na spektrum zložené z pomerne malého počtu čiar, ktoré sú charakteristické pre kov antikatódy, prípadne pre prvok nanesený na jej povrch. Každému prvku patria vlastné čiary, vyznačujúce sa určitými vlnovými dĺžkami λ . Často sa udáva aj kmitočet čiže frekvencia ν , čo je počet kmitov vykonaných za sekundu alebo vlnôčet $\tilde{\nu}$, ktorým sa rozumie počet vln pripadajúcich na jednotku dĺžky (obvykle 1 cm). Platia teda vzťahy:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}, \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (3.1)$$

kde c je rýchlosť svetla vo vákuu.



Obr. 3.7. Vznik röntgenových lúčov;

K — žeravená katóda s obalom usmerňujúcim tok elektrónov E, A — chladená antikatóda (anóda), X — röntgenové lúče

Čiary charakteristického röntgenového žiarenia tvoria určité skupiny čiže *série*, ktoré sa označujú písmenami K, L, M a N v smere rastúcich vlnových dĺžok. Sériu K sa skladá z čiar označovaných K_{α_1} , K_{α_2} , K_{β} , K_{γ} ; obdobne sa označujú aj čiary vytvárajúce sériu L, prípadne M. Sériu K možno pozorovať pri všetkých prvkoch počínajúc hliníkom a končiac striebrom. Sériu L možno pozorovať od zirkónia po zlato, sériu M od dysprázia po urán. Čiary série N vytvárajú len najťažšie prvky.

H. G. J. Moseley (1912) systematicky sledoval závislosť vlnových dĺžok spektrálnych čiar charakteristického röntgenového žiarenia od prvku na antikatóde. Toto skúmanie ukázalo, že odmocnina z vlnôčtu $\tilde{\nu}$ určitej čiar je lineárnou funkciou poradového čísla Z prvku (obr. 3.8). Vo všeobecnosti možno písať vzťah

$$\sqrt{\tilde{\nu}} = a(Z - b) \quad (3.2)$$

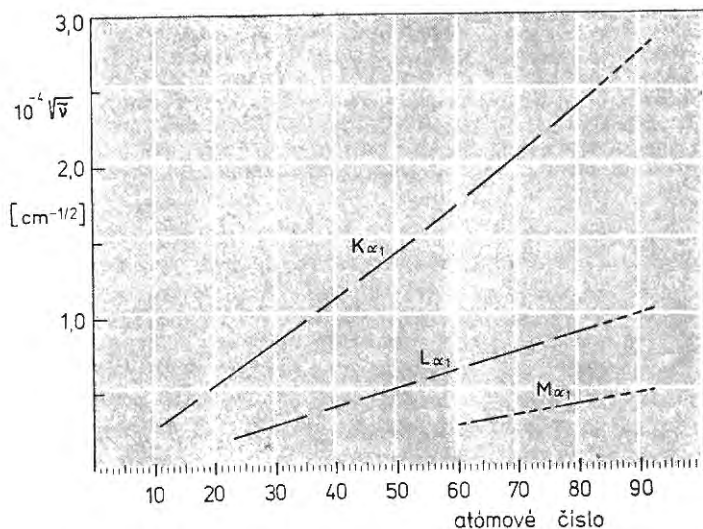
kde a je konštanta úmernosti a b — konštanta pre zvolenú čiaru danej série pri ktoromkoľvek prvku. Táto rovnica je matematickým vyjadrením **Moseleyho zákona**.

Moseleyho objav ukázal, že *poradové číslo prvku* v periodickej sústave musí mať hlboký fyzikálny zmysel, ktorý súvisí priamo so stavbou atómu. Skoro sa ukázalo, že toto číslo predstavuje atómovú konštantu, ktorá udáva *počet kladných nábojov atómového jadra*, ako aj počet elektrónov, ktoré toto jadro obklopujú a nazvalo sa **atómové (protónové) číslo**.

Na podklade Moseleyho zákona možno presne určiť atómové číslo každého prvku a podľa röntgenových spektier identifikovať prvky dosiaľ neobjavené. Preto skoro po formulácii tohto zákona nasledovali objavy nových chemických prvkov, napr. hafnia (G. Hevesy a D. Coster 1922) alebo rénia (W. Noddack a I. Tackeová 1925). Odstránili sa ďalej anomálie v periodickej sústave, ktoré súviseli so zoradením prvkov podľa stúpajúcich relatívnych atómových hmotností. Napríklad argón podľa atómového čísla určeného z Moseleyho zákona patrí celkom správne pred draslík, kobalt pred nikel a telur pred jód. Bol doriešený aj problém umiestnenia lantanoidov, pri ktorých atómové číslo rastie práve tak presne po jednotke ako pri ostatných prvkoch. Taktiež zaradenie izotopov (pozri ďalej) do periodickej sústavy prestalo robiť ťažkosti, lebo o ňom rozhodlo len ich atómové číslo, a nie relatívna atómová hmotnosť.

V súvislosti s uvedenými poznatkami bolo potrebné spresniť samotnú definíciu prvku, za ktorý sa považuje látka zložená z atómov *s rovnakým atómovým číslom*.

Moseleyho práce znamenajú ďalšiu etapu vo vývine poznatkov o štruktúre atómu. Objasnenie atómového čísla vyriešilo otázku počtu elektrónov v atóme, a tým bol vytvorený predpoklad pre konštrukciu dokonalejších atómových modelov.



Obr. 3.8. Moseleyho diagram

Štruktúra atómového jadra

Po objavení protónov a elektrónov sa predpokladalo, že všetky atómy sa skladajú len z protónov a elektrónov. Pôvodne existoval názor, že jadrá obsahujú popri protónoch aj elektróny a že výsledný náboj jadra se číselne rovná zápornému náboju mimojadrových elektrónov. Za dôkaz tejto predstavy sa považovala aj skutočnosť, že pri rozpade atómových jadier sa vyžarujú β -lúče, ktoré sú v podstate prúdom elektrónov.

Akonáhle boli objavené neutróny (pozri str. 43), D. D. Ivanenko a W. Heisenberg vyslovili názor, že tieto častice sú súčasťou jadra a že *jadrá sú tvorené protónmi a neutrónmi*. Tieto dve elementárne častice dostali spoločné označenie **nukleóny**. Tento názov je v súčasnosti potvrdený.

Vznik β -lúčov pri rádioaktívnom rozpade sa vysvetľuje schopnosťou elementárnych častíc podliehať takým zmenám, pri ktorých sa neutrón z jadra mení na protón, elektrón a tzv. neutrino (ďalšia elementárna častica).

Celkový počet protónov a neutrónov jadra, ktorý udáva približne aj jeho hmotnosť v atómových hmotnostných jednotkách u, označuje sa ako **hmotnostné (nukleónové) číslo**¹⁾ atómu. Pri ľahších prvkoch je počet protónov a neutrónov približne vyrovnaný. Pri ťažších je zasa viac neutrónov ako protónov. Jadro $^{238}_{92}\text{U}$ obsahuje napr. 92 protónov a 146 neutrónov.

¹⁾ V českej literatúre obvykle hmotové číslo.

Látky zložené z atómov, vyznačujúcich sa *takým istým atómovým a hmotnostným číslom*, označujú sa ako **nuklidy**.

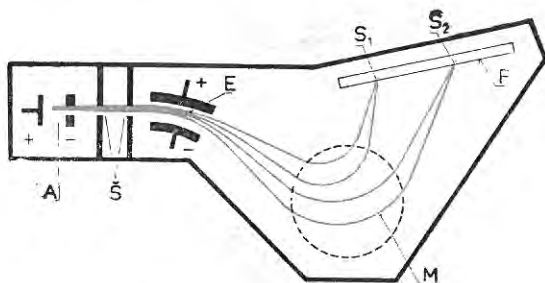
Celková pokojová hmotnosť jadra je vždy trochu menšia ako súčet pokojových hmotností všetkých protónov a neutrónov v ňom obsiahnutých. Príčinou toho je, že pri tvorbe jadier sa kondenzáciou protónov a neutrónov uvoľňuje veľké množstvo energie, ktoré podľa Einsteinovho vzťahu medzi hmotnosťou a energiou (pozri str. 23) zodpovedá pozorovanému úbytku pokojovej hmotnosti. Tento úbytok pokojovej hmotnosti je mierou *väzbovej energie* ΔE_j , ktorá sa uvoľní pri vzniku jadra a ktorú treba opäť vynaložiť na jeho rozbitie na voľné nukleóny. Napríklad hmotnosť héliového jadra je 4,003 84 u, kým súčet hmotností dvoch protónov a dvoch neutrónov má hodnotu $(2 \cdot 1,007\,58) \text{ u} + (2 \cdot 1,008\,99) \text{ u} = 4,033\,14 \text{ u}$. Úbytok pokojovej hmotnosti teda je $\Delta m_j = 4,033\,14 \text{ u} - 4,003\,84 \text{ u} = 0,029\,3 \text{ u}$, čiže 0,029 3 g na jeden mól hélia, čo zodpovedá ohromnej väzbovej energii $\Delta E_j = 0,029\,3(3 \cdot 10^8)^2 = 2,64 \cdot 10^{12} \text{ kJ}$. Kondenzácie podobného druhu prebiehajú vo vnútri slnka a stálic a sú tam zdrojom vyžarovanej energie.

O charaktere vnútrojadrových síl, ako aj o niektorých modeloch jadra pozri str. 733 až 749).

Izotopy

Pri štúdiu rádioaktívnych prvkov sa zistila existencia nuklidov, ktoré mali síce také isté chemické vlastnosti, ale rôzne hmotnosti atómov. Patrí im teda také isté atómové číslo, to znamená, že ich jadrá majú rovnaký počet elementárnych kladných nábojov. Obsahujú preto rovnaký počet protónov, líšia sa však počtom neutrónov, ktoré síce nemajú vplyv na celkový náboj jadra, avšak majú vplyv na jeho celkovú hmotnosť. Takéto nuklidy sa označujú ako **izotopy**.

Poznatky o izotopoch, získané pri rádioaktívnych prvkoch, vyvolali domnienku, že i nerádioaktívne prvky sú zmesou niekoľkých druhov nuklidov s rôznou hmotnosťou atómov. Tomu nasvedčovali pokusy J. J. Thomsona, ktorý r. 1913 analýzou anódových lúčov zistil, že neón $A_r = 20,179$ sa skladá z dvoch nuklidov, atómy ktorých majú hmotnosť 20 a 22 u.



Obr. 3.9. Astonov hmotnostný spektrograf;

A — anódová trubica, Š — štrbiny, E — elektrické pole, M — magnetické pole, F — fotografická platňa, S₁, S₂ — stopy nuklidov. V celom zariadení je vákuum

Anódové lúče sa analyzujú špeciálnymi prístrojmi nazvanými *hmotnostné spektrogrify*. Uvedieme princíp hmotnostného spektrograzu, ktorý r. 1919 skonštruoval F. W. Aston (obr. 3.9). Zväzok anódových lúčov sa vedie z výbojovej trubice dvoma štrbinami Š, ktorými sa z nich vymedzí veľmi úzky lúč. Tento lúč sa vedie najprv elektrickým poľom E doskového kondenzátora a potom magnetickým poľom M, ktorého siločiaru sú kolmé na siločiaru elektrického poľa. Smer magnetického poľa sa volí tak, aby sa v ňom častice odefhylovali na opačnú stranu ako

v elektrickom poli. Za týchto podmienok magnetické pole sústreďuje častice, ktoré majú rovnakú hmotnosť (presnejšie rovnaký merný náboj e/m), avšak rôzne rýchlosti, na to isté miesto fotografickej dosky F . Ak sú v lúči zastúpené častice s rôznou hmotnosťou, sústreďujú sa podľa svojej hmotnosti v rôznych miestach S_1 a S_2 tej istej priamky, čím vzniká *hmotnostné spektrum*. Poloha čiar v tomto spektre určuje potom hmotnosť príslušného iónu, z intenzity čiar možno predpokladať pomerčné zastúpenie jednotlivých iónov v skúšanom plyne.

Z hmotnostného spektra, ktoré vzniklo pri skúšaní neónu, bolo vidieť, že vedľa čiar, ktorá zodpovedá hmotnosti 20 u, je tam ešte oveľa slabšia čiara, zodpovedajúca hmotnosti 22 u. Tým sa teda potvrdil už prv získaný výsledok Thomsonov, že neón je zmes dvoch nuklidov, a to, ako z priemernej atómovej váhy 20,179 vyplýva, 91,05 % nuklidu s hmotnostným číslom 20 a 8,95 % nuklidu s hmotnostným číslom 22.

Na označenie izotopu sa ku značke prvku pripojí naľavo hore index, ktorý udáva príslušné hmotnostné číslo; dolu sa niekedy pripisuje atómové číslo prvku. Napríklad izotop dusíka s hmotnostným číslom 14 a atómovým číslom 7 sa označuje ^{14}N , prípadne $^{14}_7\text{N}$.

Hmotnostno-spektrografickými výskumami sa neskôr zistilo, že existencia izotopov je všeobecný jav a že veľká väčšina prírodných prvkov je zmes niekoľkých izotopov, ktorých pomerčné zastúpenie býva v podstate konštantné. Experimentálne stanovená atómová váha prvku predstavuje vlastne priemernú atómovú váhu nuklidickej zmesi, ktorej hodnota závisí od pomerného zastúpenia jednotlivých nuklidov. Napríklad prvok s atómovým číslom 17 — chlór — sa skladá zo 75,4 % izotopu ^{35}Cl (17 protónov + 18 neutrónov) a 24,6 % izotopu ^{37}Cl (17 protónov + 20 neutrónov). Z toho môžeme ľahko vypočítať priemernú atómovú váhu chlóru, pre ktorú vychádza $\bar{A}_r = 75,4 \cdot 35/100 + 24,6 \cdot 37/100 = 35,49$, teda hodnota nie veľmi sa líšiaca od chemicky stanovenej atómovej váhy chlóru 35,453.

Keďže izotopy majú rovnaké chemické vlastnosti, nemožno ich od seba oddeľovať chemickými reakciami, ale len niektorými jemnými fyzikálnymi operáciami. Tieto operácie využívajú napr. ich rozdielne difúzne rýchlosti, rozdielne rýchlosti vyparovania, rozdielne rýchlosti vylučovania pri elektrolyze a pod. (pozri aj str. 273).

V novšom čase sa venuje veľká pozornosť umele pripraveným rádioaktívnym izotopom (rádioizotopom) rôznych stálych prvkov, ktoré sa často používajú najmä pri výskume biochemických procesov, ako aj pri výskume mechanizmu chemických reakcií.

ELEKTRÓNOVÉ OBALY ATÓMOV

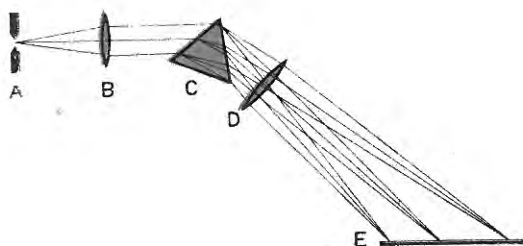
Ako sme už spomenuli, Rutherfordov tzv. planetárny model atómu sa stal základom súčasných predstáv o štruktúre atómu. Založený je na predpoklade, že elektróny obiehajú okolo jadra v podstate ako planéty okolo slnka, pričom príťažlivá elektrostatická sila medzi jadrom a elektrónom je vyvážená odstredivou silou elektrónov. Takýto predpoklad nie je však v súlade s princípmi klasickej elektrodynamiky, podľa ktorej obiehajúci elektrón by mal byť zdrojom elektromagnetického vlnenia. Toto vlnenie predstavuje istú energiu, o ktorú by sa musela znižovať energia elektrónu, v dôsledku čoho by sa tento elektrón plynule približoval k jadru, až by s ním napokon splynul. To znamená, že atóm by musel vyžarovať spojité spektrum obsahujúce čiaru všetkých vlnových dĺžok a čas jeho existencie by bol veľmi obmedzený. Tieto závery boli však v rozpore s experimentmi, lebo už v predchádzajúcom období bolo známe (pozri ďalej), že atómy vysielajú tzv. *čiarové spektrum*, zložené z jednotlivých izolovaných spektrálnych čiar. Táto okolnosť jasne dokazuje, že energetické zmeny, ktoré nastávajú vo vnútri atómu, nemôžu prebiehať plynule, ale prebiehajú diskontinuitne, skokom, čiže inými slovami, sú kvantované. Úlohou atómovej fyziky teda bolo prekonať naznačený rozpor a podať teóriu vodíkového atómu, ktorá by správne vysvetľovala štruktúru čiarového spektra atómového vodíka. Ďalším, obtiažnejším problémom bolo podrobné objasnenie emisných spektier prvkov, ktorých atómy majú viacej elektrónov. Napokon bolo potrebné podať teoretickú interpretáciu Mendelejevovho periodického zákona (pozri str. 73) a príčiny periodicity chemických vlastností prvkov.

Pre úspešné riešenie štruktúry elektrónových obalov atómov a jej zákonitostí bolo potrebné poznať:

1. emisné čiarové spektrá atómového vodíka, prípadne ďalších prvkov,
2. fyzikálno-matematický aparát, pomocou ktorého by ich bolo možné interpretovať.

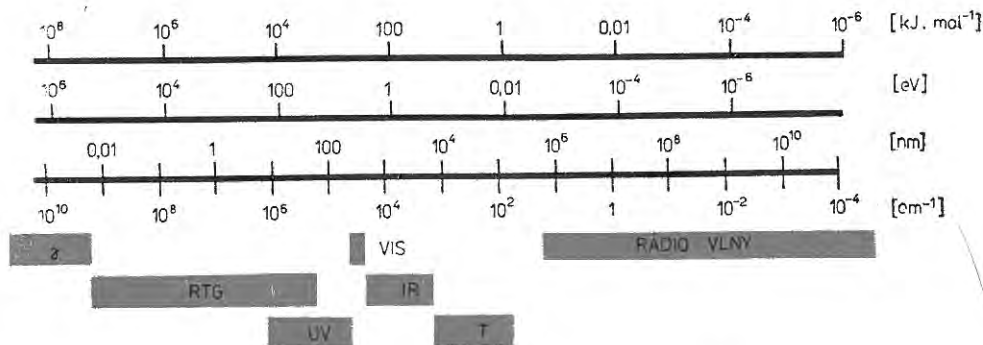
Čiarové spektrá atómov

*Spektrum vzniká vtedy, keď pomocou nejakého monochromátora (hranol, mriežka) rozložíme zväzok lúčov elektromagnetického žiarenia s rozdielnou vlnovou dĺžkou. Takýto rozklad sa uskutočňuje pomocou *spektroskopu*, prípadne *spektrogrufu* spôsobom znázorneným na obr. 3.10.*



Obr. 3.10. Schéma spektrogrufu;

A — zdroj svetla, B, D — šošovky,
C — hranol, E — matnica alebo fotografická platňa



Obr. 3.11. Oblasti elektromagnetického žiarenia;

γ — γ -žiarenie, RTG — röntgenové žiarenie, UV — ultrafialové žiarenie, VIS — viditeľné žiarenie (svetlo), IR — infračervené žiarenie, T — tepelné (sálavé) žiarenie

Elektromagnetické žiarenie zahrnuje veľmi širokú oblasť, ktorej jednotlivé časti sú znázorňené na obr. 3.11 s vyznačením stupnice vlnovej dĺžky, prípadne vlnočtu a energie (pozri str. 52).

Spektrá podľa toho, či sú podmienené emisiou alebo absorpciou fotónu (pozri str. 151), rozdeľujeme na **emisné** a **absorpčné**. Emisné spektrum vzniká, keď rozložíme žiarenie vychádzajúce z určitého svetelného zdroja. Absorpčné spektrum vzniká rozložením žiarenia, ktoré prešlo cez nejakú látku alebo sústavu látok.

Teraz sa budeme trochu podrobnejšie zaoberať len emisnými spektrami, ktoré mali základný význam pre riešenie štruktúry elektrónových obalov atómov.

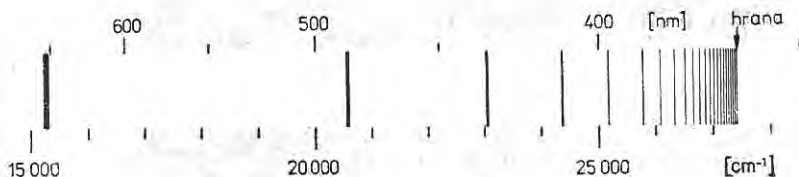
Poznáme tri druhy **emisných spektier**:

- spojité spektrum*, ktoré obsahuje všetky vlnové dĺžky vedľa seba,
- čiarové spektrum*, ktoré sa skladá z jednotlivých ostrých čiar, oddelených tmavým priestorom (najčastejšie sú tieto čiarly zložené z viacerých čiar s blízskymi vlnovými dĺžkami),
- pásové spektrum*, ktoré sa skladá z niekoľkých širších pásov (pri väčšej rozlišovacej schopnosti prístroja možno zistiť, že aj tieto pásy sú tvorené veľkým počtom čiar).

Každý prvok alebo zlúčenina má svoje typické spektrum, kvalitatívne odlišné od spektier iných látok.

Žiarenie s čiarovým spektrom vysielajú prvky v plynnom skupenstve vplyvom tepelnej energie, elektrickej iskry, elektrického oblúka atď. Sú to *spektrá atómové*, lebo ich vydávajú žiariace atómy, ktoré prechádzajú zo vzбудených stavov do stavov s nižšou energiou. Čiarové spektrá sú väčšinou veľmi zložené a obsahujú série čiar, pravidelne usporiadaných v obmedzenej časti spektra.

Experimenty ukázali, že spektrum vodíka obsahuje vo viditeľnej oblasti štyri čiarly, označované H_{α} , H_{β} , H_{γ} , H_{δ} a okrem toho viacero ďalších čiar v ultrafialovej oblasti, kde sa postupne zbierajú k určitej medznej čiare (obr. 3.12), ktorá sa označuje ako *hrana* série.



Obr. 3.12. Balmerova séria spektra atómového vodíka

Najstaršiu známu sériu spektra atómového vodíka vo viditeľnej oblasti skúmal J. J. Balmer (1885), ktorý zistil, že vlnočty $\tilde{\nu}$ jednotlivých čiar možno vyjadriť empirickým vzorcom

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (3.3)$$

v ktorom R_H je konštanta, neskôr označená ako Rydbergova, a n je ľubovoľné celé číslo počínajúc 3. S rastúcim n sa vlnočty ustavične zväčšujú, až pre n blízke nekonečnu nadobúda medznú hodnotu $\tilde{\nu} = R_H/4$, ktorá určuje hranu série na ultrafialovej strane spektra.

Vedený snahou po zovšeobecnení Balmerovho vzťahu, vyslovil r. 1908 W. Ritz významné spektroskopické pravidlo, ktoré býva označované ako **kombinačný princíp**: *Vlnočty ktorejkoľvek čiarly v spektrálnej sérii možno vyjadriť rozdielom dvoch členov, jedného konštantného (T'') a jedného premenného (T').¹⁾* Tieto členy sa nazývajú **spektrálne termy**. Vlnočty ľubovoľnej čiarly atómového spektra vodíka je:

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) = T'' - T' \quad (3.4)$$

¹⁾ Nezamieňať so symbolom T pre termodynamickú teplotu.

V súhlase s týmto F. Paschen (1908) objavil prvé dve čiary novej série v infračervenej oblasti, ktorých vlnóčty vyhovovali rovnici

$$\tilde{\nu} = R_H \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n'^2} \right), \quad n' = 4 \text{ a } 5 \quad (3.5)$$

Zistiť ďalšie čiary, prípadne série bolo však v tých časoch neuskutočniteľné pre všeobecne experimentálne ťažkosti.

Podobnú štruktúru ako čiarové spektrum atómového vodíka majú aj atómové spektrá alkalicých kovov, ďalej spektrá raz ionizovaných atómov kovov podskupiny IIa (Mg^+ , Ca^+ atď.) a spektrá dvakrát ionizovaných atómov prvkov podskupiny IIIa (B^{2+} , Al^{2+} atď.).

Rovnako vlnóčty čiar rôznych sérií v týchto spektrách v zásade vyhovujú vzťahom obdobným rovnici (3.4). V iných prípadoch sú atómové spektrá oveľa zložitejšie a vyhodnotenie ich stavby je podstatne náročnejšie.

Základy kvantovej teórie

Skúmaním žiarenia a absorpcie tzv. absolútne čierneho telesa¹⁾ sa zistilo, že aj energia má „atómový“ charakter.

Nemecký fyzik M. Planck (1900) prišiel k názoru, že absolútne čierne teleso vyžaruje energiu nespojite, po kvantách a že *veľkosť elementárneho kvanta energie závisí od kmitočtu (frekvencie) žiarenia ν* .

Hodnota elementárneho kvanta Q_ν je určená vzťahom

$$Q_\nu = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (3.6)$$

kde h je tzv. **Planckova konštanta**, ktorá je jednou z najdôležitejších prírodných konštánt a má hodnotu

$$h = 6,626\,176(36) \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

Rozmer Planckovej konštanty možno rozpísať takto:

$$\text{J} \cdot \text{s} = \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{s} = \text{m} \cdot \underbrace{\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}}_{\text{dráha hybnosť}}$$

Podľa toho táto konštanta predstavuje aj súčin dráhy a hybnosti. Takýto súčin sa vyskytuje pri štúdiu otáčavého pohybu a znamená moment hybnosti.²⁾ Planckova konštanta môže teda znamenať aj kvantum momentu hybnosti. Pre kvantovanie momentu hybnosti sa zaviedla konštanta $\hbar = h/2\pi$.³⁾

Hlavnou myšlienkou kvantovej teórie je predstava, že *energia telesa sa môže meniť len po určitých celistvých násobkoch elementárneho kvanta energie*. Vzťah (3.6) udáva, že *hodnota kvanta nie je veľičinou konštantnou, ale sa mení s kmitočtom príslušného žiarenia*.

Kvantovú teóriu pôvodne vypracoval Planck, aplikujúc ju na teleso, ktorého

¹⁾ Absolútne čierne teleso možno realizovať dutinou s malým otvorom, ktorej povrch je natretý na čierne. Takéto teleso absorbuje prakticky všetko dopadajúce žiarenie.

²⁾ V niektorej literatúre sa používa aj termín rotačný impulz.

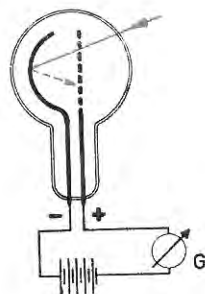
³⁾ Číta sa *há trans*.

častice vibrujú a ktoré mení svoju energiu tým, že vysiela alebo pohlcuje žiarenie s frekvenciou, ktorá sa rovná frekvencii vibrácií jeho častíc. A. Einstein neskôr dokázal, že predstava o energetických kvantách platí všeobecne pre akúkoľvek výmenu žiarivej energie s látkou.

Správnosť kvantovej teórie potvrdil aj tzv. *fotoelektrický jav* (A. G. Stoletov a W. Hallwachs 1888), ktorý uspokojivo vysvetlil A. Einstein (1905).

Podstata fotoelektrického javu je tá, že vplyvom energie dodanej účinkom svetla sa z niektorých látok uvoľňujú elektróny, čím sú vytvorené podmienky na premenu svetelnej energie na elektrický prúd. Tento jav sa využíva pri konštrukcii vákuových fotočlánkov (obr. 3.13).

Poznatky získané zo skúmania fotoelektrického javu sa nedajú dobre vysvetliť z hľadiska vlnového charakteru žiarenia. Einstein prišiel pri štúdiu tohto javu k záveru, že svetlo má aj charakter korpuskulárny a skladá sa z častíc, ktoré pomenoval *fotónmi*. Každý fotón je nositeľom energie, ktorá zodpovedá veľkosti elementárneho kvanta $Q_\nu = h\nu$.



Obr. 3.13. Vákuový fotočlánok;

Katóda je pokrytá alkalickým kovom, anóda je sieťková,
 ————— svetelný lúč,
 - - - - - elektrón uvoľnený z kovu

Týmto možno pochopiť, že nie všetky lúče sú schopné rovnako uvoľňovať elektróny z rôznych kovov. Z alkalických kovov sa napr. uvoľňujú elektróny už vplyvom infračerveného a viditeľného žiarenia, kým z iných kovov, napr. zinku, až účinkom ultrafialového žiarenia. Jestvujú vždy lúče určitej vlnovej dĺžky, charakteristickej pre daný kov, z ktorého lúče kratšej vlnovej dĺžky uvoľňujú a dlhšej vlnovej dĺžky neuvoľňujú elektróny. Je to preto, že lúče s kratšou vlnovou dĺžkou sú energeticky bohatšie. Z predchádzajúceho možno uvažovať o pevnosti pútania elektrónov atómami prvkov.

Keď má fotón energiu $Q_\nu = h\nu$, môžeme mu podľa Einsteinovho vzťahu medzi hmotnosťou a energiou pripísať aj určitú hmotnosť

$$m_\nu = \frac{Q_\nu}{c^2} = \frac{h\nu}{c^2} \quad (3.7)$$

Podobne môžeme fotónu, ktorý letí rýchlosťou c (rýchlosť svetla), pripísať určitú hybnosť

$$p_\nu = m_\nu c = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (3.8)$$

Pritom sa však fotóny správajú aj ako vlnenie, ktoré má podľa (3.8) vlnovú dĺžku

$$\lambda = \frac{h}{m_\nu c} = \frac{h}{p_\nu} \quad (3.9)$$

Takýto dvojaký charakter, korpuskulárny i vlnový, je vo všeobecnosti vlastnosťou nie len fotónov, ale aj iných mikročastíc. Tento poznatok sa stal východiskovým princípom novej fyzikálnej teórie, *vlnovej mechaniky* (pozri str. 57).

Bohrov model atómu

Opierajúc sa o planetárny model atómu a aplikujúc výsledky kvantovej teórie, vytvoril dánsky fyzik N. Bohr (1913) teóriu vodíkového atómu, známu pod menom *Bohrov model atómu*. Hoci tento model mal obmedzenú platnosť, bol schopný uspokojivo objasniť čiarové spektrum vodíka, a to aj po kvantitatívnej stránke. Preto znamenal významný medzistupeň vo vývoji názorov na štruktúru atómu.

Základom Bohrovho modelu atómu bol predpoklad, že elektrón vo vodíkovom atóme obieha okolo jadra po určitých kruhových dráhach,¹⁾ v ktorých jeho energia ostáva stála. Takéto dráhy, ktorých existuje celý rad (vo všeobecnosti nekonečný počet), teda predstavujú *stacionárne stavy* elektrónu alebo jeho *energetické hladiny*. Každá možná dráha je pritom vymedzená podmienkou, podľa ktorej moment hybnosti obiehajúceho elektrónu $r m_e v$ (r — polomer dráhy, m_e — hmotnosť elektrónu, v — jeho obvodová rýchlosť) sa rovná celému násobku konštanty $\hbar$, teda

$$r m_e v = n \hbar \quad (3.10)$$

Celé číslo n , ktoré určuje poradie elektrónových dráh, sa označuje ako *kvantové číslo*.

Elektrón vyžaruje energiu iba pri prechode z jedného stacionárneho stavu s vyššou energiou E' na iný, v ktorom má nižšiu energiu E'' . Energetický rozdiel týchto stavov sa vyžiarí vo forme svetelného kvanta (fotónu), čo možno vyjadriť rovnicou

$$E' - E'' = h\nu \quad (3.11)$$

ktorá určuje kmitočet vysielaného žiarenia. Obdobný vzťah platí aj pre pohlcovanie energie, keď elektrón naopak prechádza do stavu s väčšou energiou.

Na základe rovnice (3.10) a pomocou zákonov klasickej dynamiky možno odvodiť pre polomer r určitej dráhy elektrónu a jeho celkovú energiu E na tejto dráhe výrazy:

$$r = n^2 \frac{\varepsilon_0 \hbar^2}{\pi m_e e^2} = n^2 a_0 \quad (3.12)$$

$$E = - \frac{m_e e^4}{8 \varepsilon_0^2 \hbar^2 n^2} = - \frac{R_\infty h c}{n^2} \quad (3.13)$$

kde ε_0 je permitivita vákua, m_e — pokojová hmotnosť elektrónu, e — jeho náboj a c — rýchlosť svetla vo vákuu. Veličina $a_0 = \varepsilon_0 \hbar^2 / \pi m_e e^2$ značí polomer prvej dráhy ($n = 1$) vo vodíkovom atóme a má hodnotu $5,291\,770\,6(44) \cdot 10^{-11} \text{ m} \approx 0,052\,9 \text{ nm}$. Táto veličina sa v atómovej fyzike používa ako jednotka dĺžky a označuje sa ako *Bohrov polomer*. Konštanta $R_\infty = m_e e^4 / 8 \varepsilon_0^2 \hbar^3 c$ sa nazýva *Rydbergova konštanta*²⁾ a jej hodnota je $1,097\,373\,177(83) \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$.

¹⁾ Takáto predstava o pohybe elektrónu v atóme je, pravda, veľkým zjednodušením (pozri str. 58 a 64).

²⁾ Index ∞ znamená, že Rydbergova konštanta zodpovedá stavu, v ktorom sa predpokladá nehybné jadro.

Spektrum atómového vodíka podľa Bohrovho modelu atómu

Ak vyjdeme z Bohrovho modelu atómu, bolo by možné vznik jednotlivých čiar atómového spektra vodíka vysvetliť jednoduchou prechodmi elektrónu zo stavov s vyšším obsahom energie na stavy, ktoré sú energeticky nižšie. Ak dosadíme do rovnice (3.11) za E' a E'' výrazy z rovnice (3.13), dostaneme:

$$h\nu = E' - E'' = R_{\infty}hc \left(-\frac{1}{n'^2} + \frac{1}{n''^2} \right) \quad (3.14)$$

a odtiaľ vyplýva pre vlnocet $\tilde{\nu} = \nu/c$

$$\tilde{\nu} = R_{\infty} \left(\frac{1}{n''^2} - \frac{1}{n'^2} \right) \quad (3.15)$$

Vidíme, že rovnica (3.15) sa formálne zhoduje s empiricky zisteným Balmerovým vzorcom (3.3) pre vlnocety čiar v atómovom spektre vodíka. Keďže sa ukázalo, že teoreticky vypočítaná hodnota konštanty R_{∞} je veľmi blízka hodnote Rydbergovej konštanty R_H , zistenej zo spektroskopických meraní, je možné Bohrov model v podstate považovať za vyhovujúci.

Keď sa elektrón nachádza vo vodíkovom atóme na najnižšej energetickej hladine ($n = 1$), atóm je v základnom stave. No, ak atóm dostane zvonka energiu, elektrón vystúpi z najnižšej hladiny na niektorú vyššiu hladinu (s väčším n); takýto stav sa označuje ako *vzbudený*. Tento vzbudený stav trvá len veľmi krátko (priemerne 10^{-8} až 10^{-9} s). Pri spätnom prechode elektrónu na nižšiu hladinu uvoľní atóm nadbytočnú energiu vo forme svetelného kvanta (fotónu), čím vzniká príslušná spektrálna čiara. Jednotlivé prechody z rôznych vyšších hladín na tú istú nižšiu hladinu zodpovedajú vzniku rôznych čiar určitej série. Čiary Balmerovej série sú spôsobené prechodom elektrónu z hladiny tretej, štvrtej atď., do hladiny druhej. Okrem toho Bohr predpovedal ešte ďalšie série čiar, ktoré by boli podmienené prechodom elektrónu z vyšších hladín do hladiny prvej, tretej a štvrtej. Vlnocety čiar týchto sérií sa môžu vypočítať z rovnice (3.15) pri $n'' = 1$ a $n' = 2, 3, 4, \dots$; $n'' = 3$ a $n' = 4, 5, \dots$; $n'' = 4$ a $n' = 5, 6, \dots$. Ihneď po vyslovení predpokladu o existencii nových sérií v atómovom spektre vodíka začali fyzici s pokusmi o ich objavenie. Skutočne, už r. 1915 objavil T. Lyman prvé tri čiary novej série v ďalekej ultrafialovej oblasti (Lymanova séria) a F. S. Brackett objavil r. 1922 ďalšie čiary už známej série v infračervenej oblasti (Paschenova séria), ako aj prvé čiary ďalšej série v infračervenej oblasti (Brackettova séria). Napokon A. H. Pfund zistil r. 1924 novú čiaru ako začiatok série v ďalekej infračervenej oblasti (Pfundova séria). Základné údaje o známych sériách atómového spektra vodíka sú uvedené v tab. 3.1.

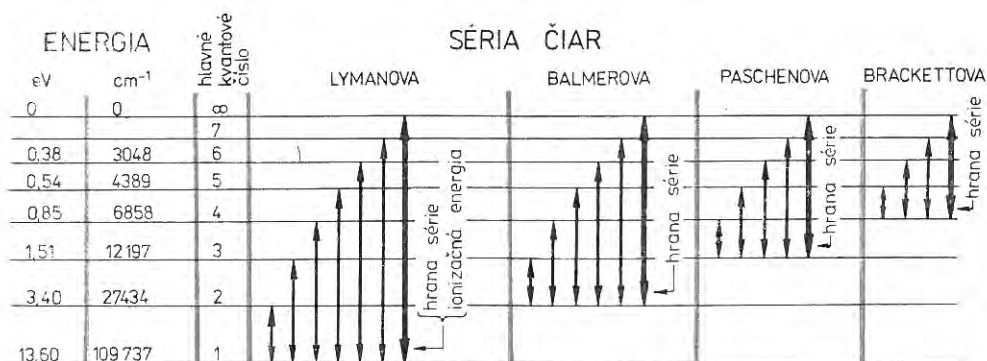
Tabuľka 3.1

SÉRIE ATÓMOVÉHO SPEKTRA VODÍKA

Séria	n''	n'	1. čiara [cm^{-1}]	Hrana [cm^{-1}]
Lymanova	1	2, 3, 4 atď.	82 303	109 737
Balmerova	2	3, 4, 5 atď.	15 241	27 434
Paschenova	3	4, 5, 6 atď.	5 335	12 197
Brackettova	4	5, 6, 7 atď.	2 469	6 858
Pfundova	5	6 atď.	1 341	4 389

Namerané vlnočty čiar uvedených sérií sa veľmi dobre zhodovali s teoretickými, čo nepochybne znamenalo veľký úspech Bohrovej teórie.

Na obr. 3.14 je schematicky znázornený mechanizmus vzniku jednotlivých sérií v atómovom spektre vodíka. Energie jednotlivých hladín sú vyjadrené v elektrón-voltoch¹⁾ a taktiež, ako je v spektroskopii zvykom, v jednotkách vlnočtu (cm^{-1}),²⁾ čo sú príslušné spektrálne termy. Rozdiel ľubovoľných dvoch hladín potom určuje energiu, ktorú elektrón pri takom prechode vyžiari, a to je podľa rovnice (3.15) vlnočet emitovanej spektrálnej čiary. Súčasne vidíme, že na prenesenie elektrónu z prvej hladiny do nekonečnej vzdialenosti je potrebná energia 13,60 eV čiže $109\,737\text{ cm}^{-1}$. Táto dôležitá konštanta sa nazýva *ionizačná energia vodíkového atómu* a je určená hranou Lymanovej série.



Obr. 3.14. Energetické hladiny elektrónu vo vodíkovom atóme;

Energetické rozdiely medzi hladinami sú len kvalitatívne naznačené

Význam a ohraničenosť Bohrovho modelu

Z Bohrovho modelu atómu prvý raz vyplynula požiadavka kvantovania energie pri výklade dejov prebiehajúcich v elektrónovom obale. Jeho základný význam bol v tom, že bol schopný jednoducho a v zásade správne objasniť energetické pomery vo vodíkovom atóme. Skoro však vznikli vážne ťažkosti, najmä v súvislosti s tzv. jemnou štruktúrou čiar v atómovom spektre vodíka,³⁾ ako aj so štiepením spektrálnych čiar pod účinkom silného magnetického poľa (*Zeemanov jav*). Za účelom prehĺbenia Bohrovho modelu nemecký fyzik A. Sommerfeld (1915) zaviedol predstavu o pohybe elektrónu nielen po kruhových, ale aj po eliptických dráhach. Tak vznikol kombinovaný *Bohrov—Sommerfeldov model atómu*, ktorý však napriek istým čiastkovým úspechom nepriinesol zásadný pokrok vo vývine teórie elektrónových obalov. Predovšetkým nedával základ pre podrobnú interpretáciu atómových spektier prvkov s viacelektrónovými atómami, ani pre pochopenie chemických vlastností prvkov a ich periodického charakteru.

¹⁾ Elektrónvolt (eV) značí jednotku energie; $1\text{ eV} = 1,602\,189\,2 \cdot 10^{-19}\text{ J}$.

²⁾ Pre prepočet vlnočtu na energiu platí vzťah $Q [\text{J}] = 1,986\,478 \cdot 10^{-23}\text{ J} \cdot \text{cm} \cdot \tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$.

³⁾ Pri silnej disperzii sa jednotlivé čiary javia zložené z niekoľkých zložiek s veľmi blízkym vlnočtom.

Bohrov i Bohrov—Sommerfeldov model síce kvantoval moment hybnosti elektrónu, ale inak chápal elektrón ako bežné teliesko, ktoré podlieha zákonom klasickej mechaniky. To bol ich zásadný nedostatok. Stále jasnejšie sa totiž ukazovalo, že na atómové deje nemožno aplikovať princípy klasickej mechaniky, ale len novej mechaniky mikročastíc, tzv. *kvantovej mechaniky*.

Základné predstavy kvantovej mechaniky

Pri výklade kvantovej teórie sme objasnili dvojaký charakter žiarenia — korpuskulárny a vlnový — a zdôraznili sme, že táto dvojakosť vlastností sa prejavuje aj pri iných mikročasticách, ako sú elektróny, protóny, α -častice i celé molekuly. Francúzsky fyzik L. de Broglie (1924) vyslovil myšlienku, že pohyb akejkoľvek častice je spojený vždy s určitým vlnením a stal sa tak zakladateľom tzv. *vlnovej mechaniky*.

Obdobne ako hybnosť fotónu (pozri str. 53) je daná vzťahom $p_\nu = m_\nu c = h/\lambda$, platí aj pre iné častice, pohybujúce sa rýchlosťou v , vzťah

$$p = mv = \frac{h}{\lambda} \quad (3.16)$$

Z toho dostávame pre vlnovú dĺžku de Broglieho vln, združených s pohybujúcimi sa časticami

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (3.17)$$

Krátko po vyslovení tohto názoru sa experimentálne dokázalo, že pri dopade elektrónov na kryštály nastávajú obdobné javy, ako pri dopade röntgenových lúčov. Napríklad G. P. Thompson (1927) zistil, že pri dopade prúdu elektrónov na kovovú fóliu vzniká na druhej strane fólie na fotografickej doske sčernanie v podobe sústredných krúžkov. Keď v priestore za kovovou fóliou pôsobil magnetickým poľom, tvar týchto obrazcov sa zmenil, čím sa dokázalo, že sčernanie nespôsobujú röntgenové lúče. Zistený jav sa dal teda vysvetliť len tým, že obrazce na doske sa tvoria ohybom elektrónov na mikroskopických kryštálikoch fólie, čo dokazuje, že elektróny sa tu správajú obdobne ako elektromagnetické vlnenie. Premeraním obrazca možno zistiť „vlnovú dĺžku“ elektrónov, ktorej závislosť od ich rýchlosti vyhovuje presne rovnici (3.17).

Pretože vlnová mechanika hlbšie vystihovala charakter pohybu elektrónov, bola schopná vyriešiť rad otázok, ktoré Bohrova—Sommerfeldova teória vyriešiť nemohla.

Pomocou vlnovej mechaniky možno napr. vysvetliť, prečo elektrón nemôže obiehať okolo jadra po ľubovoľných, ale len po určitých dráhach, na ktorých pozdĺž celej kružnice platí vzťah $r m_e v = n h / 2\pi$. Keď dĺžka dráhy, na ktorej sa pohybuje elektrón, sa rovná $2\pi r$, a elektrón má vlnový charakter pohybu, musí táto dĺžka obsahovať celistvý násobok vln pohybojúceho sa elektrónu (v prípade $r \gg \lambda$)

$$2\pi r = n\lambda = n \frac{h}{mv} \quad (3.18)$$

V takom prípade sa vytvára stacionárna vlna a príslušná dráha je stabilná. V hociktovej inej dráhe by sa celé vlnenie interferenciou rušilo a stabilná dráha by nemohla existovať.

De Broglieho myšlienky v ďalších rokoch rozviedol a matematicky podložil E. Schrödinger. Okrem toho W. Heisenberg nezávisle od týchto bádateľov rozpracoval inú mechaniku mikročastíc, tzv. *maticovú mechaniku*, ktorej výsledky sú však celkom konzistentné s výsledkami vlnovej mechaniky. Tak sa vytvorila

nová rozsiahla oblasť teoretickej fyziky, mechanika mikrosвета, ktorá sa všeobecne označuje ako **kvantová mechanika**. Táto disciplína v súčasnosti úspešne rieši všetky hlavné problémy atómovej i molekulovej fyziky. No preto, že jej matematická stránka je veľmi zložitá, môžeme tu z nej uviesť len niektoré najzákladnejšie poznatky.

Pohyb elektrónu je v kvantovej mechanike opísaný pomocou tzv. **vlnovej funkcie** ψ , ktorú možno získať riešením Schrödingerom objavenej vlnovej rovnice.

Schrödingerova vlnová rovnica má pre jedinú mikročasticu a pre časove ustálený dej takýto tvar:

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0 \quad (3.19)$$

kde $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ je Laplaceov operátor (x, y a z sú karteziánske súradnice), m je hmotnosť častice, E jej celková a V potenciálna energia.¹⁾

Je to diferenciálna rovnica druhého poriadku, ktorá sa môže exaktne riešiť len pre najjednoduchšie systémy (napr. atóm vodíka, pozri str. 59). Vo väčšine prípadov sú pre jej riešenie potrebné určité aproximácie.

Vlnová funkcia ψ je pri stacionárnom stave atómu funkciou priestorových súradníc elektrónu x, y a z a je vo všeobecnosti komplexnou veličinou. Preto má fyzikálny zmysel len štvorec jej modulu $|\psi|^2 = \psi^* \psi$, kde ψ^* je komplexne združená funkcia. Ak $|\psi|^2$ násobíme elementom objemu $dV = dx dy dz$, vyjadruje súčin $|\psi|^2 dV$ *pravdepodobnosť výskytu elektrónu* v malom objeme dV okolo bodu daného súradnicami x, y a z . Z tohto dôvodu sa veličina $|\psi|^2$ bežne označuje ako *hustota pravdepodobnosti výskytu elektrónu*. V prípade reálnej hodnoty ψ je, pravda, hustota pravdepodobnosti určená jednoducho štvorcom ψ^2 . Namiesto klasického opisu pohybu elektrónu s pevne určenou dráhou (trajektóriou) sa teda v kvantovej mechanike robí iba *štatistický opis* výskytu elektrónu.

Fyzikálne prijateľné riešenie Schrödingerovej vlnovej rovnice musí vyhovovať určitým podmienkam. Predovšetkým, musí byť jednoznačné, konečné a spojité v celom intervale zmien nezávisle premenných (vrátane nekonečna). Ďalej, musí byť splnená podmienka tzv. *normalizácie*

$$\int_V \psi^* \psi dV = 1 \quad (3.20)$$

Táto podmienka zohľadňuje ten samozrejмый fakt, že sa elektrón niekde v priestore musí nachádzať. Príslušnú vlnovú funkciu považujeme potom za *normalizovanú*.

Riešenia, vyhovujúce uvedeným podmienkam, jestvujú len pre určité hodnoty celkovej energie E . Označujú sa ako *vlastné hodnoty* a im príslušné vlnové funkcie ako *vlastné funkcie*. Môže sa stať, že jednej vlastnej hodnote prísluší niekoľko vlastných funkcií. V tom prípade sa daná vlastná hodnota označuje ako *degenerovaná*.

Princíp neurčitosti

Podľa klasickej mechaniky možno stanoviť polohu i rýchlosť telesa v určitom okamihu v podstate s neobmedzenou presnosťou. Je to preto, že pri telesách makroskopických rozmerov sú ich „vlnové“ vlastnosti prakticky úplne zanedbateľné. Iná situácia je však vo svete mikro-

¹⁾ Podrobnosti sa možno dozvedieť z učebníc teoretickej fyziky alebo kvantovej mechaniky; pozri napr. E. V. Špolskij: Atomová fyzika I, Stát. nakl. tech. lit., Praha 1957, str. 357.

častíc, ktoré v dôsledku dvojakeho charakteru majú presnosť súčasného stanovenia polohy a rýchlosti principiálne obmedzenú. Toto obmedzenie, ktoré odvodil r. 1927 W. Heisenberg, sa označuje ako *princíp neurčitosti*. Vyjadruje ho rovnica

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar \quad (3.21)$$

kde Δx značí neurčitosť v stanovení polohy a Δp_x neurčitosť v stanovení hybnosti častice v smere osi x . Analogické rovnice platia, pravda, pre nepresnosti polohy a hybnosti častice aj v smere osí y a z .

V zmysle rovnice (3.21) možno povedať, že čím presnejšie určíme polohu častice, tým menej presne môžeme určiť jej hybnosť a naopak. Pri celkom presnom stanovení jednej z týchto veličín, druhú veličinu nemožno vôbec stanoviť.

Heisenbergov princíp neurčitosti má osobitný význam pre výklad pohybu elektrónu vo vnútri atómu. Jeho dôsledkom je, že polohu elektrónu možno opísať pomocou vlnovej funkcie len s istou pravdepodobnosťou, čo je podstatným rysom kvantovo-mechanického modelu atómu.

Kvantovo-mechanický model atómu

Keď sa podrobnejšie analyzovali čiarové spektrá vodíka, ako aj ich správanie sa v magnetickom a elektrickom poli, zistilo sa, že pozorované fakty nemožno úplne objasniť vychádzajúc z Bohrovho—Sommerfeldovho modelu atómu. Ako sme už naznačili, obmedzenosť tohto modelu nedávala na to dostatočnú teoretickú bázu, a preto pre úspešnú interpretáciu experimentálnych poznatkov bolo potrebné vypracovať principiálne nový, *kvantovo-mechanický model atómu*, ktorého hlavné rysy podávame v ďalšom texte.

Základom kvantovo-mechanického modelu atómu sú výsledky, získané riešením Schrödingerovej vlnovej rovnice pre atóm vodíka. Tieto výsledky možno potom použiť aj pre atómy, ktoré obsahujú väčší počet elektrónov.

Schrödingerova vlnová rovnica má pre vodíkový atóm tvar

$$\Delta\psi + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left(E - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi = 0 \quad (3.22)$$

kde r je vzdialenosť elektrónu od jadra; význam ostatných symbolov pozri str. 54 a 58. Pre riešenie tejto rovnice je výhodné prejsť od karteziánskych súradníc x, y a z k sférickým súradniciam r, ϑ a φ , ktorých vzťah ku karteziánskym súradniciam vidieť na obr. 3.15.

Funkciu $\psi(r, \vartheta, \varphi)$, ktorá je riešením rovnice (3.22) transformovanej do sférických súradníc, možno napísať ako súčin dvoch funkcií

$$\psi(r, \vartheta, \varphi) = R(r) Y(\vartheta, \varphi) \quad (3.23)$$

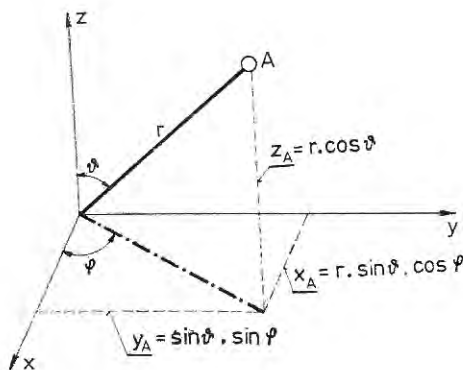
$R(r)$ predstavuje *radiálnu* a $Y(\vartheta, \varphi)$ *uhlovú (angulárnu) časť* vlnovej funkcie.

Kvantové čísla. Všimnime si najskôr *uhlovú časť vlnovej funkcie*. Funkcia $Y(\vartheta, \varphi)$ charakterizuje rozdelenie elektrónovej hustoty na povrchu gule s ľubovoľným polomerom (v závislosti od ϑ a φ). Dá sa opäť vyjadriť v tvare súčinnu:

$$Y(\vartheta, \varphi) = N_{\vartheta, \varphi} P_l^{|m_l|}(\cos \vartheta) e^{im_l \varphi} \quad (3.24)$$

kde $N_{\vartheta, \varphi}$ je tzv. *normalizačný koeficient*, e je základ prirodzených logaritmov a $i = \sqrt{-1}$. Funkcia $P_l^{|m_l|}(\cos \vartheta)$ má tvar polynómu premennej $\cos \vartheta$, $(l - |m_l|)$ -tého stupňa, násobeného výrazom $(1 - \cos^2 \vartheta)^{|m_l|/2}$. Ako vidieť, matematický opis je tu

pomerne zložitý, a nie je cieľom podrobnejšie sa ním tu zaoberať.¹⁾ Dôležité je však zistenie, že rovnica (3.24) dáva vyhovujúce vlnové funkcie len vtedy, ak m_l je nula alebo celé číslo v intervale od -1 do $+1$. Tieto čísla sa označujú ako *kvantové*: m_l je **magnetické** a l je **orbitálne** čiže **vedľajšie kvantové číslo**. Pre dané l môže m_l nadobúdať tieto hodnoty: $l, l-1, \dots, 1, 0, -1, \dots, -l+1, -l$, t. j. celkove $2l+1$ rôznych hodnôt; napr. pre $l=3$ môže byť $m_l = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$.



Obr. 3.15. Sférické súradnice a ich vzťah ku karteziánskym súradniciam

Normalizačný koeficient $N_{\theta, \varphi}$ upravuje vlnovú funkciu tak, aby bola splnená podmienka

$$\iint_S Y^*(\theta, \varphi) Y(\theta, \varphi) d(\cos \theta) d\varphi = 1 \quad (3.25)$$

ktorá vyjadruje, že sa elektrón musí nachádzať niekde na povrchu gule S . Príslušným výpočtom získame pre $N_{\theta, \varphi}$ vzťah

$$N_{\theta, \varphi} = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m_l|)!}{4\pi(l+|m_l|)!}} \quad (3.26)$$

Aj z tohto vzťahu plynie, že maximálna hodnota $|m_l|$ sa musí rovnať l .

Radiálna časť vlnovej funkcie charakterizuje rozdelenie elektrónovej hustoty pozdĺž polomeru gule. Z matematického opisu (ktorý je opäť zložitý) plynie, že táto funkcia je určená *kvantovými číslami* n a l . Číslo n sa označuje ako **hlavné kvantové číslo** a môže mať všetky celé hodnoty od 1 do ∞ . Je to kvantovo-mechanický analóg kvantového čísla n Bohrovej teórie (pozri str. 54). Maximálna hodnota l je $n-1$, takže pre každé n môže l nadobúdať hodnoty od 0 do $n-1$, teda celkove n rôznych hodnôt. Napríklad hlavnému kvantovému číslu $n=3$ prináležia tri hodnoty orbitálneho kvantového čísla, a to 0, 1 a 2.

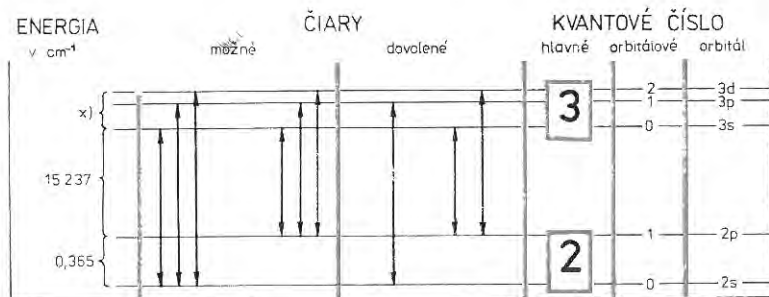
¹⁾ Pozri napr. J. Pišút—L. Gomolčák: Úvod do kvantovej mechaniky, Alfa, Bratislava 1975, str. 381.

Energetické stavy elektrónov v atóme. Riešením Schrödingerovej vlnovej rovnice pre vodíkový atóm sa zistilo, že vlastným funkciám (3.24) zodpovedajú vlastné hodnoty dané výrazom

$$E = - \frac{R_{\infty}hc}{n^2} \quad (3.27)$$

Pre energiu elektrónu vo vodíkovom atóme teda vychádzajú tie isté hodnoty ako v Bohrovej teórii (pozri str. 54), len bez akýchkoľvek predbežných podmienok (postulátov).

Energia jednotlivých stavov vodíkového atómu závisí podľa rovnice (3.27) len od hlavného kvantového čísla n . Pri každej hodnote E možno napísať n^2 vlnových funkcií,¹⁾ ktoré sú riešeniami vlnovej rovnice. To znamená, že každá energetická hladina je n^2 -razy degenerovaná.



Obr. 3.16. Schéma vzniku jemnej štruktúry čiar v atómovom spektre vodíka;

x) Energetické rozdiely medzi hladinami s $n = 3$ sú nemerateľne malé, preto sa pozorujú len dve čiary namiesto dovolených troch

Poznatok o nezávislosti energetických stavov vo vodíkovom atóme od orbitálneho kvantového čísla l sa získal pri zanedbaní efektov, vyplývajúcich z teórie relativity. Zohľadnenie týchto efektov vo vlnovej rovnici vedie k odstráneniu degenerácie stavov vzhľadom na l a k ich štiepeniu na hladiny s trochu odlišnou energiou. To umožňuje interpretáciu jemnej štruktúry čiar atómového spektra vodíka.

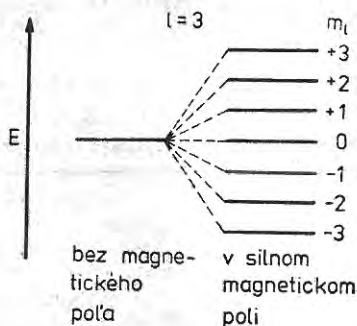
Pri $n = 1$ je možná len jedna energetická hladina, avšak pri $n = 2$ sa vytvárajú dve energetické hladiny ($l = 0$ a 1), pri $n = 3$ tri energetické hladiny ($l = 0, 1$ a 2) atď., ako je to schematicky naznačené na obr. 3.16. Z toho vyplýva, že prvá čiara Balmerovej série, ktorá vzniká prechodom elektrónu zo stavu s $n = 3$ do stavu s $n = 2$, mohla by mať šesť zložiek, ako je to na obr. 3.16 naznačené vľavo. No dovolené sú len také prechody, pri ktorých sa orbitálne kvantové číslo l zmení o ± 1 ; hlavné kvantové číslo n sa môže zmeniť o ľubovoľný počet jednotiek. Podľa toho môže uvažovaná čiara vzniknúť len trojakým spôsobom, ako je to naznačené na obr. 3.16 napravo.

¹⁾ Tento počet sa stanoví sumáciou

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 1 + 3 + 5 + \dots + (2n-1) = n^2$$

V atónoch s viac elektrónmi nastáva vzájomná interakcia (odpuďzovanie) elektrónov (pozri str. 67), v dôsledku ktorej stavu s rôznou hodnotou l (pri rovnakej hodnote n) prestávajú byť energeticky rovnocenné (degenerované). Každá hladina s danými kvantovými číslami n a l je ešte $(2l + 1)$ -razy degenerovaná a táto degenerácia sa dá odstrániť len účinkom vonkajšieho magnetického poľa (obr. 3.17). To sa experimentálne prejavuje pri tzv. Zeemanovom jave (pozri str. 57).

Momenty hybnosti elektrónu. Fyzikálny význam orbitálneho a magnetického kvantového čísla tkvie v ich súvisi s momentom hybnosti elektrónu v atóme a jeho priemetom na smer magnetického poľa.



Obr. 3.17. Rozštiepenie sedem razy degenerovanej energetickej hladiny v magnetickom poli

Zo Schrödingerovej vlnovej rovnice vychádza pre veľkosť momentu hybnosti elektrónu, charakterizovaného v atóme orbitálnym kvantovým číslom l , t. j. orbitálneho momentu hybnosti, vzťah

$$l = \sqrt{l(l+1)} \hbar \quad (3.28)$$

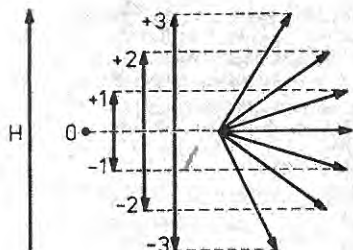
Podľa toho elektrón pri $l = 0$ má orbitálny moment hybnosti rovný nule, pri $l = 1$ rovný $\sqrt{2} \hbar$, pri $l = 2$ rovný $\sqrt{6} \hbar$ atď. Pre priemet orbitálneho momentu hybnosti do smeru vonkajšieho magnetického poľa H potom dostávame

$$l_H = m_l \hbar \quad (3.29)$$

Napríklad, orbitálny moment hybnosti, ktorého absolútna hodnota je $\sqrt{12} \hbar$, má jednotlivé priemety l_H rovné $0, \pm \hbar, \pm 2\hbar$ a $\pm 3\hbar$ (obr. 3.18).

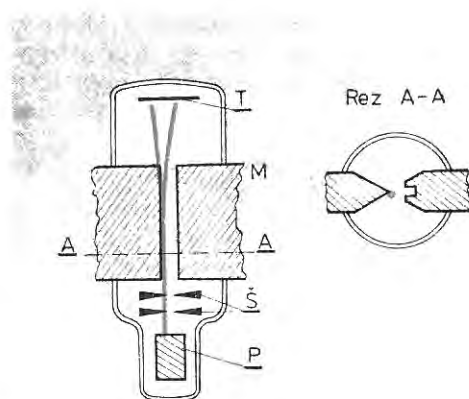
Dubleťová štruktúra čiar v atómových spektrách, ako aj anomálie v štiepení spektrálnych čiar v magnetickom poli sa dali vysvetliť len predpokladom, že elektrón sa vyznačuje určitým vnútorným momentom hybnosti, ktorý sa označuje názvom **spin**.

Tento predpoklad, ktorý zaviedli r. 1925 G. E. Uhlenbeck a S. A. Goudsmit, umožnil aj objasnenie výsledkov pokusov O. Sterna a W. Gerlacha (1921). Úzky zväzok atómov (napr. striebra), ktorý prechádzal silne nehomogénnym magnetickým poľom vo vysokom vákuu, sa rozštiepil na dva symetricky rozložené zväzky (obr. 3.19), zodpovedajúce dvom orientáciám spinu na smer pôsobiaceho poľa.



Obr. 3.18. Priestorové kvantovanie orbitálneho momentu hybnosti pri $l = 3$

Na určenie spinu elektrónu a jeho smerovej orientácie sa zaviedli kvantové čísla s a m_s . **Spinové kvantové číslo** s má hodnotu len $1/2$. Číslo m_s je k s v rovnakom vzťahu ako m_l k l , a preto môže mať hodnoty $+1/2$ a $-1/2$.



Obr. 3.19. Usporiadanie pokusu Sterna a Gerlach;

P — piecka na atomizáciu kovu, Š — štrbiny vymedzujúce úzky zväzok letiacich atómov, M — pólové nástavce magnetu, T — tienidlo na registráciu dopadajúcich atómov

Spin elektrónu a jeho priemet do smeru vonkajšieho magnetického poľa H sú dané podobnými výrazmi ako orbitálny moment hybnosti a jeho priemet I_H , teda

$$s = \sqrt{s(s+1)} \hbar \quad (3.30)$$

a

$$s_H = m_s \hbar \quad (3.31)$$

Vzhľadom na možné hodnoty s a m_s z týchto rovníc vychádza pre absolútnu veľkosť spinu $(\sqrt{3}/2) \hbar$ a pre jeho priemet do smeru magnetického poľa $\pm(1/2)\hbar$.

Poznamenajme ešte, že informácie o spine sa nedajú získať zo Schrödingerovej vlnovej rovnice, ale len z relativistickej vlnovej rovnice prvého poriadku, ktorú našiel P. A. M. Dirac. Je to špecifická vlastnosť mikročastíc a akákoľvek jej „klasická“ interpretácia, ako predstavou rotácie častice okolo svojej osi, je nekorektná.

Orbitály v atóme vodíka

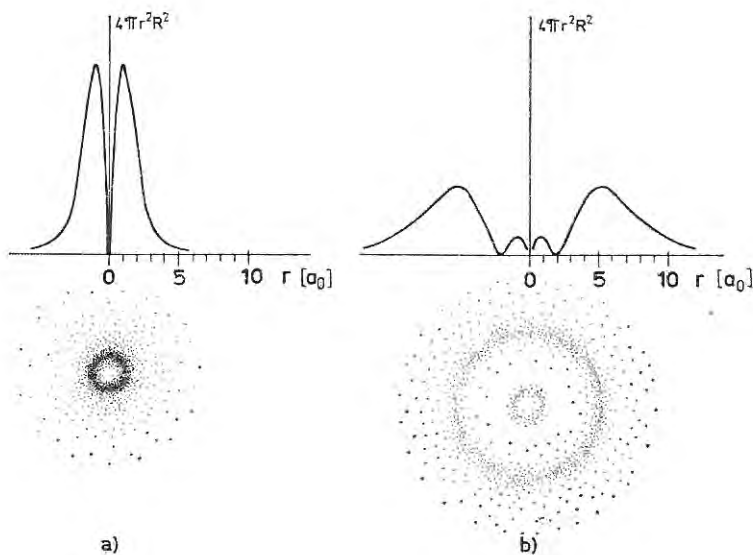
Ako sme poznali, vlnové funkcie atómu vodíka súvisia s rozložením elektrónovej hustoty v priestore okolo jadra. Tieto funkcie sú určené kvantovými číslami n , l a m_l a označujú sa názvom **orbitály**. V prenesenom zmysle sa tento názov bežne používa aj pre časť priestoru, vymedzenú pre elektrónovú hustotu príslušnou vlnovou funkciou, prípadne jej štvorcom.

Orbitály s rôznym orbitálnym kvantovým číslom označujeme podľa spektroskopie konvenčne písmenami s, p, d, f, ... (hodnoty $l = 0, 1, 2, 3, \dots$). Pred toto písmeno sa obvykle pripája údaj hlavného kvantového čísla, napr. 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d atď. Všetky orbitály, ktoré majú rovnaké hlavné kvantové číslo n , nachádzajú sa na jednej **vrstve**; niekedy sa používa aj termín **sféra**. Jednotlivé vrstvy sa označujú takto: $n = 1$ — vrstva K, $n = 2$ — vrstva L, $n = 3$ — vrstva M atď.

Rozloženie jednotlivých orbitálov v priestore je určené jednak radiálnou, jednak uhlovou časťou vlnovej funkcie. Kvantové čísla n a l pritom udávajú počet tzv.

uzlových plôch, na ktorých *pravdepodobnosť výskytu elektrónu je nulová*. Z toho plynie aj požiadavka celistvosti týchto kvantových čísiel.

Radiálne rozloženie orbitálov. Použitím radiálnej časti vlnovej funkcie možno stanoviť pravdepodobnosť výskytu elektrónu vo vzdialenosti r od jadra. Ak násobíme štvorec tejto funkcie povrchom gule, t. j. výrazom $4\pi r^2$, udáva vzniknutý súčin pravdepodobnosť, s akou elektrón nájdeme na ktoromkoľvek mieste povrchu gule s polomerom r . Na obr. 3.20 je vynesená pravdepodobnosť výskytu elektrónu v závislosti od r pre orbitál $1s$ ($n = 1, l = 0$) a $2s$ ($n = 2, l = 0$). Z obr. 3.20a vyplýva,



Obr. 3.20. Radiálne rozloženie elektrónovej hustoty orbitálov $1s$ a $2s$

že maximálna pravdepodobnosť výskytu elektrónu v orbitále $1s$ je vo vzdialenosti a_0 , udávajúcej polomer prvej kruhovej dráhy elektrónu podľa Bohrovej teórie, hoci je od nuly rôzna i pre iné vzdialenosti než a_0 . Z krivky na obr. 3.20b je zrejmé, že v orbitáli $2s$ jestvuje guľová plocha, na ktorej hustota náboja elektrónu klesá na nulu, to znamená uzlová plocha. Možno dokázať, že pre orbitál s kvantovými číslami n a l je počet guľových uzlových plôch daný vzťahom $n - l - 1$, takže napr. orbitál $2p$ nemá nijakú guľovú uzlovú plochu, orbitál $3p$ jednu, orbitál $3s$ dve atď.

Uhlové rozloženie orbitálov. Pomocou uhlovej časti vlnovej funkcie možno opísať smerovú pravdepodobnosť výskytu elektrónu. V prípade $l = 0$ (orbitály s) má táto funkcia tvar

$$\psi(s) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \quad (3.32)$$

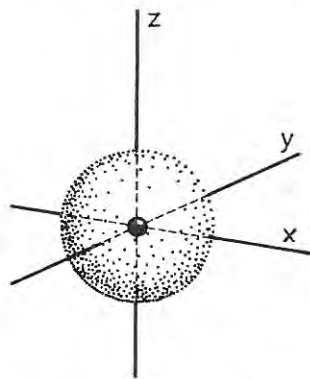
a je nezávislá od uhlov ϑ a φ . V dôsledku toho orbitály s majú guľovú symetriu, čiže pravdepodobnosť výskytu elektrónu pri nich nezávisí od smeru. Na obr. 3.21 je

uhlové rozloženie orbitálu s znázornením grafom, ktorého význam je ten, že v priestore vymedzenom povrchovou plochou je obsiahnutá prevažná časť (asi 90 až 99 %) elektrónovej hustoty. Vlnová funkcia pritom má vo všetkých častiach priestoru rovnaké znamienko.

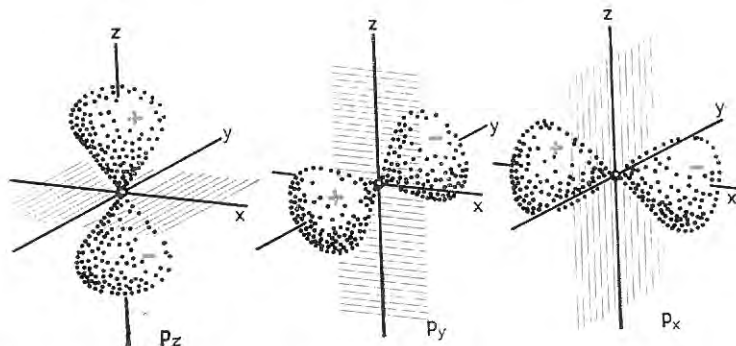
V prípade $l = 1$ (orbitály p) možno napísať tri rôzne uhlové vlnové funkcie pre jednotlivé hodnoty $m_l (-1, 0, +1)$. Z nich jedine funkcia pre $m_l = 0$ je reálna, zatiaľ čo ostatné dve funkcie pre $m_l = \pm 1$ sú komplexné, a preto sa vhodne volia ich lineárne kombinácie,¹⁾ ktoré poskytujú nové reálne funkcie. Tieto funkcie sú dané výrazmi:

$$\left. \begin{aligned} \psi(p_z) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \vartheta = \text{const} \frac{z}{r} \\ \psi(p_x) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \cos \varphi = \text{const} \frac{x}{r} \\ \psi(p_y) &= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \vartheta \sin \varphi = \text{const} \frac{y}{r} \end{aligned} \right\} \quad (3.33)$$

Vidieť, že maximá funkcií (3.33) spadajú do smeru osí z , x a y , a preto sa tieto orbitály bežne označujú ako p_z , p_x a p_y . Na obr. 3.22 je znázornené ich uhlové rozloženie. Vidíme, že každý tento orbitál je rozdelený na dve časti uzlovou rovinou preloženou tými dvoma



Obr. 3.21. Uhlová symetria orbitálu s



Obr. 3.22. Uhlová symetria orbitálov p;

Znamienka (aj v ďalších obrázkoch) platia pre funkciu ψ , kým tvar je schematicky odvodený od ψ^2 . Uzlové plochy sú vyznačené farebne

¹⁾ Lineárnou kombináciou rozumieme takú matematickú operáciu, ktorou z lineárne nezávislých funkcií $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ získame nové lineárne nezávislé funkcie $\Phi_1, \Phi_2, \dots$, v ktorých pôvodné funkcie vystupujú v prvej mocnine

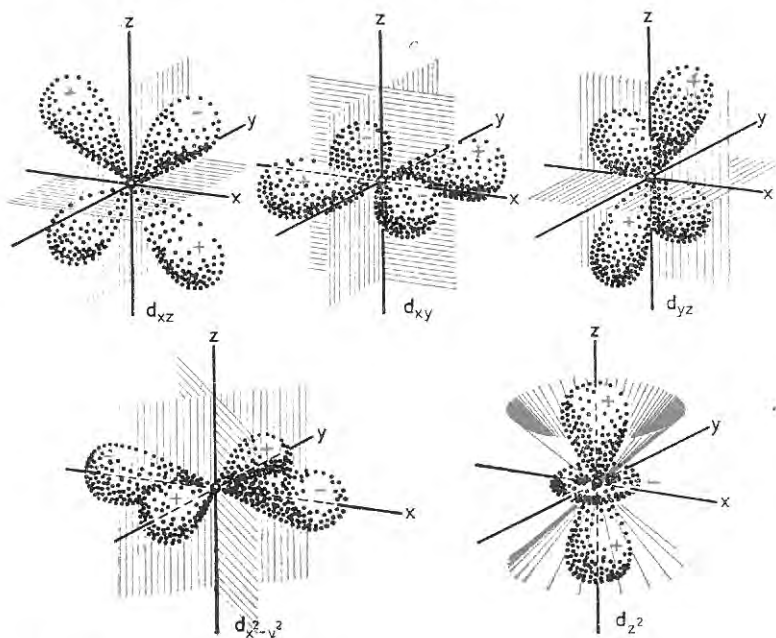
$$\Phi_1 = a_1 \varphi_1 + a_2 \varphi_2 + \dots$$

$$\Phi_2 = b_1 \varphi_1 + b_2 \varphi_2 + \dots \text{ atď.}$$

($a_1, a_2, \dots, b_1, b_2, \dots$ sú určité konštanty). Ak sú funkcie $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ riešením vlnovej rovnice pre určitú vlastnú hodnotu energie E , sú týmto riešením tiež ich lineárne kombinácie $\Phi_1, \Phi_2, \dots$

osami, v ktorých sú funkcie (3.33) rovné nule. V jednej z týchto častí má vlnová funkcia kladné hodnoty, kým v druhej časti záporné.

V prípade $l = 2$ (orbitály d) môžeme obdobne získať päť nezávislých funkcií, ktorých maximá spadajú do smeru osí x , y , z — orbitály d_{z^2} a $d_{x^2-y^2}$ a diagonálne k týmto osiam — orbitály d_{xz} , d_{yz} a d_{xy} . Na obr. 3.23 je znázornené uhlové rozloženie jednotlivých orbitálov d. Možno pozorovať, že ktorýkoľvek z týchto orbitálov má dve uzlové plochy, ktoré prechádzajú diagonálne k súradnicovým osiam (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$), prípadne sú preložené týmito osami (d_{xz} , d_{yz} , d_{xy}).



Obr. 3.23. Uhlová symetria orbitálov d

Všeobecne sa počet uzlových plôch prechádzajúcich začiatkom, ktorý určuje symetriu príslušného orbitálu, rovná orbitálovému kvantovému číslu l . Priestorovú orientáciu týchto plôch udáva potom magnetické kvantové číslo m_l .

Napokon treba poznamenať, že so smerovým rozložením jednotlivých orbitálov je bezprostredne spojená smerová orientácia kovalentných väzieb, ktorá predstavuje ich základnú charakteristiku (pozri str. 103).

Vylučovací princíp Pauliho

Podľa kvantovej mechaniky možno *ktorýkoľvek stacionárny stav elektrónu v atóme jednoznačne vyjadriť štyrmi kvantovými číslami: n , l , m_l a m_s* . Švajčiarsky fyzik W. Pauli (1925), vychádzajúc z analýzy spektier a z postavenia prvkov v periodickej sústave, sformuloval dôležité pravidlo, ktoré sa týka možnosti obsadzo-

vania jednotlivých orbitálov elektrónmi: *V atóme nemôžu byť dva elektróny, ktoré by mali všetky štyri kvantové čísla rovnaké.* Toto pravidlo sa označuje ako **vylučovací princíp Pauliho**. Z neho vyplýva, že ten istý orbitál môže obsahovať najviac dva elektróny, ktoré sa musia líšiť kvantovým číslom m_s . Také dvojice elektrónov, ktoré majú tri kvantové čísla (n, l, m_l) rovnaké a líšia sa štvrtým kvantovým číslom m_s , označujú sa ako *spárené elektróny*.

Pauliho princíp má podľa kvantovej mechaniky všeobecnú platnosť a vzťahuje sa nielen na atómy, ale aj na molekuly, prípadne kryštály.

Maximálne počty elektrónov, ktorými sa môžu obsadiť jednotlivé orbitály, sú uvedené v tab. 3.2.

Tabuľka 3.2

POČET ELEKTRÓNOV V s-, p-, d- A f- ORBITÁLOCH

Druh orbitálov	Orbitálové kvantové číslo l	Magnetické kvantové číslo m_l	Počet orbitálov	Maximálny počet elektrónov v orbitáloch
s	0	0	1	2
p	1	1 0 -1	3	6
d	2	2 1 0 -1 -2	5	10
f	3	3 2 1 0 -1 -2 -3	7	14

Lahko si teraz odvodíme, že maximálny počet elektrónov v prvých štyroch vrstvách je takýto:

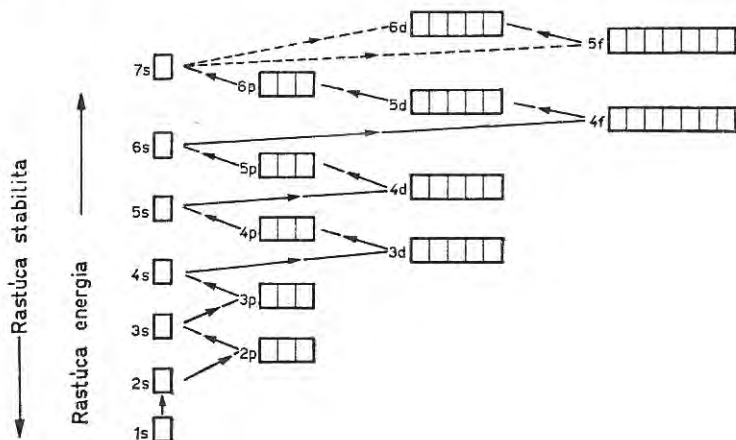
K	L	M	N
2	8	18	32

Je zrejmé, že maximálny počet elektrónov v týchto vrstvách je určený vzorcom $2n^2$. Určovanie počtu elektrónov podľa tohto výrazu však súhlasí len po vrstvu N. Vo vrstve O by mohlo byť už 50 elektrónov, doteraz sa však v nej nezistil väčší počet elektrónov ako 32, a to pri lawrenciu ($Z = 103$). Keďže pri nasledujúcom kurtatoviu ($Z = 104$) ďalší elektrón vstupuje do vrstvy P, nie je možnosť ďalšieho obsadzovania vrstvy O pri atómoch prvkov s vyššími atómovými číslami jasná.

Atómy s väčším počtom elektrónov

Doteraz sme uvažovali len o vodíkovom atóme, v ktorom okolo jadra obieha jediný elektrón. Tento systém sa môže kvantovo-mechanicky presne riešiť. Zložitejšia situácia nastáva však vtedy, keď je v elektrónovom obale atómu viac elektrónov. V takom prípade sa oblaky jednotlivých elektrónov prenikajú a v dôsledku rovnakého náboja navzájom sa odpudzujú, takže orbitály viacelektrónových atómov sa všeobecne líšia od orbitálov atómu vodíka. Napriek tomu však možno predpokladať, že počet orbitálov a ich uhlová symetria budú obdobné ako pri vodíkovom atóme. Preto na popis elektrónovej štruktúry viacelektrónových atómov možno použiť orbitály vodíkoveho typu a obsadzovať ich elektrónmi podľa rastúceho obsahu ich energie v súlade s Pauliho vylučovacím princípom. Tento postup sa často označuje ako **výstavbový princíp**.

Označovanie počtu elektrónov v orbitáloch sa konvenčne uskutočňuje pomocou exponentu na písmene určujúcim druh orbitálu. Ak napr. chceme uviesť, že sa na orbitáloch p druhej vrstvy nachádzajú tri elektróny, píšeme $(2p)^3$, alebo keď chceme uviesť, že orbitály d tretej vrstvy obsahujú desať elektrónov, píšeme $(3d)^{10}$. Aj elektrónové konfigurácie jednotlivých atómov sa najčastejšie označujú týmto spôsobom, napr.: ${}^1\text{H}(1s)^1$; ${}^7\text{N}(1s)^2(2s)^2(2p)^3$; ${}^{11}\text{Na}(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$; ${}^{29}\text{Cu}(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10}(4s)^1$ a pod.



Obr. 3.24. Postupnosť zaplňovania jednotlivých orbitálov elektrónmi

Energia jednotlivých orbitálov vo viacelektrónových atómových závisí podstatne od veľkosti atómového čísla. Je to spôsobené v podstate tým, že rastúci náboj jadra silnejšie púta elektróny v atóme a elektróny vnútornej časti elektrónového obalu do istej miery tienia náboj jadra, čím sa mení jeho účinok na stabilitu rôznych orbitálov. Závislosť energie atómových orbitálov od veľkosti atómového čísla možno stanoviť z rôznych experimentálnych údajov, najmä z röntgenových a optických spektier prvkov. Všeobecne platí, že v rámci vrstvy o danom hlavnom kvantovom čísle vzrastá energia orbitálov vždy v poradí s, p, d, f, pričom energetické rozdiely medzi nimi sa pri zvyšovaní atómového čísla zvyčajne zväčšujú. Ďalej sa zistilo, že pri prvkoch s atómovým číslom menším než 20 je orbitál 4s energeticky nižší než orbitál 3d. No, len čo dôjde pri vápniku k obsadeniu orbitálu 4s elektrónmi, energia orbitálu 3d klesne natoľko, že sa tento orbitál stane nižším než orbitál 4s. Príčinou toho je silné pronikanie orbitálov 4s a 3d, následkom ktorého 4s-elektróny netienia dostatočne od jadra orbitál 3d, ktorý je teda jadrom náležite stabilizovaný. Obdobné energetické zmeny nastávajú v prípade orbitálov 4d a 5d, ako aj orbitálu 4f, pri ktorom je pokles energie mimoriadne výrazný. Energia orbitálu 4f sa od vodíka po bárium ($Z = 56$) prakticky nemení, avšak jediný 5d-elektrón pri lantáne ($Z = 57$) zrejme natoľko silne preniká orbitálom 4f, že pri ďalšom prvku sa stáva orbitál 4f energeticky nižším než 5d.

Jednoduchá schéma energetickej postupnosti jednotlivých orbitálov, podľa ktorej ich zaplňujú elektróny, je znázornená na obr. 3.24. Každý obdĺžnik predstavuje jednu energetickú hladinu so zodpovedajúcim hlavným a orbitálovým kvantovým číslom a jednotlivé okienka v tomto obdĺžniku znázorňujú potom orbitály s rôznym magnetickým kvantovým číslom.

Vektorový model atómu. Vo viacelektrónovom atóme sa vektory momentov hybnosti jednotlivých elektrónov skladajú, čím vytvárajú *výsledný moment hybnosti* atómu. Vektorovým skladaním orbitálových momentov hybnosti všetkých elektrónov

nov vzniká výsledný orbitálny moment hybnosti $L = \sqrt{L(L+1)} \hbar$ a obdobne vektorovým skladaním elektrónových spinov rezultuje výsledný spin $S = \sqrt{S(S+1)} \hbar$. Kvantové čísla L a S majú pre elektrónový oblak atómu ten istý význam, ako kvantové čísla l a s pre jediný elektrón.

Maximálne možná hodnota L sa rovná súčtu kvantových čísel l_1 pre jednotlivé elektróny, najnižšia hodnota L sa rovná nejnižšej hodnote algebraického súčtu čísel l_1 , pričom sú možné všetky celočíselné medzihodnoty. Napríklad, ak máme dva elektróny, z ktorých jeden má $l_1 = 2$ a druhý $l_2 = 3$, potom L môže mať hodnoty $l_1 + l_2 = 5$, $|l_1 - l_2| = 1$ a medzihodnoty 2, 3 a 4. Najvyššia hodnota S sa rovná súčtu čísel s_1 pre uvažované elektróny, najnižšia hodnota S sa rovná $1/2$ pre nepárny a 0 pre párny počet elektrónov. Napríklad, ak máme dva elektróny, potom S môže byť 1 alebo 0 , ak máme tri elektróny, S môže byť $3/2$ alebo $1/2$ atď.

Stavy atómu určené kvantovým číslom $L = 0, 1, 2, 3, \dots$ sa nazývajú *atómové termy* a označujú sa veľkými písmenami $S, P, D, F, \dots$. Výraz $2S + 1$ vyjadruje potom tzv. *multiplicitu* príslušného termu, hodnota ktorej sa pripisuje k symbolu termu vľavo hore. Napríklad 2S ($L = 0, S = 1/2$), 3P ($L = 1, S = 1$), 5D ($L = 2, S = 2$) atď.

O tom, ktorý atómový term je *základný*, čiže energeticky najnižší, možno rozhodnúť podľa známych **Hundových pravidiel**:

1. základný term má vždy najvyššiu možnú hodnotu multiplicity (*pravidlo maximálnej multiplicity*),

2. ak má niekoľko termov maximálnu multiplicitu, je základným term s najvyššou hodnotou L .

Pravidlo maximálnej multiplicity má mimoriadny význam pre spôsob obsadzovania degenerovaných orbitálov (p, d a f) elektrónmi. Elektróny obsadzujú degenerované orbitály tak, aby prv než sa v určitom orbitále spária, bolo čo najviac takýchto orbitálov (napr. p_x, p_y, p_z) obsadených jedným elektrónom. Nespárené elektróny, obsadzujúce degenerované orbitály, majú súhlasné (paralelné) spiny (presnejšie vektory spinov), lebo vtedy má multiplicita maximálnu hodnotu.

Poznať počet nespárených elektrónov je pre chemika dôležité, lebo ako uvidíme v nasledujúcich kapitolách, tieto elektróny ovplyvňujú väzbové možnosti prvkov aj niektoré fyzikálne vlastnosti látok.

Na obr. 3.25 sú graficky vyznačené podrobné elektrónové konfigurácie prvkov od atómového čísla 1 (vodík) až po atómové číslo 10 (neón).

V súčasnosti sú vypracované schémy stavby elektrónových obalov atómov všetkých prvkov. Hoci sa pri tvorbe týchto schém vychádzalo z bohatého pokusného materiálu, získaného štúdiom optických a röntgenových spektier a z postavenia prvkov v periodickej sústave, predsa len treba mať na zreteli, že tieto schémy nemožno považovať za ukončené, pevne formulované, a to najmä schémy elektrónových konfigurácií atómov s najvyššími atómovými číslami. Elektrónové konfigurácie atómov všetkých prvkov do at. č. 104 sú uvedené v tab. 3.3.

Prvok	Orbitály				
	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
¹ H	↑				
² He	↑↓	↑↓			
³ Li	↑↓	↑↓	↑		
⁴ Be	↑↓	↑↓			
⁵ B	↑↓	↑↓	↑↓	↑	
⁶ C	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	
⁷ N	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑
⁸ O	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
⁹ F	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
¹⁰ Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

Obr. 3.25. Zaplňovanie orbitálov elektrónmi v atómových prvkoch prvých desiatich prvkov;

Šípkou je znázornený spin elektrónu

Tabuľka 3.3

ELEKTRÓNOVÉ KONFIGURÁCIE ATÓMOV PRVKOV

Periódá	Atómové číslo	Značka	1 s	2 s p	3 s p d	4 s p d	5 s p
1	1	H	1				
	2	He	2				
2	3	Li	2	1			
	4	Be	2	2			
	5	B	2	2 1			
	6	C	2	2 2			
	7	N	2	2 3			
	8	O	2	2 4			
	9	F	2	2 5			
	10	Ne	2 2	2 6 8			
	11	Na		[Ne]	1		
	12	Mg		[Ne]	2		
3	13	Al		[Ne]	2 1		
	14	Si		[Ne]	2 2		
	15	P		[Ne]	2 3		
	16	S		[Ne]	2 4		
	17	Cl		[Ne]	2 5		
	18	Ar	2	[Ne] 8	2 6 8		
	19	K		[Ar]		1	
	20	Ca		[Ar]		2	
4	21	Sc		[Ar]	1	2	
	22	Ti		[Ar]	2	2	
	23	V		[Ar]	3	2	
	24	Cr		[Ar]	5	1	
	25	Mn		[Ar]	5	2	
	26	Fe		[Ar]	6	2	
	27	Co		[Ar]	7	2	
	28	Ni		[Ar]	8	2	
	29	Cu		[Ar]	10	1	
	30	Zn		[Ar]	10	2	
	31	Ga		[Ar]	10	2 1	
	32	Ge		[Ar]	10	2 2	
	33	As		[Ar]	10	2 3	
	34	Se		[Ar]	10	2 4	
	35	Br		[Ar]	10	2 5	
	36	Kr	2	8	[Ar] 18	2 6 8	
5	37	Rb				[Kr]	1
	38	Sr				[Kr]	2
	39	Y				[Kr]	2
	40	Zr				[Kr]	2
	41	Nb				[Kr]	4 1
	42	Mo				[Kr]	5 1

Pokračovanie tab. 3.3

Periódá	Ató- mové číslo	Značka	1	2	3	4				5				6				7
						s	p	d	f	s	p	d	f	s	p	d	s	
5	43	Tc.				[Kr]	6			1								
	44	Ru				[Kr]	7			1								
	45	Rh				[Kr]	8			1								
	46	Pd				[Kr]	10											
	47	Ag				[Kr]	10			1								
	48	Cd				[Kr]	10			2								
	49	In				[Kr]	10			2	1							
	50	Sn				[Kr]	10			2	2							
	51	Sb				[Kr]	10			2	3							
	52	Te				[Kr]	10			2	4							
	53	I				[Kr]	10			2	5							
	54	Xe	2	8	18	[Kr]	18	10		2	6							
										8								
6	55	Cs								[Xe]							1	
	56	Ba								[Xe]							2	
	57	La								[Xe]	1						2	
	58	Ce						2		[Xe]							2	
	59	Pr						3		[Xe]							2	
	60	Nd						4		[Xe]							2	
	61	Pm						5		[Xe]							2	
	62	Sm						6		[Xe]							2	
	63	Eu						7		[Xe]							2	
	64	Gd						7		[Xe]	1						2	
	65	Tb						9		[Xe]							2	
	66	Dy						10		[Xe]							2	
	67	Ho						11		[Xe]							2	
	68	Er						12		[Xe]							2	
	69	Tm						13		[Xe]							2	
	70	Yb						14		[Xe]							2	
	71	Lu						14		[Xe]	1						2	
	72	Hf						14		[Xe]	2						2	
	73	Ta						14		[Xe]	3						2	
	74	W						14		[Xe]	4						2	
	75	Re						14		[Xe]	5						2	
	76	Os						14		[Xe]	6						2	
	77	Ir						14		[Xe]	7						2	
	78	Pt						14		[Xe]	9						1	
	79	Au						14		[Xe]	10						1	
	80	Hg						14		[Xe]	10						2	
	81	Tl						14		[Xe]	10						2	1
	82	Pb						14		[Xe]	10						2	2
	83	Bi						14		[Xe]	10						2	3
	84	Po						14		[Xe]	10						2	4
	85	At						14		[Xe]	10						2	5
	86	Rn	2	8	18		32	14		[Xe]	10						2	6
										18							8	

Pokračovanie tab. 3.3

Periódá	Ató- mové číslo	Značka	1	2	3	4 s p d f	5 s p d f	6 s p d f	7 s
	87	Fr							
	88	Ra						[Rn]	1
	89	Ac						[Rn]	2
	90	Th						[Rn]	1
	91	Pa						[Rn]	2
	92	U					2	[Rn]	1
	93	Np					3	[Rn]	1
	94	Pu					4	[Rn]	1
	95	Am					5	[Rn]	1
7	96	Cm					6	[Rn]	1
	97	Bk					7	[Rn]	1
	98	Cf					8	[Rn]	1
	99	Es					9	[Rn]	1
	100	Fm					10	[Rn]	1
	101	Md					11	[Rn]	1
	102	No					12	[Rn]	1
	103	Lr					13	[Rn]	1
	104	Ku					14	[Rn]	1

Klasifikácia prvkov podľa elektrónovej konfigurácie ich atómov

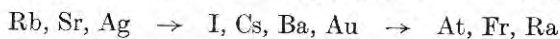
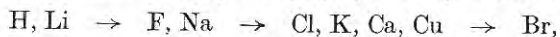
Na základe elektrónovej konfigurácie atómov v základnom stave môžeme urobiť nasledujúcu klasifikáciu jednotlivých prvkov.

a) Atómy **vzácných plynov**, ktoré majú vo všetkých obsadzovaných orbitáloch maximálny počet elektrónov. Vo vrstve najvzdialenejšej od jadra, t. j. v n -vrstve majú elektróny len v orbitáloch s a p , ktoré sú nimi úplne obsadené, čiže v tejto vrstve majú osem elektrónov. Sú to prvky: neón, argón, kryptón, xenón a radón. Výnimku tvorí hélium, ktorého atóm má len dva elektróny v orbitáli s prvej vrstvy.

Vonkajšia vrstva atómu vzácného plynu nemusí byť celkom ukončená, avšak obsadzované orbitály v tejto vrstve sú zaplnené.

Chemické i spektrálne údaje poukazujú na to, že takéto usporiadanie je mimoriadne stabilné. Ako uvedieme v ďalšej kapitole, táto stabilita atómovej štruktúry vzácného plynu je hlavným princípom prvkov moderných teórií chemickej väzby.

b) Atómy, ktoré majú obsadzované orbitály vnútorných vrstiev celkom zaplnené a obsadzujú orbitály s a p n -vrstvy. V predposlednej vrstve zvrchu, čiže v $(n - 1)$ -vrstve majú úplne obsadené orbitály s a p , prípadne aj d . Ide o prvky:



Okrem vzácných plynov sú to všetky prvky, ktoré v periodickej tabuľke podľa Thomsena a Bohra (obr. 3.29) nie sú uzavreté v rámkoch. Možno ich označovať ako **neprechodné prvky**.

Prvky tejto skupiny majú pomerne stále oxidačné stupne (pozri str. 135). Ich ióny sú bezfarebné. Ak sa ich oxidačné stupne menia, tak často o dve jednotky (C, Pb, P, As a i.).

c) Atómy, ktoré majú na n -vrstve len elektróny v orbitáli s a obsadzujú orbitály d $(n - 1)$ -vrstvy. Ide o prvky: $\text{Sc} \rightarrow \text{Ni}$, $\text{Y} \rightarrow \text{Pd}$, La , $\text{Lu} \rightarrow \text{Pt}$, Ac , Th , Ku , ...

Výnimku v zmysle uvedeného opisu tvorí paládium, ktoré má vo vonkajšej vrstve 18 elektrónov, takže má všetky obsadzované orbitály zaplnené, avšak z chemických dôvodov ho napriek tomu zaraďujeme do tejto skupiny.

Tieto prvky sú v tabuľke podľa Thomsena a Bohra uzavreté do jednoduchého rámpika. Označujeme ich ako **hlavné prechodné prvky**, stručne len *prechodné prvky*. Majú často viaceré oxidačné stupne a ich zlúčeniny bývajú farebné a paramagnetické (pozri str. 531). Je pre ne typická tvorba komplexných zlúčení.

d) Atómy, ktoré majú tri od jadra najvzdialenejšie vrstvy neúplne obsadené a obsadzujú orbitály f tretej vrstvy zvrchu, čiže $(n - 2)$ -vrstvy. Tieto prvky majú orbitál s n -vrstvy úplne obsadený. Úplne obsadené sú aj orbitály s a p $(n - 1)$ -vrstvy, čiastočne obsadený (jedným elektrónom) je niekedy orbitál d tejto vrstvy. V $(n - 2)$ -vrstve sú úplne obsadené orbitály s, p a j d a čiastočne obsadené orbitály f (okrem yterbia). Sú to prvky: Ce $\rightarrow$ Yb, Pa $\rightarrow$ Lr.

Tieto prvky sú v tabuľke podľa Thomsena a Bohra uzavreté v dvojitom rámpiku. Keďže ich atómy majú dve vonkajšie vrstvy rovnaké, prejavujú aj veľmi podobné chemické vlastnosti. Tretia vrstva zvrchu vplýva totiž už veľmi málo na chemické vlastnosti prvkov. Označujeme ich ako **vnútorne prechodné prvky** a rozdeľujú sa na **lantanoídy** a **aktinoídy**. Prvky, ktoré nasledujú v periodickej tabuľke za uránom (Np — Lr), často sa nazývajú *transuránmi*.

STAVBA ATÓMOV A PERIODICKÝ ZÁKON

D. I. MENDELEJEVA

Periodický zákon ako dôsledok zákonitosti výstavby elektrónových obalov atómov

Keď sledujeme postupnú výstavbu elektrónových obalov atómov jednotlivých prvkov, zoradených v smere ich rastúcich atómových čísiel (prirodzený rad prvkov), zistíme, že jestvujú skupiny prvkov, pri ktorých vonkajšie elektrónové vrstvy atómov majú analogickú štruktúru. Napríklad atómy vzácných plynov Ne, Ar, Kr, Xe, Rn majú analogickú vonkajšiu elektrónovú vrstvu, v ktorej je po ôsmich elektrónoch. Atóm každého alkalického kovu má jeden elektrón v orbitále s vonkajšej vrstvy nad štruktúrou atómu predchádzajúceho vzácného plynu. Atómy kovov alkaliických zemín majú po dvoch elektrónoch nad štruktúrou atómu vzácného plynu. Vonkajšej vrstve atómov halových prvkov F, Cl, Br, I, At chýba jeden elektrón, aby z nej vznikla štruktúra atómu nasledujúceho vzácného plynu. Súčasne pozorujeme, že prvky týchto uvedených skupín sa vyznačujú nápadne podobnými chemickými vlastnosťami a tento jav — bezprostredná súvislosť medzi chemickými vlastnosťami prvkov a štruktúrou vonkajšej elektrónovej vrstvy ich atómov — mohli by sme pozorovať v celom prirodzenom rade prvkov.

O chemických vlastnostiach prvkov rozhodujú teda predovšetkým tie elektróny, ktoré sa nachádzajú v okrajovej, neúplne obsadenej časti elektrónových obalov ich atómov. Tieto elektróny sa označujú ako *valenčné*, lebo podmieňujú jednu z najdôležitejších chemických vlastností prvkov, ich mocenstvo čiže valenciu (pozri str. 81). Pri atómoch neprechodných prvkov obsadzujú valenčné elektróny orbitály s, prípadne p n -vrstvy elektrónového obalu, pri atómoch prechodných prvkov obsa-

dzujú tieto elektróny ako orbitál s n -vrstvy, tak aj orbitály d ($n - 1$)-vrstvy. Orbitály, v ktorých sú prítomné valenčné elektróny, označujú sa zvyčajne ako **valenčné orbitály** a vrstvy, ktoré ich zahŕňajú, predstavujú **valenčné vrstvy** atómu.

Lahko zistíme, že prvky, ktorých atómy majú rovnakú štruktúru vonkajšej elektrónovej vrstvy, objavujú sa v prirodzenom rade po celkom pravidelných intervaloch, čiže inak povedané, štruktúry vonkajších elektrónových vrstiev sa periodicky opakujú. A keďže práve vonkajšie elektrónové vrstvy majú rozhodujúci vplyv na chemické vlastnosti prvkov, prichádzame k záveru, že *chemické vlastnosti prvkov sa v ich prirodzenom rade periodicky opakujú*. To je jadro jedného zo základných prírodovedných zákonov, ktorý objavil r. 1869 celkom iným postupom ruský učenec D. I. Mendelejev a ktorý sa označuje ako **Mendelejevov periodický zákon**. Tento zákon sa obvykle formuluje tak, že *vlastnosti prvkov sú periodickými funkciami ich atómových čísel*. Táto periodicita vlastností prvkov je priamo podmienená práve *periodicitou vo výstavbe vonkajších elektrónových vrstiev ich atómov* pri narastaní počtu elektrónov. Keďže však v skupinách prvkov s rovnakou vonkajšou elektrónovou vrstvou nie sú elektrónové obaly atómov celkove totožné, nenastáva v každej takej skupine pri jednotlivých prvkoch prosté opakovanie rovnakých vlastností, ale vyvíjajú sa v určitom smere viac alebo menej zákonitě zmeny ich vlastností. Moderná teória štruktúry atómu tak odkryla veľký fyzikálny význam periodického zákona a ukázala, že tento zákon je *priamym dôsledkom zákonitosti v štruktúre atómov jednotlivých prvkov*. Treba zdôrazniť, že len s rozvojom tejto teórie začal sa periodický zákon chápať nie formálne, ale v jeho vnútornej podstate.

Objav a vývin periodického zákona

Pokusy o klasifikáciu prvkov pred Mendelejevom. Pre pochopenie základného významu periodického zákona vo vývoji novodobej chémie bude užitočné, ak sa vrátíme trochu do histórie a objasníme si hlavné okolnosti a faktory, ktoré viedli k objavu tohto zákona i k jeho všeobecnému prijatiu a dobudovaniu.

S narastaním poznatkov o nových chemických prvkoch v 19. stor. chemici čoraz viac postrádali vhodnú systematiku, ktorá by umožňovala triediť obsiahly faktový materiál a nachádzať všeobecné súvislosti medzi nazhromaždenými poznatkami. Pôvodná hrubá, rýdzo kvalitatívna klasifikácia prvkov na kovy a nekovy čoskoro nestačila. Preto sa začalo čoraz viac prízerať na kvantitatívne charakteristiky prvkov, predovšetkým na ich relatívne atómové hmotnosti. Prvé pokusy na tomto základe vykonali najmä J. W. Döbereiner (*pravidlo triád* 1817), A. E. B. de Chancourtois (*telurická skrútká* 1862), J. A. R. Newlands (*zákon oktáv* 1864) a L. Meyer (1870).

Pozoruhodné sú predovšetkým objavy Newlandsove a Meyerove. Newlands usporiadal vtedy 61 známych prvkov podľa ich stúpajúcich relatívnych atómových hmotností a zistil, že v mnohých prípadoch ôsmy prvok má podobné vlastnosti ako prvý. Meyer zostavil tabuľku prvkov, v ktorej bolo 28 prvkov usporiadaných v poradí stúpajúcich relatívnych atómových hmotností do šiestich stĺpcov, pričom v každom stĺpci boli prvky s rovnakými mocenstvami¹⁾ a rozdiel v relatívnych atómových hmotnostiach susedných prvkov rovnakým spôsobom progresívne vzrastal. Títo, ani iní bádatelia nevyvodili však zo svojich pozorovaní nijaké závery, na základe ktorých by bolo možné posúdiť ďalšie vzťahy medzi prvkami.

Otázku systematiky prvkov s konečnou platnosťou vyriešil objavom periodického zákona chemických prvkov až D. I. Mendelejev.

Relatívna atómová hmotnosť ako základ klasifikácie prvkov. Mendelejev pri spiso-

¹⁾ Pojmom mocenstvo sa rozumie stechiometrické mocenstvo (pozri str. 81).

vaní svojej učebnice „Osnovy chimii“ vyjadril presvedčenie, že medzi všetkými chemickými prvkami musí jestvovať zákonitá súvislosť, spájajúca ich do jedinej sústavy. Svojimi úvahami o tom, aká vlastnosť prvkov môže najlepšie a najpresnejšie vyjadriť túto súvislosť, dospel k záveru, že je to atómová váha, pretože nezávisí od ostatných vlastností prvkov a treba ju teda vziať za základ pre klasifikáciu prvkov.

ESSAI D'UNE SYSTEME DES ÉLÉMENTS

D'APRES LEURS POIDS ATOMIQUES ET FONCTIONS CHIMIQUES,

par D. Mendeleeff,

profess. de l'Univers. à S.-Petersbourg.

		Ti=50	Zr= 90	?=180.
		V=51	Nb= 94	Ta=182
		Cr=52	Mo= 96	W=186
		Mn=55	Rh=104,4	Pt=197,4
		Fe=56	Ru=104,4	Ir=198
		Ni=Co=59	Pt=106,6	Os=199.
H=1		Cu=63,4	Ag=108	Hg=200
	Be= 9,4	Mg=24	Zn=65,2	Cd=112
	B=11	Al=27,1	?=68	Ur=116
	C=12	Si=28	?=70	Sn=118
	N=14	P=31	As=75	Sb=122
	O=16	S=32	Se=79,4	Te=128?
	F=19	Cl=35,3	Br=80	I=127
Li=7	Na=23	K=39	Rb=85,4	Cs=133
		Ca=40	Sr=87,6	Ba=137
		?=45	Ce=92	Pb=207.
		?Fr=56	La=94	
		?Yt=60	Di=95	
		?In=75,6	Th=118?	

18 ^{III}/_I 69

Pomocou tohto vodidla Mendelejev zostavil 63 prvkov známych v tom čase podľa ich relatívnych atómových hmotností do radu, ktorý sa dal rozdeliť na určité úseky — periód, po ktorých sa opakujú prvky s podobnými vlastnosťami. Z tohto radu, označeného ako prirodzený, vznikla r. 1869 **periodická sústava prvkov** v podobe tabuľky (obr. 3.26), v ktorej boli prvky usporiadané do riadkov a stĺpcov.

Spríevodné slová k tejto tabuľke obsahovali už všetky základné myšlienky periodického zákona:

a) Prvky usporiadané v poradí stúpajúcich relatívnych atómových hmotností prejavujú zreteľnú periodicitu vlastností.

b) Usporiadanie prvkov podľa stúpajúcich relatívnych atómových hmotností zodpovedá ich mocenstvu a do určitej miery aj rozdielom v ich chemickom charaktere, ako to vidieť napr. v rade Li, Be, B, C, N, O, F.

c) Atómová váha určuje charakter chemického prvku.

d) Možno očakávať objav nových prvkov (napr. podobných hliníku a kremíku s relatívnymi atómovými hmotnosťami 65 a 75).

e) Relatívnu atómovú hmotnosť možno niekedy opraviť, keď sú známe zodpovedajúce analógie.

f) Z periodickej tabuľky možno vyvodzovať nové analógie medzi prvkami.

Umiestnenie prvkov v periodickej sústave. Využívajúc periodický zákon, Mendelejev prikrčil ihneď k dobudovaniu periodickej sústavy a k rozsiahlej revízii relatívnych atómových hmotností i zoskupení analogických prvkov. V priebehu dvoch rokov (1869 až 1870) podarilo sa Mendelejevovi pretvoriť pôvodný návrh periodickej tabuľky na jej klasickú „krátku“ formu, ktorá je na obr. 3.27 (príloha) v súčasnej podobe. Využíval pritom poznatok, že vlastností prvku sú akýmsi priemerom vlastností jeho susedov v periodickej sústave v horizontálnom, vertikálnom, ako aj diagonálnom smere.

Z analógií medzi prvkami v periodickej sústave Mendelejev usúdil, že mnohým prvkom treba opraviť v tých časoch všeobecne uznávané relatívne atómové hmotnosti, aby sa tieto prvky dostali v sústave na správne miesta. V prípade Be, Y, In, Ce, La, Pr a Nd zväčšil relatívne atómové hmotnosti poldruhnásobne, v prípade Th a U dvakrát a v prípade Er trikrát. Poradie, ktoré vyplývalo z nepresných relatívnych atómových hmotností Rh, Ru, Pd a Pt, Ir, Os zmenil na správne poradie Ru, Rh, Pd a Os, Ir, Pt.

Na Mendelejevov skutočne výnimočný chemický inštinkt poukazuje aj skutočnosť, že neváhal zmeniť poradie Ni—Co a I—Te za opačné, hoci tým porušil pravidlo o usporiadaní prvkov podľa stúpajúcich relatívnych atómových hmotností. Oprávnenosť tejto „anomálie“, ako aj ďalších neskoršie objavených anomálií Ar—K a Th—Pa sa podarilo objasniť až začiatkom 20. stor. zavedením atómového čísla (pozri str. 46).

Predpovede a objavy nových prvkov. Priamo skvelým potvrdením správnosti periodického zákona bola Mendelejevova úspešná predpoved existencie, relatívnych atómových hmotností a chemických a fyzikálnych vlastností prvkov, ktoré do tých čias ešte neboli objavené: eka-alumínia (gálium; P. E. Lecoq de Boisbaudran 1875), eka-bóru (skandium; L. F. Nilson 1879) a eka-silícia (germánium; C. Winkler 1886). Ako príklad uvádzame v tab. 3.4 porovnanie predpovedaných vlastností eka-silícia a zistených vlastností germánia.

Veľmi presvedčivé bolo aj Mendelejevovo predvídanie existencie ďalších prvkov a predpovedanie ich relatívnych atómových hmotností: Te, Hf, Re, Po, At, Fr, Ra, Ac, Pa, ktoré boli len v menšej miere obklopené známymi, dobre preskúmanými prvkami, takže pre zovšeobecnenie predpovedí tu boli menšie predpoklady.

Veľký význam mal objav vzácných plynov (1893 až 1901), ktoré sa stali členmi osobitnej nulte skupiny periodickej sústavy (pozri obr. 3.27). Mendelejev tušil existenciu tejto skupiny

Tabuľka 3.4

POROVNANIE EKA-SILÍCIA A GERMÁNIA

	Eka-silícium (Mendelejev 1871)	Germánium (Winkler 1886)
Relatívna atómová hmotnosť	72	72,6
Hustota [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	5,5	5,35
Mólový objem [$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]	13	13,2
Oxid	EsO_2	GeO_2
jeho hustota [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	4,7	4,70
Chlorid	EsCl_4	GeCl_4
kvapalina, bod varu [$^{\circ}\text{C}$]	< 100	83
jeho hustota [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	1,9	1,887

prvkov, ktoré sú teoreticky významné tým, že tvoria hranicu medzi najvýraznejšími nekovmi — halogénmi a najvýraznejšími kovmi — kovmi alkalickými. Objavitel vzácnych plynov W. Ramsay napísal, že „Mendelejevov periodický zákon je skutočným kompasom pre bádateľa“.

Veľmi zložitou otázkou za čias Mendelejevových bolo správne zaradenie lantanoidov do periodickej sústavy, lebo tieto prvky sú si po chemickej stránke mimoriadne podobné a okrem toho nebol presne známy ani ich počet. Pri jej riešení si získal veľké zásluhy predovšetkým český chemik B. Brauner. Definitívne sa ju však podarilo rozriešiť až vtedy, keď sa overil počet a správnosť poradia lantanoidov určením ich atómových čísiel (pozri str. 46) a poznala sa elektrónová štruktúra ich atómov (pozri str. 73).

Význam atómového čísla pre periodický zákon. Ďalšie významné obdobie periodického zákona súviselo so zistením, že periodické vlastnosti prvkov závisia nie priamo od relatívnej atómovej hmotnosti, ale od *atómového čísla*, ktoré jednoznačne určuje *umiestnenie každého prvku v periodickej sústave* a možno ho presne zistiť z charakteristického röntgenového spektra prvkov (pozri str. 46). Preto pri štúdiu periodicity vlastností prvkov treba ho brať za základ namiesto relatívnych atómových hmotností, čím odpadnú všetky predtým pozorované nezrovnalosti v klasifikácii prvkov. Mendelejevom zistená periodická závislosť vlastností prvkov od relatívnej atómovej hmotnosti súvisí s tým, že náboj jadra (počet protónov) a hmotnosť jadra (určená úhrnným počtom protónov a neutrónov) sa menia takmer proporcionálne.

Uvedené poznatky síce spresnili formuláciu periodického zákona, avšak základná myšlienka vyslovená Mendelejevom ostala v podstate nezmenená. Ukázalo sa, že sú pravdivé slová Mendelejeva „...periodickému zákonu v budúcnosti nehrozí zánik, ale len dobudovanie a vývin“.

Štruktúra periodickej sústavy prvkov

Ako ukazuje tabuľka na obr. 3.27 v prílohe, periodická sústava sa skladá z horizontálnych radov — **periód** a vertikálnych stĺpcov — **skupín** (*grúp*).

Prvá perióda obsahuje vodík a hélium (*základná perióda*). Ďalšie dve obsahujú po 8 prvkov (*krátke periody*). Štvrtá a piata perióda obsahuje po 18 prvkov (*dĺhé periody*), v šiestej je 32 prvkov (*veľká perióda*) a siedma nie je dokončená. Možno vysloviť pravidlo, že počet prvkov sa v periódach mení ako dvojnásobné štvorce

prírodného radu čísiel, pričom každé z týchto čísiel (okrem jedničky) sa opakuje dvakrát

základná perióda	$2 \cdot 1^2 = 2$
krátke periód	$2 \cdot 2^2 = 8$
	$2 \cdot 2^2 = 8$
dlhé periód	$2 \cdot 3^2 = 18$
	$2 \cdot 3^2 = 18$
veľké periód	$2 \cdot 4^2 = 32$
	$2 \cdot 4^2$ — neukončená

V periodickej sústave je celkove deväť skupín (deviata je tzv. nultá). Ôsma skupina obsahuje len prvky, ktoré sú v dlhých periódach, a to usporiadané v *trojiciach* (*triádach*). V prvej až siedmej skupine po prvkoch krátkych periód nasledujú vždy *dve podskupiny prvkov dlhých a veľkých periód* („hlavné“ a „vedľajšie“ alebo a a b podskupiny).

Okrem tejto „krátkej“ formy periodickej tabuľky sa niekedy používa aj jej „dlhá“ forma, v ktorej sa každá perióda nachádza na jednom riadku; „dlhá“ forma je znázornená na obr. 3.28 (pozri prílohu).

Periodicita v chemických a fyzikálnych vlastnostiach prvkov

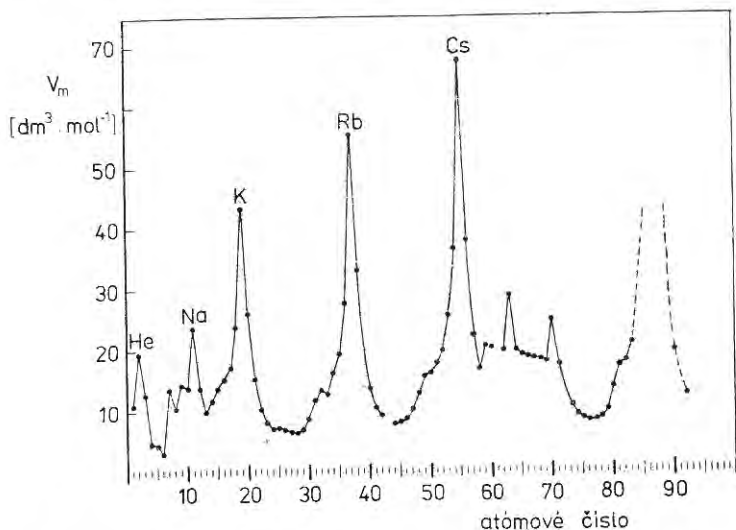
Mendelev sa detailne zaoberal skúmaním súvislosti medzi relatívnymi atómovými hmotnosťami prvkov a ich schopnosťou vytvárať určité typy zlúčenín, ktorá je charakterizovaná ich stechiometrickým mocenstvom (pozri str. 81). Pritom si všimol predovšetkým dva typy zlúčenín prvkov, a to kyslíčníky a hydridy. Tento spôsob štúdia periodicity stratil však dnes už takmer úplne význam. Je to preto, lebo tieto typy vždy závisia od partnera, v niektorých prípadoch sú termodynamicky nestále (MgH_2 , Bi_2O_3), pre daný prvok málo charakteristické (K_2O), alebo nezodpovedajú danej skupine periodickej sústavy (Fe_2O_3 , NiO). Pritom periodicita sa prejavuje tým zložitejšie, čím zložitejšia je štruktúra látky, ktorá obsahuje uvažovaný prvok.

Nemecký chemik L. Meyer študoval závislosť mólových objemov prvkov od relatívnych atómových hmotností a jej grafickým vyjadrením získal krivku, na ktorej sa periodicita závislosti mólového objemu od relatívnej atómovej hmotnosti prejavuje striedaním maxím a miním. Na obr. 3.29 je vyznačená Meyerova krivka v novšej podobe, v ktorej je za nezávisle premennú zvolené atómové číslo namiesto relatívnej atómovej hmotnosti, čím krivka získava podstatne pravidelnejší tvar. Na ostro vyznačených maximách tejto krivky nachádzame alkalické kovy a na plytkejších jej minimách potom B, Al a triády ôsmej skupiny periodickej sústavy (Fe, Co, Ni; Ru, Rh, Pd; Os, Ir, Pt).

Podobný periodický priebeh má aj závislosť niektorých iných fyzikálnych vlastností prvkov od atómového čísla. Sú to napr. stlačiteľnosti, body topenia a varu, mólové tepelné kapacity, kovalentné a iónové polomery, ionizačné energie, elektro-negativity a i.

Zistilo sa, že hodnoty mnohých fyzikálnych veličín sa menia viac alebo menej

periodicky nielen v periódach, ale aj v skupinách periodickej sústavy. Tento jav je spôsobený *sekundárnou periodicitou* vlastností prvkov hlavných podskupín periodickej sústavy, ktorú r. 1915 objavil J. V. Biron. Sekundárna periodicitá sa uplatňuje na tých miestach periodickej sústavy, kde sú v atómoch prvkov zaplnené elektrónmi vnútorné orbitály d, prípadne f, čím sa spevňuje púťanie vonkajších elektrónov s a p atómovým jadrom (keďže kladný náboj jadra je patrične vyšší).



Obr. 3.29. Mólové objemy (V_m) prvkov

Sekundárnou periodicitou možno objasniť rozličné nepravidelnosti v hlavných podskupinách periodickej sústavy, ako napr. stálosť kyslíčnika germánatého a olovnatého na rozdiel od kyslíčnika uhoľnatého, kremnatého a cínatého, existenciu chloridu fosforečného a antimoničného, nie však arzeničného, oxidačné vlastnosti N^V a As^V na rozdiel od P^V atď. Na týchto príkladoch vidieť, ako hlboko vplyva periodicitá štruktúry elektrónových obalov atómov prvkov na chemické vlastnosti zlúčenín.

Modifikácie periodickej sústavy prvkov

Periodický zákon nemožno stotožňovať s periodickou sústavou (tabuľkou). Aby sme názorne vyjadrili nejaký zákon, veľmi často ho znázorňujeme graficky. Periodický zákon je materialistickým základom chémie, vyjadrený nie matematicky pomocou niektorej periodickej funkcie, ako mnohé iné zákonitosti, ale graficky pomocou tabuliek. Dodnes poznáme viac než 200 modifikácií periodickej sústavy, *periodický zákon existuje však len jeden.* Pri posudzovaní jednotlivých modifikácií periodickej sústavy treba ako základné kritérium brať to, ako daná tabuľka zreteľne vyjadruje zmysel periodického zákona.

Je prirodzené, že potom, ako sa poznali elektrónové konfigurácie jednotlivých atómov a ich rozhodujúci vplyv na chemické vlastnosti prvkov, vzniklo úsilie zostrojiť periodickú tabuľku, v ktorej by bol zvýraznený práve tento vzťah.

Prvý, kto túto tabuľku zostrojil, bol N. Bohr, a to na základe analógie v elektrónových štruktúrach neutrálnych atómov (obr. 3.30). Použil na to tabuľku upravenú Thomsenom a súvislými čiarami v nej pospájal prvky, ktorých atómy majú v nezlučenom stave analogické elektrónové konfigurácie vonkajšej vrstvy, pričom rovnaký počet elektrónov im prevyšuje alebo chýba vzhľadom na elektrónovú konfiguráciu najbližšieho vzácneho plynu (predchádzajúceho alebo nasledujúceho).

																1	2																														
																H	He																														
																3	4	5	6	7	8	9	10																								
																Li	Be	B	C	N	O	F	Ne																								
																11	12	13	14	15	16	17	18																								
																Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar																								
19	20	21 22 23 24 25 26 27 28						29	30	31	32	33	34	35	36																																
K	Ca	Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni						Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																																
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54																														
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																														
55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86																
Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																
87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104																														
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Ku																														

Obr. 3.30. Periodická tabuľka prvkov podľa Bohra a Thomsena

Rámikmi v nej vyznačil prvky, pri ktorých dochádza k dopĺňaniu elektrónov do niektorej vrstvy bližšej k jadrú: druhej (jednoduchý rámik) alebo tretej (dvojitý rámik) od kraja. Ako sme uviedli, sú to prvky označované ako prechodné a lantanoidy, prípadne aktinoidy.

Vzťahmi medzi väzbovými možnosťami prvkov v súvislosti s orbitálmi vo valenčnej vrstve a ich postavením v periodickej sústave sa budeme bližšie zaoberať v nasledujúcej kapitole.

4. CHEMICKÁ VÄZBA

Príčina vzájomnej súdržnosti atómov v látkach bola už veľmi dávno predmetom záujmu chemikov. Vysvetliť podstatu síl, ktoré spôsobujú spojenie atómov v zlúčeninách, bolo možné len potom, keď sa získali údaje o štruktúre atómu. Experimentálne poznatky ukázali, že vzájomné viazanie atómov do zložitejších látkových útvarov, ktoré sa označuje ako **chemická väzba**, je v priamom súvise so zmenami stavu elektrónov vo vonkajších, tzv. valenčných vrstvách (pozri str. 74) zlučujúcich sa atómov. Hoci tieto zmeny môžu byť podľa typu chemickej väzby v jednotlivostiach rôzne, ich podstatou je *prerozdelenie (redistribúcia) elektrónovej hustoty valenčných elektrónov* v oblasti jadier dvoch alebo viacerých atómov. Nevyhnutnou podmienkou vzniku chemických väzieb pritom je, aby novovytvorené atómové sústavy mali v základnom stave nižší obsah energie vzhľadom na energiu voľných atómov. Pod *základným stavom* budeme rozumieť energeticky najnižší stav sústavy, zodpovedajúci vnútornému pohybu jej elektrónov. Vo všeobecnosti teda vznik chemických väzieb v látkach možno chápať ako *proces spojený s úbytkom energie* atómových sústav.

Aj keď sa viacerí bádatelia pokúšali objasniť charakter chemických (zlúčivých) síl, kým sa atómy považovali za prvotné, nedeliteľné častice látky, všetky predstavy o chemickej väzbe sa redukovali na formálne uzávery o schopnosti atómov navzájom sa zlučovať v dôsledku *chemickej afinity*.

Jeden z najstarších pokusov o riešenie otázky charakteru valenčných síl pochádza od J. J. Berzelia (1819), ktorý predpokladal, že chemické zlučovanie spôsobujú elektrické sily. Podľa Berzelia prevláda pri niektorých atómoch kladný náboj, pri iných záporný. Tvorba zlúčeniny je zapríčinená spojením atómov alebo atómových skupín, na ktorých prevládajú opačné náboje. Berzelius považoval tento nadbytok kladného alebo záporného náboja v atómoch prvkov za ich trvalú, nemeniteľnú vlastnosť.

Ako je známe, Berzelius odmietal Avogadrovu hypotézu, ktorá predpokladala jestvovanie molekúl zložených z dvoch rovnakých atómov. Dôkaz správnosti Avogadrovej hypotézy a najmä poznatky o substitučných reakciách v organickej chémii (napr. možnosť substitúcie atómu vodíka atómom halogénu) dokázali neopodstatnenosť Berzeliovej teórie. Prax teda vyvrátila túto tzv. *dualistickú teóriu*, ktorá dôsledne rozdeľovala prvky na dve skupiny, a to na také, ktoré sú nositeľmi kladného elektrického náboja a na také, ktoré sú nositeľmi záporného elektrického náboja.

V r. 1852 Angličan E. Frankland skúmajúc niektoré organické zlúčeniny prišiel k uzáveru, že atóm prvku sa môže zlučovať len s určitým počtom atómov iných prvkov. Táto vlastnosť prvkov sa pomenovala *mocenstvom* alebo *valenciou* a určovala početom atómov vodíka (alebo iného jednomocného prvku), s ktorými je atóm daného prvku schopný sa zlúčiť alebo ich v zlúčeninách nahradiť.

Hoci takto definované mocenstvo, ktoré sa označuje ako *klasické* alebo *stechiometrické*,

malo vyslovene formálny charakter, zohralo v rozvoji klasickej chémie veľmi významnú úlohu, napr. pri objavovaní periodického zákona alebo pri formulácii teórie chemickej štruktúry látok.

Poznanie štruktúry atómu a zákonov, týkajúcich sa usporiadania elementárnych častíc v atóme, umožnilo hlbšie vniknúť do problematiky chemických väzieb a vysvetliť ich podstatu.

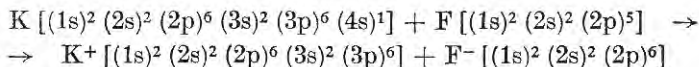
V tejto kapitole pojednáme o základoch hlavných teórií, ktoré sa zaoberajú podmienkami vzniku a fyzikálnou charakteristikou chemických väzieb. Budeme pritom postupovať od jednoduchšej a v podstate čiste elektrostatickej predstavy o *iónovej väzbe*, ktorú možno použiť pri obmedzenom množstve zlúčenín, cez myšlienky *teórie valenčných väzieb*, vhodné pre lokalizované dvojcentrové kovalentné väzby, k najvšeobecnejšej a fyzikálne najvýstižnejšej koncepcii chemickej väzby — *teórii molekulových orbitálov*.

Takýmto spôsobom podávania látky nechceme len zdôrazniť historickú stránku problematiky, ale predovšetkým objasňovaním princípov a ohraničení platnosti jednotlivých koncepcií prispieť k ich správne mu pochopeniu a tým aj používaniu.

KLASICKÉ TEÓRIE CHEMICKEJ VÄZBY

Na základe znalostí o elektrónovej štruktúre atómov vypracovali r. 1915 nemecký fyzik W. Kossel a r. 1916 americký fyzik A. N. Lewis prvé, fenomenologické¹⁾ teórie chemickej väzby. Vychádzali z predstáv o základnej funkcii elektrónov, nachádzajúcich sa vo vonkajšej vrstve elektrónového obalu atómu a o tendencii prvkov nadobudnúť stabilné elektrónové konfigurácie vzácnych plynov.

Podľa Kosselovej teórie pri tvorbe zlúčenín atómy prvkov, ktorým chýba alebo prevyšuje len málo elektrónov v porovnaní s atómami najbližších vzácnych plynov, strácajú alebo priberajú toľko elektrónov, koľko je potrebné, aby získali elektrónovú konfiguráciu atómu najbližšieho vzácného plynu. Atóm, ktorý stráca elektróny, sa pritom stáva kladne nabitým iónom (katiónom) a atóm, ktorý elektróny priberá, zasa záporne nabitým iónom (aniónom). Takto vzniknutá väzba sa označuje ako **iónová** alebo **elektrovalentná väzba**. Ako príklad možno uviesť zlučovanie draslíka s fluórom:



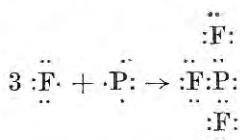
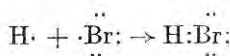
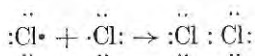
Počet elementárnych nábojov, pripadajúcich na ión, určuje jeho *iónové mocenstvo* čiže *elektrovalenciu*. Vo fluoride draselnom KF má napr. katión K^+ a anión F^- iónové mocenstvo $+1$ a -1 , v sírniku sodnom Na_2S má katión Na^+ a anión S^{2-} iónové mocenstvo $+1$ a -2 , v chloride lantanitom LaCl_3 má katión La^{3+} a anión Cl^- iónové mocenstvo $+3$ a -1 atď. Pre iónové mocenstvo sa niekedy používa aj termín *nábojové číslo* z iónu.

Kosselova teória uvažovala o katiónoch s vonkajšími elektrónovými obalmi, aké majú atómy vzácnych plynov (Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} atď.). Okrem takýchto katiónov

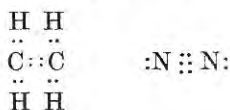
¹⁾ Fenomenologickou sa rozumie teória založená na určitých predpokladoch, platnosť ktorých sa však nesnaží objasniť ani odôvodniť.

sú však známe aj katióny, ktoré majú inú konfiguráciu elektrónov vo vonkajších vrstvách.¹⁾ Niektoré prvky vytvárajú katióny s 18 - elektrónovou konfiguráciou, ako prvky podskupiny medi (Cu^+ , Ag^+ , Au^+), zinku (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}) alebo gália (Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+}). Ďalej poznáme katióny, ktoré majú $(18 + 2)$ -elektrónovú štruktúru, podmienenú stabilitou dvojice elektrónov v s-orbitáli vonkajšej vrstvy (inertný pár). Sú to napr. katióny Tl^+ , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} a Bi^{3+} . Napokon katióny prechodných prvkov majú počet elektrónov vo vonkajšej vrstve medzi 8 až 18 a majú teda neúplne obsadené orbitály nd . Príkladom môžu byť katióny Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} a i. Na rozdiel od katiónov poznáme len také jednoatómové anióny, ktorých elektrónová konfigurácia je totožná s konfiguráciou atómu vzácného plynu (F^- , Cl^- , O^{2-} atď.).

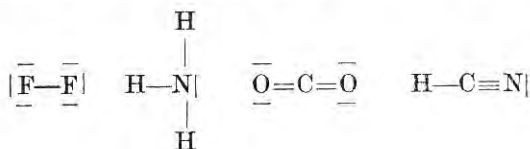
Predstava o iónovej väzbe nie je vhodná na vysvetľovanie chemickej väzby medzi atómami s rovnakou alebo blízkou elektrónovou štruktúrou vonkajšej vrstvy. Pre takéto prípady chemickej väzby navrhol G. N. Lewis inú teóriu, základom ktorej je predpoklad, že niektoré elektróny môžu patriť obidvom atómom tvoriacim väzbu. Pri vzniku takejto tzv. **kovalentnej väzby** dva pôvodne nespárené elektróny vytvoria *elektrónový pár* a ten je spoločný obidvom viazaným atómom, okolo ktorých tak vzniká elektrónová konfigurácia atómu vzácného plynu. Uvádzame niekoľko príkladov:



Okrem *jednoduchej kovalentnej väzby* môžu zdieľaním viacerých elektrónových párov vznikáť aj *väzby násobné*, a to *dvojité* a *trojité*, napr.:



Pre zjednodušenie sa elektrónové páry valenčnej vrstvy v elektrónových štruktúrnych vzorecoch najčastejšie označujú pomocou čiarok. Môžeme teda písať:

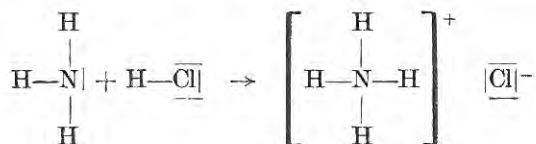


¹⁾ Takéto katióny sú, pravda, zväčša len hypotetické, nakoľko väzbový stav atómov v prevažnej väčšine príslušných zlúčenín nemožno oprávnenne považovať za iónový (pozri str. 92).

Elektrónový pár valenčnej vrstvy, ktorý sa nezúčastňuje väzby a patrí len jednému atómu, označuje sa často ako *voľný elektrónový pár*.

Počet kovalentných väzieb, ktorými sa atóm viaže v zlúčenine s inými atómami, udáva jeho *väzbovosť*. Namiesto väzbovosti sa niekedy používa aj termín *kovalencia*.

Kovalentná väzba nemusí vznikáť len spárovaním elektrónov pochádzajúcich od dvoch atómov. Niekedy sa stáva, že atóm, ktorý má voľný elektrónový pár (*donor* elektrónov), poskytuje ho na kovalentnú väzbu s iným atómom, ktorý má vo vonkajšej vrstve elektrónovú medzeru, t. j. prázdny orbitál (*akceptor* elektrónov). Takto vzniknutá kovalentná väzba sa označuje ako **koordináčn** alebo **donorne-akceptor** **ná väzba**. Uplatňuje sa napr. pri reakcii molekúl amoniaku s molekulami chlorovodíka



ÍONOVÁ VÄZBA

Kvantitatívne hodnotenie podmienok vzniku iónov

Pre kvantitatívne hodnotenie podmienok vzniku iónov majú veľký význam dve veličiny: *ionizačná energia*, ktorá sa týka vzniku katiónov a *elektrónová afinita*, týkajúca sa vzniku aniónov.

Ionizačná energia. **Ionizačná energia** (*ionizačný potenciál*) sa rovná energii, ktorá je potrebná na odtrhnutie jedného elektrónu z nezlúčeného atómu v základnom stave. Vyjadruje sa v elektrónvoltoch eV (na jeden atóm) alebo v kJ . mol⁻¹ (doteraz v kcal . mol⁻¹).¹⁾

Hodnoty ionizačných energií možno experimentálne zistiť zo spektroskopických údajov alebo štúdiom nepružných zrážok plyných atómov s elektrónmi, urýchlenými elektrickým polom. Podľa toho, či sa uvažuje energia potrebná na odštiepenie jedného elektrónu z neutrálneho atómu alebo z jednomocného, dvojmocného atď. katiónu, hovorí sa o *prvej*, *druhej*, *tretej* atď. *ionizačnej energii*. V tab. 4.1 sú uvedené hodnoty 1. až 8. ionizačnej energie pre prvky prvých troch periód.

Pravidelnosti v zmene ionizačnej energie atómov. Z tab. 4.1 je zrejmé, že v prvej krátkej perióde je postupný vzrast prvej ionizačnej energie, spôsobený zvyšujúcim sa nábojom jadra, narušený pri bóre a kyslíku, kde sa objavuje poznateľný pokles. Vysvetľujeme si to pri bóre tým, že nad účinkom vyššieho náboja jadra prevažuje malá pevnosť väzby 2p-elektrónu, účinne od-tieneného zaplneným orbitálom 2s, a pri kyslíku zasa tým, že do napoly zaplnených 2p-orbitálov pristupuje navyše ďalší elektrón, ktorý je slabšie pútaný vplyvom odpudzovania od elektrónov už prítomných v týchto orbitáloch. V druhej krátkej perióde sú prvé ionizačné energie všeobecne nižšie ako v prvej, v dôsledku toho, že najslabšie pútané elektróny obsadzujú vrstvu s vyšším hlavným kvantovým číslom. Obdobne ako v prvej krátkej perióde objavujú sa aj tu zreteľne dve minimá, a to pri hliníku a síre.

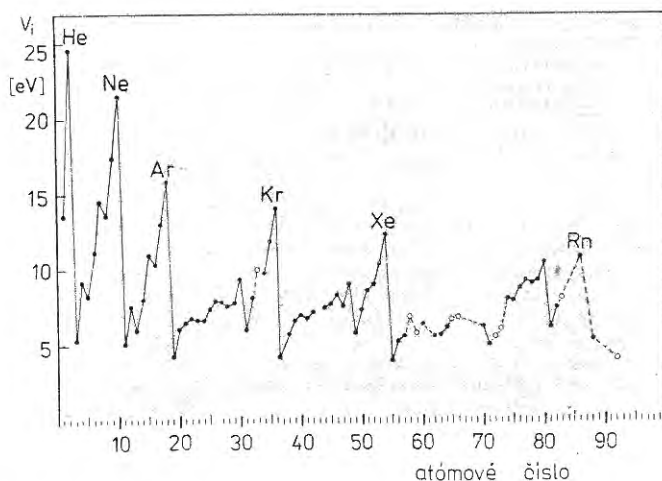
¹⁾ Energia udaná v eV sa prepočíta na energiu v kJ . mol⁻¹ vynásobením faktorom 96,47. Doterajšie údaje v kcal . mol⁻¹ sa prepočítajú na údaje v kJ . mol⁻¹ vynásobením faktorom 4,184.

Tabuľka 4.1

IONIZAČNÉ ENERGIE ATÓMOV

$$A = A^{n+} + ne^{-}$$

Prvok	Elektrónová konfigurácia	Ionizačná energia [eV]							
		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
H	(1s) ¹	13,6							
He	(1s) ²	24,6	54,4						
Li	[He] (2s) ¹	5,4	75,6	122,4					
Be	[He] (2s) ²	9,3	18,2	153,9	217,7				
B	[He] (2s) ² (2p) ¹	8,3	25,1	37,9	259,3	340,1			
C	[He] (2s) ² (2p) ²	11,3	24,4	47,9	64,5	392,0	489,8		
N	[He] (2s) ² (2p) ³	14,5	29,6	47,4	77,5	97,9	551,9	666,8	
O	[He] (2s) ² (2p) ⁴	13,6	35,1	54,9	77,4	113,9	138,1	739,1	871,1
F	[He] (2s) ² (2p) ⁵	17,4	35,0	62,6	87,2	114,2	157,1	185,1	953,6
Ne	[He] (2s) ² (2p) ⁶	21,6	41,1	64,0	97,2	126,4	157,9		
Na	[Ne] (3s) ¹	5,1	47,3	71,7	98,9	133,6	172,4	208,4	264,2
Mg	[Ne] (3s) ²	7,6	15,0	80,1	109,3	141,2	186,9	225,3	266,0
Al	[Ne] (3s) ² (3p) ¹	6,0	18,8	28,4	120,0	153,8	190,4	241,9	285,1
Si	[Ne] (3s) ² (3p) ²	8,1	16,3	33,4	45,1	166,7	205,1	246,4	303,9
P	[Ne] (3s) ² (3p) ³	11,0	19,7	30,2	51,4	65,0	220,4	263,3	309,3
S	[Ne] (3s) ² (3p) ⁴	10,4	23,4	35,0	47,3	72,5	88,0	281,0	328,8
Cl	[Ne] (3s) ² (3p) ⁵	13,0	23,8	39,9	53,5	67,8	96,7	114,3	348,3
Ar	[Ne] (3s) ² (3p) ⁶	15,8	27,6	40,9	59,8	75,0	91,3	124,0	143,5



Obr. 4.1. Prvé ionizačné energie atómov;

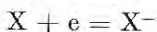
Prázdné krúžky sú údaje nie spoľahlivo určené. Čiarkovane sú vyznačené miesta, kde chýbajú príslušné údaje

Na obr. 4.1 sú graficky vynesené hodnoty prvých ionizačných energií V_1 atómov všetkých prvkov v závislosti od atómového čísla. Tento diagram ukazuje, že v celkovom priebehu ionizačných energií sa prejavuje výrazná periodicitá, ktorá zodpovedá usporiadaniu prvkov v periodickej sústave. V obidvoch dlhých periódach aj v štvornásobnej perióde sa objavujú zhruba analogické zmeny ako v obidvoch krátkych periódach, s výnimkou radu prechodných prvkov a lantanoidov.

Vo zvislých stĺpcoch periodickej sústavy možno pozorovať plynulý pokles hodnôt prvej ionizačnej energie so stúpajúcim atómovým číslom. Napríklad prvá ionizačná energia atómu lítia je 5,4 eV a atómu cézia je 3,9 eV; atómu berýlia je 9,3 eV a atómu bária je 5,2 eV; atómu fluóru je 17,4 eV a atómu jódu je 10,4 eV a pod. Príčinou toho je vzrast veľkosti atómov a zvyšovanie počtu elektrónov vo vnútornom obale, ktoré náležite odtieňujú vzrastajúci kladný náboj jadra. Hodnoty prvej ionizačnej energie atómov prechodných prvkov sa menia pomerne málo ($7,3 \pm 1,7$ eV). Nápadný je však vzrast ionizačnej energie v skupinách pri prechode k prvkom nasledujúcim po rade lantanoidov. Prvá ionizačná energia atómu striebra je napr. 7,6 eV a atómu zlata je 9,2 eV, druhá ionizačná energia atómu kadmia je 16,8 eV a atómu ortuti je 18,7 eV, tretia ionizačná energia atómu india je 27,9 eV a atómu tália je 29,7 eV atď. V týchto atómoch je tieniaci účinok značne difúzných 5d-orbitálov prevážený zvýšeným nábojom jadra, ktorý spôsobuje zmenšovanie vonkajších orbitálov, a tým aj pevnejšie pútanie ich elektrónov.

Druhá ionizačná energia je vyššia než prvá, lebo odštiepenie elektrónu z kladne nabitého atómu vyžaduje väčšiu energiu; tretia ionizačná energia je zasa väčšia ako druhá atď. Po odštiepení všetkých elektrónov vo vonkajšej vrstve atómu sa prejavuje prudký vzrast v hodnote ďalšej ionizačnej energie (pozri tab. 4.1), čo možno objasniť podstatne pevnejšou väzbou elektrónov v nasledujúcej nižšej vrstve.

Elektrónová afinita. Elektrónová afinita je energia, ktorá sa uvoľní, keď voľný atóm prijme navyše jeden elektrón a vytvorí záporne nabitý ión. Elektrónová afinita sa teda rovná energii, ktorá sa uvoľní pri zmene



Elektrónovú afinitu môžeme chápať aj ako *ionizačnú energiu aniónu*. Nedá sa zisťovať tak jednoducho ako ionizačná energia a obvykle sa počíta z príslušných experimentálnych údajov použitím termodynamických cyklov (pozri str. 199). Jej hodnoty sú známe len pre pomerne malý počet prvkov a sú uvedené v tab. 4.2.

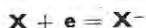
Pravidelnosti v zmene elektrónovej afinity atómov. Elektrónové afinity majú vo vodorovných radoch periodickej sústavy so vzrastajúcim nábojom jadra podľa očakávania celkovo stúpajúcu tendenciu. Kladné elektrónové afinity atómov lítia a sodíka súvisia s okolnosťou, že prijatím jedného elektrónu sa vytvorí elektrónová dvojica vo vonkajšom orbitáli s, ktorá predstavuje pomerne stabilnú konfiguráciu. Výminky sú pri atómoch berýlia a horčíka, dusíka a fosforu, ako aj pri atómoch vzácnych plynov. Nulová elektrónová afinita atómov berýlia a horčíka nie je však prekvapujúca, lebo tieto atómy majú vo vonkajšej vrstve úplne obsadené orbitály s, takže ďalší elektrón by musel vstúpiť do orbitálu p s vyššou energiou. Ešte skôr chápeme nulovú elektrónovú afinitu atómov vzácnych plynov, ktoré majú vo vonkajšej vrstve zaplnené orbitály s a p, a teda prijatý elektrón by sa mohol umiestniť až vo vrstve s vyšším hlavným kvantovým číslom. Atómy dusíka a fosforu majú vo vonkajšej vrstve napoly zaplnené orbitály p, čo je dosť stabilná konfigurácia, ktorá sa prijatím ďalšieho elektrónu narušuje, na čo sa odčerpáva časť energie.

V zvislých stĺpcoch periodickej tabuľky možno očakávať pokles elektrónových afinit s rastúcim objemom atómov. Túto pravidelnosť pozorujeme pri ťažších atómoch, napr. v rade chlór, bróm, jód alebo pre výslednú elektrónovú afinitu pri prechode od síry k selénu. Avšak atómy prvkov prvej krátkej periódy (lítium, bór, uhlík, dusík, kyslík, fluór) majú elektrónové afinity nižšie než atómy nasledujúcich ťažších prvkov príslušných skupín. Tento pozoruhodný jav sa spája s odpudivým účinkom elektrónov vo vonkajšej vrstve, kde sú pri malých atómoch elektrónové oblaky kompaktnějšíe, a teda je väčšia hustota náboja odpudivo pôsobiaceho na prístupujúci elektrón.

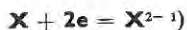
Druhé elektrónové afinity, t. j. energie spojené s pripojením ďalšieho elektrónu k jednomu aniónu, sú vždy záporne, lebo záporne nabitý ión sa bráni prijímať ďalší elektrón.

Tabuľka 4.2

ELEKTRÓNOVÉ AFINITY ATÓMOV [eV]



H 0,7							He 0
Li 0,54	Be 0	B 0,3	C 1,13	N 0,2	O 1,48	F 3,62	Ne 0
Na 0,74	Mg 0	Al 0,4	Si 1,90	P 0,80	S 2,07	Cl 3,82	Ar 0
						Br 3,54	Kr 0
						I 3,24	Xe 0



O -7,3	S -3,4	Se -4,2
-----------	-----------	------------

1) Údaje predstavujú algebrický súčet prvej a druhej elektrónovej afinity.

Energia iónovej väzby

Na tvorbu iónovej väzby vplyva okrem ionizačnej energie a elektrónovej afinity ešte elektrostatická príťažlivosť medzi obidvoma iónmi. Táto sila znižuje potenciálnu energiu systému o hodnotu, pre ktorú z Coulombovho zákona vyplýva vzťah

$$V = - \frac{N_A z_1 z_2 e^2}{4\pi \epsilon_0 l} \quad (4.1)$$

kde N_A je Avogadrova konštanta, z_1, z_2 — nábojové čísla iónov, e — elementárny náboj, ϵ_0 — dielektrická konštanta vákua a l — medzijadrová vzdialenosť dvoch susedných iónov.

Rovnica (4.1) určuje energiu coulombovskej príťažlivosti pre jeden mól iónových dvojíc v plynnom stave, kde na každú dvojicu nepôsobí nijaká iná dvojica. V kryštáli je však každý ión obklopený zo všetkých strán opačne nabitými iónmi, takže tu nastáva vzájomné pôsobenie všetkými smermi. To má za následok ďalšie energetické zmeny. Preto sa zavádza **mriežková energia** V_g definovaná ako energia, ktorú treba vynaložiť na to, aby sa ióny obsadzujúce kryštálovú mriežku navzájom vzdialili do nekonečna; vyjadruje sa v kJ . mol⁻¹ (doteraz v kcal . mol⁻¹). Mriežkovú energiu možno určiť z experimentálnych údajov, alebo sa dá pre kryštály známeho štruktúrneho typu vypočítať použitím vhodných teoreticky odvodených vzťahov.

Potenciálna energia kryštálu je všeobecne určená vzťahom

$$V' = - \frac{N_A A z_1 z_2 e^2}{4\pi \epsilon_0 l} \quad (4.2)$$

kde A je *Madelungova konštanta*, ktorá zahrnuje všetky jestvujúce štruktúrne interakcie a ktorej hodnota závisí od typu kryštálovej štruktúry. Pre štruktúru typu chloridu cézneho (pozri str. 167) je napr. $A = 1,7476$, pre štruktúru typu chloridu cézneho (pozri str. 168) je $A = 1,7627$, pre štruktúru typu fluoridu vápenatého (pozri str. 168) je $A = 5,0388$ a pod.

Katióny i anióny majú záporne nabitý povrch elektrónového obalu, a preto v kryštálovej štruktúre treba rátať s ich vzájomným odpudzovaním. M. Born a K. H. Meyer (1932) dokázali, že energiu odpudzovania možno uspokojivo vyjadriť exponenciálnou funkciou be^{-l/l_0} , kde b a l_0 sú bližšie neurčené konštanty, a pre celkovú energiu kryštálu zostavili rovnicu

$$V = -\frac{N_A A z_1 z_2 e^2}{4\pi \epsilon_0 l} + be^{-l/l_0} \quad (4.3)$$

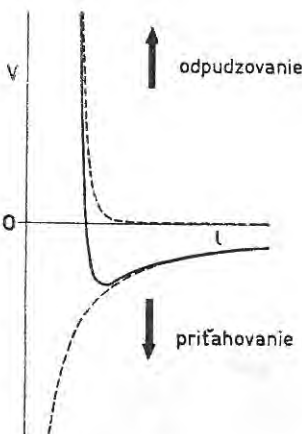
Rovnica (4.3) je graficky znázornená na obr. 4.2, v ktorom spodná prerušovaná krivka vystihuje prvý člen jej pravej strany (energia priťahovania), horná prerušovaná krivka potom druhý člen jej pravej strany (energia odpudzovania); plná krivka vystihuje energiu kryštálovej štruktúry danú algebrickým súčtom oboch členov. Je zrejmé, že ióny zaujmú takú polohu, ktorá je z energetického hľadiska najvýhodnejšia, a teda zodpovedá minimu na krivke energie na obr. 4.2.

Pre toto minimum platí:

$$\frac{dV}{dl} = \frac{N_A A z_1 z_2 e^2}{4\pi \epsilon_0 l^2} - \frac{b}{l_0} e^{-l/l_0} = 0 \quad (4.4)$$

Použitím rovnice (4.4) možno teraz z rovnice (4.3) vylúčiť neznámu konštantu b a získať tak *Bornovu-Meyerovu rovnicu*

$$V = -\frac{N_A A z_1 z_2 e^2}{4\pi \epsilon_0 l} \left(1 - \frac{l_0}{l}\right) \quad (4.5)$$



Obr. 4.2. Závislosť energie kryštálovej štruktúry (V) od medzijadrovej vzdialenosti iónov

Konštantu l_0 , ktorú možno vyčíslieť z meraní stlačiteľnosti, má pre väčšinu kryštálov rovnakú hodnotu 0,0345 nm.

Je zrejmé, že mriežková energia iónového kryštálu je energia, daná rovnicou (4.5), ale soपाचनým znamienkom.

Použitie rovnice (4.5) vyžaduje znalosť Madelungovej konštanty A , ktorá závisí od štruktúrneho typu kryštálu. A. F. Kapustinskij (1943) v snahe vylúčiť túto konštantu z rovnice (4.5) odvodil pre mriežkovú energiu približný vzťah

$$V_g = 120,2 \sum n \frac{z_1 z_2}{r_k + r_a} \left(1 - \frac{0,0345}{r_k + r_a}\right) \quad [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (4.6)$$

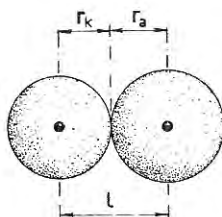
v ktorej r_k a r_a značia iónové polomery katiónu a aniónu v nm a $\sum n$ je počet iónov v stechiometrickej „molekule“ zlúčeniny. Kapustinského rovnica sa s uspokojivou presnosťou dá použiť pre kryštály zložené z iónov s konfiguráciou vzácnych plynov, a to bez ohľadu na typ ich štruktúry.

Iónové polomery

Poznali sme, že ióny zaujímajú v kryštálovej štruktúre isté rovnovážne polohy, v ktorých je potenciálna energia systému minimálna a pri približovaní iónov do tesnejšej blízkosti sa začnú uplatňovať prudko stúpajúce odpudivé sily, ktoré prakticky

znemožňujú ich vzájomné stlačovanie. Z tohto hľadiska je teda oprávnená predstava považovať ióny za takmer tuhé, nestlačiteľné gule určitých rozmerov, ktoré vymedzujú sféry ich energetického pôsobenia v kryštálovej štruktúre. Podľa kvantovej mechaniky jestvuje istá pravdepodobnosť výskytu elektrónu v ktorejkoľvek konečnej vzdialenosti od jadra, táto pravdepodobnosť však s rastúcou vzdialenosťou tak veľmi klesá, že je celkom prípustné považovať *polomery iónov* za konečné a stále veličiny.

Rôznymi experimentálnymi metódami, napr. štúdiom ohybu röntgenových lúčov pri prechode kryštálom (pozri str. 165), možno určovať vzdialenosti medzi jadrami dvoch susedných iónov. Ak si predstavíme tieto ióny ako navzájom sa dotýkajúce gule (obr. 4.3), udáva zistená medzijadrová vzdialenosť iónov l súčet



Obr. 4.3. Dva susedné ióny v dotyku

polomeru katiónu r_k a aniónu r_a . Ak poznáme polomer jedného zo zúčastnených iónov, odpočítaním tohto polomeru od medzijadrovej vzdialenosti iónov získame polomer druhého iónu, teda napr. $r_k = l - r_a$.

V. M. Goldschmidt (1926) stanovil z experimentálnych údajov hodnoty polomerov pre viac ako 80 iónov. Novšie L. Pauling získal poloempirickými výpočtami pre iónové polomery hodnoty, ktoré všeobecne súhlasia s predchádzajúcimi. Iónové polomery, udávané Paulingom pre koordinačné číslo šesť (pozri str. 166) sú uvedené na obr. 4.4, na ktorom sú graficky znázornené relatívne veľkosti jednotlivých iónov.

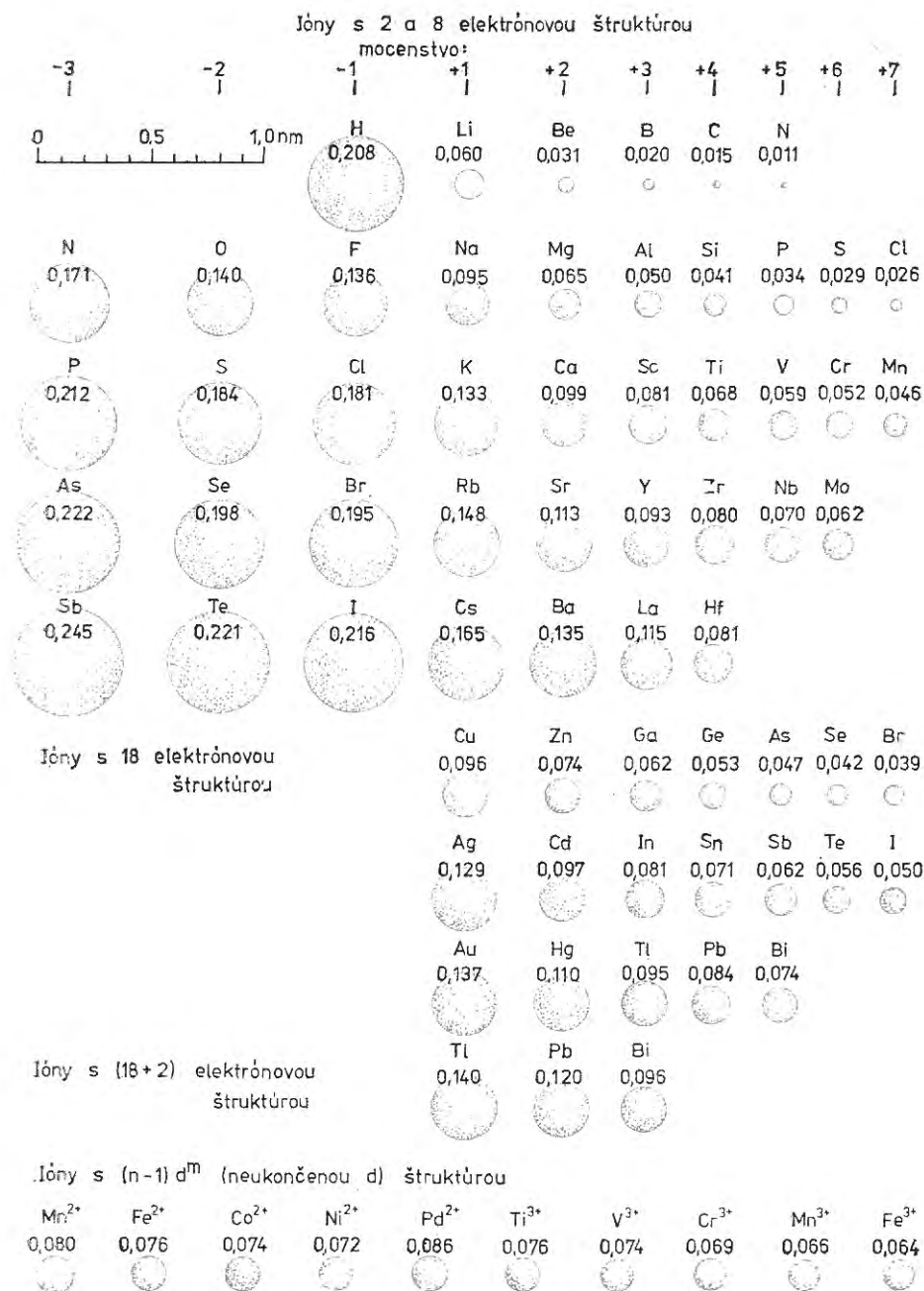
Ako ukážeme, v zlúčeninách prakticky nejestvujú ióny s veľkými, ba ani s presne celočíselnými nábojmi, takže údaje na obr. 4.4 predstavujú do istej miery formálne hodnoty, platné pre idealizovaný prípad čiste elektrostatickej súdržnosti medzi zúčastnenými iónmi. Okrem toho isté zmeny iónových polomerov nastávajú aj pri zmene typu kryštálovej štruktúry a charakteru susediacich atómov v štruktúre.

Rozborom údajov z obr. 4.4 môžeme zistiť niektoré pravidelnosti v zmenách iónových polomerov. Napríklad pri rovnakej elektrónovej štruktúre sú anióny vždy väčšie než katióny, lebo nadbytok kladného náboja katiónov zmrštuje oblaky vonkajších elektrónov, kým záporný náboj aniónov naopak oblaky vonkajších elektrónov rozširuje. Pri viacerých iónoch s rovnakou elektrónovou štruktúrou sa polomery zmenšujú s rastúcim nábojom, lebo vonkajšie elektrónové obaly sú silnejšie priťahované. Príklad:

$$F^- 0,136 \text{ nm} \quad Na^+ 0,095 \text{ nm} \quad Mg^{2+} 0,065 \text{ nm} \quad Al^{3+} 0,050 \text{ nm}$$

Polomery katiónov prechodných kovov toho istého radu sa pri rovnakom náboji s rastúcim atómovým číslom mierne zmenšujú. Je to spôsobené tým, že elektróny v tomto prípade neobsadzujú nové orbitály vonkajšej vrstvy, ale postupne dopĺňajú $(n-1)d$ -orbitály, takže sa uplatňuje len účinok rastúceho kladného náboja jadra, ktorým sa elektrónový obal sústavne silnejšie zmrštuje. Príklad:

$$Ti^{3+} 0,076 \text{ nm} \quad V^{3+} 0,074 \text{ nm} \quad Cr^{3+} 0,069 \text{ nm} \quad Mn^{3+} 0,066 \text{ nm} \quad Fe^{3+} 0,064 \text{ nm}$$



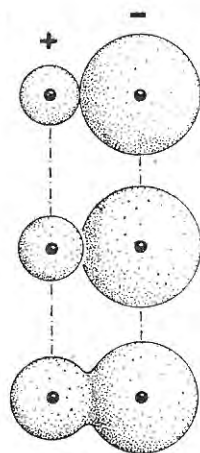
Obr. 4.4. Relatívne veľkosti iónov. Čísla udávajú polomery iónov v nm

Deformácia a polarizačný účinok iónov

Podľa uvedeného textu sme si predstavovali ióny ako guľovité častice pravidelného tvaru. V skutočnosti však treba predpokladať, že pri zoskupení katiónov s aniónmi nastane vplyvom elektrického poľa, ktoré tieto ióny okolo seba vytvárajú, istá vzájomná *deformácia* ich elektrónových obalov; pozri obr. 4.5, ktorý znázorňuje deformáciu aniónu katiónom. Keď je deformácia veľmi veľká, vonkajšie elektrónové obaly oboch zúčastnených iónov sa začínajú zreteľne navzájom prenikať a môžeme predpokladať, že medzi týmito iónmi existuje polárna kovalentná väzba (pozri str. 99).

Do akej miery jednotlivé ióny podliehajú deformácii, závisí predovšetkým od veľkosti ich náboja a od ich objemu. Deformovateľnosť aniónov, ktoré majú viac elektrónov, než zodpovedá náboju ich jadra, musí vzrastať so zvyšovaním ich náboja, lebo nadbytočné elektróny spôsobujú zoslabenie väzby ostatných elektrónov vo vonkajšom obale. Naproti tomu musí deformovateľnosť katiónov, kde nadbytočný náboj jadra naopak väzbu elektrónov zosilňuje, so zvyšovaním ich náboja klesať. Deformovateľnosť iónov rovnakého náboja sa musí zväčšovať s objemom, lebo čím viac je kladný náboj jadra odtienený elektrónmi z vnútorného obalu, tým slabšie sú vonkajšie elektróny viazané.

Deformovateľnosť iónov s 18-elektrónovou a aj s nedokončenou vonkajšou vrstvou je podstatne väčšia, než iónov s vonkajšou elektrónovou vrstvou atómu vzácneho plynu s takým istým nábojom a približne s takým istým objemom.



Obr. 4.5. Deformácia aniónu katiónom

Z prechádzajúceho vyplýva, že najľahšie sa deformujú objemné anióny (Br^- , I^- , S^{2-} a i.), ako aj katióny s malým kladným nábojom a s 18-elektrónovou alebo neukončenou vonkajšou vrstvou (Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Pt^{2+} a pod.). Najťažšie sa zasa deformujú malé katióny, ktoré sú súčasne nositeľmi relatívne veľkého kladného náboja a majú vonkajšiu elektrónovú vrstvu atómov vzácnych plynov (Be^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} a i.).

Ióny vplyvajú na svoje okolie elektrickým poľom, a preto prejavujú polarizačný účinok na susedné častice. *Polarizačný účinok katiónu* spočíva v tom, že sa k nemu presunujú okrajové orbitály elektrónového obalu aniónu (pozri obr. 4.5). Je tým väčší, čím väčší je náboj katiónu a čím menší je jeho objem, lebo tým silnejšie elektrické pole sa v okolí katiónu vytvára. Značný vplyv na polarizačný účinok katiónu má aj štruktúra vonkajšej elektrónovej vrstvy. V tejto súvislosti možno ióny podľa klesajúceho polarizačného účinku rozdeliť na tri skupiny:

a) Ióny s 18-elektrónovou konfiguráciou vonkajšej vrstvy (Ag^+ , Zn^{2+} a i.); do tejto skupiny patria tiež ióny s $(18 + 2)$ -elektrónovou konfiguráciou (Tl^+ , Pb^{2+} a pod.), ako aj ióny s dvojelektrónovou konfiguráciou (Li^+ , Be^{2+} a i.).

b) Ióny s $(nd)^m$ -elektrónovou konfiguráciou vonkajšej vrstvy (Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} a pod.).

c) Ióny s konfiguráciou vonkajšej elektrónovej vrstvy ako pri atómoch vzácnych plynov.

Podobne aj anión pôsobí deformačne na katión, a to tak, že svojím záporným nábojom odpudzuje elektrónový obal katiónu. Deformovateľnosť katiónu je však obvykle oveľa menšia než aniónu, takže *polarizačný účinok aniónu* býva väčšinou zanedbateľný. Prejavuje sa zreteľne len v prípade pôsobenia malého aniónu (ako F^- alebo O^{2-}) na objemný katión, ktorý je ľahko deformovateľný (Ag^+ , Tl^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} a pod.).

Existencia iónov ako samostatných častíc

Z hodnôt ionizačných energií vyplýva, že energia potrebná na vytvorenie dvoj-, prípadne viacmocných katiónov je značne veľká, a teda viacnásobná ionizácia je energeticky pomerne nevýhodná. Z tab. 4.1 vidieť, že napr. na vznik iónu Al^{3+} je potrebná ešte väčšia energia než na vznik iónu Ar^{2+} a na vznik iónu Si^{4+} len o málo menšia energia než na tvorbu iónu Na^{2+} , o ktorých vieme, že sa v zlúčeninách nevyskytujú. Podobne je to aj pri viacmocných jednoatómových aniónoch (O^{2-} , S^{2-} , N^{3-}), na vytvorenie ktorých je potrebná taká veľká energia, že ich prítomnosť v zlúčeninách možno vo väčšine prípadov pripustiť len s istými výhradami. Je síce pravda, že pri vzniku tuhej zlúčeniny je energia potrebná na ionizáciu kompenzovaná energiou uvoľnenou pri tvorbe kryštálovej štruktúry (pozri str. 78), no i tak nemožno existenciu iónov s vysokým nábojom ako celkom samostatných častíc podľa súčasných predstáv považovať za pravdepodobnú. Tento teoretický predpoklad sa potvrdil stanovením *efektívneho náboja atómov*, t. j. náboja prítomného na atónoch po vytvorení chemických väzieb, rôznymi fyzikálnymi metódami, ako aj kvantovo-chemickými výpočtami (pozri str. 135). Ak porovnávame náboj iónu, predpokladaný podľa jednoduchej Kosselovej teórie, so zisteným efektívnym nábojom, pozorujeme v niektorých prípadoch značný nesúhlas, ako to vidieť z tab. 4.3.

Tabuľka 4.3

EFEKTÍVNE NÁBOJE IÓNOV V NIEKTORÝCH ZLÚČENINÁCH

Zlúčenina	Ión	Efektívny náboj [e]
NaCl	Na^+	+0,9
	Cl^-	-0,9
MgO	Mg^{2+}	+1,0
	O^{2-}	-1,0
$AlCl_3$	Al^{3+}	+1,9
	Cl^-	-0,6
AlN	Al^{3+}	+1,3
	N^{3-}	-1,3
SiO_2	Si^{4+}	+2,0
	O^{2-}	-1,0

Vidíme, že podľa hodnôt efektívnych nábojov ani v prípade chloridu sodného, bežne uvádzaného ako školský príklad iónovej zlúčeniny, nie je väzba medzi atómom sodíka a chlóru čisto iónová, ale obsahuje len asi 90 % iónovosti. V ostatných zlúčeninách s viacmocnými iónmi je v dôsledku silnejšej deformácie aniónu katiónom obsah

iónovosti väzieb ešte podstatne menší. Tak v oxide horečnatom alebo kremičitom vychádza pre väzby medzi príslušnými atómami len 50 % iónovosti a v nitríde hlinitom je iónovosť prítomných väzieb ešte trochu nižšia. V takých prípadoch vyjadruje väzbový stav v zlúčeninách správnejšie, keď predpokladáme medzi atómami kovalentné väzby viac alebo menej polárneho charakteru, o čom píšeme v nasledujúcej časti.

Na rozdiel od jednoatómových iónov stretávame sa v mnohých zlúčeninách s celkom reálnou existenciou viacatómových, prípadne komplexných iónov, ktoré sa skladajú z väčšieho počtu atómov, navzájom spojených kovalentnými väzbami. Príklady: NH_4^+ , $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, NO_3^- , SO_4^{2-} , $[\text{SiF}_6]^{2-}$ a i. Viacatómové ióny môžu mať ako celok dokonca aj pomerne veľký náboj, napr. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, IO_6^{5-} , TeO_6^{2-} a pod.

KOVALENTNÁ VÄZBA

Energia kovalentnej väzby

Energiou kovalentnej väzby rozumieme energiu potrebnú na rozštiepenie tejto väzby. Udáva sa v elektrónvoltoch eV (na jednu väzbu) alebo v kJ . mol⁻¹ (doteraz v kcal . mol⁻¹). Druhým spôsobom udaná energia väzby je energia potrebná na rozštiepenie daných väzieb, prítomných v jednom móle látky. Energia kovalentnej väzby sa označuje krátko ako *väzbová energia* alebo niekedy aj ako *disociačná energia*, prípadne *disociačné teplo*. Často sa v súvislosti s energiou kovalentnej väzby hovorí o *pevnosti väzby*.

Väzbovú energiu možno určovať experimentálne použitím fyzikálnochemických metód, najmä metódy molekulejovej spektroskopie, elektrónových zrážok, röntgenovej elektrónovej alebo fotoelektrónovej spektroskopie.

Objasniť pôvod energie kovalentnej väzby, a tým aj síl spôsobujúcich túto väzbu, nebolo možné na základe klasickej elektrodynamiky. Je síce pravda, že sily, ktoré sa uplatňujú medzi kovalentne viazanými atómami, majú z najväčšej časti elektrický coulombovský charakter, a teda ich zákonitosti boli dobre známe z klasickej fyziky. No riešenie konkrétnych prejavov týchto síl v rámci viacatómových sústav bolo fyzikálne prístupné len kvantovej mechanike. Boli vypracované rôzne kvantovo-mechanické teórie kovalentnej väzby, ktoré v závislosti od východiskových princípov a charakteru skúmaných objektov umožňujú viac alebo menej výstižný opis väzbových pomerov, ako aj približný výpočet väzbovej energie. Stupeň zhody vypočítaných hodnôt s experimentálnymi údajmi predstavuje potom základné kritérium opodstatnenosti a dokonalosti použitého teoretického postupu.

Heitlerova—Londonova teória kovalentnej väzby. Teória valenčných väzieb

Jedným z najjednoduchších a najzákladnejších systémov pre štúdium problému kovalentnej väzby je molekula vodíka. O výpočty väzbovej energie tejto molekuly sa prvý raz pokúsili r. 1929 W. Heitler a F. London. Výsledky ich výpočtov nie

sú síce dostatočne presné, avšak urobené závery majú všeobecnejšiu platnosť a stali sa základom dôležitej kvantovo-mechanickej teórie valencie, ktorú r. 1931 rozpracovali J. C. Slater a L. Pauling a ktorá sa obvykle nazýva **teóriou valenčných väzieb** (VV). Preto je potrebné, aby sme sa oboznámili s Heitlerovým a Londonovým postupom pri riešení vodíkovej molekuly trochu podrobnejšie.

Títo bádatelia dospeli na základe svojich výpočtov k záveru, že ak sa priblížia k sebe dva atómy, potom počnúc istou vzdialenosťou môže prechádzať elektrón od jedného jadra k druhému, až pravdepodobnosť výskytu každého elektrónu v oblasti jedného i druhého jadra bude úplne rovnaká. Potom obidva elektróny patria spoločne obidvom jadram, čiže medzi obidvoma atómami sa vytvorí kovalentná väzba a vznikne molekula vodíka. Podľa Pauliho princípu (pozri str. 66) sa musia dva elektróny v molekule takisto ako v atóme líšiť aspoň jedným kvantovým číslom. Nakoľko spomenutí elektróny majú v molekule rovnaké priestorové rozloženie, budú ich kvantové čísla, charakterizujúce toto priestorové rozloženie, rovnaké. Preto sa musia líšiť kvantovým číslom m_s , čiže musia mať opačný (antiparalelný) spin. Len v takom prípade nastáva pri približovaní vodíkových atómov úbytok energie, ktorým sa sústava stabilizuje. Keď sú však spiny uvažovaných elektrónov súhlasné (paralelné), musia sa naopak tieto atómy odpudzovať a stabilná molekula sa nemôže vytvoriť. Treba však zdôrazniť, že *úbytok energie pri vzniku molekuly nie je podmienený spárovaním spinov, no vyplýva z elektrických interakcií medzi jadrami a elektrónmi v uvažovanom systéme.*

V sústave dvoch atómov vodíka, ktorých jadrá označíme písmenami A a B a elektróny patriace týmto jadram číslami 1 a 2, sa okrem príťažlivých síl medzi jadrom A a elektrónom 1 a jadrom B a elektrónom 2 uplatňujú ešte príťažlivé sily medzi jadrom A a elektrónom 2, ako aj medzi jadrom B a elektrónom 1. Okrem toho tu vznikajú odpudivé sily, a to medzi oboma elektrónmi a oboma jadrami. Najvýznamnejšie sily, rozhodujúce o vzniku molekuly, sú *príťažlivé sily medzi jadrami a elektrónmi*, ktoré zapríčiňujú úbytok energie pri približovaní atómov vodíka, ako sa o tom píše neskôr.

Vlnová funkcia molekuly vodíka. Heitler a London vychádzali pri svojich výpočtoch z izolovaných atómov vodíka a vlnovú funkciu molekuly vodíka vyjadrili ako súčin vlnových funkcií týchto atómov.¹⁾ Táto vlnová funkcia je určená vzťahom

$$\Psi_1 = \psi_A(1) \psi_B(2) \quad (4.7)$$

kde ψ_A a ψ_B sú vlnové funkcie 1s-orbitálov jednotlivých atómov. Elektróny sú však fyzikálne nerozlišiteľné, a preto môže rovnako dobre jadru A prináležať elektrón 2 a jadru B elektrón 1. Preto musí pre vodíkovú molekulu platiť tiež vlnová funkcia

$$\Psi_2 = \psi_A(2) \psi_B(1) \quad (4.8)$$

ktorú získame z funkcie (4.7) zámienou obidvoch elektrónov. Vlnové funkcie Ψ_1 a Ψ_2 sú celkom rovnocenné a predstavujú riešenie vlnovej rovnice pre vodíkovú molekulu. Týmto riešením je aj lineárna kombinácia vlnových funkcií Ψ_1 a Ψ_2 , teda:

$$\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 \quad (4.9)$$

V rovnici (4.9) sú c_1 a c_2 konštanty, ktorých hodnoty možno vypočítať variačnou metódou.²⁾ Takýmto výpočtom sa zistilo, že $c_1 = \pm c_2$, takže funkciu (4.9) možno písať v tvare

$$\Psi_{\pm} = N_{\pm}(\Psi_1 \pm \Psi_2) \quad (4.10)$$

¹⁾ Takýto obrat je podstatou tzv. jednoelektrónového priblíženia, používaného pri kvantovo-mechanickom riešení viacelektrónových systémov; pozri napr. O. K. Davtjan: Kvantovaja chimija, Gos. izd. „Vysšaja škola“, Moskva 1962.

²⁾ Informácie o tejto metóde možno nájsť v učebniciach kvantovej chémie; R. Zahradník — R. Polák: Základy kvantovej chémie, SNTL, Praha 1976.

kde $N_{\pm}$ je normalizačný koeficient. Ak dosadíme do rovnice (4.10) za Ψ_1 a Ψ_2 výrazy z rovníc (4.7) a (4.8), získame úplný výraz pre priestorovú funkciu vodíkovej molekuly (t. j. bez ohľadu na spin)

$$\Psi_{\pm} = N_{\pm}[\psi_A(1) \psi_B(2) \pm \psi_A(2) \psi_B(1)] \quad (4.11)$$

Kombinácia s kladným znamienkom sa označuje ako *symetrická*, lebo výmenou obidvoch elektrónov sa nezmení znamienko vlnovej funkcie. Naproti tomu kombinácia so záporným znamienkom je *antisymetrická*, čiže pri výmene obidvoch elektrónov nastane zmena znamienka.¹⁾

Energia molekuly vodíka. Energia sústavy dvoch atómov vodíka je daná kvantovo-mechanickým vzťahom

$$E = \frac{\int \Psi^* H \Psi dV}{\int \Psi^* \Psi dV} \quad (4.12)$$

kde H je Hamiltonov operátor sústavy určený výrazom

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} (\Delta_1 + \Delta_2) + U \quad (4.13)$$

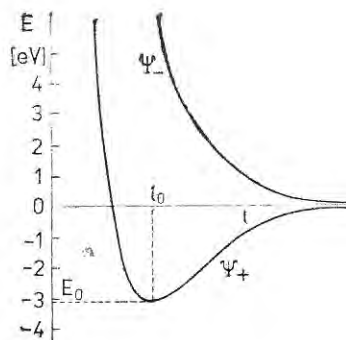
Δ_1 a Δ_2 sú Laplaceove operátory (pozri str. 58) vzťahujúce sa na súradnice elektrónu 1 a 2 a U je potenciálna energia. Túto energiu možno vyjadriť algebrickým súčtom potenciálnych energií jednotlivých interakcií v sústave, spomenutých predtým, teda

$$U = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{l_{A1}} - \frac{1}{l_{A2}} - \frac{1}{l_{B1}} - \frac{1}{l_{B2}} + \frac{1}{l_{12}} + \frac{1}{l} \right) \quad (4.14)$$

kde l_{A1} , l_{A2} , l_{B1} a l_{B2} značí vzdialenosti medzi jadrom A alebo B a elektrónom 1 alebo 2, l_{12} — vzdialenosť medzi oboma elektrónmi a l — vzdialenosť medzi oboma jadrami. Dosadením vlnových funkcií daných rovnicou (4.11) do rovnice (4.12) možno vypočítať energiu sústavy ako funkciu medzijadrovej vzdialenosti l .

Na obr. 4.6 je priebeh závislosti energie od medzijadrovej vzdialenosti dvoch atómov vodíka. Na obrázku sú dve krivky, z ktorých jedna znázorňuje zmenu energie sústavy opísanej antisymetrickou funkciou Ψ_- a druhá zasa sústavy so symetrickou funkciou Ψ_+ . Ako vidieť, v prvom prípade energia sústavy približovaním atómov plynu stúpa. V druhom prípade pri približovaní atómov sa krivka nachádza z určitej časti v oblasti záporných hodnôt, kde prechádza výrazným minimom. Až po dostatočnom priblížení obidvoch atómov začína energia sústavy prudko stúpať, lebo sa začínajú uplatňovať odpudivost atómových jadier.

Minimum na tejto krivke, určené súradnicami E_0 a l_0 , predstavuje najstabilnejší stav a zodpovedá vzniku väzby medzi atómami vodíka. Prvá súradnica udáva väzbovú energiu a druhá medzijadrovú vzdialenosť. Tieto veličiny možno stanoviť aj z experimentálnych údajov, napr. štúdiom pásového spektra molekúl vodíka.



Obr. 4.6. Závislosť energie (E) molekuly vodíka od medzijadrovej vzdialenosti (l)

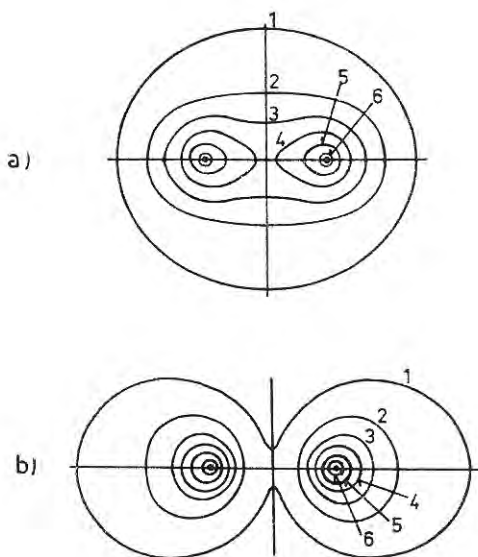
¹⁾ Je zrejme, že pri výmene obidvoch elektrónov vlnová funkcia (4.11) nadobúda tvar

$$\Psi'_{\pm} = N_{\pm}[\psi_A(2) \psi_B(1) \pm \psi_A(1) \psi_B(2)]$$

a porovnaním s rovnicou (4.11) zistíme, že $\Psi'_+ = \Psi_+$, avšak $\Psi'_- = -\Psi_-$.

Z predchádzajúceho vyplýva, že symetrická funkcia Ψ_+ opisuje stabilný, t.j. základný stav molekuly vodíka, v ktorom obidva elektróny majú podľa Pauliho princípu antiparalelné spiny. Naproti tomu antisymetrická funkcia Ψ_- vystihuje nestabilný čiže vzbudený stav vodíkovej molekuly, ktorému treba prisúdiť paralelné spiny elektrónov (porovnaj str. 115).

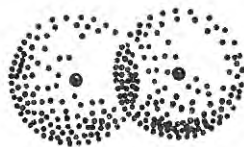
Hustota elektrónového náboja v molekule vodíka. Rozdelenie hustoty elektrónového náboja, vyjadrené štvorcami príslušnej vlnovej funkcie (rovnica (4.11)), je pre obidva stavy vodíkovej molekuly znázornené na obr. 4.7 čiarami spájajúcimi body, ktoré



Obr. 4.7. Rozdelenie hustoty elektrónového náboja pre a) základný a b) vzbudený stav molekuly vodíka

sa vyznačujú rovnakou elektrónovou hustotou. Číslice pri týchto čiarami vyjadrujú v konvenčných jednotkách relatívnu hustotu náboja. Vidíme, že v základnom stave je hustota elektrónového náboja v priestore medzi jadrami väčšia než mimo tohto priestoru, takže elektrónový náboj sa koncentruje medzi obidvoma jadrami. Vo vzbudenom stave je hustota elektrónového náboja podstatne väčšia mimo priestoru medzi jadrami a elektróny sú teda z tohto priestoru vypudzované. Možno si predstaviť, že v základnom stave guľové 1s-orbitály voľných atómov vodíka akosi čiastočne splyývajú a prekrývajú sa navzájom (obr. 4.8). Čím silnejšie je prekrývanie atómových orbitálov, t. j. čím väčšia je elektrónová hustota v oblasti dvoch jadier, tým väčšia je väzbová energia.

Presnosť výpočtu molekuly vodíka. Z Heitlerových a Londonových výpočtov vychádzajú pre väzbovú energiu a pre medzijadrovú vzdialenosť hodnoty 3,14 eV a 0,086 9 nm. Experimentálne zistené hodnoty týchto veličín sú 4,746 6 eV a 0,074 116 nm. To teda ukazuje, že Heitlerova a Londonova metóda výpočtu vodíkovej molekuly je síce v podstate správna, avšak jej výsledky sú pomerne málo presné.



Obr. 4.8. Vznik elektrónového oblaku molekuly vodíka

Spresenie tejto metódy bolo dosiahnuté kvantitatívnym zhodnotením niektorých nových činiteľov, predovšetkým možnosti uplatňovania sa iónových štruktúr vo výslednom stave vodíkovej molekuly. Tieto iónové štruktúry zodpovedajú výskytu obidvoch elektrónov pri jadre A alebo B, to znamená stavom $H_A^- H_B^+$ a $H_A^+ H_B^-$. Ich vlnové funkcie sú dané súčinnými $\psi_A(1)$ a $\psi_B(1)$ $\psi_B(2)$ a vlnová funkcia výslednej iónovej štruktúry bude lineárnou kombináciou týchto funkcií, teda

$$\Psi_{i\dot{o}n} = \psi_A(1) \psi_A(2) + \psi_B(1) \psi_B(2) \quad (4.15)$$

Vlnová funkcia vodíkovej molekuly má potom všeobecne tvar

$$\Psi = \Psi_{k\dot{o}val} + c\Psi_{i\dot{o}n} \quad (4.16)$$

kde $\Psi_{k\dot{o}val}$ je vlnová funkcia opisujúca kovalentnú väzbu, určená rovnicou (4.11) s kladným znamienkom. Hodnotu koeficientu c možno vypočítať dosadením funkcie (4.16) do rovnice (4.12) pri uplatnení požiadavky minima energie sústavy. Štvorec tohto koeficientu je úmerný pravdepodobnosti účasti iónového stavu vo výslednej sústave. Výpočet väzbovej energie, pri ktorom sa ešte zohľadnil efekt tienenia jadier a elektrónov, viedol k hodnote 4,10 eV, teda už značne bližšej experimentálnej hodnote.

Vo všeobecnosti, čím viacej členov sa použije vo východiskovej vlnovej funkcii, tým presnejšie výsledky sa dosiahnú. Tak H. M. James a A. S. Coolidge (1933) získali novým postupom výpočtu pomocou vlnovej funkcie s trinástimi členmi hodnoty už veľmi blízke experimentálnym údajom, a to 4,72 eV a 0,074 nm.

V poslednom období W. Kołos a kol. uskutočnili výpočty vodíkovej molekuly použitím vlnových funkcií obsahujúcich až sto členov, čím získali výsledky, ktoré svojou presnosťou dokonca predstihujú experimentálne. Je však namieste poznamenať, že takto presné výpočty boli doteraz možné len pri najjednoduchších útvaroch, ku ktorým patrí aj vodíková molekula, a to vďaka pokroku modernej výpočtovej techniky.

Kovalentné polomery

Vzdialenosť medzi jadrami dvoch atómov, viazaných kovalentnou väzbou, možno veľmi presne stanoviť rôznymi fyzikálnymi metódami.

Na stanovenie medzijadrovej vzdialenosti atómov v kryštáloch sa používa röntgenová štruktúrna analýza alebo elektrónová, prípadne neutrónová difrakcia, v molekulách elektrónová difrakcia alebo infračervená, prípadne mikrovlnová spektroskopia.

Zistilo sa, že atómom v molekulách alebo v atómových kryštáloch možno pripísať určité *kovalentné polomery*, ktoré zostávajú v podstate stále bez ohľadu na štruktúru príslušnej látky, ak sa, pravda, nemení typ väzby. Súčet kovalentných polomerov dvoch atómov sa približne rovná medzijadrovej vzdialenosti týchto atómov v ľubovoľnej zlúčenine. Napríklad pre vzdialenosť C—C v diamante sa zistila hodnota 0,154 2 nm, takže kovalentný polomer atómu uhlíka, viazaného jednodu-

chou väzbou, je 0,077 1 nm; pre vzdialenosť Cl—Cl v molekule Cl₂ sa zistila hodnota 0,198 8 nm, poskytujúca pre kovalentný polomer atómu chlóru, viazaného jednoduchou väzbou, hodnotu 0,099 4 nm. Z toho vyplýva pre medzijadrovú vzdialenosť C—Cl v zlúčeninách hodnota $0,077\ 1 + 0,099\ 4 = 0,176\ 5$ nm, ktorá sa prakticky zhoduje s hodnotou zistenou pre medzijadrovú vzdialenosť C—Cl napr. v molekule chloridu uhľičitého CCl₄ (0,176 6 nm). Medzijadrové vzdialenosti sa zákonite menia pri zmene násobnosti (poriadku) väzby (pozri str. 121) a taktiež iónový charakter väzby (pozri str. 102) ich môže podstatne ovplyvniť. Pre atómy kovov stanovil L. Pauling kovalentné polomery prepočtom z medzijadrových vzdialeností v elementárnych kovoch. V tab. 4.4 sú uvedené hodnoty kovalentných polomerov pre atómy väčšiny prvkov.

Polarita kovalentnej väzby

Ak kovalentná väzba spája dva rovnocenné atómy, ako je to napr. v molekulách H₂, N₂, Cl₂ a pod., je hustota elektrónového náboja rozložená súmerne vzhľadom na obidva atómy a väzba je v takom prípade nepolárna. Keď však sú kovalentnou väzbou spojené dva rôzne atómy, elektrónový pár nie je k nim pútaný rovnakou silou, ale posúva sa bližšie k tomu atómu, ktorý ho viac priťahuje. Tým sa v oblasti tohto atómu zvyšuje hustota elektrónového náboja, a preto tu vzniká čiastočne záporný náboj, kým v oblasti druhého atómu, kde sa hustota náboja znižuje, prevláda náboj kladný. *Kovalentná väzba* tohto druhu sa všeobecne označuje ako *polárna*. V molekule HCl je napr. elektrónový pár posunutý k atómu chlóru, ktorý tak nadobúda zlomkový záporný náboj, kým atóm vodíka nadobúda zlomkový náboj kladný. Tento zlomkový náboj sa obvykle vyznačuje symbolom δ pred znamienkom príslušného náboja, napr. H ^{δ +}—Cl ^{δ -}.

Elektronegativita

Schopnosť kovalentne viazaného atómu priťahovať elektrónový pár sa nazýva podľa Paulinga **elektronegativita** a obvykle sa označuje písmenom x . L. Pauling ukázal, že každému prvku možno prisúdiť určitú hodnotu x tak, že pre atómy dvoch ľubovoľných prvkov A a B približne platí:

$$x_A - x_B = 0,102 \sqrt{\Delta_{A-B}} \quad (4.17)$$

kde Δ_{A-B} je rozdiel medzi energiou jednoduché väzby A—B a energiou tej istej väzby v prípade, že je čisto kovalentná (nepolárna); vyjadruje sa v kJ · mol⁻¹.

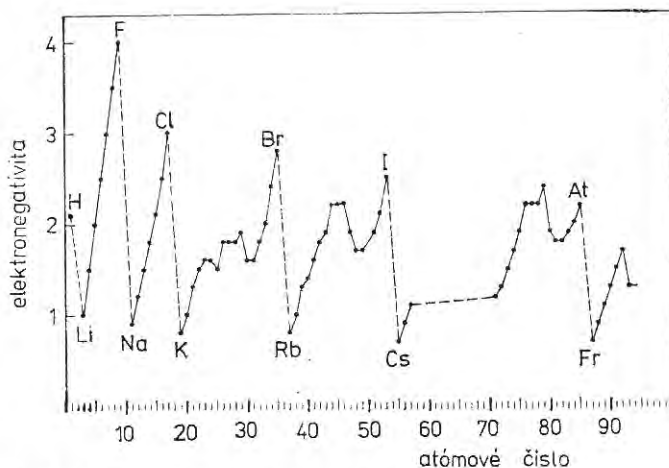
Tento rozdiel možno určiť pomocou experimentálne zistených energií E väzieb A—B, A—A a B—B podľa rovnice

$$\Delta_{A-B} = E_{A-B} - \sqrt{E_{A-A}E_{B-B}} \quad (4.18)$$

V tab. 4.5 sú uvedené takto stanovené hodnoty elektronegativít pre väčšinu prvkov.¹⁾ Pri stanovení týchto hodnôt bola pre elektronegativitu vodíka konvenčne prijatá hodnota 2,1. Na obr. 4.9 sú predchádzajúce hodnoty elektronegativít zachytené v grafickej forme.

¹⁾ Presne vzaté sú to elektronegativity atómov prvkov (atómové elektronegativity prvkov), čo sa pri bežnom vyjadrovaní pre stručnosť neuvádza.

Rozbor hodnôt elektronegativít ukazuje, že najelektronegatívnejším prvkom je fluór, po ňom nasleduje kyslík, chlór, dusík, bróm atď. Najmenej elektronegatívnymi prvkami sú francium, cézium, rubídium a draslík. Hranica medzi kovmi a nekovmi v tejto stupnici je približne pri hodnote elektronegativity asi 2,0. Pretože údaje Δ_A-B sa v niektorých prípadoch získavajú pomerne obťažne a nie sú dosť spoľahlivé vyskytli sa pokusy určovať hodnoty elektronegativít aj inými spôsobmi.



Obr. 4.9. Graf Paulingových elektronegativít prvkov

Ako možno očakávať, prejavuje sa výrazná paralelnosť medzi hodnotami elektronegativít a hodnotami ionizačných energií, prípadne elektrónových afínít. Súčasne možno pozorovať zreteľný vzťah medzi postavením prvku v periodickej sústave a jeho polohou na krivke na obr. 4.9, najmä pre neprechodné prvky. R. S. Mulliken podrobil tieto okolnosti podrobnému rozboru a ukázal, že meradlom elektronegativity prvku môže byť aritmetický priemer jeho ionizačnej energie V_1 a elektrónovej afinity A_e , (obidve vyjadrené v eV), teda:

$$x_M = \frac{1}{2} (V_1 + A_e) \quad (4.19)$$

Mullikenove elektronegativity x_M sú priamo úmerné Paulingovým elektronegativitám x_P a pre vzájomný prepočet možno použiť vzťah

$$x_M = 3,15 x_P \quad (4.20)$$

Boli navrhnuté aj elektronegativity inak definované než uvedené dve. Niekedy sú užitočné najmä elektronegativity, ktoré A. L. Allred a E. G. Rochow definovali pomocou sily priťahovania väzbového elektrónu jadrom daného atómu. Túto silu možno vyjadriť podľa Coulombovho zákona vzťahom

$$F = \frac{Z_{ef} e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{kval}^2} \quad (4.21)$$

kde Z_{ef} je efektívne atómové číslo, určené pomocou rôznych konštánt, zohľadňujúcich tieniaci vplyv elektrónov v elektrónovom obale a r_{kval} je kovalentný polomer atómu. Porovnaním takto

získaných veličín s Paulingovými elektronegativitami sa získala pre *Allredove – Rochowove elektronegativity* rovnica

$$x_{AR} = 3,59 \cdot 10^{-3} \frac{Z_{ef}}{r_{koval}^2} + 0,744 \quad (4.22)$$

(r_{koval} sa dosadzuje v nm). Allredove – Rochowove elektronegativity sú tiež uvedené v tab. 4.5.

Je dôležité poznamenať, že elektronegativita nie je v skutočnosti takou jednoduchou veličinou, ako vyplýva z predchádzajúceho. Jej hodnota závisí od mnohých činiteľov a okrem toho, jej fyzikálny význam nie je úplne jednoznačný.¹⁾ Koncepcia elektronegativít má teda v podstate empirický a čiastočne formálny základ; no i tak sa ukázala v chémii veľmi plodnou, najmä pre ohodnotenie iónového charakteru kovalentnej väzby (pozri ďalej).²⁾

Iónovosť kovalentnej väzby

Uvažujme jednoduchú molekulu AB, v ktorej sú atómy A a B viazané jednoduchou kovalentnou väzbou. Je zrejmé, že táto väzba sa vyznačuje určitou polaritou, ktorej stupeň je daný predovšetkým rozdielom elektronegativít oboch viazaných atómov. Čím je tento rozdiel väčší, tým bude väzba polárnejšia, čiže tým väčší bude iónový charakter alebo iónovosť tejto väzby.

Vo všeobecnosti možno pre uvažovanú molekulu použiť vlnovú funkciu (4.16) a písať $\Psi = \Psi_{koval} + c \Psi_{ión}$. Ak je atóm B elektronegatívnejší než atóm A, potom iónový stav predstavuje štruktúru A^+B^- s elektrónovým párom presunutým úplne na stranu elektronegatívnejšieho atómu B, a preto pre $\Psi_{ión}$ v predchádzajúcej rovnici platí:

$$\Psi_{ión} = \psi_B(1) \psi_B(2) \quad (4.23)$$

Koeficient c určuje asymetriu rozdelenia elektrónovej hustoty a je teda *meradlom iónovosti* príslušnej väzby.

V každej väzbe sa všeobecne uplatňuje kovalentný aj iónový charakter a medzi „čistou“ kovalentnou a „čistou“ iónovou väzbou jestvuje celkom plynulý prechod.

Pauling odvodil, že *stupeň iónovosti* kovalentnej väzby medzi atómami A a B s elektronegativitami x_A a x_B možno približne vyjadriť rovnicou:

$$\text{stupeň iónovosti} = 1 - e^{-\frac{1}{4}(x_A - x_B)^2} \quad (4.24)$$

Z rovnice (4.24) môžeme vypočítať stupeň iónovosti pre rozličné hodnoty rozdielu elektronegativít $x_A - x_B$. Výsledky týchto výpočtov sú uvedené v tab. 4.6 a graficky znázornené na obr. 4.10.

Podľa rovnice (4.24) je väzba medzi atómami s rozdielom elektronegativít 1,7 z 50% iónová a z 50% kovalentná. Ak rozdiel elektronegativít dvoch viazaných atómov je väčší ako 1,7, príslušná väzba je prevažne iónová. Tak je to napr. pri väzbách v zlúčeninách alkalickej kovov so všetkými nekovmi a v zlúčeninách horčíka a kovov alkalickej zemin s najelektronegatívnejšími prvkami. Podobne väzby v zlúčeninách fluóru a kyslíka s mnohými kovmi sú prevažne iónové.

¹⁾ Preto sa tiež hodnoty elektronegativít zvyknú udávať bez rozmeru.

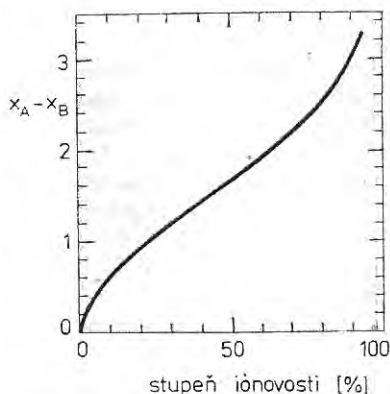
²⁾ Podrobnejšie o elektronegativitách pozri monografiu S. S. Bacanov: Elektronegativita prvků a chemická vazba, Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1965.

Tabuľka 4.6

STUPEŇ IÓNOVOSTI VÄZIEB A—B PRI RÔZNYCH HODNOTÁCH $x_A - x_B$

$x_A - x_B$	Stupeň iónovosti [%]	$x_A - x_B$	Stupeň iónovosti [%]
0,2	1	1,8	55
0,4	4	2,0	63
0,6	9	2,2	70
0,8	15	2,4	76
1,0	22	2,6	82
1,2	30	2,8	86
1,4	39	3,0	89
1,6	47	3,2	92

Paulingova metóda umožňuje, pravda, len veľmi hrubý odhad stupňa iónovosti väzieb, pretože elektronegativita napr. značne závisí od oxidačného stupňa, druhu väzbových orbitálov a charakteru atómov nachádzajúcich sa v susedstve daného atómu (v zložitej molekule). Okrem toho pri prechode od molekuly ku kryštálu nastáva zvýšenie stupňa iónovosti, a to tým väčšie, čím vyššie je koordinačné číslo (pozri str. 166) v kryštále. Kým napr. pri molekule NaCl vyplýva pre stupeň iónovosti väzby z rozdielu elektronegativít sodíka a chlóru hodnota 66 %, röntgenografickým štúdiom kryštalického chloridu sodného sa zistil stupeň iónovosti 88 %. Tieto okolnosti potvrdzujú, že otázku iónovosti väzieb treba posudzovať individuálne a vždy s prihliadnutím na celkovú chemickú štruktúru molekuly, prípadne kryštálu.



Obr. 4.10. Stupeň iónovosti väzby ako funkcia rozdielu elektronegativít

Smerový charakter kovalentnej väzby

Výsledky získané zo skúmania priestorového rozmiestnenia atómov viazaných v zlúčeninách kovalentnými väzbami dokazujú, že pre vzájomné usporiadanie kovalentných väzieb v priestore platia určité zákonité vzťahy. Usporiadanie kovalentných väzieb v určitých smeroch súvisí s uhlovým rozložením atómových orbitálov, ktoré vstupujú do vzájomnej interakcie. Poznali sme, že činiteľom určujúcim pevnosť väzieb je stupeň prekrývania atómových orbitálov, nastávajúceho pri tvorbe väzieb. R. S. Mulliken zaviedol ako kvantitatívne meradlo tohto stupňa tzv. *integrál prekrývania* S , ktorý je určený vzťahom

$$S = \int \psi_A \psi_B dV \quad (4.25)$$

kde ψ_A a ψ_B znamenajú atómové funkcie (orbitály) atómov A a B, medzi ktorými vzniká väzba.

Čím silnejšie je prekrývanie, tým väčšiu hodnotu má integrál prekrývania, a tým vzniká pevnejšia väzba. Je zrejmé, že integrál S dosahuje veľké hodnoty len

v tých oblastiach, kde sú funkcie ψ_A a ψ_B dostatočne veľké. Atómy sa teda pri zlučovaní orientujú navzájom tak, aby sa dosiahlo *maximálne prekrývanie ich orbitálov*. Na tomto základe možno potom pochopiť, prípadne aj predpovedať stereochemické vlastnosti zlúčenín.

Hybridizácia

Podľa experimentálnych výsledkov je pri veľkom počte zlúčenín smerové usporiadanie väzieb podstatne iné, než aké by vyplývalo z použitia jednoduchých orbitálov (s, p, d atď.) istého centrálného atómu (napr. atómu uhlíka v molekule metánu CH_4). Rovnako ani pevnosti týchto väzieb nie sú v súlade s účasťou „čistých“ atómových orbitálov. Všeobecný spôsob riešenia tohto problému našla teória VV v koncepcii **hybridizácie**. Jej podstata tkvie v tom, že sa vhodnými lineárnymi kombináciami pôvodných atómových funkcií (orbitálov) vytvoria nové atómové funkcie, ktoré sa označujú ako *hybridné orbitály*. Tieto hybridné orbitály sú z energetického i priestorového hľadiska ekvivalentné. Môžu vznikáť len kombináciou takých atómových orbitálov, ktorých energie sú si dostatočne blízke. V smere svojej orientácie, danej typom hybridizácie, majú hybridné orbitály vždy vyššiu hustotu elektrónového oblaku než čisté atómové orbitály. Tým je umožnené silnejšie prekrývanie s orbitálmi iných atómov, a teda tvorba pevnejších väzieb.

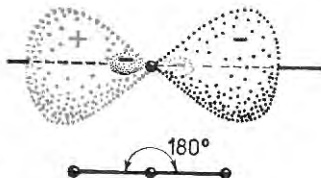
Koncepcia hybridizácie predstavuje užitočnú (nie však jedínú možnú) teoretickú metódu opisu väzieb a geometrie viazaných atómov a možno ju, napriek niektorým nedostatkom, použiť pri mnohých zlúčeninách, najmä neprechodných prvkov.

Hybridizácia SP. Uvažujme o jednom orbitáli s a jednom orbitáli p, napr. p_x . Zostavme také lineárne kombinácie týchto orbitálov, aby sme získali dva hybridné orbitály, skladajúce sa vždy napoly z každého východiskového orbitálu.

Tieto lineárne kombinácie sú vyjadrené nasledujúcimi rovnicami:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \sqrt{\frac{1}{2}} \psi_s + \sqrt{\frac{1}{2}} \psi_{p_x} \\ \psi_2 &= \sqrt{\frac{1}{2}} \psi_s - \sqrt{\frac{1}{2}} \psi_{p_x} \end{aligned} \quad (4.26)$$

Štvorce koeficientov pri ψ_s a ψ_{p_x} udávajú podiel príslušných funkcií vo výslednej funkcii.



Obr. 4.11. Geometria hybridných orbitálov sp

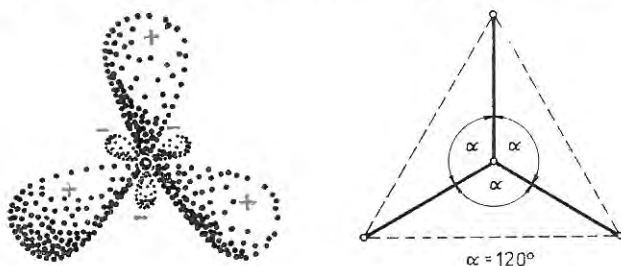
Takéto hybridné orbitály, ktorých zostrojenie je znázornené na obr. 4.11, sa označujú sp. Príslušný typ hybridizácie sa obvykle označuje veľkými písmenami, čiže SP. Orbitály sp sú umiestnené pozdĺž jednej priamky, a majú teda *digonálnu orientáciu*.

Hybridizácia SP má uplatnenie pri centrálnych atónoch v molekulách, prípadne iónoch typu AB_2 s lineárnym tvarom, napr. pri atóme berýlia v molekule chloridu berýlnatého $BeCl_2$. Vznik tejto molekuly si môžeme predstaviť tak, že prekrytím hybridných sp-orbitálov atómu berýlia s $3p_x$ -orbitálmi atómov chlóru sa vytvárajú dve ekvivalentné väzby $Be-Cl$ (obr. 4.12). Na ich elektrónových dvojiciach sa zúčastňujú dva valenčné elektróny atómu berýlia a po jednom valenčnom elektróne každého atómu chlóru.



Obr. 4.12. Vznik väzieb v molekule $BeCl_2$

Hybridizácia SP^2 . Z jedného orbitálu s a dvoch orbitálov p, napr. p_x a p_y , možno lineárnymi kombináciami vytvoriť tri hybridné orbitály sp^2 . Tieto orbitály ležia v jednej rovine a zvierajú navzájom uhol 120° , čiže majú *trigonálnu orientáciu*. Ich geometria je znázornená na obr. 4.13. Tento typ hybridizácie sa označuje SP^2 .



Obr. 4.13. Geometria hybridných orbitálov sp^2

Pre hybridné funkcie sp^2 platia rovnice:

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \sqrt{\frac{1}{3}} \psi_s + \sqrt{\frac{2}{3}} \psi_{p_x} \\ \psi_2 &= \sqrt{\frac{1}{3}} \psi_s - \sqrt{\frac{1}{6}} \psi_{p_x} + \sqrt{\frac{1}{2}} \psi_{p_y} \\ \psi_3 &= \sqrt{\frac{1}{3}} \psi_s - \sqrt{\frac{1}{6}} \psi_{p_x} - \sqrt{\frac{1}{2}} \psi_{p_y} \end{aligned} \right\} \quad (4.27)$$

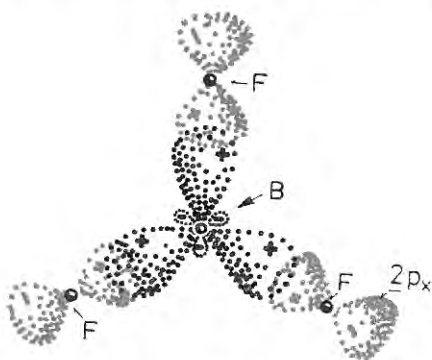
Každý z týchto orbitálov sa teda skladá z $1/3$ s-orbitálu a z $2/3$ p-orbitálu ($1/6 + 1/2 = 2/3$).

Hybridizácia SP^2 sa pripisuje centrálnym atómom v molekulách alebo iónoch typu AB_3 , ktoré majú tvar rovnostranného trojuholníka, napr. atómu bóru v molekule fluoridu boritého BF_3 . Väzby $B-F$ v tejto molekule môžu vzniknúť prekrytím hybridných sp^2 -orbitálov atómu bóru s $2p_x$ -orbitálmi troch atómov fluóru (obr. 4.14). Na väzbových elektrónových dvojiciach sa podieľajú tri valenčné elektróny atómu bóru a po jednom valenčnom elektróne každého atómu fluóru.

Hybridizácia sp^3 . Lineárnymi kombináciami jedného orbitálu s a troch orbitálov p možno vytvoriť štyri hybridné orbitály sp^3 , ktoré majú *tetraedrickú orientáciu* (zvierajú navzájom uhol $109^\circ 28'$). Geometria týchto orbitálov je znázornená na obr. 4.15. Hybridizácia tohto typu sa označuje sp^3 .

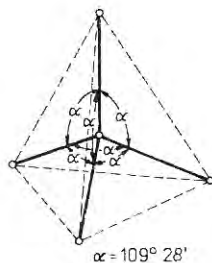
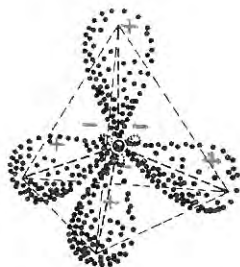
Hybridné funkcie sp^3 sú určené rovnicami:

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{2} (\psi_s + \psi_{p_x} + \psi_{p_y} + \psi_{p_z}) \\ \psi_2 &= \frac{1}{2} (\psi_s + \psi_{p_x} - \psi_{p_y} - \psi_{p_z}) \\ \psi_3 &= \frac{1}{2} (\psi_s - \psi_{p_x} - \psi_{p_y} + \psi_{p_z}) \\ \psi_4 &= \frac{1}{2} (\psi_s - \psi_{p_x} + \psi_{p_y} - \psi_{p_z}) \end{aligned} \right\} \quad (4.27)$$



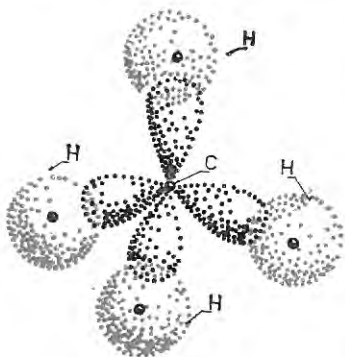
Obr. 4.14. Vznik väzieb v molekule BF_3

Každý sp^3 -orbitál podľa toho obsahuje 25% charakteru s-orbitálu a 75% charakteru p-orbitálu.



Obr. 4.15. Geometria hybridných orbitálov sp^3

Hybridizácia sp^3 sa zavádza pre centrálné atómy v molekulách alebo iónoch typu AB_4 vyznačujúcich sa tetraedrickým tvarom, napr. pre atóm uhlíka v molekule metánu CH_4 . Väzby C—H v tejto molekule sa opisujú prekrytím hybridných sp^3 -orbitálov atómu uhlíka s 1s-orbitálmi štyroch atómov vodíka (obr. 4.16) a zahrňujú všetky valenčné elektróny viazaných atómov.

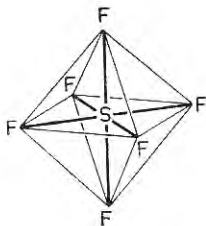
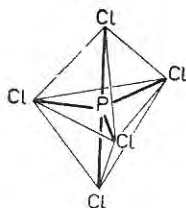


Obr. 4.16. Vznik väzieb v molekule CH_4

Hybridizácia s použitím d-orbitálov. Na niektorých typoch hybridizácie sa môžu, pri atónoch prvkov tretej periódy a vyšších, podieľať aj d-orbitály vonkajšej vrstvy. Tieto orbitály mávajú, pravda, dosť vysokú energiu v porovnaní s orbitálmi p, prípadne s, takže hybridné stavy s ich účasťou sú energeticky pomerne nevýhodné. Môžu sa uskutočniť predovšetkým vtedy, ak sa s centrálnym atómom viažu atómy silne elektronegatívneho prvku, najmä fluóru, lebo sa pritom uvoľňuje značne veľká energia.

Kombináciami dvoch orbitálov d (d_{z^2} a $d_{x^2-y^2}$) s tromi p-orbitálmi a jedným s-orbitálom sa získa šesť hybridných sp^3d^2 -orbitálov, ktoré smerujú zo stredu oktaédra do jeho vrcholov, čiže majú *oktaedrickú orientáciu*. Takáto hybridizácia—typu SP^3D^2 —sa prijíma pri centrálnych atónoch niektorých oktaedricky stavaných molekúl alebo iónov typu AB_6 , napr. pri atóme síry v molekule fluoridu sírového SF_6 (obr. 4.17). Na väzby v tejto molekule sa používa všetkých šesť valenčných elektrónov atómu síry a po jednom valenčnom elektróne každého atómu fluóru.

Kombináciami jedného d-orbitálu (d_{z^2}) s tromi p-orbitálmi a jedným s-orbitálom možno vytvoriť päť hybridných sp^3d -orbitálov. Bežne sa predpokladá, že takéto orbitály používa na väzby centrálny atóm v niektorých molekulách typu AB_5 , ktoré majú trigonálne bipyramidálnu štruktúru, napr. atóm fosforu v molekule chloridu fosforečného PCl_5 (obr. 4.18).

Obr. 4.17. Usporiadanie väzieb v molekule SF_6 Obr. 4.18. Usporiadanie väzieb v molekule PCl_5

Podľa výsledkov podrobného štúdia nemôže byť päť väzieb v trigonálne bipyramidálnej molekule celkom ekvivalentných. Na základe symetrie sa odvodilo, že tri ekvatoriálne väzby (v základni bipyramídy) vznikajú pri hybridizácii s-, p_x -, p_y - a $d_{x^2-y^2}$ -orbitálov centrálného atómu a dve axiálne väzby (v hlavnej osi bipyramídy) zasa pri hybridizácii jeho s-, p_z - a d_{z^2} -orbitálov. Z toho dôvodu je pevnosť axiálnych väzieb menšia než pevnosť ekvatoriálnych väzieb, čo sa zreteľne prejavuje odlišnými medzijadrovými vzdialenosťami v príslušných smeroch. Fyzikálnymi meraniami sa napr. pre spomenutú molekulu PCl_5 zistilo, že kým medzijadrové vzdialenosti P—Cl v ekvatoriálnej rovine sú 0,201 nm, tieto vzdialenosti v axiálnom smere sú 0,207 nm.

Symbol SP^3D tak predstavuje len značné zjednodušenie opisu skutočného stavu.

Pri prechodných prvkoch (pozri str. 523) môžu sa na hybridizácii podieľať okrem orbitálov s a p vonkajšej vrstvy aj orbitály d predposlednej vrstvy, lebo ich energia je veľmi blízka energii orbitálov s a p. Kombináciami jedného s- a dvoch p-orbitálov vonkajšej vrstvy s jedným d-orbitálom predposlednej vrstvy vznikajú štyri hybridné orbitály dsp^2 , ktoré smerujú zo stredu štvorca do jeho rohov. Hybridizácia DSP^2 dáva teda rovinné štvorcové usporiadanie väzieb. Ďalej kombináciami jedného s- a troch p-orbitálov vonkajšej vrstvy s dvoma d-orbitálmi predposlednej vrstvy sa tvorí šesť hybridných orbitálov d^2sp^3 , ktoré majú podobne ako orbitály sp^3d^2 oktaedrickú orientáciu. Hybridizácia D^2SP^3 spôsobuje oktaedrické usporiadanie väzieb.

V tab. 4.7 je prehľad základných typov hybridizácie so znázornením príslušného geometrického usporiadania väzieb a s uvedením príkladov na každý jednotlivý typ.

Tabuľka 4.7

ZÁKLADNÉ TYPY HYBRIDIZÁCIE

Typ hybridizácie	Geometrické usporiadanie	Použité orbitály	Príklady
SP	lineárne	jeden s- a jeden p-orbitál	BeCl_2 ; $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$; HgCl_2 ; $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$
SP ²	rovinné trigonálne	jeden s- a dva p-orbitály	BF_3 ; SO_3 ; NO_3^- ; CO_3^{2-}
SP ³	tetraedrické	jeden s- a tri p-orbitály	CH_4 ; SiH_4 ; SiF_4 ; ClO_4^- ; SO_4^{2-} ; NH_4^+
DSP ²	rovinné štvorcové	jeden d-, jeden s- a dva p-orbitály	$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$; $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$; AuCl_4^-
SP ³ D	trigonálne bipyramidálne	jeden s-, tri p- a jeden d-orbitál	PCl_5 ; AsF_5 ; SbCl_5
SP ³ D ² alebo D ² SP ³	oktaedrické	jeden s-, tri p- a dva d-orbitály (vonkajšej, prípadne predposlednej vrstvy)	SF_6 ; SeF_6 ; SiF_6^{2-} ; IO_6^{5-} ; $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$; $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$; PtCl_6^{2-}

Záverom poznamenajme, že metóda konštrukcie hybridných orbitálov je len vhodným *prostriedkom* pre vyjadrenie takej chemickej štruktúry látok, aká objektívne existuje. Táto metóda, ktorá vychádza z existencie atómových orbitálov, nachádza svoju oprávnenosť v takej miere, v akej je schopná interpretovať skutočne existujúce vlastnosti látok (pozri str. 127). Takéto ponímanie treba mať na zreteli aj pri narábaní s pojmami hybridný orbitál, hybridný stav a pod. Dokonalejšie, ale aj zložitejšie metódy opisu chemickej väzby a štruktúry sa bez hybridizácie zaobídu. Ak budeme v tejto učebnici koncepciu hybridizácie často používať, neznamená to, že jej dávame prednosť, ale ju považujeme za postačujúcu pre kvalitatívne, zjednodušené objasňovanie niektorých štruktúrnych vlastností príslušných látok.

Neekvivalentné hybridné orbitály

V predchádzajúcej stati sme sa zaoberali hybridnými orbitálmi, ktoré sú s výnimkou smerovej orientácie úplne rovnocenné. Takéto orbitály sa uplatňujú v prípadoch, keď sú s centrálnym atómom viazané rovnocenné atómy, prípadne atómové skupiny, ako je to v prípadoch uvedených v tab. 4.7 (okrem molekúl AB₅). No ak sú atómy viazané s centrálnym atómom rôznorodé, nemôžu byť hybridné orbitály, použité na tvorbu väzieb, ekvivalentné, ale líšia sa relatívnym obsahom s- a p-funkcií.

Vzájomný pomer s- a p-funkcií v takýchto *neekvivalentných hybridných orbitáloch* centrálného atómu podstatne závisí od relatívnych elektronegativít s ním viazaných atómov. Ak máme vo všeobecnosti molekulu B_1-A-B_2 , v ktorej má atóm B_1 nižšiu elektronegativitu než atóm B_2 , potom hybridný orbitál atómu A, použitý na väzbu s atómom B_1 , obsahuje väčší podiel s-funkcie než hybridný orbitál, použitý na väzbu s atómom B_2 (v prípade podielu p-funkcie v oboch orbitáloch je to naopak).

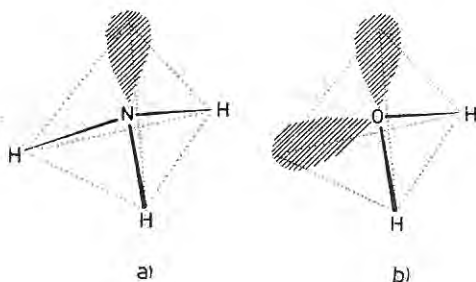
Lubovoľný hybridný orbitál, vzniknutý z s- a p-funkcií, možno vyjadriť rovnicou

$$\psi = N(\psi_s + \sqrt{n}\psi_p) \quad (4.28)$$

kde N je normalizačný koeficient. Hodnota parametru n udáva obsah p-funkcie, ktorý pripadá na jednotkový obsah s-funkcie, a má vo všeobecnosti neceločíselné hodnoty. Napríklad, pri molekule CH_3F je pre hybridné orbitály, ktoré sa zúčastnia väzieb C—H, hodnota n menšia než 3 a pre orbitály, ktoré sa podieľajú na väzbách C—F, zasa väčšia než 3. Celkový obsah s-funkcie vo všetkých štyroch hybridných orbitáloch sa musí, pravda, rovnať jednej a celkový obsah p-funkcie sa musí rovnať trom.

Podľa starších názorov (H. A. Bent 1961) sa bežne predpokladalo, že zvýšenie s-charakteru príslušných orbitálov vedie k zväčšeniu väzbového uhla a zvýšenie p-charakteru naopak k jeho zmenšeniu. Vzhľadom na výsledky nedávnych výpočtov nemožno však hľadať priamu súvislosť medzi väzbovým uhlom a typom hybridizácie, takže na nej založené interpretácie geometrie molekúl treba prijímať opatrne. O inej teórii, reálnejšie objasňujúcej geometriu a väzbové uhly v molekulách, pozri str. 110.

Molekuly s voľnými elektrónovými pármí. Použitie neekvivalentných hybridných orbitálov možno predpokladať aj v molekulách obsahujúcich voľné elektrónové páry. Voľný elektrónový pár má tendenciu obsadzovať orbitál s maximálnym obsahom s-funkcie, lebo je v ňom najviac stabilizovaný. Uvažujme o molekule amoniaku NH_3 , ktorá má tvar trojbokej pyramídy s atómom dusíka v jej vrchole,

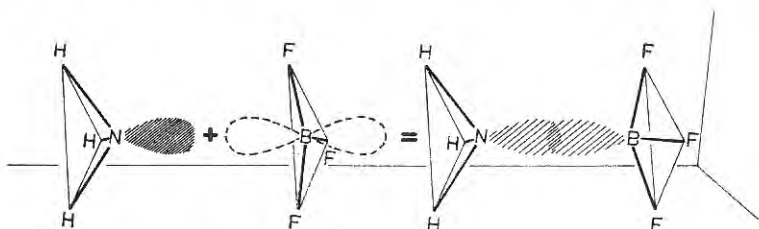


Obr. 4.19. Priestorová orientácia voľných elektrónových párov;
a) v molekule NH_3 a b) v molekule H_2O

pričom hodnota väzbových uhlov H—N—H je $107,3^\circ$. Predstavme si, že atóm dusíka vytvára neekvivalentné hybridné sp^3 -orbitály, z ktorých sa tri zúčastňujú väzieb s tromi atómami vodíka a štvrtý je obsadený voľným elektrónovým párom. Molekula amoniaku má teda v podstate tvar tetraédra, do jedného vrcholu ktorého smeruje voľný elektrónový pár (obr. 4.19a). Ak molekula amoniaku použije tento voľný pár

na koordinačnú väzbu s vhodným akceptorom, sú vo vytvorenom komplexe jednotlivé atómy usporiadané okolo dusíkového atómu amoniaku tetraedricky. Ako príklad je na obr. 4.20 schematicky znázornený vznik komplexu $\text{H}_3\text{N}-\text{BF}_3$.

Molekula vody H_2O obsahuje dva voľné elektrónové páry a možno predpokladať, že obsadzujú alebo čistý p_z -orbitál a neekvivalentný sp^2 -orbitál, alebo dva neekvivalentné sp^3 -orbitály. V druhom prípade by mala aj molekula vody podobu tetraédra, do dvoch vrcholov ktorého smerujú voľné elektrónové páry (obr. 4.19b). Väzbový uhol $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ je $104,5^\circ$ a teda značne menší než väzbové uhly v molekule amoniaku, čo dobre súhlasí s predstavami o interakciách medzi elektrónovými párami (pozri ďalej).



Obr. 4.20. Schéma vzniku komplexu $\text{H}_3\text{N}-\text{BF}_3$

Teória lokalizovaných elektrónových párov

Užitočnou pomôckou na interpretáciu aj predpovedanie geometrického tvaru molekúl je *teória lokalizovaných elektrónových párov*, založená na predstave o odpudivom pôsobení medzi elektrónovými párami vo valenčnej vrstve centrálného atómu. Vypracovali ju r. 1957 R. J. Gillespie a R. S. Nyholm a v ďalších rokoch ju prehĺbil prvý autor. Podľa tejto teórie závisí usporiadanie väzieb okolo centrálného atómu od počtu elektrónových párov, ktoré ho obklopujú. Uprednostňuje sa pritom také usporiadanie daného počtu elektrónových párov, ktoré zodpovedá ich maximálnemu vzdialeniu, lebo vtedy je odpudzovanie medzi nimi najmenšie. Na základe tejto predstavy možno odvodiť najvýhodnejšie usporiadania elektrónových párov v tej istej valenčnej vrstve. Takéto usporiadania pre 2 až 8 elektrónových párov sú uvedené v tab. 4.8. Z neho už ľahko možno predpovedať všeobecný tvar istej molekuly AB_n podľa počtu väzbových a neväzbových elektrónových párov.¹⁾

Je logicky odôvodnené prijať nasledujúce predpoklady:

1. Neväzbový (voľný) elektrónový pár, ktorý je pod vplyvom iba jedného jadra, má tendenciu viac sa roztiahnuť než väzbový pár, a preto zaberá viac priestoru;
2. Väzbový elektrónový pár sa so vzrastom elektronegativity väzbového partnera viac koncentruje do jeho blízkosti, a preto sa jeho rozmery zmenšujú;
3. Dva (tri) elektrónové páry dvojitej (trojitej) väzby zaberajú viac priestoru než jeden elektrónový pár jednoduchkej väzby.

Uvedené predstavy budeme ilustrovať na niekoľkých príkladoch.

¹⁾ Ide o molekuly neprechodných prvkov; pri molekulách prechodných prvkov je situácia v dôsledku zapojenia $(n-1)d$ -elektrónov do väzieb zložitejšia (pozri str. 543).

USPORIADANIE ELEKTRÓNOVÝCH PÁROV VO VALENČNEJ VRSTVE

Počet elektrónových párov	Usporiadanie
dva	lineárne
tri	rovnostranný trojuholník ¹⁾
štyri	tetraéder
päť	trigonálna bipiramída
šesť	oktaéder
sedem	oktaéder s dodatočným vrcholom
osem	štvorcová antiprizma

¹⁾ Elektrónové páry vždy smerujú zo stredu príslušného geometrického útvaru do jeho vrcholov.

V prípade štyroch elektrónových párov možno očakávať tetraedrické usporiadanie ako napr. v molekule CH_4 . Pri prechode k molekule NH_3 a H_2O nahrádzajú sa postupne jeden a dva väzbové páry voľnými pármami, ktoré potrebujú viac priestoru než väzbové páry, a preto uhly medzi väzbami sa v uvedenom rade zmenšujú.

V molekule NF_3 je väzbový uhol $\text{F}-\text{N}-\text{F}$ menší v porovnaní s väzbovým uhlom v molekule NH_3 , a to $102,1^\circ$. Túto skutočnosť možno objasniť tým, že pre vyššiu elektronegativitu atómu fluóru sú elektrónové páry väzieb $\text{N}-\text{F}$ menej rozmerné ako elektrónové páry väzieb $\text{N}-\text{H}$. Preto vplyvom odpudivého účinku voľného elektrónového páru sa môžu väzby $\text{N}-\text{F}$ viac k sebe primknúť než väzby $\text{N}-\text{H}$. Z podobnej príčiny je zrejme aj v molekule OF_2 väzbový uhol $\text{F}-\text{O}-\text{F}$ ($103,2^\circ$) menší než väzbový uhol v molekule H_2O .

V molekulách, ktoré obsahujú väčšie centrálné atómy, napr. fosforu alebo síry, je odpudzovanie medzi väzbovými pármami podstatne menšie než odpudzovanie väzbových párov od voľných párov, takže v molekulách PH_3 a H_2S sú väzbové uhly veľmi blízke 90° .

Väzbové uhly $\text{X}-\text{P}-\text{X}$ v tetraedrických molekulách POX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) sú menšie než $109^\circ 28'$, zrejme v dôsledku dvojitého charakteru väzby $\text{P}-\text{O}$. Jej elektrónové páry sú rozmernejšie než elektrónový pár jednoduchkej väzby, a teda viac odpudzujú elektrónové páry väzieb $\text{P}-\text{X}$. Podobne v trojuholníkových molekulách COX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{H}, \text{NH}_2$) sú uhly $\text{X}-\text{C}-\text{X}$ vždy menšie než 120° .

Teória lokalizovaných elektrónových dvojíc je schopná na jednoduchom elektrostatickom princípe predpovedať nielen všeobecný tvar molekúl, ale aj niektoré detailné stránky molekulovej geometrie. V tom tkvie jej oprávnenosť a význam pre súčasnú stereochemiu.

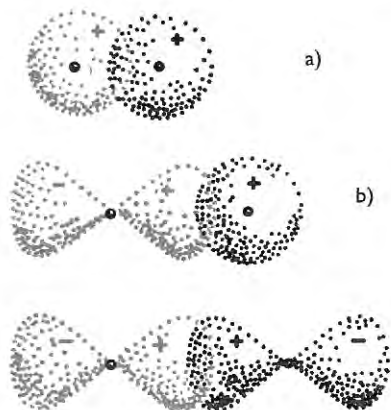
 σ - a π - väzby

Na str. 83 sme uviedli, že okrem jednoduchej väzby môžu vznikať aj väzby násobné. Ide o prípad, keď väzbu medzi dvoma atómami uskutočňuje nie jedna, ale dve (dvojitá väzba) alebo tri dvojice elektrónov (trojitá väzba). Jednotlivé časti násobných väzieb sa navzájom kvalitatívne líšia. Prvá časť násobnej väzby sa označuje ako **σ -väzba** a vzniká *prekrývaním orbitálov lokalizovaných na spojnici jadier dvoch viažúcich sa atómov*. σ -väzba sa najčastejšie tvorí prekrývaním orbitálov $s-s$, $s-p$ a $p-p$, ako je to schematicky znázornené na obr. 4.21, a tiež prekrývaním s - a p -orbitálov s hybridnými orbitálmi alebo vzájomným prekrývaním hybridných orbitálov. Druhá, prípadne tretia časť násobnej väzby, označovaná ako **π -väzba**, vzniká *prekrývaním orbitálov lokalizovaných kolmo na spojnicu jadier dvoch atómov*.

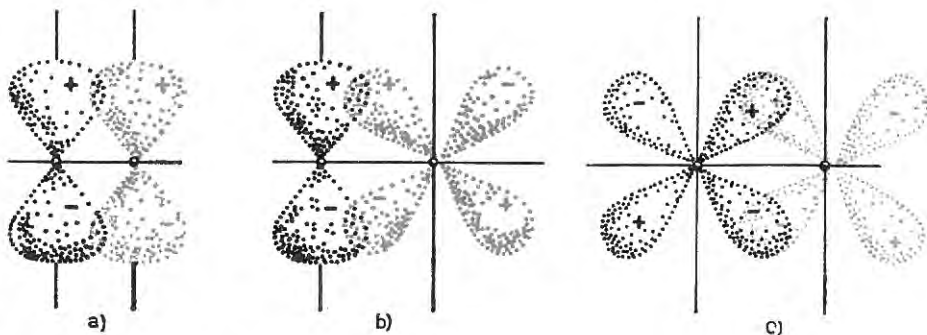
π -väzba sa vytvára obvykle prekryvaním orbitálov p—p, p—d, prípadne d—d, ako to znázorňuje obr. 4.22.¹⁾)

Je zrejmé, že σ -väzba sa vyznačuje rotačnou symetriou vzhľadom na os väzby, kým π -väzba nemá takúto symetriu.

Vznik π -väzby si možno predstaviť na príklade molekuly etylénu C_2H_4 . Každý atóm uhlíka vytvára kombináciou 2s-orbitálu a dvoch 2p-orbitálov tri hybridné



Obr. 4.21. Vznik σ -väzby prekryvaním orbitálov;
a) s—s, b) s—p a c) p—p



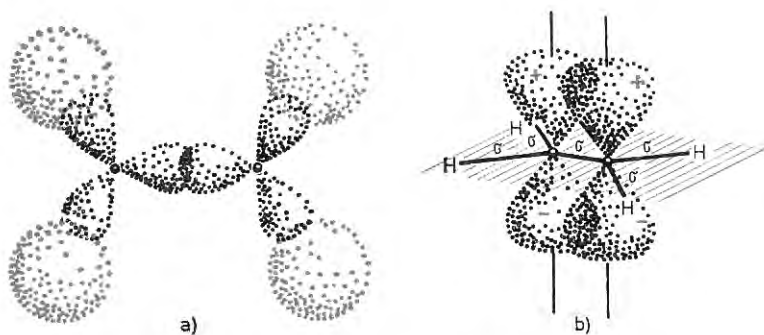
Obr. 4.22. Vznik π -väzby prekryvaním orbitálov;
a) p—p, b) p—d a c) d—d

sp^2 -orbitály, ktoré používa na tvorbu σ -väzieb s druhým atómom uhlíka a dvoma atómami vodíka (obr. 4.23a). V dôsledku toho sú susedné atómy okolo každého atómu uhlíka usporiadané v rovine v podobe trojuholníka a väzbové uhly dosahujú hodnoty blízke 120° .

Na obidvoch uhlíkových atómoch ostávajú nehybridizované orbitály $2p_z$, ktoré sú lokalizované kolmo na rovinu molekuly. Tieto orbitály vytvárajú π -väzbu (obr. 4.23b), ktorá je vzhľadom na pomerne slabé prekryvanie menej pevná než σ -väzba. Práve prítomnosť π -väzby spôsobuje známu reaktivitu etylénu a ostatných „nenasýtených“ organických zlúčenín.

¹⁾ Orbitály p, prípadne d, schopné vytvárať π -väzby, označujú sa často ako p_π , prípadne d_π .

Experimentálne zistená hodnota väzbového uhla $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ v molekule etylénu je trochu menšia než 120° , a to $116,7^\circ$, čo je zrejme dôsledok vplyvu dvojitej väzby medzi atómami uhlíka (pozri str. 111).



Obr. 4.23. Vznik a) σ -väzieb a b) π -väzby v molekule etylénu

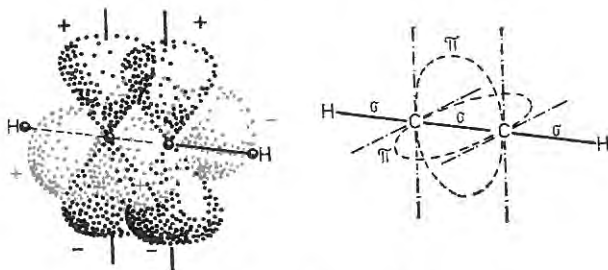
Uvažujme ešte o molekule acetylénu C_2H_2 , ktorá obsahuje trojitú väzbu medzi atómami uhlíka. Skelet $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$ tejto molekuly tvoria σ -väzby vzniknuté použitím hybridných sp -orbitálov dvoch atómov uhlíka, takže všetky štyri atómy ležia na jednej priamke (obr. 4.24). Ostávajúce nezmenené 2p_y a 2p_z



Obr. 4.24. Vznik σ -väzieb v molekule acetylénu

na obidvoch uhlíkových atómoch poskytujú dve π -väzby, ktoré sú lokalizované v dvoch navzájom kolných rovinách, prechádzajúcich osou molekuly (obr. 4.25).

Vznik π -väzieb prekryvaním $\text{p}-\text{p}$ je energeticky výhodný len pri atómoch prvkov druhej periódy. Pri atómoch prvkov tretej periódy, ako aj vyšších periód sa zvyčajne vytvárajú tzv. π_d -väzby prekryvaním $\text{d}-\text{p}$ (podrobnejšie pozri str. 279).



Obr. 4.25. Vznik a schéma π -väzieb v molekule acetylénu

Kovalentná väzba s nespárenými elektrónmi

Hoci vo väčšine prípadov sa kovalentná väzba tvorí pomocou elektrónového páru, poznáme aj prípady *jedno- a trojelektrónovej kovalentnej väzby*.

Príklad pre jednoelektrónovú väzbu môže byť molekulový ión H_2^+ , v ktorom sa atómy vodíka viažu pomocou jedného elektrónu. Energia jednoelektrónovej väzby v ióne H_2^+ je takmer o polovicu menšia, než energia normálnej väzby v molekule H_2 . Jednoelektrónová kovalentná väzba nemá v zlúčeninách významnejšiu úlohu.

Trojelektrónová kovalentná väzba sa podľa Paulinga vyskytuje v takých molekulách, ktoré majú nepárny počet elektrónov (NO , NO_2 , ClO_2 a pod.).

Ako ukázali spektroskopické údaje, v molekule kyslíka sú dva nespárené elektróny, ktorých prítomnosť zapríčiňuje paramagnetické vlastnosti kyslíka. To znamená, že molekula kyslíka nemá elektrónový štruktúrny vzorec $\overline{\text{O}} = \overline{\text{O}}$. Podľa Paulinga je v tejto molekule jedna jednoduchá dvojelektrónová kovalentná väzba, cez ktorú sa prekládajú dve trojelektrónové kovalentné väzby. Elektrónový štruktúrny vzorec molekuly kyslíka je v zmysle tejto predstavy $|\text{O} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \text{O}|$.

Predstava o trojelektrónovej väzbe bola v teórii VV pomôckou, ktorou sa vysvetľovali pozorované fyzikálne vlastnosti (spektrálne, magnetické a pod.) spomenutých látok. Podľa súčasných názorov je táto predstava *nevýhovujúca* a podstatne hlbší a dokonalejší pohľad na elektrónovú štruktúru takýchto látok podáva tzv. teória molekulových orbitálov.

Úvod do teórie molekulových orbitálov

Teória valenčných väzieb, ktorou sme sa doteraz zaoberali, nie je jedinou teóriou, pomocou ktorej možno vysvetľovať väzbu medzi atómami a elektrónovú štruktúru molekúl. Inou teóriou, ktorá umožňuje riešiť tieto otázky, je tzv. **teória molekulových orbitálov** (MO), ktorej základy položili v rokoch 1928 až 1932 F. Hund, H. Herzberg, I. Lennard-Jones a R. S. Mulliken. Vysvetlíme si základné predstavy tejto teórie a ukážeme si ich aplikáciu na niektoré jednoduché molekulové systémy.

Na rozdiel od teórie valenčných väzieb, ktorá zachováva individualitu jednotlivých atómov v molekule, teória molekulových orbitálov *uvažuje molekulu ako jediný celok* a opisuje jej elektrónovú štruktúru v podstate analogickým spôsobom, aký sa používa pri opise elektrónovej štruktúry atómov. Podobne ako v atóme jestvujú rôzne atómové orbitály, jestvujú podľa tejto teórie v molekule *molekulové orbitály*, ktoré sú však na rozdiel od atómových orbitálov *viacentrové*, to znamená, že elektróny, ktoré obsadzujú tieto orbitály, pohybujú sa v poli jadier niekoľkých atómov. Rovnako ako atómový orbitál, aj každý molekulový orbitál je charakterizovaný určitými kvantovými číslami, ktoré určujú jeho energiu a priestorové rozloženie (symetriu). Pre obsadzovanie jednotlivých molekulových orbitálov elektrónmi platia tie isté pravidlá, ako v prípade atómových orbitálov:

a) molekulové orbitály sa zaplňajú postupne v tom poradí, v ktorom sa zvyšuje ich energia,

b) na každý molekulový orbitál môžu vstúpiť podľa Pauliho princípu (pozri str. 66) dva elektróny s opačnými spinmi.

Metóda LCAO. Keďže presný opis molekulových orbitálov je pre zložitejšie molekuly veľmi náročný, je potrebné pristúpiť k určitým aproximáciám. Najbežnejšie používaná aproximácia vychádza z predpokladu, že molekulový orbitál možno opísať lineárnou kombináciou atómových funkcií čiže orbitálov, prekrývajúcich sa pri vzniku väzby (metóda LCAO, t. j. lineárna kombinácia atómových orbitálov). Treba však pritom mať na zreteli, že v prípade molekúl sa elektróny pohybujú vo

viacentrovom potenciálovom poli, a preto atómové orbitály neopisujú reálny fyzikálny stav.

Princíp LCAO metódy ukážeme na prípade najjednoduchšej molekuly, zloženej z atómov toho istého druhu, akou je molekula vodíka. Vieme, že v základnom stave vodíkového atómu nachádza sa jeden elektrón v 1s-orbitáli. Príslušná funkcia je guľovo symetrická a v celom priestore má súhlasné znamienko. Ak sa priblížia k sebe dva vodíkové atómy H_A a H_B , ich 1s-orbitály sa prekrývajú, a tým vznikne molekulový orbitál, ktorý je opísaný vlnovou funkciou danou lineárnou kombináciou pôvodných atómových funkcií. V prípade dvojatómovej molekuly, zloženej z rovnakých atómov, sa týmto spôsobom získajú tieto dve nové vlnové funkcie:

$$\Psi_+ = N_+(\psi_A + \psi_B) \quad (4.29)$$

$$\Psi_- = N_-(\psi_A - \psi_B) \quad (4.30)$$

v ktorých ψ_A a ψ_B znamenajú pôvodné funkcie jednotlivých atómov a N_+ , prípadne N_- sú normalizačné koeficienty.

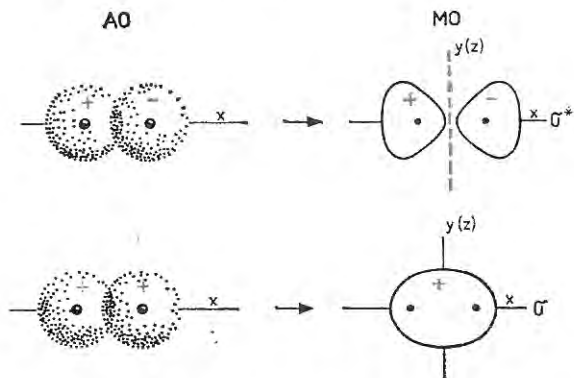
Pre tieto koeficienty možno pri istom zjednodušení odvodiť vzťah

$$N_+ = N_- = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (4.31)$$

takže funkcie (4.29) a (4.30) nadobúdajú tvar

$$\Psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_A \pm \psi_B) \quad (4.32)$$

Na obr. 4.26 je znázornený tvar molekulových orbitálov Ψ_+ a Ψ_- , ktoré sa tvoria v molekule vodíka.¹⁾ Je zrejmé, že Ψ_+ má elektrónovú hustotu koncentrovanú v priestore medzi jadrami oboch vodíkových atómov, kým Ψ_- má naopak v tomto priestore elektrónovú hustotu zníženú na nulu. Inými slovami, Ψ_- má uzlovú rovinu, ktorá kolmo rozdeľuje na polovice spojnicu jadier oboch atómov.



Obr. 4.26. Vznik molekulových orbitálov z atómových orbitálov 1s

¹⁾ Pre lepšiu názornosť sa molekulové orbitály kvôli rozlíšeniu od atómových orbitálov v celej učebnici schematicky zakresľujú spôsobom, ako vidieť na obr. 4.26.

Dosadením funkcií (4.32) do všeobecného vzťahu (4.12) sa pre energiu orbitálu Ψ_+ a Ψ_- získa výraz

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} \left[\int \psi_A^* H \psi_A dV + \int \psi_B^* H \psi_B dV \pm \int \psi_A^* H \psi_B dV \pm \int \psi_B^* H \psi_A dV \right] \quad (4.33)$$

Je zvykom zavádzať nasledujúce označenia:

$$C_A = \int \psi_A^* H \psi_A dV \quad (4.34)$$

$$C_B = \int \psi_B^* H \psi_B dV \quad (4.35)$$

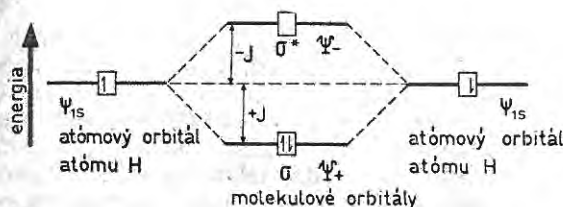
$$J = \int \psi_A^* H \psi_B dV = \int \psi_B^* H \psi_A dV \quad (4.36)$$

Nakoľko obidva atómy sú rovnaké, možno písať $C_A = C_B = C$.

Energia orbitálu Ψ_+ a Ψ_- je teraz daná prehľadným vzťahom

$$E_{\pm} = C \pm J \quad (4.37)$$

v ktorom sa označuje C ako *coulombovský* a J ako *výmenný integrál*. Coulombovský integrál zodpovedá energii elektrónu v orbitáli ψ_A , prípadne ψ_B . Výmenný integrál predstavuje stabilizačnú energiu, ktorá sa uvoľňuje v dôsledku prekryvania orbitálov ψ_A a ψ_B .



Obr. 4.27. Energetický diagram molekuly orbitálov v molekule H₂; smer šípok znázorňujúcich nespárené elektróny je ľubovoľný

Keďže hodnota J je záporná, má orbitál Ψ_+ energiu nižšiu než atómové orbitály, ktoré ho tvoria, a označuje sa ako *väzbový*. Naopak orbitál Ψ_- má vyššiu energiu ako pôvodné atómové orbitály a nazýva sa *protiväzbový*. Na obr. 4.27 po ľavej a pravej strane sú vyznačené energie východiskových atómových orbitálov, dané hodnotami ich coulombovských integrálov, a v strede energie utvorených molekulových orbitálov. Väzbový a protiväzbový molekulový orbitál sa nachádza v približne rovnakej vzdialenosti pod a nad úroveň atómových orbitálov; energetický rozdiel medzi oboma molekulovými orbitálmi je $-2J$. V základnom stave molekuly vodíka sú obidva elektróny spárené vo väzbovom orbitáli nižšej energie. Takto získaná energia ($+2J$) je len čiastočne odčerpávaná vzájomným odpudzovaním týchto dvoch elektrónov. Vo vzbudenom stave molekuly vodíka sú obidva elektróny v energeticky vyššom protiväzbovom orbitáli, kde sú tiež spárené, takže tento stav nemožno zamieňať so vzbudným stavom s paralelnými spinmi elektrónov podľa teórie VV (pozri str. 96).

Porovnanie metódy MO s metódou VV

Každý elektrón, nachádzajúci sa vo väzbovom orbitáli molekuly vodíka, môže sa pohybovať v poli jadra jedného i druhého atómu. Je teda vlnová funkcia elektrónu 1 určená lineárnou kombináciou funkcií 1s obidvoch atómov vodíka (pre zjednodušenie normalizačný koeficient vynechávame)

$$\Psi_1 = \psi_A(1) + \psi_B(1) \quad (4.38)$$

Podobne platí aj pre vlnovú funkciu elektrónu 2

$$\Psi_2 = \psi_A(2) + \psi_B(2) \quad (4.39)$$

Výsledná vlnová funkcia, opisujúca väzbový stav molekuly vodíka, je daná súčinom jednoelektrónových funkcií (4.38) a (4.39), takže platí:

$$\begin{aligned} \Psi_+ &= \Psi_1 \Psi_2 = [\psi_A(1) + \psi_B(1)] [\psi_A(2) + \psi_B(2)] = \\ &= \psi_A(1) \psi_B(2) + \psi_A(2) \psi_B(1) + \psi_A(1) \psi_A(2) + \psi_B(1) \psi_B(2) \end{aligned} \quad (4.40)$$

Je zrejmé, že funkcia (4.40) v sebe implicitne zahŕňa ako členy, zodpovedajúce výskytu jedného elektrónu pri jadre A a druhého pri jadre B, tak aj členy, vyjadrujúce výskyt obidvoch elektrónov pri jednom alebo druhom jadre. To je rozdiel od metódy VV, v ktorej boli do vlnovej funkcie symetrického stavu molekuly vodíka zavedené členy, zohľadňujúce možné iónové štruktúry, len v rámci spresňovania (pozri str. 97). Tieto iónové štruktúry však v dôsledku vzájomného odpudzovania obidvoch elektrónov prispievajú k väzbe medzi obidvoma atómami len malou mierou, takže metóda MO ich úlohu preceňuje. Aby sa tento nedostatok odstránil, boli navrhnuté rôzne spôsoby zostavenia väzbového molekulového orbitálu, v ktorom by jednotlivé členy mali náležitý význam. Tým sa dostáva metóda MO na spoločnú základňu so „zlepšenou“ metódou VV. Jednoduché postupy teórie MO umožňujú však vypočítať väzbovú energiu molekuly vodíka len na $\approx 80\%$.

Molekulové orbitály σ a π

Možno ukázať, že atómové orbitály sa dajú efektívne kombinovať len vtedy, ak:

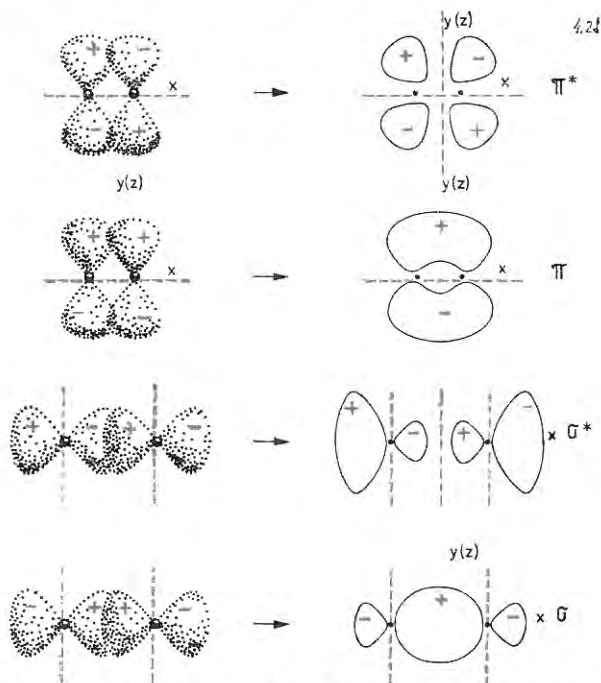
- a) majú rovnakú symetriu vzhľadom na spojnicu atómových jadier,
- b) môžu sa dostatočne prekrývať,
- c) zodpovedajú stavom blízkej energie.

Ak tieto podmienky nie sú splnené, príspevok atómových orbitálov na ich kombináciu je malý a získaný molekulový orbitál sa nebude význačnejšie zúčastňovať na väzbe.

Molekulové orbitály, vytvorené z orbitálov 1s, majúce *rotačnú symetriu vzhľadom na spojnicu obidvoch jadier*, sa nazývajú **σ -orbitály** a označujú sa $\sigma 1s$ (väzbový) a $\sigma^* 1s$ (protiväzbový). Kombináciou dvoch atómových orbitálov 2s vznikajú obdobné molekulové orbitály $\sigma 2s$ a $\sigma^* 2s$, ktoré sú energeticky vyššie ako orbitály $\sigma 1s$ a $\sigma^* 1s$, keďže sa tvoria z atómových orbitálov vyššej energie.

Zložitejšie pomery nastávajú pri tvorbe molekulových orbitálov kombináciou atómových orbitálov p. Vieme, že existujú tri ekvivalentné p-orbitály, a to p_x , p_y a p_z , osi ktorých zvierajú navzájom pravý uhol, pričom ich dve časti, oddelené uzlovou rovinou, majú opačné znamienka. Možné kombinácie atómových orbitálov 2p za vzniku príslušných molekulových orbitálov sú znázornené na obr. 4.28. Ak zvolíme os x za spojnicu atómových jadier, potom kombináciu orbitálov $2p_x$, obdobne ako pri orbitáloch s, vznikajú molekulové orbitály symetrické vzhľadom na medzijadrovú spojnicu; tieto orbitály sa označujú $\sigma 2p$ a $\sigma^* 2p$. Ak však kombinujeme orbitály $2p_y$, prekrývajú sa kladné aj záporné časti ich vlnových funkcií a tým

vznikajú molekulové orbitály celkom iného tvaru. Väzbový orbitál sa skladá z dvoch elektrónových oblakov, oddelených navzájom uzlovou rovinou, preloženou medzi-jadrovou spojnicou kolmo na rovinu nákresu. Protiväzbový orbitál, s vyšším obsahom energie než väzbový, zodpovedá zníženiu elektrónovej hustoty v medzijadrovom priestore a má dve uzlové roviny navzájom kolmé. Vidíme, že molekulové orbitály získané kombináciou orbitálov $2p_y$, sú *nesymetrické vzhľadom na medzijadrovú spojnicu*; takéto orbitály sa nazývajú π -orbitály a označujú sa $\pi 2p_y$ a $\pi^* 2p_y$. Podobná dvojica molekulových orbitálov sa získa aj kombináciou orbitálov $2p_z$: $\pi 2p_z$ a $\pi^* 2p_z$.



Obr. 4.28. Vznik molekulových orbitálov z atómových orbitálov $2p$

Energetické hladiny orbitálov $\pi 2p_y$ a $\pi 2p_z$, ako aj orbitálov $\pi^* 2p_y$ a $\pi^* 2p_z$ sú degenerované. Použitie uvedenej symboliky molekulových orbitálov ukážeme na príkladoch v nasledujúcom texte.

Poznamenajme, že v molekule, zloženej z tých istých atómov, nemôžu sa efektívne kombinovať orbitály $1s$ a $2s$, pretože majú značne odlišný obsah energie. Z toho istého dôvodu sa niekedy nemôžu kombinovať v takýchto molekulách orbitály s a p tej istej vrstvy. V molekulách zložených z rôznych atómov, ako uvidíme neskôr, sú predchádzajúce kombinácie možné, lebo energie príslušných orbitálov sa môžu primerane k sebe priblížiť.

Teraz je potrebné stanoviť poradie jednotlivých molekulových orbitálov vzhľadom na obsah ich energie. Zo spektroskopických pozorovaní vyplýva, že pre molekuly obsahujúce tie isté atómy toto poradie v smere rastúcej energie je takéto:

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \sigma 2p < \pi 2p_y = \pi 2p_z < \pi^* 2p_y = \pi^* 2p_z < \sigma^* 2p \dots$$

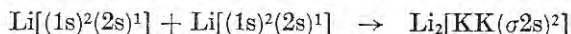
Predchádzajúce poradie sa môže zmeniť v dôsledku interakcie medzi orbitálmi $2s$ a $2p_x$, ako uvidíme ďalej. V týchto prípadoch je energetické poradie molekulových orbitálov takéto:

$$\sigma 1s < \sigma^* 1s < \sigma 2s < \sigma^* 2s < \pi 2p_y = \pi 2p_z < \sigma 2p < \pi^* 2p_y = \pi^* 2p_z < \sigma^* 2p \dots$$

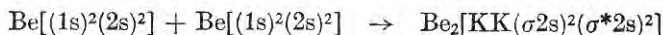
Dvojatómové molekuly zložené z atómov tých istých prvkov druhej periódy

Na základe teórie MO rozoberme teraz elektrónové konfigurácie dvojatómových molekúl typu X_2 , ktoré tvoria prvky prvej jednoduchej periódy (lítium až neón).

Molekula Li_2 . Elektrónová konfigurácia atómu lítia je $(1s)^2 (2s)^1$. Väzba medzi dvoma atómami lítia vzniká teda spárením ich $2s$ -elektrónov vo väzbovom orbitáli $\sigma 2s$. Elektróny vrstvy K sa prakticky nezúčastnia na väzbe a zotrvávajú na pôvodných atómových orbitáloch. Tieto štyri elektróny, pevne viazané s atómami, označujeme symbolom KK. Tvorbu molekuly Li_2 možno teraz znázorniť takto:

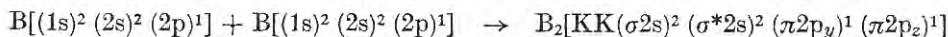


Molekula Be_2 . Elektrónová konfigurácia atómu berylia v základnom stave je $(1s)^2 (2s)^2$. Z toho vyplýva, že v molekule Be_2 musia byť orbitály $\sigma 2s$ a $\sigma^* 2s$ obsadené dvojicami elektrónov



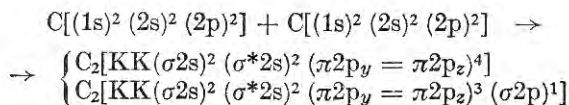
Keďže v molekule Be_2 je rovnaký počet elektrónov vo väzbových a protiväzbových orbitáloch, nie je táto molekula schopná existencie.

Molekula B_2 . Elektrónová konfigurácia atómu bóru v základnom stave je $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^1$. Energetický rozdiel medzi $2s$ - a $2p$ -orbitálmi je pomerne malý, v dôsledku čoho nastáva určitá lineárna kombinácia $2s$ - a $2p_x$ -orbitálov. Pri vzniku molekuly sa týmto stabilizujú molekulové orbitály $\sigma 2s$ a $\sigma^* 2s$, čo je spojené s destabilizáciou orbitálov $\sigma 2p$ a $\sigma^* 2p$. Degenerovaná energetická hladina orbitálov $\pi 2p_y$ a $\pi 2p_z$ sa tak stáva nižšia než hladina $\sigma 2p$ -orbitálu, a preto sú tieto orbitály v molekule B_2 podľa Hundovho pravidla obsadené dvoma elektrónmi s paralelnými spinmi



V molekule B_2 sa teda očakáva prítomnosť dvoch nespárených elektrónov, čo je v súhlase s experimentálnymi údajmi.

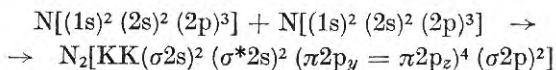
Molekula C_2 . Elektrónová konfigurácia atómu uhlíka v základnom stave je $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^2$. Ukazuje sa, že môžu vzniknúť dve energeticky takmer rovnocenné elektrónové konfigurácie molekuly C_2



V súčasnosti sa za základný stav molekuly C_2 prijíma prvá konfigurácia s počtom nespárených elektrónov rovným nule.

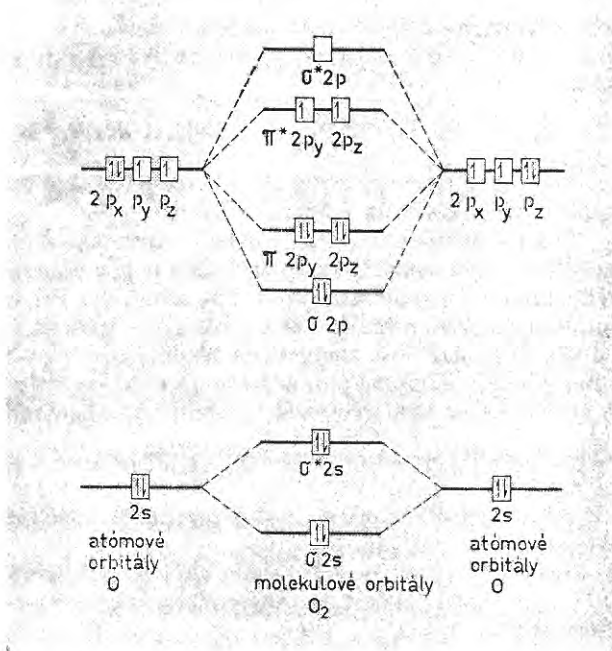
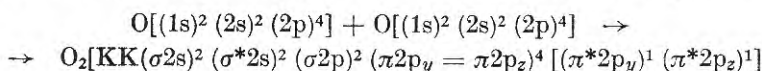
Molekula N_2 . Elektrónová konfigurácia atómu dusíka je $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^3$. Pri

tvorbe molekuly N_2 sa ako najvyššia hladina obsadzuje pravdepodobne väzbový $\sigma 2p$ -orbitál



V molekule N_2 existujú tri väzby, a to jedna typu σ a dve typu π .

Molekula O_2 . Elektrónová konfigurácia atómu kyslíka je $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^4$. V atóme nenastáva zrejma interakcia medzi orbitálmi $2s$ a $2p_x$ pre značný energetický rozdiel medzi nimi, takže molekulový orbitál $\sigma 2p$ má takmer čistý p-charakter. Preto je jeho energetická hladina nižšia než degenerovaná hladina orbitálov $\pi 2p_y$ a $\pi 2p_z$. Molekula O_2 obsahuje o dva elektróny viac než molekula N_2 a tieto elektróny vstupujú v zmysle Hundovho pravidla (pozri str. 69) s paralelnými spinmi do protiväzbových orbitálov $\pi^* 2p_y$ a $\pi^* 2p_z$, hladina ktorých je rovnako degenerovaná.

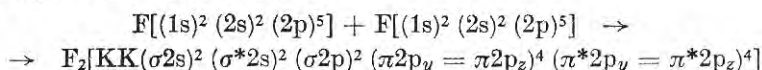


Obr. 4.29. Energetický diagram molekulových orbitálov v molekule O_2

Molekula kyslíka má teda obsahovať dva nespárené elektróny, čo je v súlade s jej paramagnetizmom (pozri str. 148). Objasnenie paramagnetizmu kyslíkovej molekuly pomocou teórie MO znamenalo jej prvý veľký úspech. Energetický diagram molekulových orbitálov v molekule O_2 je znázornený na obr. 4.29. V molekule O_2 je prítomná dvojité väzba, lebo dva elektróny, umiestnené na protiväzbových

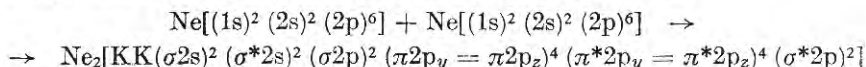
orbitáloch π^*2p_y a π^*2p_z , eliminujú v súhlase s predchádzajúcim väzbový účinok dvoch elektrónov obsadzujúcich väzbové orbitály $\pi2p_y$, prípadne $\pi2p_z$.

Molekula F_2 . Elektrónová konfigurácia atómu fluóru je $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^5$. Vznik molekuly F_2 možno znázorniť takto:



Je zrejmé, že v molekule F_2 sa nachádza jednoduchá väzba.

Molekula Ne_2 . Elektrónová konfigurácia atómu neónu je $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6$. Vznik hypotetickej molekuly Ne_2 by bolo možné znázorniť takto:



Keďže počet elektrónov vo väzbových a protiväzbových orbitáloch je rovnaký, väzba nemôže vzniknúť, v dôsledku čoho molekula Ne_2 v skutočnosti nejestvuje.

Väzbový poriadok. H. Herzberg (1929) ukázal, že bežná „násobnosť“ kovalentnej väzby sa rovná polovici rozdielu počtu elektrónov na väzbových a protiväzbových orbitáloch. Takto definovaná veličina sa označuje ako **väzbový poriadok** príslušnej väzby. Väzbový poriadok môže vo všeobecnosti nadobúdať ľubovoľné i necelistvé hodnoty od 0 do 3 v prípade, že sa pri vzniku väzby uplatňujú len s- a p- orbitály. Podľa uvedenej poučky sa napr. väzbový poriadok v molekule N_2 rovná trom, v molekule O_2 dvom, v molekule F_2 jednej a v hypotetickej molekule Ne_2 by sa rovnal nule.

Tabuľka 4.9

VÄZBOVÉ PARAMETRE DVOJATÓMOVÝCH MOLEKÚL X_2

Molekula	Väzbový poriadok	l [nm]	E [kJ · mol ⁻¹]
H_2	1	0,074 1	458,2
He_2	0	—	—
Li_2	1	0,267 2	105
Be_2	0	—	—
B_2	1	0,159	289
C_2	2	0,131	628
N_2	3	0,110	941
O_2	2	0,121	494
F_2	1	0,142	151
Ne_2	0	—	—

S väzbovým poriadkom bezprostredne súvisí medzijadrová vzdialenosť obidvoch viazaných atómov a väzbová energia. S poklesom väzbového poriadku sa všeobecne zvyšuje medzijadrová vzdialenosť a klesá väzbová energia. V tab. 4.9 sú pre spomínané dvojatómové molekuly X_2 uvedené hodnoty väzbového poriadku, medzijadrovej vzdialenosti l a väzbovej energie E .

Dvojatómové molekuly zložené z atómov rôznych prvkov

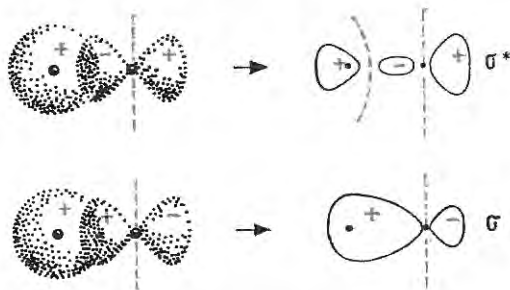
Všeobecné pravidlá, ktorými sme sa doteraz riadili, možno zásadne použiť aj na vysvetlenie elektrónovej štruktúry dvojatómových molekúl zložených z rôznych atómov.

Väzbový molekulový orbitál dvojatómovej molekuly AB možno všeobecne vyjadriť vzťahom

$$\Psi = N(\psi_A + \lambda\psi_B) \quad (4.41)$$

kde N znamená normalizačný koeficient. Koeficient λ udáva veľkosť príspevku atómovej funkcie ψ_B do molekulového orbitálu. Ak je λ väčší ako 1, ψ_B prispieva väčšou mierou do molekulového orbitálu než ψ_A , takže v okolí atómu B sa zvyšuje hustota väzbového elektrónového oblaku v porovnaní s atómom A. Je prirodzené, že tento prípad nastáva vtedy, keď elektronegativita atómu B je väčšia než atómu A, a väzba je v tomto prípade polárna. Koeficient λ môže teda byť *meradlom polarity väzby* v molekule AB.

Pri veľmi veľkom rozdiely elektronegativít atómov A a B je $\lambda \rightarrow \infty$, takže príspevok ψ_A do molekulového orbitálu je v porovnaní s príspevkom ψ_B zanedbateľný. V tomto prípade je väzbový elektrónový oblak takmer úplne lokalizovaný na elektronegatívnejšom atóme B a väzba medzi atómami A a B sa stáva prakticky iónová. Je teda zrejmé, že *teória MO používa na objasnenie kovalentnej aj iónovej väzby jeden všeobecný základ*.



Obr. 4.30. Vznik molekulových orbitálov z atómových orbitálov 1s a 2p_z

Rozoberme si elektrónovú štruktúru niekoľkých konkrétnych molekúl predchádzajúceho typu. Budeme pritom používať stručnejší spôsob označovania molekulových orbitálov, a to pomocou symbolov σ , π , σ^* , prípadne π^* , vyznačujúcich symetriu príslušného molekulového orbitálu a jeho väzbový alebo protiväzbový charakter. K týmto symbolom sa môžu pripojiť v podobe indexov znaky osovej symetrie zapojených atómových orbitálov: σ_s , σ_x^* , π_y , π_z^* atď.

Molekula HF. Molekulový orbitál, sprostredkujúci väzbu medzi atómom vodíka a fluóru, získa sa lineárnou kombináciou atómového 1s-orbitálu atómu vodíka a vhodného atómového orbitálu atómu fluóru. Pretože 1s- a 2s-orbitály atómu fluóru sú energeticky veľmi vzdialené od 1s-orbitálu atómu vodíka, sú takejto kombinácii prístupné jedine 2p-orbitály atómu fluóru. Ukazuje sa, že ak považujeme spojnicu H—F za os x , je výlučne 2p_x-orbitál atómu fluóru schopný poskytovať efektívnu väzbu. Kombinácia 1s-orbitálu atómu vodíka s 2p_x-orbitálom atómu fluóru za vzniku väzbového a protiväzbového σ -orbitálu je znázornená na obr. 4.30. Ak sa použije na kombináciu 2p_y-orbitál atómu fluóru, nemôže vzniknúť efektívna väzba, pretože jedna časť výsledného oblaku, kde majú vlnové funkcie rovnaké znamienko, je väzbová a druhá časť, kde sú opačné znamienka, je protiväzbová. Ak sa použije 2p_z-orbitál, je situácia celkom analogická.

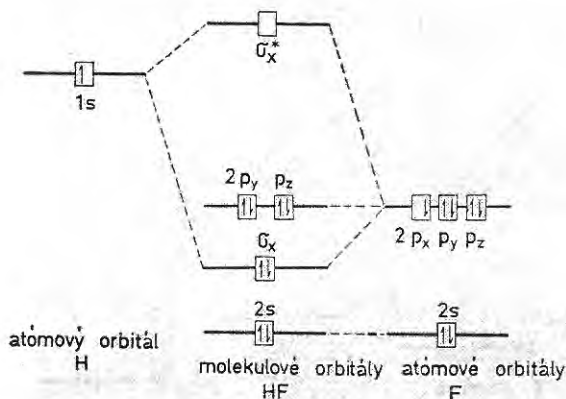
Tvorbu molekuly HF možno teraz znázorniť takto:



Jediným obsadeným molekulovým orbitálom v molekule HF je teda väzbový orbitál σ_x . Pre tento orbitál platí:

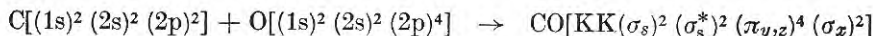
$$\Psi = \psi_{\text{H}(1s)} + \lambda\psi_{\text{F}(2p_x)} \quad (4.42)$$

kde je λ väčší než 1, takže prevažná časť väzbovej elektrónovej hustoty je koncentrovaná v oblasti atómu fluóru. Energetický diagram molekulových orbitálov v molekule HF je na obr. 4.31. V ľavej časti diagramu je 1s-orbitál atómu vodíka a v pravej časti sú vyznačené 2s- a 2p-orbitály atómu fluóru, ktoré sa nachádzajú nižšie než 1s-orbitál atómu vodíka, ako to zodpovedá ich nižšiemu obsahu energie. V strednej časti sa nachádzajú molekulové orbitály σ_x (väzbové) a σ_x^* (protiväzbové), ako i nezmenené atómové orbitály 2s, $2p_y$ a $2p_z$, ktoré sa nemôžu použiť na tvorbu väzieb, a preto sa označujú ako *neväzbové orbitály*.



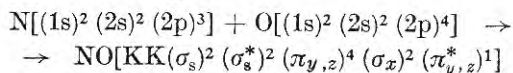
Obr. 4.31. Energetický diagram molekulových orbitálov v molekule HF

Molekuly CO a NO. Ďalším príkladom dvojatómovej molekuly, ktorá obsahuje rôzne atómy, bude molekula oxidu uhoľnatého CO. Tvorbu tejto molekuly možno znázorniť takto:



Vidíme, že elektrónová štruktúra molekuly CO zodpovedá štruktúre molekuly N_2 (pozri str. 119) a formálne obsahuje jednu σ - a dve π -väzby.

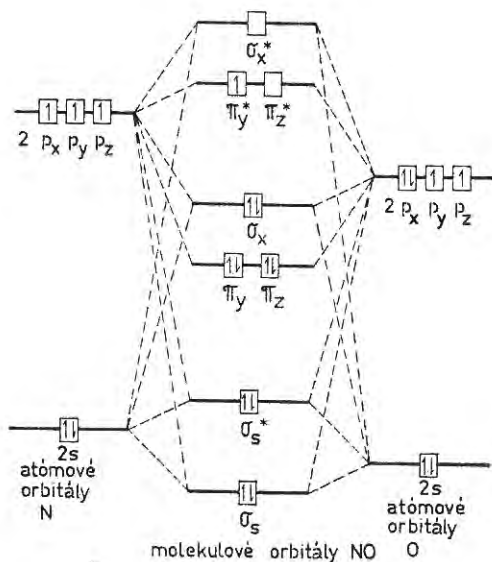
Podobne možno vyjadriť aj vznik molekuly kyslíčnika dusnatého NO; keďže má však atóm dusíka o jeden elektrón viac než atóm uhlíka, tento elektrón obsadzuje jeden z protiväzbových orbitálov $\pi_{y,z}^*$



Prítomnosť nespáreného elektrónu v protiväzbovom orbitáli spôsobuje paramagnetizmus molekuly NO. Energetický diagram molekulových orbitálov v molekule NO je vyznačený na obr. 4.32. Keďže atóm kyslíka má vyšší efektívny náboj jadra ako atóm dusíka, sú energetické hladiny 2s a 2p atómu kyslíka trochu nižšie než zodpovedajúce hladiny atómu dusíka. Súčasne treba uvažovať istú interakciu medzi orbitálmi 2s a 2p; toto platí viac-menej aj pre iné dvojatómové molekuly zložené z rôznych atómov. Je zrejmé, že väzbový poriadok molekuly NO je 2,5.

Niektoré viacatómové molekuly

Opis viacatómových molekúl pomocou metódy MO je prirodzene zložitejší než pri dvojatómových molekulách a v podstate treba postupovať v každom prípade osobitne.



Obr. 4.32. Energetický diagram molekuly orbitálov v molekule NO

Na základe symetrie danej molekuly sa vyberie určitý súbor (báza) atómových orbitálov zlúčených atómov (ψ_j). S týmito orbitálmi sa uskutočnia lineárne kombinácie, ktoré musia vyhovovať požiadavke správnej symetrie a dobrého prekryvania kombinovaných orbitálov. Tým sa získajú jednotlivé molekuly orbitály (Ψ_i), pre ktoré všeobecne platí:

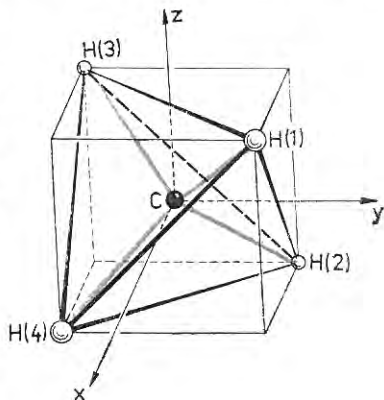
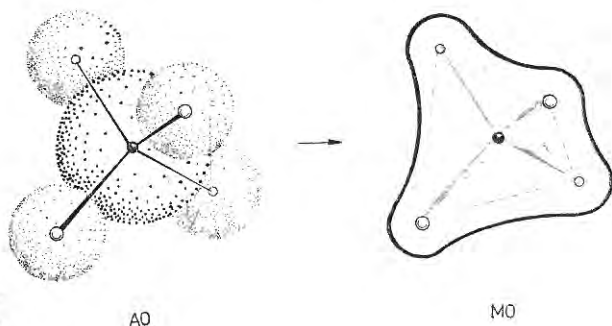
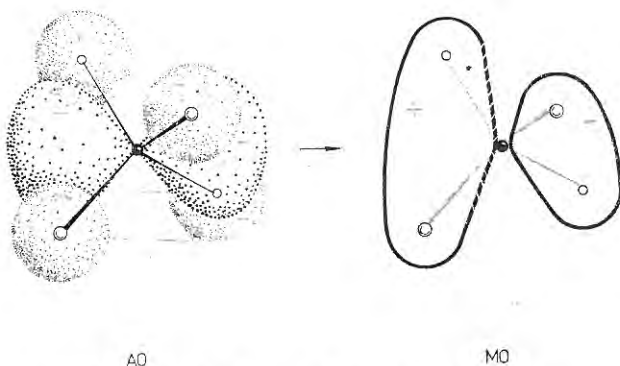
$$\Psi_i = \sum_j c_{ij} \psi_j \quad (4.43)$$

Hodnoty koeficientov c_{ij} sa určujú niektorou aproximativnou výpočtovou metódou. Molekuly orbitály (4.43) sú do istého stupňa delokalizované, čo závisí od symetrických vlastností molekúl.

Ďalej uvádzame kvalitatívne zostrojenie molekuly orbitálov v niektorých jednoduchých prípadoch viacatómových molekúl. Z týchto postupov vyplynie, že pomocou metódy MO možno okrem viacerých vlastností molekúl odôvodniť aj ich geometrický tvar. Keď v tejto súvislosti zvážime prednosti metódy MO v porovnaní s metódou VV, pri ktorej sa zdôrazňovala predovšetkým schopnosť riešenia stereochemických otázok, prichádzame k záveru o všestrannejších možnostiach teórie MO.

Molekula CH_4 . Molekula metánu CH_4 má tvar tetraédra, ktorý možno zostrojiť tak, že sa atóm uhlíka umiestni do stredu kocky, ktorej každý druhý roh sa obsadí

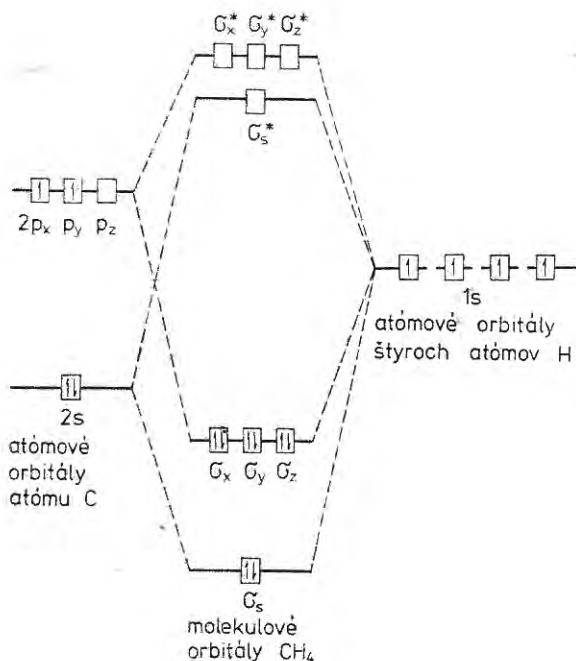
atómom vodíka. Je účelné umiestniť do stredu kocky súčasne začiatok karteziánskeho súradnicového systému a viesť jeho osi rovnobežne s hranami kocky (obr. 4.33). Bázu atómových orbitálov možno vytvoriť z $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ - a $2p_z$ -orbitálov atómu uhlíka a $1s$ -orbitálu každého atómu vodíka. Lineárnymi kombináciami týchto ôsmich orbitálov sa získa osem molekulových σ -orbitálov, z ktorých sú štyri väzbové a štyri protiväzbové. Na obr. 4.34 je znázornené prekryvanie $2s$ -orbitálu atómu uhlíka s $1s$ -orbitálmi atómov vodíka za vzniku väzbového orbitálu σ_s . Na obr. 4.35 je vyznačené prekryvanie $2p_x$ -orbitálu atómu uhlíka s $1s$ -orbitálmi vodíkových atómov, dávajúce väzbový orbitál σ_x ; prekryvanie $2p_y$ -, prípadne $2p_z$ -orbitálov atómu uhlíka s $1s$ -orbitálmi vodíkových atómov, produkujúce väzbové orbitály σ_y , prípadne σ_z , je celkom analogické.

Obr. 4.33. Geometria molekuly CH_4 Obr. 4.34. Vznik väzbového orbitálu σ_s v molekule CH_4 Obr. 4.35. Vznik väzbového orbitálu σ_x v molekule CH_4

Väzbové molekulové orbitály v molekule CH_4 sú dané rovnicami

$$\left. \begin{aligned} \Psi_{\sigma_s} &= c_1 \psi_{2s} + c_2(\psi_{1s}(1) + \psi_{1s}(2) + \psi_{1s}(3) + \psi_{1s}(4)) \\ \Psi_{\sigma_x} &= c_3 \psi_{2p_x} + c_4(\psi_{1s}(1) + \psi_{1s}(2) - \psi_{1s}(3) - \psi_{1s}(4)) \\ \Psi_{\sigma_y} &= c_3 \psi_{2p_y} + c_4(\psi_{1s}(1) - \psi_{1s}(2) - \psi_{1s}(3) + \psi_{1s}(4)) \\ \Psi_{\sigma_z} &= c_3 \psi_{2p_z} + c_4(\psi_{1s}(1) - \psi_{1s}(2) + \psi_{1s}(3) - \psi_{1s}(4)) \end{aligned} \right\} \quad (4.44)$$

Zodpovedajúce protiväzbové molekulové orbitály sa získajú z orbitálov (4.44) použitím iných algebrických koeficientov (c_5, c_6, c_7 a c_8) a zmenou znamienka pri koeficiente pred zátvorkou.

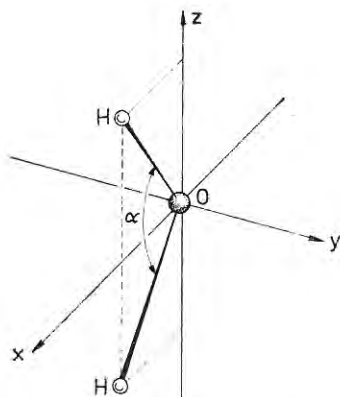


Obr. 4.36. Energetický diagram molekulových orbitálov v molekule CH_4

Všetky molekulové orbitály v molekule CH_4 sú päťcentrové, to znamená úplne delokalizované. Väzbové aj protiväzbové orbitály sa rozdeľujú na nižšiu, nedegenerovanú hladinu orbitálu σ_s , prípadne σ_s^* a vyššiu, tri razy degenerovanú hladinu orbitálov σ_x, σ_y a σ_z , prípadne σ_x^*, σ_y^* a σ_z^* . Energetický diagram molekulových orbitálov v molekule CH_4 je uvedený na obr. 4.36.

Osem valenčných elektrónov (štyri z atómu uhlíka a po jednom z každého atómu vodíka) obsadzuje štyri väzbové σ -orbitály, ktoré vytvárajú dve nižšie energetické hladiny. Správnosť tohto výsledku potvrdzujú dve rôzne experimentálne zistené hodnoty prvej ionizačnej energie molekuly CH_4 , a to 14,35 eV a 22,91 eV. Tieto energie zodpovedajú energiám potrebným na odtrhnutie jedného elektrónu z dvoch rôznych hladín väzbových orbitálov.

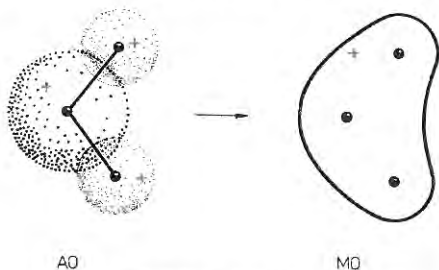
Ostáva ešte naznačiť, ako možno molekulovo-orbitálový opis molekuly CH_4 zosúladiť s opisom podľa teórie VV. Ako sme vysvetlili (pozri str. 106), teória VV vychádza pri molekule CH_4 z predstavy o hybridných sp^3 -orbitáloch atómu uhlíka, ktoré sa prekrývajú s $1s$ -orbitálmi jednotlivých atómov vodíka. V zmysle teórie MO sa však takýmto prekrývaním vytvárajú štyri molekulové väzbové orbitály, ktoré sú iba dvojcentrové, a teda celkom lokalizované v smere spojnice C—H. Možno ukázať, že delokalizované orbitály (4.44) sa dajú na takéto *lokalizované molekulové orbitály* pretransformovať. Opis založený na lokalizovaných molekulových orbitáloch možno použiť na interpretáciu niektorých vlastností, ktoré súvisia s molekulou ako celkom (geometria, celková väzbová energia, dipólový moment a pod.). Zlyháva však pri objasňovaní mnohých ďalších vlastností, ktoré závisia od jednotlivých elektrónov (napr. ionizačných energií alebo elektrónových spektier).



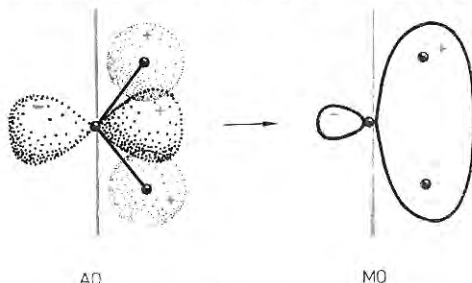
Obr. 4.37. Geometria molekuly H_2O

Podobný postup ako pri molekule CH_4 možno uplatniť aj v prípade niektorých útvarov s rovnakým počtom elektrónov, napr. NH_4^+ alebo BH_4^- .

Molekula H_2O . Molekula H_2O je príkladom molekuly, ktorá obsahuje vo valenčnej vrstve centrálnemu atómu voľné elektrónové páry. Táto molekula je zalomená a väzbový uhol H—O—H je $104,5^\circ$. Stotožníme začiatok súradnicového systému s atómom kyslíka a molekulu vody umiestime do roviny xz tak, aby os x delila uhol H—O—H napoly (obr. 4.37). Bázu atómových orbitálov tvoria $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ - a $2p_z$ -orbitály atómu kyslíka a $1s$ -orbitály atómov vodíka. Kombináciou $2s$ - a $2p_x$ -orbitálov atómu kyslíka s $1s$ -orbitálmi atómov vodíka sa vytvára väzbový orbitál σ_s (s prímесou orbitálu σ_x), slabý väzbový orbitál σ_x (s prímесou orbitálu σ_s) a protiväzbový orbitál σ^* (s prímесou orbitálu σ_s^* , ktorý samostatne nevzniká). Vznik väzbových



Obr. 4.38. Vznik väzbového orbitálu σ_s v molekule H_2O

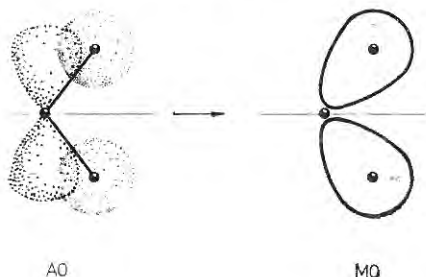


Obr. 4.39. Vznik väzbového orbitálu σ_x v molekule H_2O

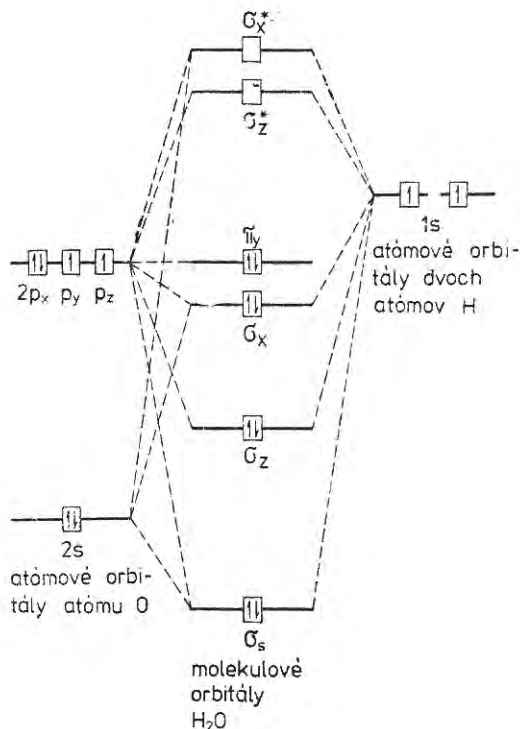
orbitálov σ_s a σ_x je znázornený na obr. 4.38 a 4.39. Kombináciou $2p_z$ -orbitálu atómu kyslíka s $1s$ -orbitálmi vodíkových atómov vzniká väzbový orbitál σ_z , ako je znázornené na obr. 4.40, a protiväzbový orbitál σ_z^* . Orbitál $2p_y$ kyslíkového atómu ostáva nezmenený a predstavuje neväzbový orbitál π_y . Energetický diagram molekulových orbitálov v molekule H_2O je uvedený na obr. 4.41. Osem valenčných elektrónov (šesť z atómu kyslíka a dva z obidvoch vodíkových atómov) obsadzuje tri trojcentrové väzbové σ -orbitály a neväzbový π -orbitál (všetky s rôznym obsahom energie). Je

zrejmé, že skutočne „voľný“ je iba jeden elektrónový pár, a to v orbitáli π_y . Druhý elektrónový pár, bežne považovaný za „voľný“, sa nachádza v energeticky najvyššom väzbovom orbitáli σ_x .

Rovnakým spôsobom ako molekulu H_2O možno vysvetliť aj iné izoelektrónové útvary, napr. ióny NH_2^- alebo H_2F^+ .



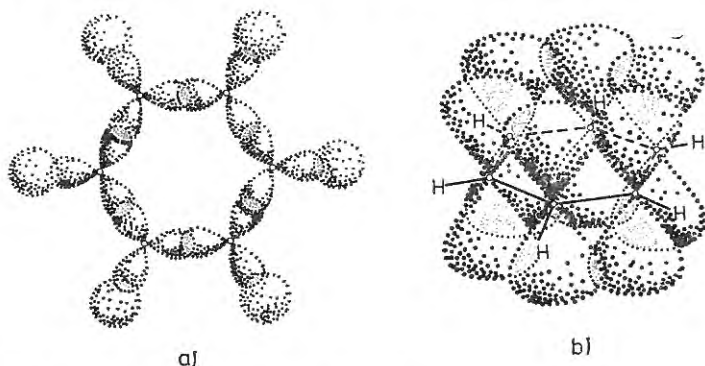
Obr. 4.40. Vznik väzbového orbitálu σ_z v molekule H_2O



Obr. 4.41. Energetický diagram molekulových orbitálov v molekule H_2O

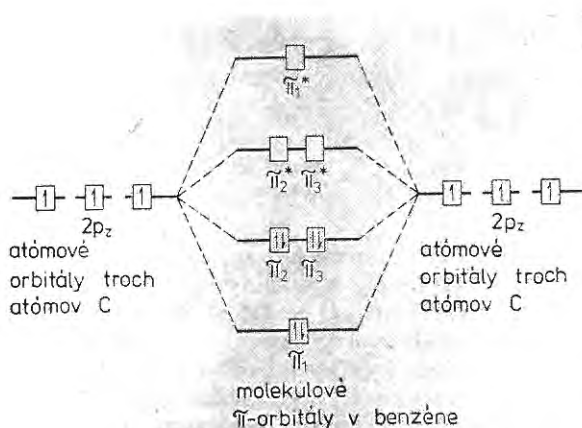
Delokalizované π -vázby

Molekula benzénu. Na str. 111 sme objasnili π -vázby na príklade etylénu a acetylénu, v ktorých sú lokalizované medzi dvoma atómami uhlíka. Sú však známe mnohé molekuly, v ktorých sú π -vázby delokalizované, to znamená rozprestierajú sa medzi viacerými atómami. Školským príkladom je molekula benzénu C_6H_6 , ktorá podľa experimentov tvorí pravidelný šesťuholník uhlíkových atómov s väzbovými uhlami 120° . Každý atóm uhlíka je viazaný s dvoma susednými atómami uhlíka a s atómom vodíka σ -väzbami, vytvorenými použitím jeho hybridných sp^2 -orbitálov (obr. 4.42a). Na každom atóme uhlíka zostáva po jednom orbitáli $2p_z$, ktorý je orientovaný v smere kolmom na rovinu uhlíkového šesťuholníka a je schopný vytvárať π -väzbu (obr. 4.42b). Akékoľvek dva susedné $2p_z$ -orbitály sa teraz prekrývajú,



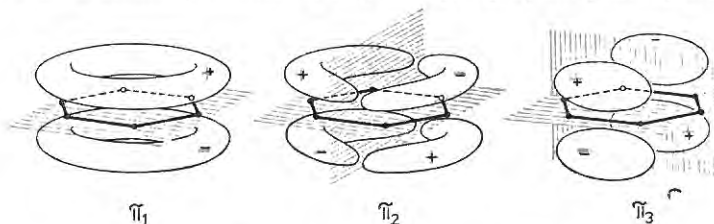
Obr. 4.42. Vznik väzieb v molekule benzénu;

a) prekrývaním hybridných sp^2 -orbitálov za vzniku σ -väzieb, b) prekrývaním $2p_z$ -orbitálov za vzniku π -väzieb



Obr. 4.43. Energetický diagram molekulových π -orbitálov v molekule benzénu

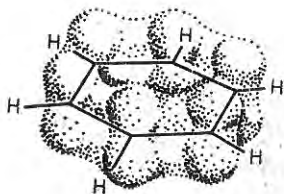
čo dáva vznik delokalizovaným molekulovým orbitálom, ktoré sa rozprestierajú po celom šesťuholníkovom reťazi. Keďže je k dispozícii šesť atómových orbitálov, tvorí sa šesť molekulových π -orbitálov, a to tri väzbové a tri protiväzbové. Energetický diagram molekulových π -orbitálov v molekule benzénu je na obr. 4.43. Šesť elektrónov z $2p_z$ -orbitálov uhlíkových atómov zaplňuje tri väzbové molekulové orbitály, ktorých tvar je znázornený na obr. 4.44. Je zrejmé, že kým šesťcentrový orbitál π_1 nemá okrem šesťuholníkovvej roviny nijakú inú uzlovú plochu, šesťcentrový orbitál π_2 a štvorcentrový orbitál π_3 majú navyše po jednej ďalšej uzlovej ploche.



Obr. 4.44. Symetria väzbových π -orbitálov v molekule benzénu

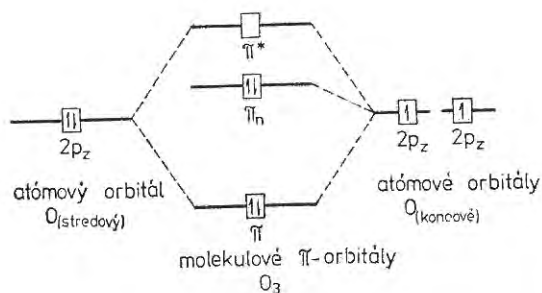
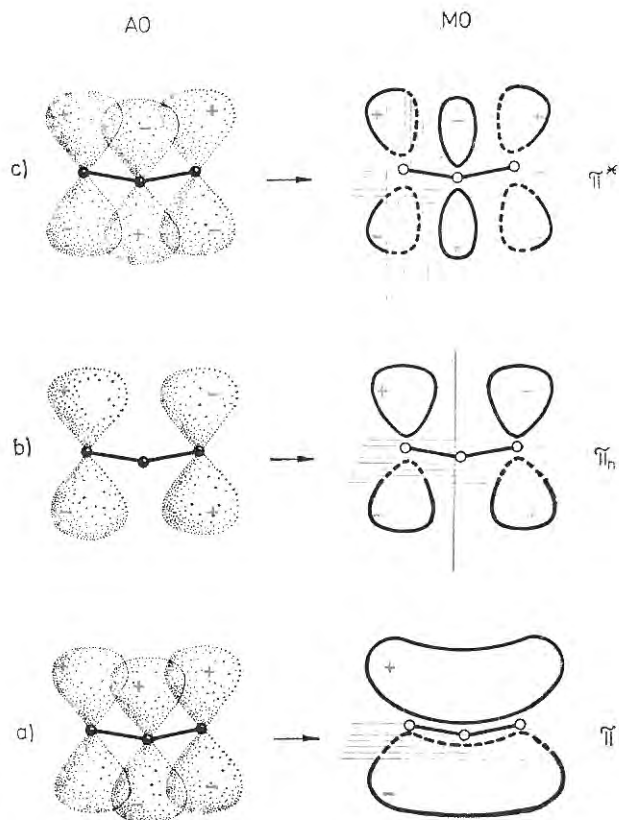
Superpozíciou (vzájomným prenikaním) všetkých týchto troch orbitálov vzniká potom výsledný oblak π -elektrónov, rovnomerne rozdelený medzi všetkými uhlíkovými atómami benzénovej molekuly; tvar tohto oblaku je vyznačený na obr. 4.45.

Väzbový poriadok každej väzby C—C je 1,5 ($1\sigma + 0,5\pi$). S tým je v súhlase zistená medzijadrová vzdialenosť C—C, rovná 0,139 0 nm, a teda „prechodná“ medzi vzdialenosťou C—C pri jednoduchej a dvojitej väzbe (porovnaj tab. 4.4).



Obr. 4.45. Výsledný oblak π -elektrónov v molekule benzénu

Molekula O_3 . Príkladom anorganickej molekuly obsahujúcej delokalizovanú väzbu môže byť molekula ozónu O_3 . Fyzikálny výskum ukázal, že molekula ozónu je zalomená a väzbový uhol O—O—O je $116,8^\circ$. Možno predpokladať, že stredný atóm kyslíka vytvára neekvivalentné sp^2 -orbitály, z ktorých dva sa použili na tvorbu σ -väzieb s koncovými atómami kyslíka a tretí je obsadený voľným elektrónovým párom. Kolmo na rovinu molekuly O_3 orientované $2p_z$ -orbitály jednotlivých atómov kyslíka možno teraz kombinovať za vzniku troch molekulových π -orbitálov. Kombináciou $2p_z$ -orbitálov všetkých troch atómov sa získajú delokalizované, trojcentrové π -orbitály, a to väzbový π a protiväzbový π^* . Okrem toho $2p_z$ -orbitály obidvoch koncových atómov sa môžu kombinovať, čím rezultuje dvojcentrový π -orbitál,


Obr. 4.46. Energetický diagram molekulových π -orbitálů v molekule O_3

Obr. 4.47. Vznik molekulových π -orbitálů v molekule O_3

a) vázbového π , b) nevázbového π_n ,
c) protivázbového π^*

ktorý je síce slabo protiväzbový, avšak je energeticky natoľko blízky východiskovým orbitálom, že ho možno považovať za neväzbový π_n . Energetický diagram týchto orbitálov je na obr. 4.46. Štyri elektróny z $2p_z$ -orbitálov kyslíkových atómov zaplňajú dva energeticky nižšie orbitály π a π_n . Väzbový poriadok obidvoch väzieb O—O je $1,5(1\sigma + 0,5\pi)$. Na obr. 4.47 je schematicky vyznačený vznik molekulových π -orbitálov z $2p_z$ -orbitálov jednotlivých atómov kyslíka.

Je prirodzené, že v prípade molekuly ozónu i iných podobných molekúl by bolo možné na základe približných kvantovo-chemických výpočtov zostrojovať úplné molekulovo-orbitálové diagramy so zahrnutím energetických hladín tak σ -, ako aj π -orbitálov. Je však jednoduchšie a pre didaktické účely výhodnejšie opisovať osobitne π -väzby metódou MO a pre σ -väzby používať schému hybridizácie.

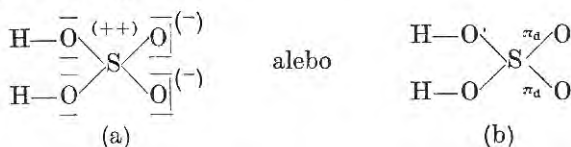
Záverom poznamenajme, že počet atómových centier, medzi ktorými sa môžu rozprestierať delokalizované molekulové π -orbitály, vo všeobecnosti nie je nijako obmedzený a môže sa teda stať až nekonečne veľkým. Typickým príkladom podobnej extrémne delokalizovanej väzby je tzv. *kovová väzba*, o ktorej bude podrobnejšie napísané v kapitole o všeobecných vlastnostiach kovov.

CHEMICKÁ VÄZBA A ŠTRUKTÚRNE VZORCE

Ešte pred vytvorením elektrónových teórií chemickej väzby sa chemici usilovali vyjadrovať vzťahy medzi atómami viazanými v zlúčeninách.¹⁾ Najväčší pokrok v tomto smere prinieslo zavedenie predstavy o *chemickej štruktúre*, o ktoré sa zaslúžili v šesťdesiatych rokoch 19. stor. A. S. Couper, A. Kekulé a najmä A. M. Butlerov. Chemickou štruktúrou, ktorá je rozhodujúca pre chemické a fyzikálne vlastnosti látok, sa rozumie spôsob, akým sú atómy v zlúčeninách navzájom usporiadané a viazané. Na zobrazovanie štruktúry zlúčenín sa zaviedli *štruktúrne vzorce*, v ktorých sú väzby medzi atómami znázornené čiarkami spájajúcimi viazané atómy. Takéto *klasické štruktúrne vzorce* sa konštruovali na základe stechiometrického mocenstva (pozri str. 81), určujúceho počet „väzieb“ každého atómu.

Zjednodušenými štruktúrnymi vzorcami sú *funkčné (racionálne) vzorce*, ktoré vyjadrujú len usporiadanie zlúčených atómov, prípadne isté charakteristické zoskupenia týchto atómov, tzv. *funkčné skupiny*. Tieto skupiny sa niekedy oddeľujú bodkou alebo sa dávajú do zátvoriek. Príklady: NH_4NO_3 , $\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$, $\text{NH}(\text{OH})\text{SO}_2 \cdot \text{OH}$, CH_3COOH atď.

Je prirodzené, že vývoj elektrónových, najmä kvantovo-mechanických teórií chemickej väzby mal vplyv aj na spôsob písania, ako aj chápania štruktúrnych vzorcov. Predovšetkým v zmysle Lewisovej teórie a neskôr teórie VV dostala spojovacia čiarka medzi značkami atómov význam *lokalizovanej kovalentnej väzby*, sprostredkovanej spoločným elektrónovým párom. V takýchto *elektrónových štruktúrnych vzorcoch* sa podľa potreby vyznačujú aj voľné elektrónové páry (pozri str. 84) vo valenčných vrstvách atómov, prípadne ich formálne náboje (pozri str. 139) alebo π_d -väzby (pozri str. 279) medzi nimi. Napríklad v prípade kyseliny sírovej možno písať elektrónový štruktúrny vzorec

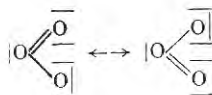


¹⁾ O historickom vývoji názorov na štruktúru chemických látok informuje monografia M. Zikmund: *Názvoslovie anorganických látok*, SPN, Bratislava 1970.

Keďže formálne náboje vo väčšine prípadov neoboznamujú ani len zhruba o rozložení nábojov v zlúčenine, sú štruktúrne vzorce typu (b) oprávnenejšie než vzorce typu (a), ktoré okrem toho neinformujú o násobnom charaktere väzieb.

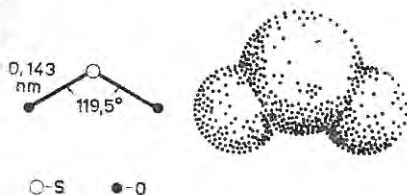
Hoci vymedzenie fyzikálneho významu štruktúrnych vzorcov znamenalo nesporné pokrok, objavili sa niektoré nové ťažkosti. Bolo to najmä v prípade viacerých látok s delokalizovanými väzbami, kde nemožno jednoduchou vyjadriť počet a rozmiestnenie väzieb medzi jednotlivými atómami, a teda ani znázorniť väzbové pomery vhodným štruktúrnym vzorcom. Týka sa to vlastne aj uvedeného príkladu kyseliny sírovej, v molekule ktorej sa nachádzajú dve delokalizované π_d -väzby, rozložené prakticky rovnomerne medzi atómom síry a obidvoma koncovými atómami kyslíka. Z toho dôvodu nemožno v jej štruktúrnom vzorci adekvátne vyjadriť čiarkami polohy ani elektrónových párov týchto π_d -väzieb, ani „voľných“ elektrónových párov príslušných atómov kyslíka.

Pri látkach tohto druhu sa niekedy ako pomocný prostriedok používa písanie tzv. *mezo-mérnych vzorcov*. Uvedie sa niekoľko štruktúrnych vzorcov, ktoré znázorňujú jednotlivé polohy delokalizovaných elektrónových párov, aké by sa mohli v molekule predpokladať, a spoja sa znamenkom dvojitej šípky. Napríklad mezoméry vzorec molekuly ozónu O_3 možno napísať takto:



Tým chceme vyjadriť, že skutočná štruktúra molekuly ozónu zodpovedá stavu, v ktorom má každá väzba prechodný charakter medzi väzbou jednoduchou a dvojitou¹⁾ (porovnaj str. 132).

Treba teda pripustiť, že štruktúrne vzorce sú v podstate len *hrubým a veľmi nedokonalým zobrazením stavu väzieb v látkach*. Tento názor vyplýva najmä z princípov teórie MO, podľa ktorých by sa — prísne vzaté — štruktúrne vzorce nemali písať vôbec. Úlohu grafického znázornenia väzbových pomerov tu zastávajú energetické diagramy molekulových orbitálov. Z týchto diagramov možno vyčítať základné charakteristiky väzieb v danej látke (σ -, prípadne π -charakter, centrovosť atď.), určiť väzbový poriadok a posúdiť aj energetickú stránku prítomných väzieb. Napriek tomu sa však používaniu štruktúrnych vzorcov nemienime úplne vzdať, nie ani tak pre tradíciu, ako skôr pre ich jednoduchú prehľadnosť a pedagogickú výhodnosť.



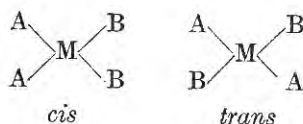
Obr. 4.48. Geometrický štruktúrny vzorec a priestorový model molekuly SO_2

¹⁾ Celkom nesprávne by bolo napr. predstavovať si, že azda jestvuje rovnováha medzi dvoma frakciami molekúl O_3 , z ktorých jedna má ľavú a druhá pravú štruktúru, alebo že π -väzby v molekulách O_3 neustále oscilujú medzi jednou a druhou polohou a pod.

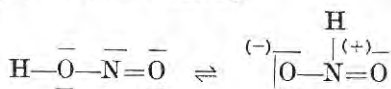
Geometrické štruktúrne vzorce a priestorové modely. Štruktúrne vzorce ešte nevystihujú geometrické usporiadanie atómov v molekule. Preto sa používajú *geometrické štruktúrne vzorce*, ktoré majú znázorniť skutočný tvar jednotlivých molekúl; tieto vzorce môžu mať aj údaje o dĺžkach väzieb (medzijadrových vzdialenostiach) a väzbových uhloch. Okrem uvedeného písania vzorcov za účelom lepšieho vystihnúť priestorovej stavby sa často zakresľujú rôzne priestorové modely molekúl. Napríklad molekula SO_2 má zalomený tvar a jej geometrický štruktúrny vzorec a priestorový model je znázornený na obr. 4.48.

Izoméria

Už klasické predstavy o chemickej štruktúre látok dovolili objasniť jav *izomérie*. Izoméry sú zlúčeniny s rovnakým stechiometrickým zložením a rovnakou relatívnou molekulovou hmotnosťou, ktoré však majú rozdielne fyzikálne a chemické vlastnosti.¹⁾ Tieto rozdielne vlastnosti môžu byť spôsobené len *rôznymi štruktúrami* jednotlivých izomérov a podľa druhu štruktúrnych rozdielov sú známe rôzne prípady izomérie (pozri str. 556). Jedným z nich je *stereoizoméria*, ktorá je podmienená rôznym priestorovým rozložením atómov v príslušných látkach. Ako príklad možno uviesť dve stereoizoméne formy látok typu MA_2B_2 , v ktorých sú jednotlivé atómy A a B usporiadané okolo atómu M v rohoch štvorca, a to formou *cis* a formou *trans*



Iným prípadom izomérie je *tautoméria*, ktorej podstata je v tom, že istá látka sa vyskytuje v niekoľkých formách (tautomérnych), ktoré ľahko môžu prechádzať jedna na druhú. Tautoméria je typická pre zlúčeniny, pri ktorých môže nastávať intramolekulový preskok vodíkového jadra od jedného atómu k druhému. Ako príklad možno uviesť kyselinu dusitú HNO_2



Medzi obidvoma tautomérnymi formami sa uštaluje chemická rovnováha a niekedy sa dajú tieto formy pri vhodných podmienkach navzájom izolovať.

Ďalšími druhmi izomérie sa budeme zaoberať v kapitole o koordinačných zlúčeninách.

NIEKTORÉ CHARAKTERISTIKY CHEMICKY VIAZANÝCH ATÓMOV

Fyzikálny stav atómov zapojených do chemických väzieb možno charakterizovať niektorými veličinami, ktoré rozoberieme v ďalšom texte.

¹⁾ V súčasnosti sa pojem izomérie chápe širšie (pozri str. 556).

Efektívny náboj

V dôsledku redistribúcie valenčných elektrónov v procese tvorby chemických väzieb vznikajú na jednotlivých atómoch určité náboje, ktoré sa označujú ako efektívne náboje atómov v zlúčeninách.

Efektívne náboje sa môžu určovať experimentálne vhodnými fyzikálnymi metódami, ako röntgenovou spektroskopiou, röntgenovou štruktúrnou analýzou, elektrónovou spinovou rezonanciou, jadrovou kvadrupólovou rezonanciou, rozborom absorpčných spektier a i. Dajú sa aj teoreticky počítať rôznymi kvantovo-chemickými postupmi, založenými najmä na metóde MO.

Poznať hodnoty efektívnych nábojov má veľký význam, lebo výrazne ovplyvňujú viaceré fyzikálne i chemické vlastnosti viazaných atómov, avšak tieto hodnoty sú spoľahlivo určené len pri pomerne malom počte zlúčenín. Preto sme často nútení uspokojiť sa len s ich kvalitatívnym označením, ktoré predstavujú zlomkové náboje, prisudzované viazaným atómom na základe polarít príslušných väzieb (pozri str. 99).

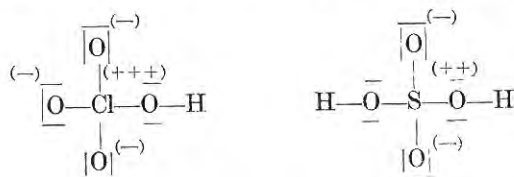
Oxidačný stupeň

V priebehu tzv. oxidačno-redukčných reakcií (pozri str. 137) menia niektoré prvky v zlúčeninách, ktoré spolu reagujú, tzv. **oxidačný stupeň**; niekedy sa používa aj termín *oxidačné číslo*, alebo v niektorých literárnych prameňoch *formálne mocenstvo*.

Oxidačný stupeň atómov, prípadne atómových skupín všeobecne odvodzujeme na základe zjednodušenej predstavy o *existencii iónových väzieb*, a to i v takých prípadoch, ak sú atómy viazané polárnymi kovalentnými väzbami.

Oxidačný stupeň prvku sa označuje rímskou číslicou, ktorá sa pripojí k značke prvku napravo hore. V prípade kladného oxidačného stupňa sa znamienko plus neuvádza; v prípade záporného oxidačného stupňa sa pred číslu píše znamienko mínus. Nulový oxidačný stupeň sa označuje číslom 0.

Oxidačný stupeň prvkov¹⁾ v elementárnom stave kladieme rovný nule. Pri iónových zlúčeninách, tvorených jednoduchými kationmi a aniónmi, sa oxidačný stupeň zlúčených prvkov rovná ich iónovému mocenstvu (pozri str. 82). Oxidačný stupeň prvku v kovalentnej zlúčenine alebo zloženom ióne môže mať hodnotu kladnú alebo zápornú, prípadne i nulovú. Číselná hodnota oxidačného stupňa prvku a jeho znamienko v takýchto zlúčeninách sú určené nábojmi, ktoré by nadobudli ióny vznikajúce rozštiepením každej väzby tak, aby elektróny, ktoré túto väzbu tvoria, prešli úplne na tie atómy, ktoré majú väčšiu elektronegativitu. Napríklad je zrejmé, že oxidačný stupeň chlóru v kyseline chloristej je VII, alebo síry v kyseline sírovej VI a pod. Možno to zistiť aj použitím elektrónových štruktúrnych vzorcov týchto zlúčenín



¹⁾ Hoci ide o oxidačné stupne atómov prvkov, budeme v ďalšom tento výraz skracovať na oxidačné stupne prvkov.

Keďže atóm chlóru má v elementárnom stave vo vonkajšej vrstve sedem elektrónov a atóm síry šesť, po rozštípení väzieb tak, aby všetky valenčné elektróny, uskutočňujúce väzby Cl—O a S—O, prešli na elektronegatívnejšie atómy kyslíka, chýbalo by atómu chlóru v porovnaní s elektroneutrálnym stavom sedem elektrónov a atómu síry šesť. Boli by to teda ióny s iónovým mocenstvom +7, prípadne +6.

Pravidlá pre určovanie oxidačného stupňa. Pri určovaní oxidačného stupňa prvkov v zlúčeninách treba dodržiavať tieto pravidlá:

1. Neviazaný atóm má oxidačný stupeň rovný nule.
2. Ak sú priamo viazané dva atómy toho istého prvku začlenené do štruktúry zlúčeniny rovnocenným spôsobom, ich vzájomná väzba neprispieva k zmene oxidačného stupňa (napr. H—O—I—O—I—H , $[\text{O}_3\text{S}^\text{V}—\text{SVO}_3]^{2-}$ atď.).
3. Atóm kyslíka má v zlúčeninách spravidla oxidačný stupeň —II (okrem tých prípadov, keď je priamo viazaný s atómom fluóru, ktorý má väčšiu elektronegativitu).
4. Atóm vodíka viazaný s atómami nekovov, prípadne polokovov má spravidla oxidačný stupeň I.
5. Pri určovaní oxidačného stupňa prvkov v zlúčeninách, v ktorých nie je vodík a kyslík, treba vychádzať z relatívnej elektronegativity jednotlivých prvkov a z väzbovosti, ktorú môžu nadobudnúť jednotlivé atómy v zlúčenine. Napríklad vo fluoreide uhlíčitom CF_4 je oxidačný stupeň fluóru —I a uhlíka IV, v chloride joditom ICl_3 je oxidačný stupeň jódu III a chlóru —I a pod.

6. Viazanie liganda na centrálny atóm v komplexnej zlúčenine koordinačnou väzbou (pozri str. 84) nevyvoláva zmenu oxidačného stupňa ani centrálného atómu, ani donorového atómu liganda.

Je zrejmé, že algebrický súčet oxidačných stupňov všetkých atómov v molekule sa rovná nule, pri zložených iónoch sa rovná ich celkovému náboju.

V prípade zlúčení, v ktorých sú navzájom viazané rovnaké atómy, môžeme podľa predchádzajúcich pravidiel určovať priemerný oxidačný stupeň daného atómu, pre ktorý niekedy vychádzajú aj necelistvé hodnoty. Tak je to napr. pri dusíku v azoimide NH_3 ; pri síre v pentasulfide sodnom Na_2S_5 alebo tetratióne sodnom $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$, pri kyslíku v hyperoxide draselnom KO_2 alebo pri uhlíku vo väčšine organických zlúčení, pre ktoré je typické retazenie atómov uhlíka (pozri str. 388). Keďže takýmto oxidačným stupňom je ťažko pripísať fyzikálny význam, určujú sa najčastejšie oxidačné stupne celých homoatómových skupín, napr. v uvedených prípadoch $(\text{N}_3)^{-\text{I}}$, $(\text{S}_5)^{-\text{II}}$, $(\text{S}_4)^{\text{X}}$, $(\text{O}_2)^{-\text{I}}$ a pod.¹⁾ (porovnaj str. 138). V organických zlúčeninách by bolo určenie oxidačného stupňa uhlíka natoľko problematické a pritom formálne, že sa od neho obvykle upúšťa.

Oxidačný stupeň a elektrónová konfigurácia atómov. Pretože na oxidačný stupeň prvkov v zlúčeninách vplýva viac faktorov, nemožno vysloviť jednoduchú definíciu, ktorou by bol vyjadrený vzťah medzi oxidačným stupňom prvkov vo všetkých zlúčeninách a elektrónovou konfiguráciou ich atómov. Tento vzťah možno však definovať pre určité typy zlúčení alebo pre určité oxidačné stupne pri veľkom počte prvkov.

Pre väčšinu prvkov možno vysloviť pravidlo, že maximálny kladný oxidačný stupeň, ktorý môže dosiahnuť prvok v zlúčenine, sa rovná počtu elektrónov na valenčnej vrstve jeho atómu (str. 74), a je teda totožný s číslom skupiny periodickej sústavy, v ktorej sa prvok nachádza. Tento oxidačný stupeň prvku sa niekedy označuje ako *charakteristický*. Uvedené pravidlo neplatí pre fluór a kyslík, ktoré pre svoju vysokú elektronegativitu nedosahujú takýto vysoký kladný oxidačný stupeň

¹⁾ Pri takýchto atómových skupinách môže byť oxidačný stupeň aj vyšší ako VIII.

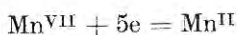
(VI, prípadne VII), ďalej pre prvky VIII. skupiny periodickej sústavy s výnimkou ruténia, osmia a platiny, ktoré môžu mať aj oxidačný stupeň VIII, pre prvky podskupiny medi, ktoré mávajú aj vyšší oxidačný stupeň než I, pre viaceré lantanoidy, prípadne aktinoidy a pre väčšinu vzácnych plynov.

Maximálny záporný oxidačný stupeň, ktorý môže nadobudnúť prvok v zlúčenine, sa rovná rozdielu medzi ôsmimi a počtom elektrónov na valenčnej vrstve jeho atómu. Halogény majú napr. záporný oxidačný stupeň maximálne $-I$, kyslík, siera a prvky podskupiny selénu $-II$ a pod.

Oxidácia a redukcia z hľadiska elektrónových predstáv

Zmena oxidačného stupňa čiže **oxidácia** alebo **redukcia** nastáva v priebehu spomenutých oxidačno-redukčných reakcií. Keďže pri jednoduchom ióne je oxidačný stupeň príslušného prvku daný iónovým mocenstvom tohto iónu a je teda totožný s počtom jeho elementárnych nábojov, oxidácia a redukcia iónu súvisí priamo so stratou alebo priberaním elektrónov v priebehu oxidačno-redukčnej reakcie. *Oxidácia nastáva vtedy, ak ión (alebo atóm) stratí elektrón a redukcia vtedy, ak ión (alebo atóm) priberie elektrón.* Koľko elektrónov ión (atóm) stratí alebo priberie, o toľko sa zmení jeho oxidačný stupeň. Stratou jedného elektrónu sa oxidačný stupeň zvýši o jednotku, pribratím sa o jednotku zníži.

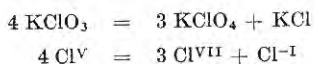
Hoci v kovalentných zlúčeninách nejestvujú ióny, možno zmenu oxidačného stupňa vyjadrovať tak isto ako pri iónových zlúčeninách. Napríklad zmenu oxidačného stupňa mangánu zo VII na II možno vyjadriť rovnicou



Oprávnenosť uvažovať v kovalentných zlúčeninách o extrémnej polarizácii väzieb (ako by v týchto zlúčeninách jestvovali ióny) vyplýva z toho, že pri takýchto reakciách hodnotíme počiatočné a konečné stavy. Na to, aby mangán prešiel z Mn^{VII} na Mn^{II} , je potrebné dodať jeho atómu skutočne päť elektrónov; experimentálne to možno zistiť napr. pri elektrochemickej redukcii na základe Faradayovho elektrolytického zákona (pozri str. 244).

Oxidácia a redukcia sú chemické premeny navzájom závislé. *Kedykoľvek sa niektorá látka systému oxiduje, musí sa iná látka toho istého systému redukovat a opačne.* Látka, ktorá je schopná *prijímať elektróny* (redukovať sa), označuje sa ako *oxidačné činidlo (oxidovadlo)* a látka, ktorá je schopná *elektróny poskytovať* (oxidovať sa), ako *redukčné činidlo (redukovadlo)*. Mierou oxidačnej, prípadne redukčnej účinnosti oxidačno-redukčných systémov sú tzv. *oxidačno-redukčné potenciály*, o ktorých sa podrobnejšie píše na str. 231.

Známe sú aj také oxidačno-redukčné reakcie, pri ktorých jeden a ten istý prvok zvyšuje aj znižuje svoj oxidačný stupeň, a teda sa oxiduje i redukuje. Napríklad chlorečnan draselný sa pri zvýšenej teplote rozkladá na chloristan a chlorid draselný

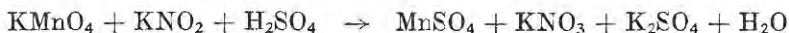


Reakcie tohto druhu sa často označujú ako *disproporcionačné*.

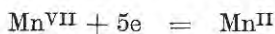
Rovnice oxidačno-redukčných reakcií

Pri určovaní koeficientov v rovniciach oxidačno-redukčných reakcií sa vychádza z princípu, že v priebehu oxidačno-redukčného procesu pri atónoch prvkov, ktorých oxidačný stupeň sa mení, musí počet odovzdaných elektrónov súhlasiť s počtom prijatých elektrónov.

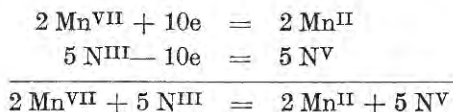
Chceme napr. určiť koeficienty v reakčnej schéme



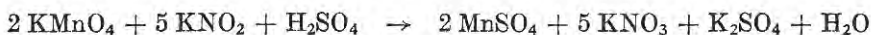
Podľa zásad už uvedených zisťujeme, že sa oxidačný stupeň mení pri mangáne (z Mn^{VII} na Mn^{II}) a pri dusíku (z N^{III} na N^{V}). Aby takéto zmeny nastali, je potrebné, aby atóm mangánu prijal 5 elektrónov a atóm dusíka 2 elektróny odovzdal:



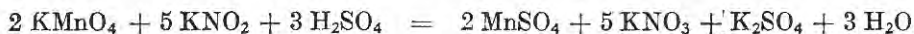
Keďže počet elektrónov prijatých a odovzdaných sa musí rovnať, vynásobíme predchádzajúce rovnice tak, aby sa po sčítaní nových rovníc počty elektrónov vykrátili:



Takto zistené koeficienty zodpovedajú zlúčeninám, v ktorých sa nachádzajú dané prvky v príslušnom oxidačnom stupni



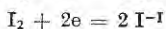
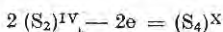
Koeficienty pre zostávajúce zlúčeniny potom doplníme, vychádzajúc zo zásady, že počet atómov všetkých prvkov na jednej a druhej strane rovnice musí byť rovnaký



Treba ďalej riešiť reakčnú schému



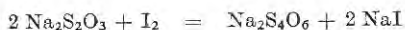
V prípade zlúčenín, ktoré obsahujú skupiny rovnocenných atómov spojených priamou väzbou, je pri určovaní koeficientov v oxidačno-redukčných rovniciach najvýhodnejšie priradiť celej takej skupine určitý celkový oxidačný stupeň, daný algebrickým súčtom oxidačných stupňov všetkých atómov, ktoré ju vytvárajú. V tiosíranovom anióne $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ je oxidačný stupeň jedného atómu síry VI a druhého atómu —II, takže celkový oxidačný stupeň skupiny S_2 je IV. V tetra-tiónanovom anióne $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ majú dva atómy síry oxidačný stupeň V a ďalšie dva atómy oxidačný stupeň 0, to znamená, že celkový oxidačný stupeň celej skupiny S_4 je X. Pri zostavovaní rovníc vyjadrujúcich príslušné elektrónové zmeny berieme do úvahy vždy celé atómové skupiny, pričom robíme bilanciú počtu oxidačných stupňov, a to bez ohľadu na hodnoty indexov pri jednotlivých atónoch, ako aj bilanciú počtu atómov bez ohľadu na veľkosť oxidačných stupňov. Takto dostaneme nasledujúce schémy elektrónových zmien



Vidíme, že počet prijatých a odovzdaných elektrónov je taký istý, takže máme:



a úplná rovnica znie:



Ďalšie príklady na riešenie oxidačno-redukčných rovníc možno nájsť v príručkách výpočtov zo všeobecnej alebo anorganickej chémie.¹⁾

Formálny náboj

Keď rozdelíme elektróny každej kovalentnej väzby medzi viazané atómy rovnomerne (nezavisle od ich elektronegativity) a odčítame počet elektrónov, ktoré má atóm po takomto rozdelení, od počtu elektrónov atómu v elektroneutrálnom stave, získame tzv. **formálne náboje** atómov v danej zlúčenine. Označujeme ich symbolom (+) alebo (−). Napríklad v kyseline chloristej je formálny náboj atómu chlóru +3, v kyseline sírovej formálny náboj atómu síry +2, v CH_4 formálny náboj atómu uhlíka nula, v tetrakarbonyle niklu $\text{Ni}(\text{CO})_4$ formálny náboj atómu niklu −4 a pod.

Nakolko v závislosti od rozdielu elektronegativít viazaných atómov aj prítomnosti delokalizovaných π -väzieb sa efektívne náboje často podstatne líšia od formálnych nábojov, ich praktický význam je veľmi obmedzený.

VÄZBOVÝ STAV ATÓMOV A PERIODICKÁ SÚSTAVA

Bohrova modifikácia periodickej tabuľky (pozri str. 80) je zostavená na základe elektrónových konfigurácií neutrálnych atómov, ktoré majú význam len pre vlastnosti nezlúčených prvkov. Pre vlastnosti a reakcie zlúčenín prvkov sú naproti tomu rozhodujúce najmä tie elektrónové štruktúry, v ktorých sa atómy jednotlivých prvkov nachádzajú v príslušných zlúčeninách. Vzťah medzi elektrónovými štruktúrami atómov prvkov v zlúčeninách a postavením prvkov v periodickej sústave sa pokúsil riešiť B. V. Nekrasov.

Pri konštruovaní svojej modifikácie periodickej sústavy, znázornenej na obr. 4.49, vychádza Nekrasov z určitého zjednodušeného predpokladu, že zmena mocnenstva prvkov súvisí v každom prípade s úplným prechodom elektrónov (odtrhnutím alebo prijatím) pri ich atómoch²⁾. Z toho teda vyplýva, že atómy v zlúčeninách sa vlastne považujú, ako by boli v iónovom stave, a preto podľa nášho chápania je správne hovoriť v takýchto prípadoch o oxidačných stupňoch príslušných prvkov (pozri str. 135).

Pri porovnávaní elektrónových konfigurácií atómov jednotlivých prvkov v rôznych oxidačných stupňoch prišiel Nekrasov k uzáveru, že môžu jestvovať *dva rôzne prípady analógie*. V prvom prípade majú atómy vo všetkých oxidačných stupňoch analogické elektrónové konfigurácie, a preto sa môžu nazvať *úplnými analógmi*; v tabuľke na obr. 4.49 sú spojené súvislými čiarami. Sú to napr. lítium, sodík, draslík, rubídium, cézium a francium alebo titán, zirkónium a hafnium a pod. V druhom prípade analógia v štruktúrach vonkajších vrstiev atómov je len v určitých oxidačných stupňoch, a preto sa tieto prvky označujú ako *neúplné analógy*. Napríklad vzhľadom na fosfor sú to prvky vanád a arzén, vzhľadom na síru sú to chróm a selén a pod. Je zrejmé, že arzén je analógom fosforu len v oxidačných stupňoch III, 0 a −III, prestáva však byť analógom v oxidačnom stupni V. Naproti tomu atóm vanádu v nižších oxidačných stupňoch nemá elektrónovú

¹⁾ J. Gažo a kol.: Anorganická chémia — laboratórne cvičenia a výpočty, Alfa, Bratislava 1977.

²⁾ Autor týmto mocenstvom rozumie zrejme iónové mocnenstvo hypotetického iónu.

Skupiny

I II III IV V VI VII 0

1								1 H	2 He									
2		3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne									
3		11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar									
		VIII Triády																
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	Rady analógov																	

Obr. 4.49. Periodická tabuľka prvkov podľa Nekrasova

konfiguráciu analogickú s atómom fosforu, avšak v oxidačnom stupni V stáva sa jeho analógom. Podobné vzťahy platia aj v iných skupinách periodickej sústavy. V skupine neúplných analógov Nekrasov rozlišuje ešte prvky, ktoré sú analógmi vo všetkých oxidačných stupňoch okrem oxidačného stupňa zodpovedajúceho číslu skupiny, v ktorej sa prvok nachádza (charakteristický oxidačný stupeň), a prvky analogické len v charakteristickom oxidačnom stupni. Neúplné analógy sú v tabuľke na obr. 4.49 spojené prerušovanými čiarami, v prvom prípade čiarkovanými a v druhom bodkovanými.

Treba zdôrazniť, že Nekrasovov prístup k problematike elektrónových štruktúr atómov v zlúčenom stave je dosť zjednodušený, a preto nemôže dať o týchto štruktúrach ani len približný obraz. Nakoľko v prevažnej väčšine zlúčenín sú atómy viazané viac alebo menej kovalentne, iónový stav, ktorý Nekrasov berie za základ svojej klasifikácie, je vlastne len extrémny prípad väzby medzi atómami s dostatočne rozdielnou elektronegativitou. Podľa Nekrasovovej koncepcie sa berie do úvahy len celkový počet elektrónov vo vonkajších vrstvách atómov v jednotlivých valenčných stavoch a vôbec sa neprihliada na počet a druh orbitálov, použitých v týchto stavoch na tvorbu väzieb. To je, pravda, istý nedostatok, ktorý spôsobuje, že vzťahy medzi prvkami na základe analógie nevystihujú vždy dobre vzájomné chemické podobnosti, prípadne odlišnosti týchto prvkov. Naproti tomu je však nesporné, že medzi oxidačnými stupňami prvkov a väzbovými stavmi ich atómov v zlúčeninách jestvuje určitá súvislosť (pozri str. 135), takže Nekrasovova klasifikácia predsa len vystihuje niektoré významné vzťahy medzi chemickým správaním sa prvkov, a môže byť preto — aspoň pre bežnú orientáciu — užitočná pri štúdiu anorganickej systematiky.

O zvýraznenie vzťahov medzi elektrónovými štruktúrami atómov a chemickými vlastnosťami prvkov v rámci periodickej sústavy sa pokúšali ešte mnohí iní autori. Žiadnu takúto schému nemožno však považovať za dokonale vystihujúcu sledovanú problematiku.

1. perióda:	1s			
2. perióda:	2s 2p			
3. perióda:	3s 3p	3d		
4. perióda:	{ 3d	4s 4p 4d		neprechodné prvky (1a 2a, b podskupiny)
		4s 4p 4d		prechodné prvky (3a až 8a podskupiny)

Obr. 4.50. Schéma orbitálov použiteľných na väzby v jednotlivých periódach

Aby sme jednoducho a prehľadne znázornili vzťahy medzi väzbovými stavmi atómov prvkov z hľadiska orbitálov, ktoré možno použiť na tvorbu väzieb, a postavením prvkov v periodickej sústave, zostavili sme schému uvedenú na obr. 4.50.

Pri atómoch prvkov druhej periódy možno použiť na väzby orbitály 2s a 2p, takže maximálna väzbovosť v tomto prípade je štyri. Prirodzene, že nie každý atóm a nie vo všetkých zlúčeninách túto väzbovosť skutočne dosahuje. Atómy prvkov v strede periódy (bóru, uhlíka, dusíka a kyslíka) majú výraznú tendenciu tvoriť násobné väzby.

V prípade atómov prvkov tretej periódy sa pri tvorbe väzieb používajú orbitály 3s a 3p, ako aj niektoré orbitály 3d, a preto maximálna väzbovosť (pokiaľ ide o σ -väzby) je šesť. Pretože rozdiel medzi energiou 3p- a 3d-orbitálov je pomerne veľký, bude sa päť- a šesťväzbovosť atómov týchto prvkov dosahovať len pri pomerne malom počte zlúčení (pozri str. 107). V porovnaní s atómami prvkov druhej periódy je tvorba π -väzieb pri atómoch prvkov tretej periódy energeticky menej výhodná a uskutočňuje sa takmer výhradne použitím orbitálov 3d (pozri str. 279).

Pri prvkoch štvrtej periódy a prvkoch ďalších periód vždy treba rozlišovať prvky nachádzajúce sa v podskupinách a a b. Atómy prvkov štvrtej periódy majú maximálnu väzbovosť (σ -väzby) rovnú šiestim (ojedinele aj vyššiu.) Pri atómoch prechodných prvkov (podskupiny a počínajúc III. skupinou) môžu sa uplatňovať ako väzbové orbitály popri 4s- a 4p-orbitáloch aj orbitály 3d, prípadne 4d, pričom 3d-orbitály sa používajú prednostne, lebo sú energeticky podstatne bližšie orbitálom 4s a 4p než orbitály 4d. Okrem σ -väzieb, pri vzniku ktorých atóm vystupuje ako akceptor, môžu sa v prípade veľkého počtu elektrónov v 3d-orbitáloch vytvárať aj doplnujúce π -väzby, keď sa atóm stáva donorom elektrónovej dvojice (datívne π -väzby, pozri str. 547). Atómy neprechodných prvkov draslíka, vápnika a prvkov podskupín b môžu používať pri tvorbe väzieb 4s-, 4p- a 4d-orbitály (okrem atómu medi, ktorý používa aj 3d-orbitály, bližšie str. 669). Inak je pri nich situácia v podstate podobná ako pri atómoch prvkov tretej periódy.

Atómy prvkov piatej a šiestej periódy sú vo väzbových možnostiach celkom analogické atómom prvkov štvrtej periódy; porovnávať treba vždy prvky v rámci podskupiny a, prípadne b. Pri týchto atómoch sa zvyšuje tendencia vytvárať v zlúčeninách i väčší počet σ -väzieb než šesť, napr. $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$, IF_7 , $[\text{HfF}_7]^{3-}$ a i. V takýchto prípadoch sa používajú pri vzniku väzieb zrejme aj orbitály 4f.

Uvedené základné predstavy budeme aplikovať a konkretizovať na zlúčeninách jednotlivých prvkov v rôznych oxidačných stupňoch počas vysvetľovania anorganickej systematiky.

5. CHEMICKÁ ŠTRUKTÚRA A FYZIKÁLNE VLASTNOSTI LÁTKO

Chemická štruktúra (pozri str. 132) látok má prvoradý vplyv na ich fyzikálne vlastnosti. Niektoré z týchto vlastností sú síce s chemickou štruktúrou v zložitých a málo prehľadných vzťahoch, no pri mnohých vlastnostiach sú ich súvislosti so štruktúrou teoreticky dobre preštudované. Preto možno nie len na základe zistených štruktúry takéto fyzikálne vlastnosti objasňovať, ale aj z informácií o týchto vlastnostiach usudzovať o chemickej štruktúre. V súčasnosti sa používa pre poznávanie štruktúry látok veľký počet fyzikálnych vlastností. V tejto kapitole naznačíme možnosti, ktoré dávajú v tomto smere elektrické, magnetické a optické vlastnosti látok.

Nepolárne a polárne molekuly

Dipólový moment. Vzhľadom na rozloženie elektrických nábojov v molekule poznáme v zásade dva možné prípady, a to *molekuly nepolárne* a *polárne*. Nepolárne molekuly majú ťažisko kladného a záporného náboja v rovnakom bode. Polárne molekuly sú tie, v ktorých sú elektrické náboje rozložené nesymetricky, takže v jednej časti prevláda kladný náboj, v druhej záporný.

Polaritu molekúl možno kvantitatívne charakterizovať tzv. *dipólovým momentom*. *Dipólom* rozumieme sústavu rovnako veľkých nesúhlasných elektrických nábojov v určitej vzdialenosti. *Dipólový moment* μ sa číselne rovná súčinu efektívneho náboja Q v ťažisku a vzdialenosti l medzi ťažiskami oboch nábojov

$$\mu = Ql \quad (5.1)$$

Efektívny náboj Q možno vyjadriť ako súčin δe , ak e znamená elementárny náboj (pozri str. 42) a $0 \leq \delta \leq 1$.

Dipólový moment je veličina vektorová, ktorá smeruje od záporného pólu ku kladnému. SI jednotkou dipólového momentu je 1 C . m, v literatúre sa však takmer výlučne používa jednotka *debye*,¹⁾ $1 \text{ D} = \frac{1}{3} 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$. Dipólové momenty sa zistili experimentálne pri veľkom počte látok. V tab. 5.1 sú uvedené hodnoty dipólových momentov niektorých jednoduchších molekúl.

¹⁾ Podľa belgiokého fyzika P. Debyeho, ktorý pracoval v oblasti dipólových momentov.

DIPÓLOVÉ MOMENTY NIEKTORÝCH MOLEKÚL

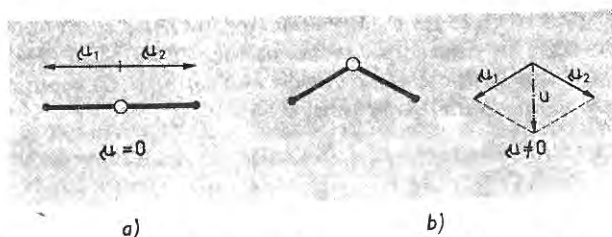
Molekula	μ 10^{-30} C . m	D	Molekula	μ 10^{-30} C . m	D
HF	6,36	1,91	CO ₂	0	0
HCl	3,43	1,03	CS ₂	0	0
HBr	2,63	0,79	NH ₃	4,86	1,46
HI	1,27	0,38	PH ₃	1,83	0,55
NO	0,43	0,13	AsH ₃	0,50	0,15
H ₂ O	6,13	1,84	SO ₃	0	0
H ₂ S	3,10	0,93	CH ₄	0	0
HCN	9,60	2,88	CCl ₄	0	0
SO ₂	5,36	1,61	PCl ₅	0	0

Polarita molekúl vo vzťahu k ich štruktúre. Výsledný dipólový moment molekuly je daný vektorovým súčtom dipólových momentov jednotlivých väzieb, a závisí teda od vzájomnej polohy týchto väzieb. Hodnota dipólového momentu nám takto poskytuje informácie o priestorovom usporiadaní atómov v molekule.

a) *Dvojitómové molekuly.* Dvojitómové molekuly, ktoré sa skladajú z rovnakých atómov, sú nepolárne. Dipólový moment dvojitómovej molekuly, zloženej z rôznych atómov, charakterizuje polaritu väzieb v tejto molekule.

Pre dĺžku väzby v molekule chlorovodíka bola zistená hodnota 0,128 nm, takže keby väzba medzi atómami vodíka a chlóru bola iónová, dipólový moment chlorovodíka by mal byť $1,28 \cdot 10^{-10}$ m. $1,6 \cdot 10^{-19}$ C = $2,05 \cdot 10^{-29}$ C . m = 6,15 D. V skutočnosti však dipólový moment chlorovodíka (pozri tab. 5.1) je 1,03 D, takže polaritu väzby H—Cl možno charakterizovať pomerom $1,03/6,15 = 0,17$, čo znamená, že táto väzba je asi na 83 % kovalentná. Podobne možno vypočítať, že väzba v jedovodíku má polaritu 0,05 a teda má na 95 % kovalentný charakter.

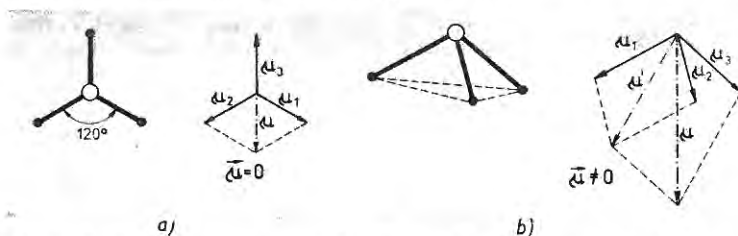
b) *Trojitómové molekuly.* Trojitómové molekuly AB₂ môžu byť alebo stavané lineárne, alebo môžu mať zalomený tvar. V prvom prípade sa dipólové momenty obidvoch väzieb navzájom rušia a výsledný moment je nulový, kým v druhom prípade je výsledný moment rôzny od nuly (obr. 5.1).



Obr. 5.1. Skladanie dipólových momentov pri a) lineárnej a b) lomenej molekule AB₂

Molekula CO₂ má dipólový moment nulový, čo znamená, že má lineárnu konfiguráciu. Naproti tomu molekuly H₂O, H₂S alebo SO₂ sa vyznačujú určitým dipólovým momentom, a možno preto predpokladať, že majú zalomený tvar.

c) *Štvoratómové a viacatómové molekuly.* Molekula AB_3 môže mať buď štruktúru trigonálne planárnu s nulovým výsledným momentom, alebo štruktúru pyramidálnu, ktorej patrí výsledný moment rôzny od nuly (obr. 5.2).



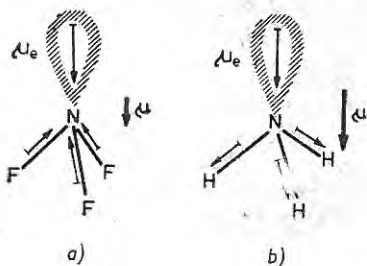
Obr. 5.2. Skladanie dipólových momentov pri a) trigonálne planárnej a b) pyramidálnej molekule AB_3 .

Molekula SO_3 má výsledný dipólový moment nulový, takže jej treba pripísať planárne usporiadanie atómov. Naopak existencia od nuly rôznych dipólových momentov v prípade molekúl NH_3 , PH_3 a AsH_3 vylučuje ich planárnu konfiguráciu a ukazuje, že tieto molekuly majú tvar trojbokej pyramídy.

Molekuly CH_4 a CCl_4 majú nulový dipólový moment, ktorý vyžaduje symetrické usporiadanie vodíkových, prípadne chlórových atómov v rohoch štvorca alebo vo vrcholoch pravidelného tetraédra. V skutočnosti sa tu uplatňuje usporiadanie tetraedrické, ktoré bolo odvodené z výsledkov iných metód i z teoretického štúdia.

Nulový dipólový moment molekuly PCl_5 súhlasí s trigonálne bipyramidálnou konfiguráciou (obr. 4.18), pri ktorej sa dipólové momenty troch väzieb v základni, ako aj momenty dvoch väzieb v osi bipyramídy navzájom rušia. Keby molekula PCl_5 mala tvar tetragonálnej pyramídy, musela by byť polárna, lebo by nebol kompenzovaný dipólový moment piatej väzby, ktorá sa nachádza v osi pyramídy.

Vplyv voľných elektrónových párov na polaritu molekúl. Samotné stanovenie dipólového momentu nestačí vždy na bezpečné určenie priestorovej konfigurácie molekuly. Zistilo sa, že fluorodusík NF_3 má dipólový moment 0,2 D, z čoho by sa mohlo usúdiť, že jeho molekula je alebo planárna, alebo veľmi blízka planárnej štruktúre. Merania inými metódami však ukázali, že molekula NF_3 má takisto ako molekula NH_3 vyslovene pyramidálnu štruktúru. Tento rozpor možno vysvetliť tým, že voľný elektrónový pár na atóme dusíka má svoj *vlastný dipólový moment*, ktorý ovplyvňuje celkový dipólový moment molekuly. Smer dipólových momentov jednotlivých väzieb v molekule NF_3 je opačný ako smer dipólového momentu voľného elektrónového páru, preto sa tieto momenty navzájom takmer rušia (obr. 5.3a). Naproti tomu v molekule NH_3 je smer dipólového momentu voľného elektrónového páru a dipólových momentov jednotlivých väzieb súhlasný, tieto momenty sa skladajú a dávajú výsledný moment molekuly (obr. 5.3b).



Obr. 5.3. Vplyv voľného elektrónového páru na dipólový moment molekuly a) fluorodusíka a b) amoniaku;
 μ_e — dipólový moment voľného elektrónového páru;
 μ — výsledný dipólový moment molekuly

Posledný príklad jasne ukazuje, že s existenciou voľných elektrónových párov sa musí rátať a že len konfrontáciou viacerých poznatkov, nadobudnutých rôznymi metódami, možno získať vieryhodné predstavy o chemickej štruktúre látok.

Medzimolekulové sily

S polaritou molekúl je v bezprostrednej súvislosti vznik príťažlivých síl, ktoré pôsobia medzi elektricky neutrálnymi molekulami vo všetkých troch skupenstvách. Na existenciu týchto síl poukázal holandský fyzik J. D. van der Waals (1873) pri vysvetľovaní odlišného správania sa reálnych plynov v porovnaní so správaním očakávaným podľa jednoduchšej stavovej rovnice (pozri str. 155). Pre túto okolnosť sa *medzimolekulové príťažlivé sily* označujú obvykle ako *sily van der Waalsove*. Tieto sily sú všeobecne podstatne slabšie než sily valenčné, ako je napr. kovalentná väzba. Napríklad väzbová energia molekulového chlóru, to znamená energia potrebná na disociáciu molekúl Cl_2 na voľné atómy, je $243 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, kým sublimačná energia kryštalickeho chlóru, teda energia vyžadovaná na prevedenie molekúl Cl_2 z kryštálovej štruktúry do neusporiadaného stavu v plynnej fáze, je len $25,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Pôvod van der Waalsových síl sa vysvetľuje rôzne podľa toho, či sa uplatňujú medzi polárnymi, polárnymi a nepolárnymi, alebo len nepolárnymi molekulami.

a) *Sily medzi polárnymi molekulami*. Ak má látka polárne molekuly, usilujú sa tieto molekuly tak orientovať, aby sa navzájom priblížili opačne nabitými pólmi, ktorými sa priťahujú. W. H. Keesom (1921) ukázal, že stredná energia vzájomného pôsobenia medzi polárnymi molekulami, nachádzajúcimi sa vo vzdialenosti l , je nepriamo úmerná l^6 a absolútnej teplote. Posledný fakt je pochopiteľný vzhľadom na tepelný pohyb molekúl, ktorý naruša ich orientačnú tendenciu (pozri str. 147).

b) *Sily medzi polárnymi a nepolárnymi molekulami*. V prípade vzájomného pôsobenia medzi polárnou a nepolárnou molekulou sa najprv účinkom polárnej molekuly indukuje v nepolárnej molekule dipól, ktorý už pôsobí navzájom s polárnou molekulou. Tento efekt sa môže uplatňovať aj medzi polárnymi molekulami, ktoré sa navzájom deformujú, a tým sa ich priťahovanie zosilňuje. Podľa P. Debyeho (1920) je energia tohto pôsobenia zasa nepriamo úmerná l^6 , avšak nezávisí od teploty.

c) *Sily medzi nepolárnymi molekulami (disperzné sily)*. Príťažlivé sily van der Waalsove sa prejavujú aj medzi nepolárnymi časticami, napr. medzi atómami vzácnych plynov a môžu mať poriadkovo rovnakú veľkosť ako sily, ktoré sa uplatňujú medzi polárnymi molekulami. F. London (1930) vysvetlil vznik týchto tzv. *disperzných síl* ako dôsledok ustavičného pohybu, ktorý v molekule vykonávajú elektróny pohybujúce sa vo svojich orbitáloch okolo jadier. Tak sa stane, že na krátke časové okamihy sa v molekule oddeľujú ťažiská kladných a záporných nábojov, čím sa vytvára určitý časovo obmedzený dipól. Takýto dipól vyvoláva svojim indukčným účinkom vznik obdobného dipólu v susednej molekule. V dôsledku toho vzniká úsilie po synchronizácii elektrónových pohybů v susedných molekulách tak, aby sa v bezprostrednej blízkosti trvale nachádzali ich nesúhlasne nabité časti. Tým je daná možnosť vzájomného pôsobenia medzi susednými molekulami, ktorého energia je nepriamo úmerná l^6 .

Disperzné sily sa uplatňujú medzi molekulami všetkých látok bez výnimky a ukázalo sa, že okrem prípadov vysoko polárnych molekúl tieto sily predstavujú najvýznamnejšiu zložku van der Waalsových síl. Ich veľkosť podstatne závisí od elektrickej polarizovateľnosti molekúl (pozri str. 147) a možno predpokladať, že budú

výrazne vzrastať so zväčšovaním rozmeru molekúl. Dokladom toho môže byť napr. veľmi veľký pokles prechavosti vzácnych plynov s rastúcou relatívnou atómovou hmotnosťou, ktorý sa prejavuje postupným zvyšovaním ich bodov varu

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
b. v. [°C]	—269	—246	—186	—153	—108	—62

V súvislosti s predchádzajúcim je tak isto pochopiteľné, že disperzné sily medzi molekulami, ktorých tvar nie je guľovo súmerný, sú primerane väčšie ako v prípade molekúl guľového tvaru s rovnakými hmotnosťami. Z toho dôvodu sú napr. látky zložené z viacatómových nepolárnych molekúl obvykle menej prechavé, ako vzácne plyny zhruba s tou istou hmotnosťou častíc. Vidieť to z porovnania príslušných bodov varu

	Ne(20,18)	Kr(83,8)	Xe(131,3)
b. v. [°C]	—246	—153	—108
	CH ₄ (16,04)	Cl ₂ (70,91)	BCl ₃ (117,17)
b. v. [°C]	—161	—34	+13

Molekuly sa účinkom van der Waalsových síl približujú navzájom dovtedy, kým sa nezačnú prejavovať odpudivé sily medzi ich elektrónovými obalmi. Pri úvahách o celkovej energii V medzimolekulového pôsobenia so zahrnutím tohto odpudzovania, zistila sa závislosť

$$V = -c l^{-6} + d l^{-12} \quad (5.2)$$

kde c je konštanta van der Waalsových síl a d je konštanta odpudivých síl.

Van der waalsovské polomery. Medzi príťažlivými a odpudivými medzimolekulovými silami sa ušľahuje rovnováha, pri ktorej sa molekuly nachádzajú v istých konečných vzdialenostiach a každému atómu v molekule možno pripísať určitý tzv. *van der waalsovský polomer*. Napríklad v kryštáli jódu, ktorý sa skladá z molekúl I₂ (pozri str. 172), viazaných navzájom disperznými silami, možno za van der waalsovský polomer považovať polovicu vzdialenosti medzi dvoma susednými atómami jódu, ktoré patria rôznym molekulám. Z kryštáloštruktúrnych údajov pre rôzne kryštály vhodného štruktúrneho typu bola za van der waalsovský polomer atómu jódu ako najspoľahlivejšia prijatá hodnota 0,215 nm, kým kovalentný polomer (pozri str. 97) atómu jódu je 0,133 nm. Van der waalsovské polomery sú prirodzene vždy väčšie než kovalentné polomery príslušných atómov; bez veľkej chyby sa dajú za ne pokladať kovalentné polomery zväčšené o 0,080 nm. Sú však v porovnaní s kovalentnými polomermi podstatne závislejšie od obklopenia atómu v kryštálovej štruktúre. V smere blízkom smeru kovalentnej väzby bývajú napr. dotykové polomery atómov viditeľne menšie, než udávané hodnoty van der waalsovských polomerov.

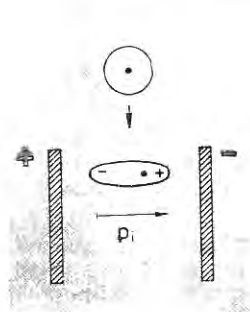
Dielektrické vlastnosti látok

Ak na nejakú elektricky nevodivú látku, ktorú všeobecne označujeme *dielektrikom*, pôsobíme vonkajším elektrickým poľom, nastane zmena elektrického stavu tejto látky. Táto zmena je v posune elektrónov vo vnútri molekúl smerom ku kladne

nabitému pólu, čím sa oddelí v molekulách ťažisko kladného a záporného náboja (obr. 5.4). Každá molekula tak vytvorí *indukovaný dipól*, ktorého dipólový moment p_i je úmerný intenzite elektrického poľa E

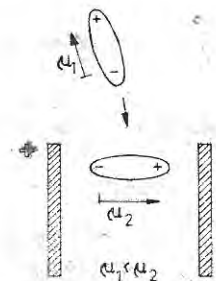
$$p_i = \alpha E \quad (5.3)$$

kde koeficient α sa označuje ako **elektrická polarizovateľnosť molekuly**. Veľkosť elektrickej polarizovateľnosti α je podmienená *pevnosťou väzby elektrónov v elektrónovom obale molekuly*, a teda závisí od *molekulovej štruktúry*.



Obr. 5.4. Vznik indukovaného dipólu v elektrickom poli

Obr. 5.5. Orientácia polárnej molekuly v elektrickom poli



V polárnych molekulách, ktoré predstavujú *permanentné dipóly* s vlastným dipólovým momentom μ , nastáva popri indukčnom deji ešte usmerňovanie týchto molekúl do smeru elektrického poľa (obr. 5.5). Obidva tieto procesy sa súborne označujú ako *polarizácia dielektrika*. Táto polarizácia má za následok zoslabenie výslednej intenzity elektrického poľa E vzhľadom na intenzitu E_0 , aká by bola vo vákuu, a to v stálom pomere $E_0/E = \epsilon_r$, ktorý charakterizuje dané dielektrikum a nazýva sa **relatívna permitivita**.¹⁾ Je definovaná pomerom ϵ/ϵ_0 , kde ϵ značí *permitivitu dielektrika* a ϵ_0 — *permitivitu vákuu*. Hodnotu tejto konštanty možno stanoviť ako pomer kapacity doskového kondenzátora, medzi ktorého doskami sa nachádza príslušná látka, a kapacity toho istého kondenzátora vo vákuu.

Pomocou relatívnej permitivity ϵ_r sa dá jednoduchým spôsobom formulovať tzv. **mólová polarizácia** P_m , ktorá kvantitatívne vyjadruje polarizáciu molekúl v elektrickom poli (rovnica *Clausiova—Mosottiova*)

$$P_m = \left(\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \right) \frac{M}{\rho} \quad (5.4)$$

kde M je mólová hmotnosť [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$] a ρ — hustota [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$] daného dielektrika. Mólová polarizácia má rozmer $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ a vyjadruje objem molekúl v jednom móle látky.

Mólová polarizácia zahŕňa ako *indukovanú polarizáciu*, ktorá nastáva posunom elektrónov v molekulách vplyvom elektrického poľa,²⁾ tak aj *orientačnú polarizáciu*, spôsobenú orientáciou permanentných dipólov v elektrickom poli. Indukovaná polarizácia nezávisí od teploty, no orientačná polarizácia závisí, lebo orientačný efekt je rušený neusporiadaným pohybom molekúl tým

¹⁾ V staršej literatúre sa nazýva tiež dielektrická konštanta.

²⁾ Okrem tejto tzv. elektrónovej polarizácie zahŕňa indukovaná polarizácia ešte tzv. atómovú polarizáciu, podmienenú vzájomným posunom atómových jadier, ktorá však predstavuje iba pomerne malý príspevok k celkovej polarizácii.

viac, čím je teplota vyššia. Príspevky obidvoch týchto zložiek k mólovej polarizácii možno vyjadriť vzťahom

$$P_m = \frac{N_A}{3\varepsilon_0} \left(\alpha + \frac{N_A \mu^2}{3RT} \right) \quad (5.5)$$

kde N_A je Avogadrova konštanta, ε_0 — permitivita vákua, μ — dipólový moment molekuly, R — plynová konštanta a T — absolútna teplota. Prvý člen rovnice (5.5) znamená indukovanú polarizáciu, ktorej hodnotu možno získať z refraktometrických meraní (podrobnejšie pozri učebnicu fyzikálnej chémie).

Použitím rovníc (5.4) a (5.5) možno z príslušných experimentálnych údajov stanoviť dipólový moment molekúl, ktorý je, ako sme uviedli, v priamej súvislosti s ich chemickou štruktúrou.

Magnetické vlastnosti látok

Na základe správania sa v magnetickom poli možno látky rozdeliť na **diamagnetické**, **paramagnetické** a **feromagnetické**. Látky diamagnetické sú magnetickým polom odpudzované, kým paramagnetické sú ním naopak priťahované. Látky feromagnetické sú, stručne povedané, látky so silne vystupňovaným paramagnetizmom.

Experimentálnou charakteristikou magnetických vlastností látok je **magnetická susceptibilita** X definovaná vzťahom

$$X = M/H \quad (5.6)$$

kde M je *magnetizácia*, ktorá znamená magnetický moment¹⁾ objemovej jednotky a H je intenzita magnetického poľa.

Magnetizácia je určená rovnicou

$$M = \frac{B}{\mu_0} - H \quad (5.7)$$

kde B je *magnetická indukcia* a μ_0 — *permeabilita vákua*, pre ktorú platí $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$. Spojením rovníc (5.6) a (5.7) dostávame pre magnetickú susceptibilitu výraz

$$\chi = \frac{\mu}{\mu_0} - 1 = \mu_r - 1 \quad (5.8)$$

v ktorom $\mu = B/H$ je *permeabilita prostredia*.²⁾ Konštanta μ_r , definovaná pomerom μ/μ_0 , sa označuje ako **relatívna permeabilita**. Táto konštanta, a teda aj magnetická susceptibilita, sú bezrozmerné.

Vydelením magnetickej susceptibility X hustotou ϱ [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$] danej látky získame *mernú susceptibilitu* χ :

$$\chi = \frac{X}{\varrho} \quad (5.9)$$

Merná susceptibilita má rozmer $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

Bežne sa zavádza *mólová susceptibilita* X_m , definovaná vzťahom

$$X_m = \chi M \quad (5.10)$$

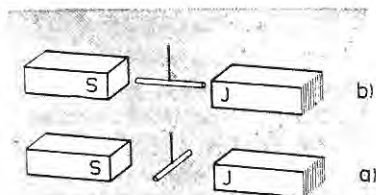
kde M je mólová hmotnosť [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]. Mólová susceptibilita má rozmer $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

¹⁾ Magnetický moment m je definovaný ako μ -násobný súčin intenzity uzavretého prúdu I a plochy S ním obtekanej: $m = \mu I S$ (μ pozri text).

²⁾ Nezamieňať s dipólovým momentom, pre ktorý sa používa tiež symbol μ .

V magnetochemickej literatúre sa doteraz najčastejšie používa absolútna sústava jednotiek (CGS). Magnetická susceptibilita v CGS vynásobená faktorom 4π udáva magnetickú susceptibilitu v SI. Merná susceptibilita v CGS sa prevedie na SI vynásobením faktorom $4\pi \cdot 10^{-3}$ a mól-ová susceptibilita v CGS sa prevedie na SI vynásobením faktorom $4\pi \cdot 10^{-6}$.

Diamagnetizmus látok je v základe spôsobený elektromagnetickou indukciou. Účinkom vonkajšieho magnetického poľa sa zmení pohyb elektrónov v jednotlivých orbitáloch atómu a atóm tak získava malý magnetický moment opačného smeru než je magnetické pole, ktoré ho vyvolalo. Diamagnetizmus je teda *všeobecnou vlastnosťou všetkých látok* bez výnimky. Pozorujeme ho vo všetkých prípadoch, keď atómy, ióny alebo molekuly majú výsledný magnetický moment rovný nule. Ak vložíme látku, zloženú z takýchto častíc, do homogénneho magnetického poľa, vzniká



Obr. 5.6. Poloha tyčinky z diamagnetickej (a) a paramagnetickej (b) látky v magnetickom poli

dvojica síl, ktorá stáča látku do smeru kolmého na siločiar (obr. 5.6a). Susceptibilita diamagnetických látok má *záporné znamienko* a je poriadku 10^{-5} , pričom *nezávisí od intenzity magnetického poľa*.

Keďže elektromagnetická indukcia nie je ovplyvňovaná tepelným pohybom molekúl, *susceptibilita diamagnetických látok nezávisí od teploty*.

Pri *paramagnetických* látkach sa jednotlivé magnetické momenty atómu, iónu alebo molekuly úplne nerušia, takže častica má určitý *permanentný magnetický moment*. Ak vložíme paramagnetickú látku do magnetického poľa, začnú sa magnetické momenty častíc orientovať do jeho smeru, čím vzniká dvojica síl, ktorá otáča látku do smeru siločiar (obr. 5.6b). Súčasne sa uplatňuje aj účinok diamagnetický, ktorý popri podstatne silnejšom paramagnetizme takmer celkom zaniká. Paramagnetické látky majú *kladnú susceptibilitu* veľkosti poriadku 10^{-5} až 10^{-3} , ktorá *nezávisí od intenzity magnetického poľa*.

Proti orientácii permanentných magnetických momentov pôsobí tepelný pohyb molekúl, preto susceptibilita paramagnetických látok je *nepriamo úmerná absolútnej teplote T* . Tento poznatok vyjadruje empirický *Curieov zákon*

$$X_m = C/T \quad (5.11)$$

kde C je tzv. *Curieova konštanta*. Ukázalo sa, že pri mnohých látkach teplotnú závislosť susceptibility lepšie vystihuje všeobecnejší *Curieov—Weissov zákon*

$$X_m = C/(T + \Theta) \quad (5.12)$$

kde Θ je tzv. *Weissova konštanta*, ktorá môže mať kladné aj záporné hodnoty.¹⁾ Táto konštanta súvisí s chemickou štruktúrou jednotlivých látok, príslušné závislosti však bývajú v mnohých prípadoch dosť komplikované.

¹⁾ V niektorých literárnych prameňoch sa Θ berie v menovateli rovnice (5.12) so záporným znamienkom.

Paramagnetizmus látok je podmienený tým, že častice týchto látok obsahujú nespárené elektróny, ktoré svojim spinom (pozri str. 62) vyvolávajú vznik magnetického momentu. Sú charakterizované veličinou označovanou ako *efektívny magnetický moment* μ_{ef} .

Táto veličina sa v jednotkách $\text{J} \cdot \text{T}^{-1}$ vypočíta pomocou rovnice

$$\mu_{\text{ef}} = \sqrt{\frac{3R}{N_A^2 \mu_0} X'_m T} = 7,40 \cdot 10^{-21} \sqrt{X'_m T} \quad (5.13)$$

kde R je plynová konštanta, N_A — Avogadrova konštanta, X'_m — mólová susceptibilita látky, opravená odčítaním mólovej susceptibility, podmienenej diamagnetickým efektom látky, X_m^{dia} ($X'_m = X_m - X_m^{\text{dia}}$) a T — absolútna teplota.

Efektívne magnetické momenty sa najčastejšie vyjadrujú pomocou jednotky atómového magnetického momentu, nazvanej *Bohrov magnetón* μ_B (skratka B.M.) a určenej vzťahom $\mu_B = e\hbar/2m_e = 9,274\,078 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$. V tom prípade sú efektívne magnetické momenty dané rovnicou (5.13), vydelenu Bohrovým magnetónom, teda

$$\mu_{\text{ef}} = 798 \sqrt{X'_m T} \quad (5.14)$$

Magnetický moment častice, charakterizovanej kvantovým číslom výsledného spinu S , často pomerne dobre vyhovuje tzv. *čisto spinovému vzorcu*

$$\mu_{\text{ef}} = 2 \sqrt{S(S+1)} \quad (5.15)$$

Ak častica obsahuje N nespárených elektrónov, možno písať $S = N/2$ a rovnica (5.15) nadobúda tvar

$$\mu_{\text{ef}} = \sqrt{N(N+2)} \quad (5.16)$$

Stanovením magnetického momentu teda možno získať informácie o počte nespárených elektrónov v časticiach látky. Hodnoty magnetických momentov μ_{ef} , očakávané podľa rovnice (5.16) pre jednotlivé N od 0 do 5, sú uvedené v tab. 5.2.

Tabuľka 5.2

MAGNETICKÉ MOMENTY PRE POČET NESPÁRENÝCH ELEKTRÓNOV $N = 0$ AŽ 5

N	0	1	2	3	4	5
μ_{ef} [B. M.]	0	1,73	2,83	3,87	4,90	5,92

Skutočne zistené magnetické momenty látok väčšinou nie sú podmienené len spinom nespárených elektrónov, ale čiastočne aj ich orbitálnym pohybom, v dôsledku čoho sa tieto hodnoty viac alebo menej odlišujú od hodnôt uvedených v tab. 5.2.

Paramagnetické sú najmä zlúčeniny, ktoré obsahujú ióny s niektorými neúplne obsadenými orbitálmi. Paramagnetické sú zlúčeniny lantanoidov (čiastočne obsadené orbitály 4f) a ďalej zlúčeniny prechodných prvkov v oxidačných stupňoch, odchyľujúcich sa od čísla skupiny, v ktorých majú neúplne obsadené $(n-1)d$ -orbitály, ako

aj zlúčeniny tvorené molekulami s celkovým nepárnym počtom elektrónov (NO ; NO_2 , ClO_2 a pod.). Z hodnoty magnetického momentu takýchto látok možno niekedy robiť významné závery o oxidačnom stupni, elektrónovej štruktúre a v neposlednom rade, najmä z teplotnej závislosti magnetického momentu, tiež o rozličných otázkach stereochemických. Odvetvie teoretickej chémie, ktoré sa zaoberá skúmaním vzťahov medzi magnetickými vlastnosťami a chemickou štruktúrou látok, označuje sa ako *magnetochemia*.¹⁾

Pri feromagnetických látkach (železo, kobalt, nikel a niektoré zliatiny) sa zoraďujú atómy s nespárenými elektrónmi do väčších celkov, tzv. *domén*, v ktorých sú magnetické momenty všetkých atómov orientované súhlasným smerom. Susceptibilita feromagnetických látok dosahuje vysoké kladné hodnoty a je zložitou funkciou intenzity magnetického poľa (podrobnejšie pozri učebnice fyziky).

Optické vlastnosti látok

Molekuly látok sa môžu vyskytovať v stavoch s rôznym obsahom energie a prechod medzi týmito stavmi je spojený s pohlcovaním alebo vyžarovaním energie vo forme elektromagnetického vlnenia. Pre prechod molekuly z vyššieho stavu s energiou E' do nižšieho stavu s energiou E'' alebo opačne platí všeobecne vzťah

$$|E' - E''| = \Delta E = h\nu \quad (5.17)$$

V prvom prípade je vysielané žiarenie kmitočtu ν a v druhom je žiarenie kmitočtu ν naopak pohlcované.

Každá zmena energetického stavu molekuly spôsobuje vznik čiary, prípadne pásu v emisnom alebo absorpčnom spektre látky. Absorpcia v ďalekej infračervenej spektrálnej oblasti je podmienená zmenami v kmitaní a rotácii atómových jadier, ktoré sú spojené s veľmi malými kvantami energie $h\nu$. Naproti tomu absorpcia vo viditeľnej, krátkovlnnej infračervenej a ultrafialovej časti spektra zodpovedá zmenám elektrónových stavov molekuly. Absorpcia vo viditeľnej časti spektra (400 až 750 nm) spôsobuje farebnosť látky, ktorá je podľa fyziologických zákonov zafarbená komplementárne²⁾ k farbe pohlcovaného svetla.

Ak pohltí molekula kvantum energie, ktoré zodpovedá viditeľnému, krátkovlnnému infračervenému alebo ultrafialovému žiareniu, potom elektróny prechádzajú z obsadených molekulových orbitálov na prázdne molekulové orbitály s vyššou energiou. Tým je často umožnené získať štúdiom absorpčných spektier látok v uvedených spektrálnych oblastiach informácie o energii molekulových orbitálov.

Uvedme si niekoľko príkladov typických prechodov elektrónov, podmieňujúcich optické vlastnosti rôznych látok.

V molekule vodíka môže napr. nastávať prechod elektrónu z väzbového do protiväzbového σ -orbitálu, ktorý sa označuje $\sigma^* \leftarrow \sigma$. Pretože tento prechod vyžaduje vysokú energiu, zodpovedajúci pás sa nachádza v ďalekej ultrafialovej oblasti.

V molekulách halogénov sú možné prechody elektrónov z protiväzbových

¹⁾ Podrobnejšie objasnenie magnetochemickej problematiky je v článku B.N. Figgis a J. Lewis: *Magnetochemia komplexnych sojedinenij*, zahrnutom v knihe J. Lewis a R. G. Wilkins: *Sovremennaja chimija koordinacionnych sojedinenij*, Izd. inostr. lit., Moskva 1963.

²⁾ Komplementárne (doplňkové) farby sú: purpurová — zelená, červená — zelenomodrú, oranžová — modrá, žltá — indigová a zelenožltá — fialová.

π^* -orbitálov do protiväzbového σ^* -orbitálu, teda $\sigma^* \leftarrow \pi^*$, ktoré sa vyznačujú pomerne malou energiou. Spektrá halogénov obsahujú pásy spojené s týmito prechodmi pri vlnových dĺžkach 258 nm — F₂, 330 nm — Cl₂, 420 nm — Br₂ a 520 nm — I₂. Je zrejmé, že pri bróme a jóde je prevažná časť absorpcie posunutá do viditeľnej oblasti, preto sú tieto látky intenzívne sfarbené.

Pri zlúčeninách nitrozylu (pozri str. 365) môžu prebiehať elektrónové prechody z neväzbového orbitálu σ_n , prípadne π_n do protiväzbového π^* -orbitálu, t. j. $\pi^* \leftarrow \sigma_n$, prípadne $\pi^* \leftarrow \pi_n$. Prvý z nich sa prejavuje vo viditeľnej oblasti a je príčinou sfarbenia, kým druhý absorbuje v ultrafialovej oblasti.

Ak zlúčeniny obsahujú násobné väzby, sú pri nich možné elektrónové prechody z väzbových do protiväzbových π -orbitálov, teda $\pi^* \leftarrow \pi$. Takéto prechody sú typické napr. pre organické nenasýtené zlúčeniny, najmä s konjugovanými dvoj-
tými väzbami, a často spôsobujú ich charakteristické sfarbenie.

Takmer pravidelne je svetelná absorpcia posunutá do viditeľnej oblasti pri zlúčeninách prechodných prvkov, vyskytujúcich sa v oxidačných stupňoch nižších než zodpovedá číslu skupiny, takže tieto zlúčeniny sú spravidla farebné. Teória ligandového poľa (pozri str. 539) túto absorpciu vysvetľuje prechodmi nespárených elektrónov katiónu prechodného kovu medzi dvoma ($n - 1$) d-orbitálmi, ktoré sa v dôsledku elektrostatického pôsobenia prítomných ligandov líšia obsahom energie. Napríklad v modrej skalici CuSO₄ · 5 H₂O je katión meďnatý zhruba oktaedricky obklopený šiestimi kyslíkovými atómami z molekúl vody a síranových aniónov (pozri str. 272), ktorých elektrostatické pole spôsobuje svetlomodré sfarbenie tejto látky. Podobne je to pri zriedených vodných roztokoch meďnatých solí, ktoré javia v dôsledku prítomnosti komplexných katiónov [Cu(H₂O)₆]²⁺ taktiež svetlomodré sfarbenie. Avšak bezvodý síran meďnatý je biely, lebo elektrostatické pole síranových aniónov je natoľko slabé, že prechod medzi rôznymi d-orbitálmi je spojený s absorpciou v blízkej infračervenej oblasti. Skúmaním absorpčných spektier zlúčenín prechodných prvkov a podrobným hodnotením získaných výsledkov možno na základe existujúcich teoretických predstáv často dôjsť k významným záverom o druhu elektrónových $d \leftarrow d$ prechodov a z toho tiež o chemickej štruktúre dotýčnych zlúčenín.

Intenzívne sú sfarbené aj manganistany a chrómany, avšak v aniónoch MnO₄⁻ a CrO₄²⁻ neobsahujú centrálné atómy nespárené d-elektróny, takže sfarbenie týchto látok nemožno vysvetliť pomocou $d \leftarrow d$ -prechodov. Ide tu zrejme o prechody, podmienené prenosom elektrónu z neväzbového π_n -orbitálu kyslíkového atómu do protiväzbového π^* -orbitálu, lokalizovaného prevažne na atóme mangánu alebo chrómu ($\pi^* \leftarrow \pi_n$). Podobný prechod sa takisto uplatňuje napr. pri aniónoch ClO₄⁻ a SO₄²⁻, avšak príslušná absorpcia nastáva v ultrafialovej oblasti, preto sú tieto ióny bezfarebné.

6. SKUPENSKÉ STAVY LÁTOK

Látky môžu vystupovať v rôznych skupenských stavoch: **plynnom**, **kvapalnom** a **tuhom**. Skupenský stav látok závisí od *stavových podmienok* (teplota, tlak) a *súdržných* (kohéznych) *síl* medzi časticami. Veľkosť týchto súdržných síl závisí od *chemického charakteru častíc*, ktoré látku tvoria. Iónové zlúčeniny majú napr. značne vysoké body topenia a body varu a molekulové zlúčeniny s nepolárnymi molekulami zasa nízke body topenia a varu. Okrem toho sa zreteľne prejavuje aj vplyv chemickej štruktúry molekúl. Všeobecne možno povedať, že najmenšiu vzájomnú súdržnosť majú malé a symetricky stavané molekuly s nízkou polarizovateľnosťou (pozri str. 145).

Pri skúmaní skupenských stavov látok možno robiť len makroskopické pozorovania bez ohľadu na vnútornú štruktúru látok. Takýmto spôsobom postupuje *termodynamika*, ktorú zaujímajú najmä energetické zmeny, sprevádzajúce zmeny skupenských stavov. Naproti tomu *molekulovo-kinetická teória* predpokladá korpuskulárnu stavbu látok a študuje súvislosti medzi pohybom častíc a makroskopicky zisteným stavom. Tieto odvetvia sú súčasťou fyziky, prípadne fyzikálnej chémie a tu sa budeme zaoberať len najvšeobecnejšími charakteristikami a zákonitostami jednotlivých skupenských stavov.

PLYNY

Fyzikálna charakteristika. Pre plynné skupenstvo je charakteristická voľnosť pohybu molekúl, ktoré sú v priestore rozptýlené tak, že sa prakticky neuplatňuje ich vzájomné silové pôsobenie a pohybujú sa veľkými rýchlosťami celkom *neusporiadane* — *chaoticky*. Tým je podmienené, že plyny takmer bez odporu menia svoj tvar a sú veľmi silne stlačiteľné. Preto plyny vyplňajú úplne objem nádoby, v ktorej sú uzavorené a ich molekuly pri svojom pohybe narážajú na jej steny. Týmto nárazmi pôsobia na steny nádoby silou, ktorá sa prejavuje ako *tlak* plynu v uzavretej nádobe.¹⁾

¹⁾ Tlak je definovaný ako sila pôsobiaca kolmo na jednotku plochy; jednotky tlaku sú uvedené v tab. 43.4 a 43.5 (príloha).

Rýchlosti jednotlivých molekúl určitého plynu nie sú prirodzene rovnaké, lebo tieto molekuly sa pri svojom chaotickom pohybe neustále medzi sebou zrážajú a týmto zrážkami sa ich rýchlosti vždy zmenia. Možno však ukázať, že veľká väčšina molekúl má rýchlosti veľmi blízke určitej *strednej rýchlosti*, ktorá *závisí od teploty*. Táto stredná rýchlosť určuje potom strednú kinetickú energiu pripadajúcu na molekulu plynu, ktorá je priamo úmerná absolútnej teplote. Celková kinetická energia neusporiadaného pohybu všetkých molekúl daného plynu zodpovedá zásobe tepelnej energie, tzv. *vnútornej energii* prináležiacej tomuto plynu. To je v hrubých rysoch kvalitatívny obsah základných výsledkov *kinetickej teórie plynov*, ktorej princípy vybudovali v 19. stor. najmä R. Clausius, J. C. Maxwell, J. W. Gibbs a L. Boltzmann; podrobnejšie poučenie o tejto teórii možno nájsť v učebniciach fyziky, prípadne fyzikálnej chémie.

Predchádzajúce poznatky sú presne platné len v prípade **ideálneho plynu**, ktorý je charakterizovaný tým, že medzi jeho molekulami nepôsobia nijaké príťažlivé sily a že objem molekúl je zanedbateľne malý proti objemu, ktorý zaberá plyn. Tomuto limitnému stavu sa skutočné, reálne plyny približujú tým viac, čím sú zriedenejšie, t. j. čím sú vzdialenosti medzi molekulami väčšie a čím je ich teplota vyššia.

Zákony ideálnych plynov

Okamžitý stav určitého množstva ideálneho plynu je určený troma *stavovými veličinami*: *tlakom* p , *objemom* V a *termodynamickou (absolútnou) teplotou* T (prípadne Celsiovou teplotou t).¹⁾ Tieto tri veličiny navzájom nie sú nezávislé, ale súvisia podľa *stavovej rovnice ideálneho plynu*, ktorá má všeobecný tvar

$$\frac{pV}{T} = r \quad (6.1)$$

kde r je konštanta, ktorej číselná hodnota závisí pri danom plyne od jeho množstva, aj od voľby jednotiek, v ktorých sa vyjadruje tlak a objem.

Keď zostáva jedna zo stavových veličín konštantnou, môže sa spojiť s konštantou r , čím sa dostanú rovnice pre deje, pri ktorých sa menia len dve stavové veličiny.

1. Ak je *teplota plynu konštantná*, ide o *dej izotermický*, pre ktorý z rovnice (6.1) vyplýva vzťah

$$pV = \text{const} \quad (6.2)$$

Podľa neho *súčin tlaku a objemu je pre dané množstvo plynu pri stálej teplote konštantný* (zákon *Boylev-Mariottov*).

Závislosť (6.2) predstavuje rovnicu rovnoosovej hyperboly a príslušná krivka (obr. 6.1) sa nazýva *izoterma*, lebo vyjadruje vzťah medzi objemom a tlakom plynu pri stálej teplote.

Keď sa určité množstvo plynu so začiatočným tlakom p_1 a objemom V_1 dostane pri stálej teplote do nových stavových podmienok p_2 a V_2 , vtedy podľa rovnice (6.2) platí:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad (6.3)$$

2. Ak je *tlak plynu konštantný*, ide o *dej izobarický*, ktorý sa môže na základe rovnice (6.1) charakterizovať vzťahom

$$V = \text{const } T \quad (6.4)$$

Podľa neho *objem plynu za stáleho tlaku je priamo úmerný termodynamickej teplote* (zákon *Gay-Lussacov*). Ak sa zmení pri stálom tlaku teplota plynu z počiatočnej hodnoty T_1 na konečnú hodnotu T_2 , prejde tým plyn zo začiatočného objemu V_1 na konečný objem V_2 , pre ktorý podľa rovnice (6.4) platí:

$$V_2 = \frac{V_1}{T_1} T_2 \quad (6.5)$$

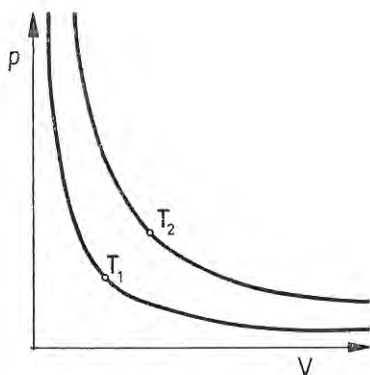
¹⁾ Pre prepočet Celsiovej teploty na termodynamickú teplotu pozri tab. 43.5 (príloha).

3. Ak je *objem plynu konštantný*, ide o *dej izochorický*, ktorý v zmysle rovnice (6.1) možno vyjadriť vzťahom

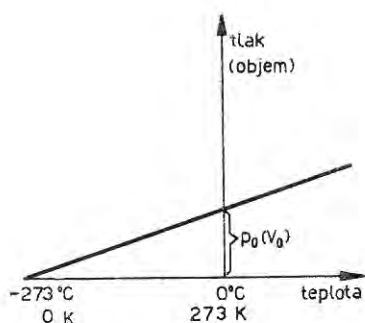
$$p = \text{const } T \quad (6.6)$$

Podľa neho *tlak plynu za stáleho objemu je priamo úmerný termodynamickej teplote (zákon Charlesov)*. Pri zmene teploty plynu z T_1 na T_2 za stáleho objemu sa zmení tlak plynu z p_1 na p_2 a podľa rovnice (6.6) máme:

$$p_2 = \frac{p_1}{T_1} T_2 \quad (6.7)$$



Obr. 6.1. Grafické znázornenie Boylovho-Mariotovho zákona



Obr. 6.2. Grafické znázornenie Gay-Lussacovho zákona

Z Gay-Lussacovho zákona vyplýva, že ak sa zvýši teplota plynu o jeden kelvin, zmení sa tým jeho objem pri stálom tlaku o $1/273,15$ objemu V_0 , ktorý mal pri teplote $273,15$ K (t. j. 0°C). Hodnota predchádzajúceho zlomku sa nazýva *koefficient tepelnej rozťažnosti plynov* a označuje sa α . Objem plynu V_t pri teplote $t^\circ\text{C}$ možno teda vyjadriť rovnicou

$$V_t = V_0(1 + \alpha t) \quad (6.8)$$

Podobná rovnica platí aj pre zmenu tlaku plynu za konštantného objemu s teplotou

$$p_t = p_0(1 + \alpha t) \quad (6.9)$$

Závislosť objemu, prípadne tlaku daného množstva plynu od teploty je lineárna a graficky ju možno znázorniť priamkou, pretínajúcou os poradníc v bode, ktorý udáva hodnotu V_0 , prípadne p_0 (obr. 6.2). Táto priamka, ktorá znázorňuje zmenu, pri ktorej je tlak, prípadne objem plynu konštantný, sa nazýva *izobara*, prípadne *izochora*.

Ak prejde určité množstvo plynu zo stavu vyznačeného veličinami p_0 , V_0 a T_0 do stavu určeného veličinami p_t , V_t a T , možno pre túto zmenu podľa stavovej rovnice (6.1) písať:

$$\frac{p_t V_t}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0} \quad (6.10)$$

Keď uvažujeme jeden mól ideálneho plynu, môžeme rovnicu (6.10) dať všeobecný tvar

$$p V_m = R T \quad (6.11)$$

Konštanta R sa označuje ako **plynová konštanta** a jej hodnota v jednotkách SI je

$$R = 8,314\,41(26) \text{ JK}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Keď máme látkové množstvo n plynu, ktoré možno vyjadriť ako podiel m/M (m — hmotnosť, M — mólová hmotnosť plynu), stavová rovnica dostáva tvar

$$pV = nRT = \frac{m}{M} RT \quad (6.12)$$

Túto rovnicu môžeme použiť na riešenie veľkého množstva výpočtov týkajúcich sa látok v plynnom stave.¹⁾

Zmesi ideálnych plynov

Podobnými zákonmi, ktoré platia pre jediný ideálny plyn, môžeme charakterizovať aj správanie sa zmesi ideálnych plynov. V takejto zmesi možno každému plynu prisúdiť určitý tzv. *parciálny tlak*. Je to tlak, ktorý by príslušný plyn mal, keby bol v celom objeme zmesi pri tej istej teplote sám. *Súčet parciálnych tlakov všetkých zložiek plynnej zmesi sa rovná celkovému tlaku tejto zmesi (Daltonov zákon)*

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots = \sum p_i \quad (6.13)$$

Pre parciálny tlak určitej zložky B plynnej zmesi možno nájsť vzťah

$$p_B = \frac{n_B}{\sum n_i} p = x_B p \quad (6.14)$$

Pomer $n_B/\sum n_i$, určený podielom látkového množstva n_B danej zložky B a látkového množstva všetkých zložiek zmesi, sa nazýva *mólový zlomok* a označuje sa x_B . Z rovnice (6.14) teda vyplýva, že *parciálny tlak každého plynu v zmesi je priamo úmerný jeho mólovému zlomku*. Analogické vzťahy platia aj pre *parciálne objemy*, ktoré by jednotlivé zložky plynnej zmesi pri danej teplote a celkovom tlaku p sústavy zaberali samotné

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \dots = \sum V_i \quad (6.15)$$

$$V_B = \frac{n_B}{\sum n_i} V = x_B V \quad (6.16)$$

Z rovnice (6.16) vyplýva, že *objemový zlomok V_B/V plynu B v zmesi zodpovedá jeho mólovému zlomku*.

Správanie sa reálnych plynov

Pri experimentálnom overovaní platnosti stavovej rovnice ideálneho plynu sa zistilo, že reálne plyny sa ňou v skutočnosti nikdy presne neriadia. Ukázalo sa, že *stavová rovnica vyhovuje tým lepšie, čím menší je tlak a čím vyššia je teplota plynu*. Naproti tomu pri vysokých tlakoch a nízkych teplotách sa objavili pri jednotlivých plynach väčšie alebo menšie odchýlky. Tieto odchýlky nastávajú z dvojakého dôvodu:

1. Molekuly reálnych plynov majú na rozdiel od molekúl ideálneho plynu svoj *vlastný objem*, ktorý sa prakticky nedá stlačiť. Ten je príčinou, že objemy plynov sa pri vysokých tlakoch javia väčšie, než to zodpovedá stavovej rovnici ideálneho plynu.

2. Medzi molekulami všetkých plynov sa uplatňujú na rozdiel od molekúl ideálneho plynu vzájomné *príťažlivé sily*, nazvané van der Waalsove (pozri str. 145). V dôsledku týchto síl, ktoré pôsobia ako istý dodatočný tlak rovnakého smeru ako vonkajší tlak, objem plynov sa potom pri nízkych a stredných tlakoch javí menší ako zodpovedá jednoduchej stavovej rovnici.

J. D. van der Waals (1873) zaviedol do stavovej rovnice ideálneho plynu korekcie, ktoré

¹⁾ Viacero úloh tohto druhu je v učebnici J. Gažo a kol.: Anorganická chémia — laboratórne cvičenia a výpočty, Alfa, Bratislava 1977.

zohľadňujú vlastný objem molekúl a ich vzájomnú príťažlivosť. Týmto korekciami nadobúda stavová rovnica pre jeden mól tvar

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (6.17)$$

a nazýva sa *van der Waalsova rovnica*.

Člen a/V_m^2 zahrňuje korekciu na príťažlivé sily medzi molekulami. Jeho hodnota je úmerná druhej mocnине hustoty plynu, a teda nepriamo úmerná druhej mocnине objemu; konštanta úmernosti a charakterizuje medzimolekulové príťažlivé sily a závisí od chemickej štruktúry molekúl plynu.

Člen b predstavuje korekciu na samotný objem molekúl. Je zrejmé, že priestor, v ktorom sa molekuly plynu môžu pohybovať, nie je celkový objem nádoby V_m , ale tento objem zmenšený o hodnotu b , pripadajúcu na vlastný objem molekúl.¹⁾

Rovnica van der Waalsova dosť dobre vyjadruje správanie sa reálnych plynov, no s pozorovaniami predsa nie je v úplnom súhlase.

KVAPALINY

Kvapaliny sú z viacerých hľadísk na prechode medzi plynmi a tuhými látkami. Na rozdiel od plynov medzi molekulami kvapalín sa uplatňujú príťažlivé sily značnej veľkosti, takže ich molekuly sa nemôžu pohybovať tak voľne ako molekuly plynov.

Každá molekula kvapaliny kmitá v silovom poli okolitých molekúl okolo istej rovnovážnej polohy a okrem toho sa môže aj vymaniť z pôsobenia molekúl, ktoré ju obklopujú, a prejsť do sféry pôsobenia iných molekúl. Z toho dôvodu kvapaliny ľahko menia svoj tvar, sú tekuté a prispôbujú sa bez ťažkostí tvaru nádoby; naproti tomu sú veľmi málo stlačiteľné. Vplyvom sily, ktorá sa uplatňuje na povrchu (povrchové napätie; podrobnejšie v učebnici fyziky) usilujú sa kvapaliny pri danom objeme zaujímať čo najmenší povrch. Preto, ak je kvapalina v malom množstve, nadobúda guľovitý tvar.

V minulosti sa predpokladalo, že kvapalina je súbor neusporiadane sa pohybujúcich molekúl na rozdiel od tuhých látok, kde sú častice pravidelne usporiadané v kryštálových štruktúrach (pozri str. 157). Podľa novších názorov, ktoré vychádzajú z výskumu kvapalín pomocou röntgenových lúčov, sa predpokladá, že *molekuly kvapalín vytvárajú malé, pravidelne usporiadané skupiny (cybotaktické skupiny)*. Tieto existujú len krátko, potom sa rozpadajú, no na iných miestach sa opäť vytvárajú, takže objem kvapaliny je vyplnený mnohými, časove obmedzenými fragmentmi kryštálovej štruktúry. Takto sa kvapaliny vnútornou stavbou približujú do istej miery tuhým látkam, najmä pri teplotách blízkyh bodu tuhnutia (porovnaj str. 266).

TUHÉ LÁTKY

Fyzikálna charakteristika. Za tuhé látky považujeme také, ktorých stavebné častice (atómy, ióny alebo molekuly) sú pravidelne usporiadané v priestore, čím vytvárajú tzv. **kryštálovú štruktúru**. V kryštálovej štruktúre sa tieto častice nachá-

¹⁾ V skutočnosti však hodnota b nepredstavuje samotný objem molekúl, ale približne jeho štvornásobok.

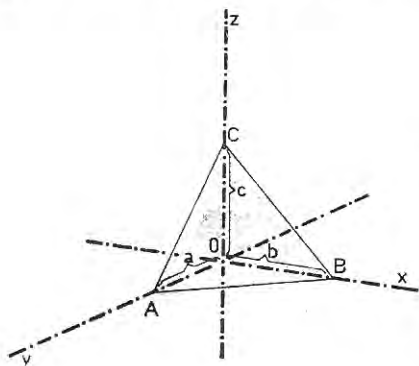
dzajú v presne definovaných polohách, kde sú medzi sebou viazané spravidla veľkými príťažlivými silami, preto ich bežne nemôžu trvale opúšťať a navzájom sa premiestňovať. Tým je podmienená odolnosť tuhých látok oproti zmenám tvaru a taktiež, podobne ako pri kvapalinách, oproti objemovým zmenám. Pravidelné vnútorné usporiadanie tuhých látok sa prejavuje navonok väčšinou pravidelným kryštálovým tvarom a *anizotropiou*, ktorou sa rozumie rozdielnosť fyzikálnych vlastností (napr. indexu lomu, tepelnej a elektrickej vodivosti, pružnosti, stlačiteľnosti a pod.) v závislosti od smeru, v ktorom sú merané.

Niektoré látky, ako napr. sklo, smola, vosk a i. majú tiež stály vonkajší tvar, chýba im však pravidelná kryštálová štruktúra a sú *izotropné*, čo znamená, že majú rovnaké vlastnosti vo všetkých smeroch.¹⁾ Také látky sa obvykle označujú ako *amorfné*. Vzhľadom na to, že amorfné látky nemajú na rozdiel od kryštalických látok ostrý bod topenia, ale pri zohrievaní postupne mäknú a stávajú sa stále menej viskóznymi, je vhodné považovať ich skôr za kvapaliny s mimoriadne vysokou viskozitou.²⁾ Sú aj také látky, ktoré sa navonok zdajú byť amorfné, v skutočnosti sa však skladajú z veľmi malých kryštálikov, ktoré zaujímajú navzájom všetky možné polohy a sklony. Niekedy sú tieto kryštáliky také malé, že ich vnútornú štruktúru možno dokázať iba použitím röntgenových lúčov (pozri str. 165), v iných prípadoch sa prítomné kryštáliky, trochu väčších rozmerov, dajú pozorovať mikroskopom. Taká mikrokryštalická štruktúra je typická najmä pre kovy a zliatiny.

Základy kryštalografie

Ako sme už uviedli, pravidelná vnútorná stavba tuhých látok spôsobuje, že tieto látky majú spravidla tvar pravidelných geometrických telies, ktoré nazývame kryštálmi. Skúmaním zákonitostí geometrického tvaru kryštálov a ich vnútornej štruktúry sa zaoberá prírodovedný odbor, označovaný ako *kryštalografia*. V tejto stati uvedieme len najzákladnejšie poznatky kryštalografie, ktoré budeme potrebovať pri charakterizovaní kryštálového tvaru anorganických látok.³⁾

Geometria kryštálov. Kryštály určitej látky majú vždy ten istý uhol medzi dvoma susednými plochami, ktorý nezávisí od veľkosti kryštálov ani od dokonalosti ich vyvinutia (*zákon stálosti hrán*). Pri kryštáloch kuchynskej soli, ktoré predstavujú kocky, je napr. tento uhol presne 90° , pri kryštáloch kameňa, ktoré majú tvar osemstena, je príslušný uhol $109^\circ 28' 16''$ a pod.



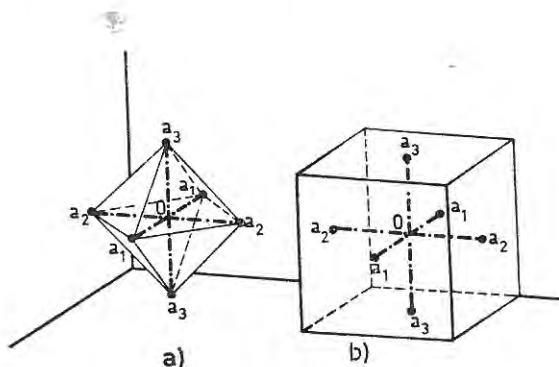
Obr. 6.3. Parametre vytínané na osiach základnou plochou ABC

¹⁾ Opticky izotropné sú aj kryštalické látky, ktoré patria do kubickej sústavy; v ostatných fyzikálnych vlastnostiach sú však takisto anizotropné.

²⁾ Viskozita (vnútorné trenie) kvapalín je odpor, ktorý nastáva pri posune jedných vrstiev kvapaliny vzhľadom na druhé.

³⁾ Podrobnejšie vysvetlenie kryštalografickej problematiky je v monografii J. Novák: *Strukturní kryštalografie*, Přírodovědecké vydavatelství, Praha 1953; novšie je k dispozícii aj slovenská učebnica R. Lukáč: *Všeobecná mineralógia I. Kryštalografia*, SPN, Bratislava 1968.

Za účelom opisu geometrie kryštálov zavádza sa sústava kryštalografických osí, ktoré sa pretínajú v strede kryštálu a tvoria tzv. *osový kríž*. Každý osový kríž má jednu os zvislú (vertikálnu); ostatné dve (prípadne tri) osi zodpovedajú smeru predozadnému a pravoľavému. Kryštálové plochy pretínajú osový kríž v určitých vzdialenostiach od stredu a týmito úsekmi, tzv. *parametrami*, môžeme presne vyjadriť polohu ktorejkoľvek plochy. Predstavme si pyramídu, ktorej plocha ABC vytína na osi predozadnej, pravoľavej a zvislej parametre a , b , c (obr. 6.3). Keď je od tejto základnej plochy odvodená na tom istom kryštáli ľubovoľná iná pyramidálna plocha, potom parametre, ktoré odvodená plocha vytína na osiach, môžeme vyjadriť racionálnymi násobkami parametrov základnej plochy. To je náplňou tzv. *zákona o racionalite parametrov*, ktorý vyslovil na kryštalografickom základe r. 1781 R. J. Haüy. Poloha ľubovoľnej kryštálovej plochy je určená pomerom násobkov základných parametrov $ma : nb : pc$, kde koeficienty m , n a p sú racionálne čísla. V súčasnosti je však zvykom popisovať kryštálové plochy reciprokými hodnotami koeficientov m , n , p , ktoré sa nazývajú *Millerove indexy* a označujú sa symbolmi h , k , l . Stena osemstena (obr. 6.4a) vytína na všetkých troch osiach rovnaké úseky $a = a_1$,



Obr. 6.4. Osový kríž; a) osemstena a b) kocky

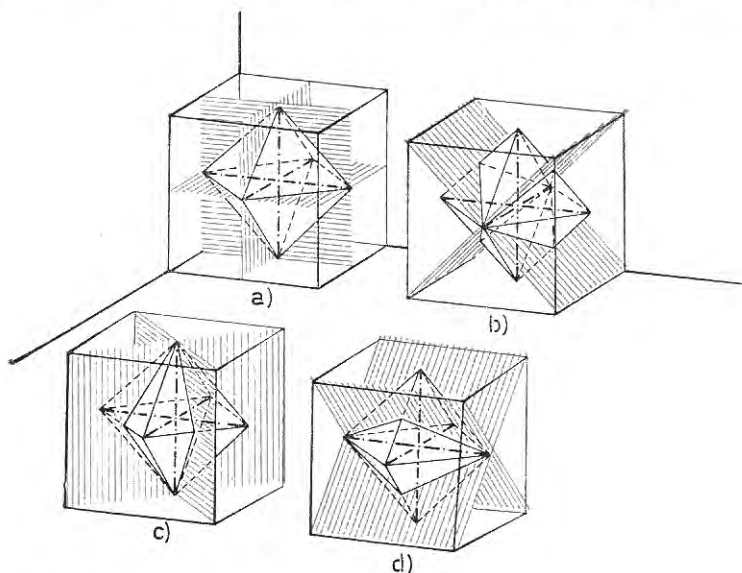
$b = a_2$, $c = a_3$, takže pomer parametrov je: $1a_1 : 1a_2 : 1a_3$, to znamená Millerove indexy sú (111). Ak chceme vyjadriť pomerom parametrov niektorú stenu kocky (obr. 6.4b), zistíme, že napr. horná stena sa pretína so zvislou osou vo vzdialenosti a_3 , kým s predozadnou a pravoľavou osou sa nepretína vôbec, čiže vzdialenosti priesečníkov s týmito osami od stredu osového kríža sú nekonečné. Z toho vyplýva, že pomer parametrov steny kocky je $\infty a_1 : \infty a_2 : 1a_3$, teda Millerove indexy sú (001).

Súmernosť kryštálov. Kryštály klasifikujeme na základe ich súmernosti. **Súmernosť** (*symmetria*) kryštálu sa navonok prejavuje pravidelným opakovaním smerov alebo rovín, v ktorých má kryštál rovnaké fyzikálne vlastnosti (ktoré sú funkciou smeru). Pri dokonale vyvinutých kryštáloch sa ich súmernosť prejavuje geometricky pravidelným opakovaním rovnocenných kryštálových plôch. Súmernosť určujeme pomocou tzv. *operácií súmernosti*. Pod operáciou súmernosti chápeme určitú transformáciu, ktorou možno previesť kryštálovú plochu alebo súbor plôch do polohy zhodujúcej sa s východiskovou polohou. Každú operáciu súmernosti uskutočňujeme použitím určitého *prvku súmernosti*. Základnými operáciami súmernosti sú *zrkadlenie*, *rotácia* a *inverzia*; zodpovedajúce prvky súmernosti sú *rovina súmernosti*, *os súmernosti* a *stred súmernosti*.

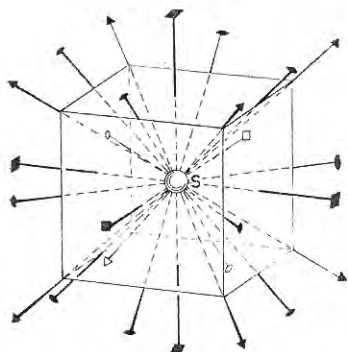
Rovina súmernosti σ je myšlená rovina, podľa ktorej sa dá kryštál rozdeliť na dve polovice, ktoré sa k sebe majú ako predmet k svojmu obrazu v zrkadle. Napríklad kocka alebo oktaéder má celkovo 9 rovín súmernosti, z ktorých tri ležia v osovom kríži (obr. 6.5a) a šesť delí uhly medzi osami na polovicu (obr. 6.5b až d).

Os súmernosti C_n je myšlená priamka, ktorá prechádza stredom kryštálu, okolo ktorej je možné kryštál otočiť do polohy zhodnej s východiskovou. Ak otočíme kryštál okolo osi súmernosti celkovo o 360° , môže zaujať polohu súhlasnú s východiskovou dvakrát, trikrát, štyrikrát alebo

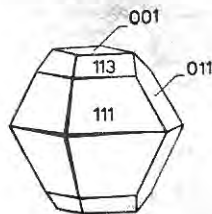
šestkrát, a to vždy po rotácii o uhol $2\pi/n$. Podľa toho rozoznávame dvojnásobnú os (digýru; $n = 2$), trojnásobnú os (trigýru; $n = 3$), štvornásobnú os (tetragýru; $n = 4$) a šesťnásobnú os (hexagýru; $n = 6$). Po rotácii o $2\pi(n = 1)$ kryštál prejde do východiskovej polohy a ide teda o totožnosť. Na základe predstáv o vnútornej stavbe kryštálov (pozri ďalej) možno dokázať, že v kryštáloch môžu existovať len osi súmernosti, ktoré sme práve vymenovali. Napríklad v kocke je celkovo šesť dvoj-



Obr. 6.5. Roviny súmernosti kocky alebo oktaédra;
a) tri roviny v osovom kríži, b) až d) šesť rovín medzi osami



Obr. 6.6. Osi súmernosti kocky



Obr. 6.7. Kryštál kosoštvorcovej síry;
Plochy sú označené Millerovými indexmi

násobných osí, ktoré spájajú stredy vždy dvoch protilahlých hrán (obr. 6.6); každá dvojnásobná os kocky sa v priemete prekrýva s rovinou súmernosti, vyznačenou na obr. 6.5b až d. Okrem toho sú v kocke, ako vidieť na obr. 6.6, ešte tri štvornásobné osi, ktoré prechádzajú cez stredy protilahlých stien a štyri trojnásobné osi, ktoré spájajú protilahlé vrcholy.

Stred súmernosti i je bod, ktorý sa vyznačuje tým, že na každej priamke ním vedenej vytínajú kryštálové plochy rovnaké úseky v oboch smeroch. Vo väčšine prípadov stredom súmernosti býva stred osového kríža.

Okrem uvedených jednoduchých operácií súmernosti sú v kryštále možné aj *zložené operácie súmernosti*, a to *rotácia spojená s inverziou* alebo *zrkadlením v rovine*. Týmto operáciám zodpovedajú potom *zložené prvky súmernosti*, ktorými sú *inverzná os* a *os zložitej súmernosti (gyroida)*. Podobne ako jednoduché osi súmernosti môžu aj inverzné osi a osi zložitej súmernosti byť 1-, 2-, 3-, 4- a 6-násobné. Možno dokázať, že všetky osi zložitej súmernosti sa dajú nahradiť inverznými osami a tieto osi zasa — okrem štvornásobnej — sa dajú nahradiť jednoduchými prvkami súmernosti. Z kryštalografického hľadiska jestvuje sedem nezávislých prvkov súmernosti, a to rovina súmernosti, stred súmernosti, rotačná os súmernosti 2-, 3-, 4-, 6-násobná a inverzná os štvornásobná.

Kryštalografické sústavy. Prvky súmernosti kryštálov sa môžu navzájom kombinovať podľa určitých pravidiel a tieto kombinácie dávajú 32 rôznych prípadov kryštálovej súmernosti, ktoré sa označujú ako *oddelenia súmernosti*. Tieto oddelenia súmernosti sa delia do siedmich *kryštalografických sústav*. Každá kryštalografická sústava obsahuje oddelenia s rovnakou hlavnou osou (vertikálnou) alebo v prípade, že táto os chýba, s rovnakými ostatnými osami (rotačnými alebo inverznými).

Uvádza sa charakteristiku jednotlivých sústav, zoradených podľa stúpajúcej súmernosti; pripájame aj príklady niekoľkých látok, ktoré v príslušných sústavách kryštalizujú.

1. **Triklinická (trojklonná) sústava** má parametre vytínané na kryštalografických osiach nerovnako dlhé ($a \neq b \neq c$) a tieto osi sú navzájom orientované pod rôznymi uhlami ($\alpha \neq \beta \neq \gamma$). Má buď len stred súmernosti, alebo jej vôbec chýba akýkoľvek prvok súmernosti. Príklady: $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (modrá skalica), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (albit), $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (anortit).

2. **Monoklinická (jednoklonná) sústava** má parametre na osiach rôzne ($a \neq b \neq c$), pričom predozadná os zvisla s vertikálou tupý uhol β ; pravoľavá os je kolmá na ostávajúce dve ($\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta > 90^\circ$). Má jednu dvojnásobnú os súmernosti a jednu rovinu súmernosti, prípadne len jeden z týchto prvkov súmernosti. Príklady: $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (sadrovec), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (Glauberova soľ), KClO_3 , KAlSi_3O_8 (ortoklas).

3. **Ortorombická (kosoštvorcová) sústava** má parametre na osiach rôzne ($a \neq b \neq c$), pričom tieto osi sú navzájom kolmé ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Má tri dvojnásobné osi a prípadne ešte tri roviny súmernosti alebo len jednu dvojnásobnú os a dve roviny súmernosti. Príklady: KNO_3 (liadok draselný), K_2SO_4 , PbSO_4 (anglezit), BaSO_4 (baryt), $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (epsomit).

4. **Tetragonálna (štvorcová) sústava** má parametre na vodorovných osiach rovnako dlhé, kým parameter na vertikále má odlišnú dĺžku ($a_1 = a_2 \neq c$); všetky tri osi sú navzájom kolmé ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Má jednu hlavnú (jednoduchú alebo inverznú) štvornásobnú os a premenlivý počet dvojnásobných osí (maximálne však štyri), ako aj rovín súmernosti (maximálne päť). Príklady: obyčajný cín, SnO_2 (cínovec), TiO_2 (rutil), CaWO_4 (scheelit), CuFeS_2 (chalkopyrit).

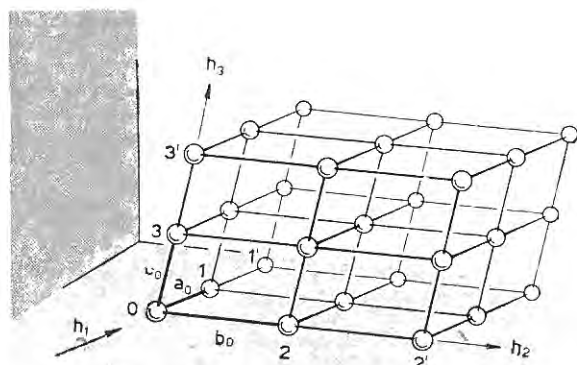
5. **Hexagonálna (šesťuholníková) a trigonálna (trojuholníková) sústava** má osový kríž štvorosový, pričom parametre na troch vodorovných osiach sú rovnaké, kým parameter na zvislej osi, podobne ako v tetragonálnej sústave, je od nich odlišný ($a_1 = a_2 = a_3 \neq c$). Vodorovné osi zvierajú navzájom v rovine uhly 120° (medzi ich poloosami sú teda uhly 60°) a zvislá os je na každú z nich kolmá ($\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$). Hexagonálna sústava má jednu hlavnú (jednoduchú alebo inverznú) šesťnásobnú os a okrem toho môže ešte mať rôzny počet dvojnásobných osí (maximálne šesť), ako aj rovín súmernosti (maximálne sedem). Príklady: tuha, H_2O (ľad), ZnS (wurtzit), MoS_2 (molybdenit). Trigonálna sústava má jednu hlavnú (jednoduchú alebo inverznú) trojnásobnú os, ku ktorej môžu pribudnúť ešte tri dvojnásobné osi a (alebo) tri roviny súmernosti. Príklady: CaCO_3 (kalcit), MgCO_3 (magnezit), SiO_2 (kremeň), Al_2O_3 (korund).

6. **Kubicá (kocková) sústava** má rovnaké parametre na všetkých troch osiach ($a_1 = a_2 = a_3$), ktoré sú navzájom kolmé ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Má tri hlavné (jednoduché alebo inverzné) štvornásobné alebo dvojnásobné osi a vždy štyri trojnásobné osi, ako aj rôzny počet rovín súmernosti (maximálne deväť). Príklady: diamant, NaCl (kamenná soľ), KCl (sylvín), CaF_2 (fluorit), ZnS (sfalerit).

Všetky kryštalové mnohosteny môžu byť alebo *jednoduché tvary*, alebo *spojky (kombinácie)*. Jednoduché tvary ideálne vyvinutých kryštálov sa vyznačujú rovnakými plochami, pokiaľ ide o tvar aj veľkosť. Naproti tomu pri spojkách sa vyskytujú kombinácie jednoduchých tvarov, takže ich plochy sú rozdielne. Na obr. 6.7 je znázornený kryštál ortorombickej síry ako spojka štyroch jednoduchých tvarov ortorombickej sústavy.

Kryštálové mriežky

Predstava, že vonkajší pravidelný tvar kryštálov je vlastne dôsledkom ich nepozorovateľnej vnútornej stavby, je veľmi stará. R. J. Haüy vyslovil r. 1784 myšlienku, že vnútorná stavba kryštálu je tvorená rovnakými elementárnymi rovnobežnostami, ktoré sa pri raste kryštálu na seba ukladajú plochami v rovnobežných vrstvách. R. 1812 anglický fyzik W. W. Wollaston nahradil Haüyove rovnobežnosteny guľovými časticami, z ktorých sa dá vytvoriť ľubovoľný kryštálový tvar minerálu alebo kovu. Ak spojíme navzájom stredy tesne zoskupených stavebných častíc, získame sústavu totožných bodov. V tejto sústave možno vymedziť



Obr. 6.8. Schéma kryštálovej mriežky

určitú štruktúrnú jednotku, ktorej periodické opakovanie v priestore vedie k nekonečnej priestorovej sieti, t. j. k *nekonečnému diskontinuu*. Takto dospejeme k predstave priestorovej štruktúrnej mriežky, t. j. **kryštálovej mriežky**, ktorej všeobecný typ je znázornený na obr. 6.8. Jednotlivé body kryštálovej mriežky, ktoré majú v kryštálovej štruktúre rovnaké okolie, sa označujú ako *uzly*. Kryštálová mriežka predstavuje *nekonečný súbor periodicky sa opakujúcich uzlov*, na rozdiel od *kryštálovej štruktúry*, ktorou rozumieme *konkrétne usporiadanie stavebných častíc v kryštále*.

Keďže uzly určitej kryštálovej mriežky sa pravidelne opakujú, môžeme celú kryštálovú mriežku odvodiť z ľubovoľného uzla, zvoleného za začiatok. Kryštálovú mriežku získame postupným rovnobežným posunovaním — *transláciou* tohto bodu v troch nekoplanárnych smeroch v priestore, napr. v smeroch jednotlivých hrán h_1 , h_2 a h_3 trojklonného hranola (obr. 6.8). Tieto translácie sú charakterizované tromi vektormi, tzv. *základnými transláciami* a_0 , b_0 , c_0 , ktoré definujú kryštálovú mriežku a nazývajú sa *translačnou grupou príslušnej mriežky*. Úvahami o sústavách bodov rozložených pravidelne v priestore odvodil A. Bravais (1850) štrnásť možných druhov kryštálových, tzv. *translačných mriežok*, pomocou ktorých možno geometricky opísať ľubovoľnú kryštálovú štruktúru.

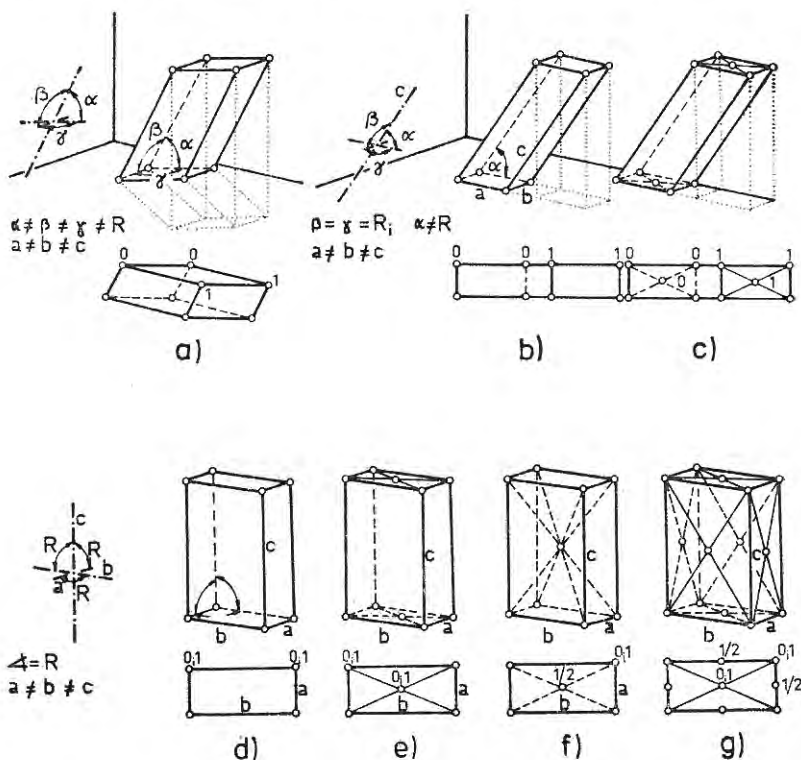
Základná bunka

Základnou stavebnou jednotkou kryštálovej štruktúry je **základná bunka**,¹⁾ ktorej výber sa uskutočňuje na základe troch *Bravaisových podmienok*:

1. základná bunka musí mať takú súmernosť, ako celá štruktúra;
2. počet pravých uhlov v základnej bunke musí byť maximálny;
3. pri splnení prvých dvoch podmienok objem základnej bunky musí byť minimálny.

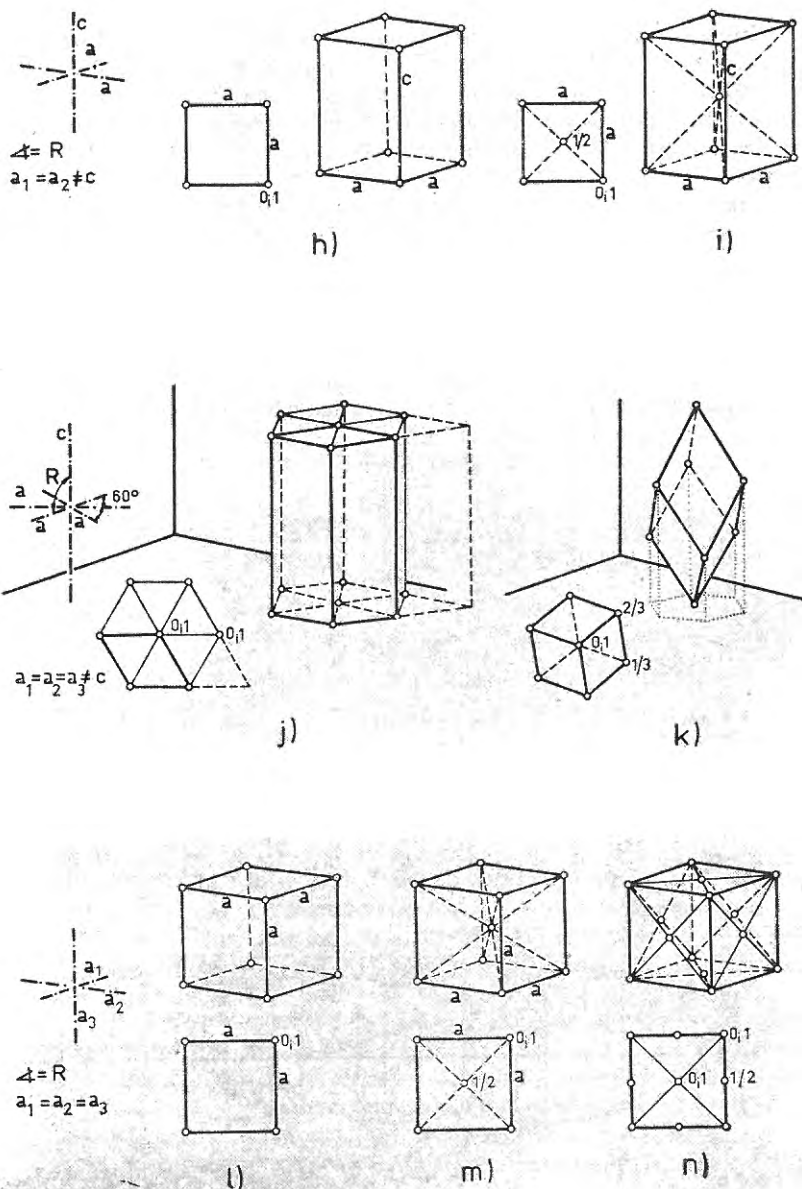
V prípade asymetrických kryštálových štruktúr treba vybrať základnú bunku tak, aby jej hrany mali čo najmenšiu dĺžku.

Na obr. 6.9 sú znázornené základné bunky, ktoré náležia jednotlivým druhom translačných mriežok. Keď má základná bunka uzly len vo vrcholoch, označuje sa príslušná mriežka ako *primitívna (jednoduchá)*. Ak obsahuje základná bunka uzly nielen vo vrcholoch, ale aj v priesečníku uhlopriečok, ide o *centrovanú mriežku*. Mriežku s centrovanou základňou základnej bunky nazývame *bázicky centrovanou*, mriežku s doplnkovým uzlom v priesečníku telesných uhlopriečok základnej bunky nazývame *priestorovo centrovanou* a mriežku centrovanú na všetkých plochách základnej bunky nazývame *plošne centrovanou*.



Obr. 6.9

¹⁾ Často sa v literatúre stretávame s menej správnym názvom elementárna bunka.



Obr. 6.9. Bravaisove translačné mriežky. Pod axonometrickým priemetom sa vždy uvádza okótovaný pôdorys príslušnej mriežky;

a) Triklinická mriežka; Monoklinická mriežka; b) primitívna, c) bázicky centrovaná; Ortorombická mriežka; d) primitívna, e) bázicky centrovaná, f) priestorovo centrovaná, g) plošne centrovaná; Tetragonálna mriežka; h) primitívna, i) priestorovo centrovaná; j) Hexagonálna mriežka; k) Trigonálna mriežka; Kubická mriežka; l) primitívna, m) priestorovou centrovaná, n) plošne centrovaná

Základné translácie a_0 , b_0 , c_0 spolu s uhlami α , β , γ , ktoré tieto vektory navzájom zvierajú, sú základnou charakteristikou kryštálovej štruktúry látok a označujú sa ako *mriežkové konštanty*.

Priestorové a bodové grupy. Ak skúmame geometrické vlastnosti kryštálovej mriežky ako konečného diskontinua, zistíme, že mimo základných prvkov súmernosti podmieňujú štruktúrnú súmernosť ešte ďalšie prvky súmernosti. Je to *translácia*, t. j. rovnobežné posunutie bez otáčania a ďalej *kombinácie translácie s rovinami*, prípadne *osami súmernosti*. V dôsledku toho každému z 32 oddelení, ktoré určujú vonkajšiu súmernosť kryštálu, zodpovedá niekoľko typov *štruktúrnej súmernosti*. Ruský kryštalograf J. S. Fedorov (1890), Nemec A. Schoenflies (1891) a Angličan W. Barlow (1894) kombináciami prvkov súmernosti kryštálovej mriežky s transláciami i bez nich odviedli 230 typov usporiadaní bodových sústav, *priestorových grúp*, do ktorých sa môžu zatriediť všetky kryštálové štruktúry podľa ich súmernosti.

Treba poznamenať, že každý prvok súmernosti priestorovej grupy sa transláciami opakuje v totožných vzdialenostiach v celom priestore diskontinua. Naproti tomu prvky súmernosti kryštalografických oddelení prechádzajú jediným bodom, ktorým je priesečník kryštalografických osí. Preto sa jednotlivé oddelenia súmernosti často označujú ako *bodové grupy*. Ak vo všetkých priestorových grupách anulujeme translačné zložky prvkov súmernosti, zostane len 32 kombinácií, t. j. bodových grúp. Tie priestorové grupy, ktoré pri uvedenom obmedzení prejdú na jedinú bodovú grupu, nazývajú sa *izomorfné*. To znamená, že *kryštály, ktorých štruktúry majú súmernosť určenú izomorfnými grupami, patria do toho istého kryštalografického oddelenia*.

Výskum kryštálovej štruktúry pomocou röntgenových lúčov

Teoretické predstavy o kryštálovej štruktúre, o ktorých bolo napísané v predchádzajúcich statiach, vyhovovali síce vo všeobecnosti javom pozorovaným na kryštáloch, no dlho im chýbalo experimentálne potvrdenie. Až r. 1912 M. v. Laue prišiel na myšlienku použiť mriežku predpokladanú v kryštáloch na dosiahnutie ohybu röntgenových lúčov (pozri str. 45), ktoré sa pokladali za elektromagnetické vlnenie s veľmi krátkou vlnovou dĺžkou.¹⁾ Laueho myšlienku experimentálne realizovali W. Friedrich a P. Knipping a skutočne sa im podarilo dokázať, že pri prechode röntgenových lúčov kryštálmi dochádza k ich ohybu na jednotlivých rovinách mriežky.

Na fotografickej platni, umiestnenej za kryštálom, objavili symetricky rozložené temné škvrny, ktorých polohy boli v dobrom súhlase s už hotovými Laueho výpočtami. Tým sa dokázalo, že kryštály majú pravidelnú mriežkovú štruktúru a súčasne sa objavil spôsob, ako určovať rozmiestnenie častíc v kryštálovej štruktúre.

Laueho metódu, teoreticky dosť zložitú, pozmenil r. 1913 W. L. Bragg so svojim synom W. H. Braggom. Zväzok monochromatických röntgenových lúčov s vlnovou dĺžkou λ dopadá na niektorú mriežkovú rovinu kryštálu pod uhlom ϑ . Dopadajúce lúče sa odrážajú od prvej roviny častíc obsadzujúcich kryštálovú mriežku, aj od všetkých nasledujúcich, s ňou rovnobežných rovin. Všetky odrazené lúče sa len vtedy interferenciou zosilňujú, ak je splnená *rovnica Braggovcov*

$$2l \sin \vartheta = n\lambda \quad (6.18)$$

kde l je vzdialenosť medzi susednými rovinami v kryštálovej mriežke a n je celé číslo, určujúce poriadok reflexie. Ak sa zachytia odrazené lúče fotograficky na filme, získa sa snímok s určitými čiarami, premeraním ktorých možno stanoviť uhol ϑ a pri známej vlnovej dĺžke λ z rovnice (6.18) vypočítať vzdialenosť mriežkových rovin. Metóda Braggovcov teda predstavuje základ pre zisťovanie údajov o polohe častíc v kryštálovej mriežke, a tým aj pre určovanie kryštálovej štruktúry látok (*röntgenová štruktúrna analýza*).

Použitie rovnice (6.18) ukážeme názorne na príklade. Reflexia prvého poriadku ($n = 1$) monochromatického röntgenového žiarenia s vlnovou dĺžkou $\lambda = 0,1542$ nm, získaného na medenej antikatóde (čiara K_α medi), na istej stene kryštálu chloridu sodného nastáva pri uhle dopadu

¹⁾ Dovtedy fyzici, aby dokázali elektromagnetickú povahu röntgenových lúčov, pokúšali sa o ich ohyb na umele rytých mriežkach. Tieto pokusy však boli bezvýsledné, zrejme preto, že také mriežky boli veľmi hrubé vzhľadom na veľmi krátke vlnové dĺžky röntgenových lúčov.

$\vartheta = 15^\circ 50'$. Dosadením týchto údajov do rovnice (6.18) vychádza pre medziorovinnú vzdialenosť v mriežke kryštálu NaCl

$$\bar{l} = \frac{n \lambda}{2 \sin \vartheta} = \frac{1 \cdot 0,1542}{2 \cdot 0,273} = 0,282 \text{ nm}$$

Pre stanovenie kryštálovej štruktúry pomocou monochromatických röntgenových lúčov sa v súčasnosti používa na prvom mieste *metóda otáčaného kryštálu*, predovšetkým v úprave *Weissenbergovej* a *Böhmovej*, pri ktorej sa dajú získať mimoriadne spoľahlivé výsledky. Pre orientačné účely, ako aj pre identifikáciu látok, možno použiť *práškovú metódu*, ktorú vypracovali P. Debye a P. Scherrer; táto metóda je však vhodná iba pre látky s vyššou symetriou.

Najdôležitejšou úlohou röntgenovej štruktúrnej analýzy je určenie rozmerov a tvaru základnej bunky daného kryštálu, jeho priestorovej grupy súmernosti, ako aj usporiadanie atómov v kryštálovej štruktúre. Matematické spracovanie výsledkov meraní umožňuje zostrojiť diagramy elektrónovej hustoty, ktoré dovoľujú stanoviť medzijadrové vzdialenosti a do istej miery aj posúdiť charakter väzby medzi časticami v kryštále.

Druhy kryštálových štruktúr

Podľa druhu častíc tvoriacich kryštálové štruktúry a charakteru súdržných síl pôsobiacich medzi týmito časticami, rozlišujeme štyri hlavné druhy kryštálových štruktúr: **iónové**, **atómové**, **molekulové** a **kovové**; istý prechodný druh tvoria **vrstevnaté** štruktúry.

Ďalej sa budeme podrobnejšie zaoberať jednotlivými druhmi kryštálových štruktúr, okrem kovových, o ktorých budeme písať v osobitnej kapitole o všeobecných vlastnostiach kovov.

a) Iónové kryštály

Iónové kryštály sú vytvorené *pravidelne sa striedajúcimi kationmi a aniónmi*, ktoré sú navzájom pútané *elektrostatickými príťažlivými silami*. Tieto sily nemajú určitú smerovú orientáciu, ale pôsobia všetkými smermi v priestore rovnomerne, takže každý ión rovnakou mierou pôsobí na všetky opačne nabité ióny, ktoré ho bezprostredne obklopujú. Preto tu nemožno hovoriť o väzbe medzi dvoma opačne nabitými iónmi, aká sa uplatňuje pri iónových molekulách v plynnom skupenstve, takže celý iónový kryštál sa javí ako akási jediná obrovská molekula.

Elektrostatické príťažlivé sily, ktoré sa riadia Coulombovým zákonom, sú veľmi veľké, a preto sú iónové kryštály málo prchavé, sú pomerne tvrdé, avšak obvykle krehké a príslušné látky majú vysoké body topenia a varu. Tieto látky sú väčšinou dobre rozpustné v polárnych rozpúšťadlách, najmä vo vode, pričom sa ionizujú, t. j. ióny pútané v ich kryštálovej štruktúre prechádzajú do roztoku (pozri str. 208), kde sú prakticky voľne pohyblivé a spôsobujú elektrickú vodivosť.

Keďže sily iónovej väzby nie sú orientované, je štruktúra iónových kryštálov podmienená len pomerom počtu jednotlivých druhov iónov (závisiacich od ich nábojov) a ich pomernou veľkosťou. Posledný činiteľ určuje geometriu kryštálovej štruktúry, ktorá sa dá charakterizovať *koordinačným číslom*¹⁾, t. j. počtom iónov (častíc, bezprostredne v kryštálovej štruktúre, obklopujúcich určitý ión (určitú časť).

Za účelom jednoduchého znázornenia geometrického usporiadania častíc

¹⁾ Nezamieňať s koordinačným číslom centrálného atómu v komplexoch (pozri str. 532).

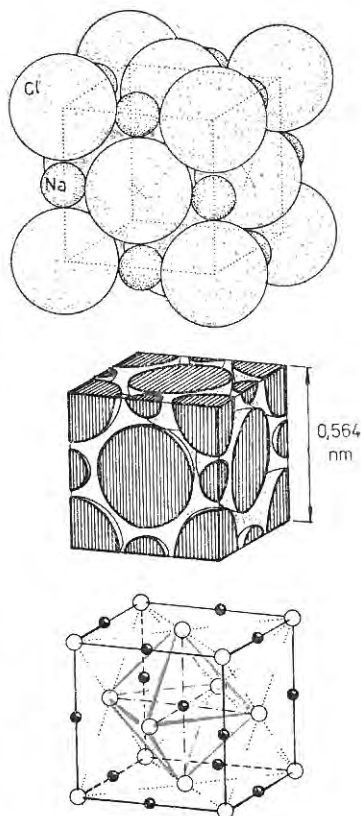
v kryštáli zaviedol P. Niggli tzv. *koordinačné vzorce* (štruktúrno-substančné). Koordinačný vzorec $\{\text{NaCl}_6\}$ napr. vyjadruje, že v kryštáli chloridu sodného je každý sodný ión obklopený šiestimi iónmi chloridovými a opačne každý chloridový ión je obklopený šiestimi iónmi sodnými, to znamená, že koordinačné číslo iónov sodných aj chloridových je šesť. Alebo vzorec $\{\text{SiO}_2\}$ naznačuje, že v kryštalickom oxide kremičitom je atóm kremíka spojený so štyrmi kyslíkovými atómami, takže má koordinačné číslo štyri a atóm kyslíka sa viaže s dvomi atómami kremíka, teda má koordinačné číslo dva. Iné príklady: $\{\text{CaF}_8\}$, $\{\text{TiO}_6\}$, $\{\text{AlF}_6\}$, $\{\text{SiC}_4\}$, $\{\text{Ca}(\text{CO}_3)_6\}$ a pod.

Je prirodzené, že potenciálna energia iónovej štruktúry (pozri str. 87) je najmenšia, ak je elektrické pole každého iónu čo najúplnejšie kompenzované, čo nastáva pri maximálne možných hodnotách koordinačných čísel. O týchto hodnotách rozhoduje veľkosť pomeru iónových polomerov katiónu a aniónu r_k/r_a .

Geometrickými úvahami môžeme dokázať, že v prípade iónovej zlúčeniny typu AB pri r_k/r_a v rozmedzí 0,414 až 0,732 uplatňuje sa koordinačné číslo šesť, kým pri $r_k/r_a > 0,732$ uplatňuje sa koordinačné číslo osem. Treba však poznamenať, že veľkosť pomeru r_k/r_a nie je jediným činiteľom, rozhodujúcim o spôsobe koordinácie. Spôsob koordinácie môže byť výrazne ovplyvnený aj rastúcim príspevkom kovalencie k súdržným silám v kryštále. Vzhľadom na to sa môže stať energeticky výhodnejšia štruktúra, ktorá nie je v súlade s požiadavkou maximálneho priblíženia sa iónov opačného náboja. Chlorid meďný má napr. hodnotu $r_k/r_a = 0,53$, avšak v kryštálovej štruktúre sa neuplatňuje koordinačné číslo šesť (typ NaCl, pozri ďalej), očakávané z geometrického hľadiska, ale nachádzame v nej koordinačné číslo štyri (typ sfaleritu, pozri str. 171), ktoré lepšie vyhovuje prevažne kovalentnému typu väzieb medzi atómami medi a chlóru.

Súčasne je vhodné si uvedomiť, že aj keď zlúčenina vytvára štruktúru charakteristickú pre iónové kryštály, charakter väzieb nemusí byť vždy prevažne iónový (napr. chlorid a bromid strieborný, sulfid olovnatý a i.).

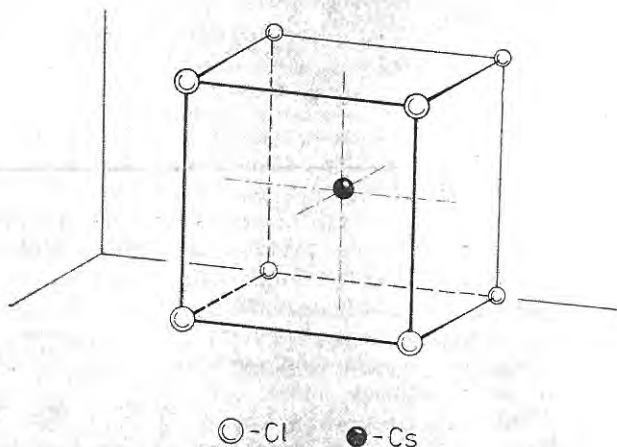
Pri iónových zlúčeninách typu AB s koordinačným číslom šesť sa vyskytuje *štruktúra chloridu sodného (kamennej soli)* NaCl. Základná bunka tejto štruktúry je znázornená na obr. 6.10. Vidíme, že každý ión Na^+ je obklopený šiestimi iónmi Cl^- , ktoré sa nachádzajú vo vrcholoch oktaédra, a opačne: $\{\text{NaCl}_6\}$. Môžeme si predstaviť, že túto štruktúru tvoria dve navzájom sa prestupujúce kubické



Obr. 6.10. Základná bunka štruktúry chloridu sodného

○ - Cl ● - Na

plošne centrovane mriežky, z ktorých každá je obsadená jedným druhom iónov. Tá istá štruktúra sa vyskytuje pri ostatných halogenidoch sodných, ďalej pri halogenidoch lítnych, draselných a rubídnych (okrem RbF), oxidoch a sulfidoch kovov alkalických zemín, AgCl, AgBr, NH₄I, CdO, MnO, PbS a i.



Obr. 6.11. Základná bunka štruktúry chloridu cézneho

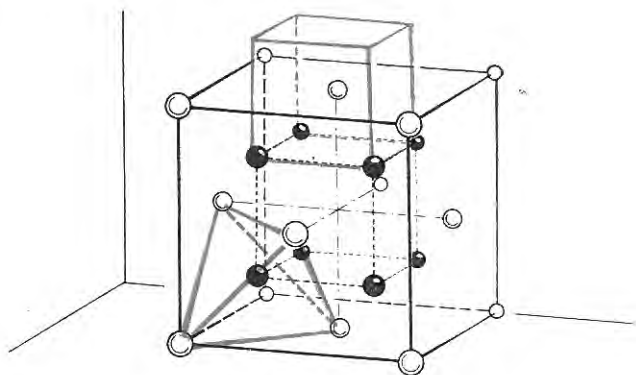
Ak sa pri iónových zlúčeninách typu AB objaví koordinačné číslo osem, vytvárajú štruktúru chloridu cézneho CsCl so základnou bunkou znázornenou na obr. 6.11. Je zrejmé, že každý ión Cs⁺ je obklopený ôsmimi iónmi Cl⁻, umiestnenými v rohoch kocky, a opačne: {CsCl₈}. Táto štruktúra sa môže považovať za zloženú z dvoch navzájom sa prestupujúcich primitívnych kubických mriežok; každá z nich je obsadená jedným druhom iónov. Rovnakú štruktúru má aj CsBr, CsI, RbF, NH₄Cl, NH₄Br, TlCl, TlBr, TlI a i.

V prípade iónových zlúčení typu AB₂ s dvojnásobným počtom aniónov oproti kationom je pochopiteľné, že v kryštálových štruktúrach musia byť koordinačné čísla kationov a aniónov v pomere 2 : 1. Pri vysokých hodnotách pomeru r_k/r_a vzniká štruktúra fluoridu vápenatého (fluoritu) CaF₂, ktorej základná bunka je znázornená na obr. 6.12. Každý ión Ca²⁺ je tu obklopený ôsmimi iónmi F⁻, ktoré obsadzujú rohy kocky a každý ión F⁻ je obklopený štyrmi iónmi Ca²⁺, uloženými vo vrcholoch tetraédra. Koordinačné číslo iónov Ca²⁺ v tejto štruktúre je teda osem a koordinačné číslo iónov F⁻ je 4 : {CaF₈}.

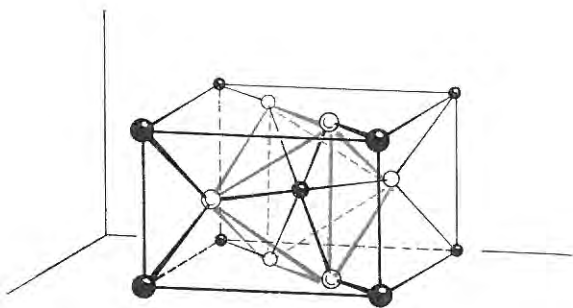
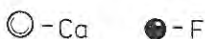
Ako vidíme na obr. 6.12, ióny Ca²⁺ obsadzujú kubickú plošne centrovanú mriežku, ktorá je prestúpená primitívnou kubickou mriežkou, obsadenou iónmi F⁻. V tej istej štruktúre krystalizuje napr. aj SrF₂, SrCl₂, BaF₂, CdF₂, CeO₂, ThO₂ a i.

S kryštálovou štruktúrou typu fluoritu sa stretávame takisto pri niektorých zlúčeninách typu A₂B, teda s dvojnásobným počtom kationov vzhľadom na anióny. V takom prípade sú však pomery obrátené, lebo pozície iónov Ca²⁺ v mriežke fluoritu

zaujímajú anióny B^{2-} a pozície iónov F^- zaujímajú katióny $A^+ : \{A_8 B\}$. Takúto *antištruktúru* vytvárajú napr. oxidy a sulfidy alkalickej kovov (s výnimkou céznych), karbid berýlnatý Be_2C , silicid horečnatý Mg_2Si a i.



Obr. 6.12. Základná bunka štruktúry fluoridu vápenatého



Obr. 6.13. Základná bunka štruktúry rutilu

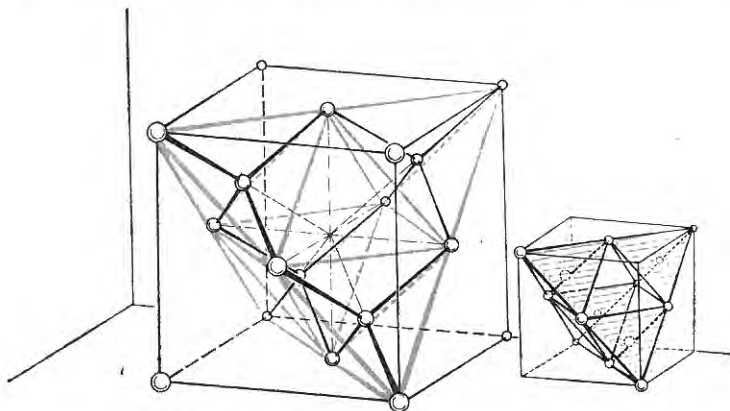


Pri malých hodnotách pomeru r_k/r_a vyskytuje sa pri iónových zlúčeninách typu AB_2 štruktúra rutilu TiO_2 so základnou bunkou znázornenou na obr. 6.13. V nej je každý ión Ti^{4+} obklopený šiestimi iónmi O^{2-} , rozmiestnenými vo vrcholoch oktaédra, a každý ión O^{2-} je obklopený tromi iónmi Ti^{4+} , obsadzujúcimi vrcholy rovnostranného trojuholníka. Koordinačné číslo iónov Ti^{4+} v tejto štruktúre je teda 6 a koordináčne číslo iónov O^{2-} je 3 : $\{TiO_3\}$. Je však pochopiteľné, že malý štvormocný katión Ti^{4+} prijíma v nemalej miere podiel na vonkajších elektrónových obaloch aniónov O^{2-} , takže treba pripustiť značnú účasť kovalencie na súdržných silách (porovnaj str. 91). Tú istú štruktúru má aj SnO_2 , PbO_2 , VO_2 , MnO_2 , MgF_2 , MnF_2 , FeF_2 , NiF_2 , ZnF_2 a i.

b) Atómové kryštály

Atómové kryštály sa skladajú z atómov, ktoré sú navzájom pospájané kovalentnými väzbami, takže celý kryštál predstavuje jedinú obrovskú molekulu. Energia kovalentných väzieb je obvykle veľká, a preto sa kryštály s takouto štruktúrou vyznačujú veľkou tvrdosťou; látky, ktoré ich tvoria, sú charakterizované vysokým bodom topenia, prípadne varu a prakticky úplnou nerozpustnosťou vo vode i vo všetkých ostatných rozpúšťadlách.

Kovalentné väzby sú vždy presne priestorovo orientované, a táto okolnosť si vynucuje pre určitý typ väzieb, daný charakterom (hybridizáciou) použitých väzbových orbitálov, vždy vyhovujúci spôsob stereochemického usporiadania viazaných atómov.



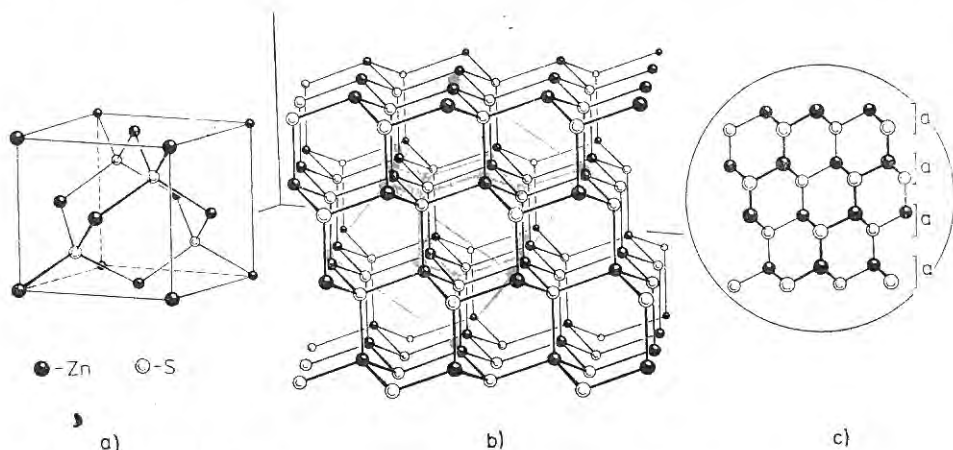
Obr. 6.14. Základná bunka štruktúry diamantu;

Vpravo je znázornené usporiadanie tetraédrov, vzniknutých väzbami vždy jedného atómu uhlíka so štyrmi susednými atómami uhlíka

Typy atómových štruktúr. Typickým príkladom atómového kryštálu je *diamant*, v ktorého štruktúre je každý atóm uhlíka viazaný štyrmi kovalentnými väzbami, vytvorenými použitím hybridných orbitálov sp^3 , so štyrmi susednými atómami uhlíka, ktoré sú umiestnené vo vrchoch tetraédra. Základná bunka mriežky diamantu, znázornená na obr. 6.14, je tvorená plošne centrovanou kockou, v ktorej sa nachádzajú ešte štyri ďalšie tetraedricky usporiadané atómy, ktoré patria inej plošne centrovanej kocke, posunutej vzhľadom na prvú o $1/4$ telesnej uhlopriečky. Štruktúru tohto druhu vytvára aj kremík, germánium a sivý cín.

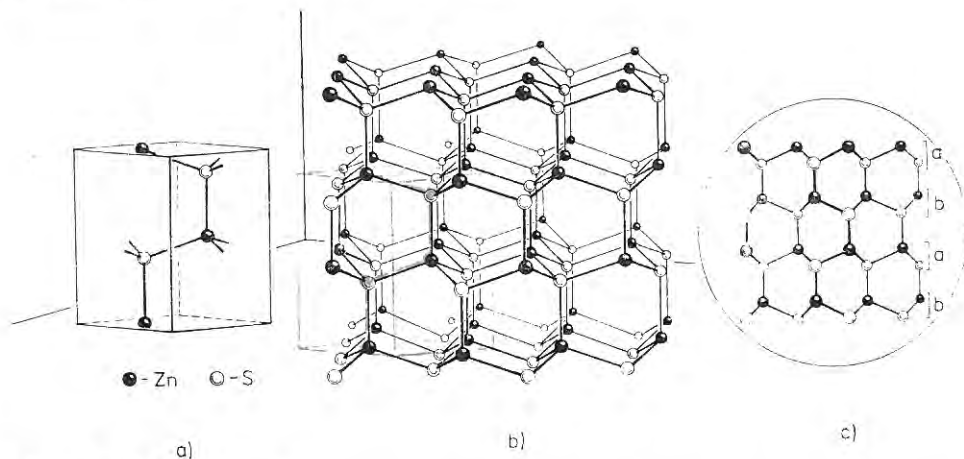
Pri zlúčeninách typu AB, v ktorých je väzba medzi atómami A a B prevažne kovalentná, objavuje sa *štruktúra sfaleritu* (kubická modifikácia ZnS), zriedkavejšie potom *štruktúra wurtzitu* (hexagonálna modifikácia ZnS). Atóm Zn^{II} má vo vrstve s hlavným kvantovým číslom štyri voľné orbitály s a p, ktorých kombináciou vznikajú hybridné orbitály sp^3 a tie sa používajú na vznik štyroch koordinačných väzieb (pozri str. 106) so susednými atómami S^{II} . Štruktúra sfaleritu (obr. 6.15) sa veľmi podobá štruktúre diamantu, s tým rozdielom, že základná bunka (obr. 6.15a) má plošne centrovanú kocku obsadenú atómami jedného druhu (napr. zinku) a do nej vložený tetraéder je vytvorený atómami druhého druhu (napr. síry). Každý atóm zinku je teda stredom tetraédra, vo vrchoch ktorého sú atómy síry a opačne: $\{ZnS_4\}$. Štruktúra wurtzitu (obr. 6.16), so základnou bunkou znázornenou na

obr. 6.16a, je tvorená dvoma prenikajúcimi sa hexagonálnymi mriežkami, z ktorých každá je obsadená atómami jedného druhu. V štruktúre sfaleritu kryštalizuje aj AgI, CuCl, CuBr, CuI, BeS, HgS, SiC a i., štruktúru wurtzitu má aj BeO, ZnO, CdS, NH_4F a i.



Obr. 6.15. Štruktúra sfaleritu;

a) základná bunka, b) pohľad na výsek kryštálovej štruktúry, c) zákonitosť nadväzovania vrstiev, tvorených lomenými šesťuholníkmi (porovnaj s b)



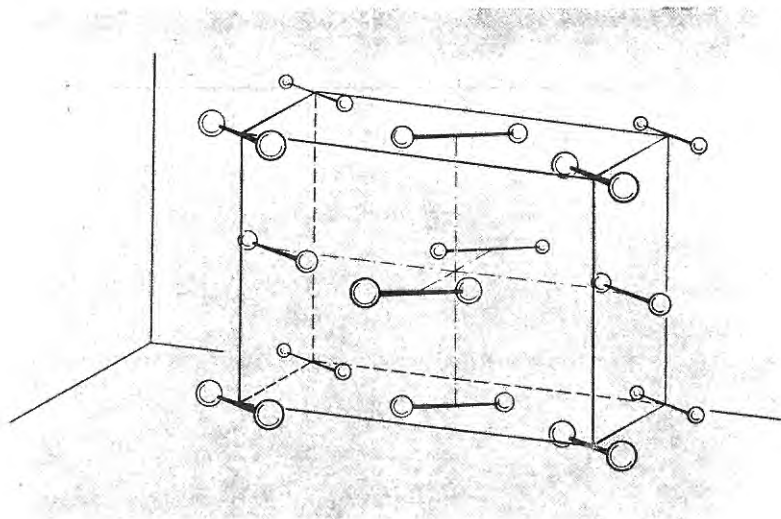
Obr. 6.16. Štruktúra wurtzitu;

a) základná bunka, b) pohľad na výsek kryštálovej štruktúry, c) zákonitosť nadväzovania vrstiev, tvorených lomenými šesťuholníkmi (porovnaj s b)

c) Molekulové kryštály

Molekulové kryštály sú tvorené jednotlivými molekulami, zloženými z konečného počtu atómov. Tieto molekuly sú navzájom viazané len silami van der Waalsovými (pozri str. 145), prípadne väzbami vodíkovým mostíkom (pozri str. 247), ktoré sú

veľmi slabé v porovnaní so silami ostatných chemických väzieb. V dôsledku toho sú molekulové kryštály mäkké, prechavé a látky s týmito kryštálmi majú nízke body topenia a varu. Pri obyčajnej teplote sú tieto látky prevažne plynné alebo kvapalné a len v prípade silne polarizovateľných molekúl vystupujú za obyčajných podmienok v tuhom stave (napr. jód, fosfor, síra). Ak sú ich molekuly nepolárne, rozpúšťajú sa len málo vo vode, alebo sa v nej vôbec nerozpúšťajú, naproti tomu sa dobre rozpúšťajú v nepolárnych rozpúšťadlách (napr. v sírouhlíku, benzéne a pod.). Ich roztoky v takýchto rozpúšťadlách nevedú elektrický prúd.



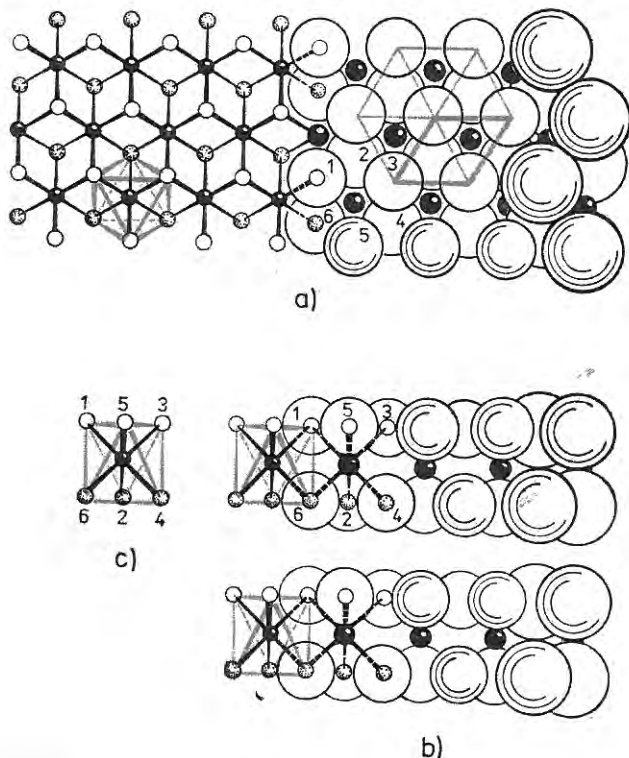
Obr. 6.17. Základná bunka štruktúry jódu

Van der Waalove sily nie sú orientované, a preto sa usporiadanie molekúl v kryštáloch riadi v podstate geometrickými faktormi, danými symetriou molekúl, zúčastňujúcich sa na ich stavbe. Napríklad tuhý *argón* má kubickú plošne centrovanú mriežku, obsadenú jednoatómovými guľovými „molekulami“ Ar. Iným príkladom je kryštál *jódu*, ktorý má ortorombickú, plošne centrovanú mriežku, obsadenú tyčinkovými molekulami I_2 (obr. 6.17).

d) Vrstevnaté kryštály

V prípade zlúčenín, ktoré obsahujú malé katióny s vyšším nábojom a objemné, ľahko polarizovateľné anióny, často vznikajú *vrstevnaté štruktúry*, ktoré sa skladajú z *rovín obsadených samotnými katiónmi*, ku ktorým z obidvoch strán priliehajú *roviny obsadené len aniónmi*. Každá rovina aniónov má v takej štruktúre na jednej strane v tesnej blízkosti rovinu katiónov a na druhej vo väčšej vzdialenosti zasa rovinu aniónov. Hoci elektrostatická odpudivosť medzi súhlasne nabitými rovinami aniónov usiluje sa túto štruktúru narušiť, energia spojená s polarizáciou je zrejme postačujúca pre jej zachovanie. Susedné roviny aniónov sú navzájom viazané van der Waalsovými

silami Londonovho typu (pozri str. 145), ktoré sú podstatne slabšie než väzbové sily vnútri trojrovinných vrstiev. Preto sú kryštály s vrstevnatou štruktúrou ľahko štiepateľné v rovinách rovnobežných s jednotlivými vrstvami.



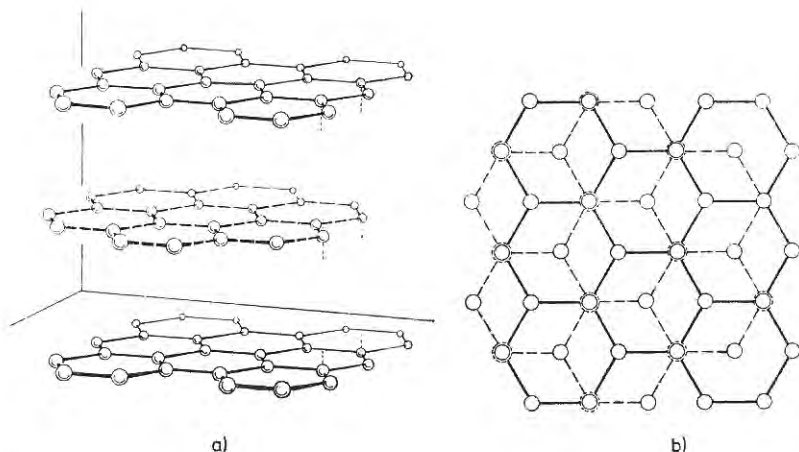
Obr. 6.18. Štruktúra jodidu kadmennatého;

a) pôdorys vrstvy, b) bokorys dvoch vrstiev, c) schéma koordinácie atómov I okolo atómu Cd. (Atómy kadmia sú označené tmavo)

Typy vrstevnatých štruktúr. Charakteristickým príkladom vrstevnatého kryštálu je jodid kadmennatý CdI₂, ktorého štruktúra je znázornená na obr. 6.18. V nej je každý ión Cd²⁺ oktaedricky obklopený šiestimi iónmi I⁻ a každý ión I⁻ má v blízkosti tri ióny Cd²⁺, umiestnené v rohoch základne trojbokej pyramídy, ktorej vrchol tvorí: {CdI₆}. Štruktúru tohto druhu má napríklad aj MgBr₂, MgI₂, CaI₂, HgI₂, PbI₂, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, Cd(OH)₂, SnS₂, TiS₂ a i.

Podstatne iný typ vrstevnatej štruktúry predstavuje tuha (grafit); táto štruktúra je vyznačená na obr. 6.19. Je zrejmé, že atómy uhlíka sú tu usporiadané do vrstiev

pravidelnej šesťuholníkovej stavby, v ktorých medzijadrová vzdialenosť C—C je 0,142 nm, kým vzdialenosť medzi týmito vrstvami je 0,335 nm. Každý uhlíkový atóm je viazaný troma kovalentnými σ -väzbami, vytvorenými použitím hybridných sp^2 -orbitálov, s troma susednými atómami, a ostávajúce $2p_z$ -orbitály (jeden na každom atóme) vytvárajú potom systém delokalizovaných π -orbitálov, rozložených nad a pod rovinou uhlíkových atómov. Medzi jednotlivými vrstvami uplatňujú sa len slabé disperzné sily a tým možno vysvetliť mäkkosť tuhy a jej ľahkú štiepatelnosť v smere vrstiev.



Obr. 6.19. Štruktúra tuhy;

a) axonometrický priemet, b) pôdorys troch vrstiev (krajné dve vrstvy sú vytiahnuté plnou čiarou, prostredná čiarokovane)

Veľmi podobnú štruktúru ako tuha vytvára aj *nitrid bóru* BN, pri ktorom sa v šesťuholníkovy stavaných vrstvách pravidelne striedajú atómy bóru a dusíka.

Celkom osobitné druhy vrstevnatých štruktúr sa vyskytujú pri niektorých *kremičitanoch*; spoločným znakom je tu existencia záporne nabitých vrstiev, ktorých súdržnosť sprostredkujú medzi ne vsunuté kationy kovov (pozri str. 423).

Poruchy v kryštálových štruktúrach

Kryštály s dokonale vyvinutou kryštálovou štruktúrou, v ktorej všetky častice bez výnimky zaujímajú rovnovážne polohy vymedzené príslušným štruktúrnym typom, sa v skutočnosti prakticky nevyskytujú. *Reálne kryštály majú kryštálovú štruktúru vždy viac alebo menej porušenú*, a to buď v dôsledku nepravidelností v rozmiestnení stavebných častíc, alebo prítomnosťou cudzích častíc v štruktúre.

V štruktúrach iónových kryštálov môžu byť niektoré ióny premiestnené zo svojich normálnych polôh do prázdnych miest medzi prítomnými iónmi. To sú *poruchy podľa Frenkela* a objavujú sa najmä v kryštáloch zlúčenín s malými kationmi v kombinácii so silne polarizovateľnými aniónmi. V kryštálovej štruktúre bromidu strieborného nachádza sa napr. pomerne mnoho iónov Ag^+ v medzerách. Iná porucha iónovej štruktúry tkvie v tom, že niektoré anióny a kationy v rov-

nakom množstve sú zo svojich normálnych polôh posunuté na povrch kryštálu. Tieto tzv. *poruchy podľa Schottkyho* sú najčastejšie vtedy, ak majú katióny a anióny približne rovnaké rozmery a ak nie sú anióny príliš náchylné k deformácii.

Vmedzerené atómy aj vakancie (prázdne miesta) môžu sa presunovať po kryštálovej štruktúre, čím sa vysvetľujú procesy difúzie a s nimi priamo súvisiaca iónová vodivosť kryštálov.

Častým dôsledkom porúch kryštálovej štruktúry je tvorba zlúčenín, ktorých chemické zloženie je do istej miery premenlivé, takže nie je v súlade so zákonom stálych zlučovacích pomerov. Takéto zlúčeniny sa často označujú ako **bertolidy**¹⁾ na rozdiel od zlúčenín, ktoré majú konštantné zloženie a pre ktoré bol zavedený názov **daltonidy**.²⁾ Sú známe v podstate štyri typy štruktúrnych porúch vedúcich k existencii bertolidov.

a) V štruktúre *chýbajú niektoré katióny*, to znamená, že sa vyskytujú *katiónové vakancie*, pričom všetky anióny sa udržiavajú vo svojich normálnych polohách. Ak má teda kryštál ako celok zotrvať v elektroneutrálnom stave, musia niektoré katióny v štruktúre nadobudnúť patrične vyšší kladný náboj. V kryštálovej štruktúre oxidu železnatého vždy napr. chýbajú isté množstvá iónov Fe^{2+} , a preto časť katiónových polôh je obsadená iónmi Fe^{3+} tak, aby na každú vakanciu Fe^{2+} pripadali dva ióny Fe^{3+} . Je zrejmé, že tento typ poruchy sa môže vyskytovať len pri zlúčeninách obsahujúcich katióny s pomerne ľahko premenlivým mocenstvom. Stretávame sa s ním aj v prípade oxidu kobaltnatého, nikelnatého, meďného a i.

b) V štruktúre *chýbajú niektoré anióny*, čiže objavujú sa *aniónové vakancie*, pričom katióny zostávajú vo svojich normálnych polohách. Aby sa zachovala elektroneutralita kryštálu, nachádza sa v štruktúre príslušné množstvo voľných elektrónov alebo katióny nižšieho náboja. Tento typ poruchy pozorujeme napr. pri chloride sodnom, chloride alebo bromide draselnom a i.

c) *Katióny zaujímajú v štruktúre niektoré prázdne miesta*. Je teda prítomný nadbytok katiónov, ktorý taktiež vyžaduje zodpovedajúcu účasť voľných elektrónov. S takouto poruchou sa stretávame napr. pri oxide alebo sulfide zinočnatom, oxide alebo sulfide kadmernom a i.

d) *Anióny zaujímajú v štruktúre niektoré prázdne miesta*. Nadbytok aniónov je v tom prípade kompenzovaný prítomnosťou katiónov vyššieho kladného náboja. Príkladom tejto poruchy môže byť oxid uraničitý.

Vyššie nabité ióny, prítomné v kryštáloch s poruchami typu a) a d), možno považovať za kladne nabité „diery“, ktoré sa môžu vplyvom tepelnej energie presunovať a sprostredkovať tak prechod elektrického prúdu. Inými slovami, takéto kryštály vystupujú ako *polovodiče*, ktoré patria k p-typu (pozitívne). Naproti tomu v kryštáloch s poruchami typu b) a c) môže byť elektrický prúd vedený samotnými elektrónmi a tieto kryštály sa teda správajú ako polovodiče n-typu (negatívne). Niektoré látky majú charakter polovodičov aj v dôsledku prítomnosti cudzích atómov v kryštálovej štruktúre (pozri str. 704).

Elektróny, prítomné v niektorých nestechiometrických halogenidoch alkalických kovov ako náhrada za aniónové vakancie, tzv. F-centrá, majú schopnosť absorbovať svetlo s určitou vlnovou dĺžkou z viditeľnej oblasti, a preto sfarbuje kryštály.

Pomocou štruktúrnych porúch možno vysvetliť aj *luminiscenčné javy* (*fosforescencia a fluorescencia*).

1) Podľa francúzskeho chemika C. L. Bertholleta, ktorý sa domnieval, že chemické zloženie zlúčenín všeobecne nie je konštantné (pozri str. 28).

2) Podľa Angličana J. Daltona, tvoreu klasickej náuky o atómoch (pozri str. 29).

Polymorfia a izomorfia

Niekedy sa stáva, že látka toho istého zloženia v závislosti od vonkajších podmienok *existuje v rôznych kryštalických formách (modifikáciách)*. Tento jav sa bežne označuje ako *polymorfia*; v prípade prvkov sa hovorí o *alotropii*. Každá kryštalická forma polymorfnnej látky je stála len v určitom rozmedzí teploty a tlaku. Teplota, pri ktorej za daného tlaku jedna polymorfná modifikácia prechádza na druhú, sa nazýva *bod premeny*. Ak napr. zahrievame pomaly ortorombickú síru za tlaku 1 atm, začne pri 95,6 °C prechádzať na síru monoklinickú a naopak, keď monoklinickú síru ochladzujeme, mení sa pri tej istej teplote na síru ortorombickú. Iným príkladom môže byť oxid kremičitý, ktorý vytvára tri základné modifikácie, a to trigonálny, prípadne hexagonálny kremeň, hexagonálny tridymit a kubický cristobalit, pričom body premeny sú 870 °C a 1 470 °C pri atmosferickom tlaku. Poznamenajme však, že premeny medzi jednotlivými modifikáciami tu nastávajú veľmi pomaly, takže sa často stretávame s metastabilnými stavmi (pozri str. 179).

Niektoré látky, ktoré majú podobnú chemickú štruktúru, vytvárajú kryštály takmer zhodného tvaru, ktoré patria do rovnakej kryštalografickej sústavy. Takéto látky sa označujú ako *izomorfné* a samostatný jav sa nazýva *izomorfia*. Ako príklad izomorfných látok možno uviesť $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ a $\text{MnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ alebo MgCO_3 , FeCO_3 , MnCO_3 a ZnCO_3 . Charakteristickou vlastnosťou izomorfných látok je schopnosť vytvárať *zmesové kryštály*, v ktorých sa jednotlivé zložky zastupujú takmer v ľubovoľných vzájomných pomeroch. Napríklad izomorfné kamence (pozri str. 482) $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ a $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ vytvárajú zmesové kryštály zloženia $\text{K}(\text{Al}, \text{Cr})(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, v ktorých môže byť pomer $\text{Al}^{3+} : \text{Cr}^{3+}$ síce ľubovoľný, ale súčet $\text{Al}^{3+} + \text{Cr}^{3+}$ vyhovuje vždy stechiometrickému vzorcu $\text{KM}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$.

Pôvodne sa predpokladalo (E. Mitscherlich 1818), že príčina izomorfie je najmä v podobnosti chemických vlastností príslušných látok. Tento názor bol však neskôršie pozmenený v tom zmysle, že izomorfia súvisí nie natoľko s chemickou príbuznosťou, ako najmä s dostatočne blízkymi rozmermi základnej bunky a s podobnosťou v súdržných silách medzi stavebnými časticami. Takéto častice takýchto vlastností môžu potom obsadzovať ten istý typ kryštálovej mriežky a v tom spočíva zo štruktúrneho hľadiska tvorba zmesových kryštálov. Ukázalo sa, že podmienkou pre tvorbu zmesových kryštálov je, aby rozdiel v polomeroch zastupujúcich sa iónov nebol väčší než 15 % polomeru menšieho z nich. Napríklad uhličitan horečnatý MgCO_3 tvorí zmesové kryštály s uhličitanom železnatým FeCO_3 , netvorí ich však už s vápencom CaCO_3 , a to pre prílišný rozdiel v polomeroch iónov Mg^{2+} a Ca^{2+} (52,3 %), aj keď chemická podobnosť uhličitanu horečnatého a vápenatého je väčšia. Na druhej strane hoci vápenec je izoštruktúrny s dusičnanom sodným NaNO_3 , netvorí s ním zmesové kryštály, pretože nejde o látky chemicky príbuzné. V takýchto prípadoch hovoríme o *izotypii*.

SKUPENSKÉ ZMENY

Topenie a tuhnutie

Ak zohrievame tuhú kryštalickú látku, zvyšuje sa intenzita kmitavého pohybu častíc obsadzujúcich kryštalovú mriežku, a teda aj ich kinetická energia. Tým sa

zoslabuje vzájomná súdržnosť častíc, takže ich stálosť v kryštálovej štruktúre sa znižuje. Konečne pri určitej teplote prekoná kinetická energia kmitajúcich častíc pôsobenie súdržných síl medzi časticami, kryštálová štruktúra sa rúca a látka sa mení na kvapalinu, to znamená, že sa topí. Teplota, pri ktorej *topenie* určitej látky nastáva, závisí jedine od vonkajšieho tlaku a nazýva sa *bodom topenia*. Táto teplota zostáva v priebehu topenia čistej kryštalickej látky konštantná, lebo dodávaná tepelná energia sa celkom spotrebuje na prekonanie súdržnosti častíc, a preto sa neprejaví zvýšením teploty. Množstvo tepla, ktoré sa musí dodať tuhej látke zahriatej na bod topenia, aby sa premenila na kvapalinu tej istej teploty, označuje sa ako *skupenské teplo topenia*. Poznáme *merné skupenské teplo topenia*, ktorého jednotku je $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ alebo $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$, a *mólové skupenské teplo topenia* s jednotkou $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ alebo $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Doteraz sa však používajú zakázané jednotky $\text{cal} \cdot \text{g}^{-1}$ a $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Opačným procesom je *tuhnutie* kvapalín, ktoré prebieha pri tom istom tlaku a pri rovnakej teplote ako topenie (*bod tuhnutia*) a vyznačuje sa rovnakým tepelným efektom, avšak s opačným znamienkom (*skupenské teplo tuhnutia*).

Vyparovanie a kondenzácia

Pri kvapaline za akejkoľvek teploty vždy isté množstvo častíc prechádza nad povrch kvapaliny do plynného skupenstva; tento jav nazývame *vyparovanie*. Je zrejmé, že sa vyparujú tie častice, ktoré sa v dôsledku zvýšenia svojej kinetickej energie môžu vymaniť z príťažlivého pôsobenia susedných častíc a preletieť povrchovou vrstvou do priľahlého priestoru. Priamym dôsledkom toho je, že na vyparovanie kvapalín sa spotrebuje tepelná energia, takže vyparovanie prebieha tým ľahšie, čím je teplota vyššia. Množstvo tepla, ktoré sa musí dodať kvapaline, aby pri danej teplote prešla do plynného skupenstva, nazýva sa *skupenské teplo vyparovania* (merné alebo mólové); udáva sa v tých istých jednotkách ako skupenské teplo topenia.

Niektoré častice uvoľnené z kvapaliny sa do nej po odraze od okolitých častíc môžu opäť zachytiť, čo sa prirodzene stáva tým častejšie, čím väčšia je hustota častíc v priestore nad kvapalinou. Po určitej dobe teda nastane taký stav, že v časovej jednotke vystúpi z kvapaliny rovnaký počet častíc, aký sa do nej v tej istej dobe navráti. Vtedy sa ustáli medzi kvapalinou a príslušnou parou rovnováha, ktorá má obdobie ako rovnováhy chemické (pozri str. 192) dynamický charakter. Para, ktorá je v rovnováhe s príslušnou kvapalinou, označuje sa ako *nasýtená*. *Tlak nasýtenej pary* určitej látky závisí jedine od teploty, s ktorou výrazne vzrastá. Ak stúpne teplota tak, že tlak nasýtenej pary dosiahne hodnoty okolitého tlaku, môžu sa tieto pary rozpínať do okolia a uľahčovať tak tvorbu nových pár, takže vyparovanie bude veľmi intenzívne a bude prebiehať nielen na povrchu, ale aj vnútri kvapaliny. Tento jav sa označuje ako *var* a teplota, pri ktorej za daného tlaku prebieha, nazýva sa *bod varu*. Kým kvapalina vri, má stálu teplotu, lebo všetko dodané teplo sa spotrebuje na prekonanie súdržnosti častíc v kvapalnom skupenstve. Množstvo tepla potrebné na to, aby sa vriaca kvapalina premenila na nasýtenú paru tej istej teploty, nazýva sa *skupenské teplo varu*. Je prirodzene rovnaké ako skupenské teplo vyparovania pri rovnakej teplote.

Opačný dej vyparovaniu je *kondenzácia pár*, ktorá nastáva vtedy, keď sa nasýtená para ochladzuje alebo stláča. Kondenzácia je spojená s rovnakým tepelným efektom ako vyparovanie pri tej istej teplote a rozdiel je len v znamienku (*kondenzčné skupenské teplo*).

Sublimácia

Niektoré kryštalické látky môžu priamo prechádzať do plynného skupenstva bez predchádzajúceho topenia. Takáto skupenská zmena sa označuje ako *sublimácia*. Je možná len pri nižších tlakoch, než je tlak zodpovedajúci trojitému bodu (pozri str. 179) príslušnej látky a výrazne sa prejavuje pri tých látkach, ktorých nasýtené pary dosahujú už pod týmto bodom tlak, ktorý sa rovná atmosferickému tlaku. Také látky sa nemôžu vôbec získať za atmosferického tlaku v kvapalnom skupenstve, avšak vhodným zvýšením tlaku sa môžu previesť aj do kvapalného stavu. Množstvo tepla, potrebné na sublimáciu uvažovanej látky pri danej teplote, nazýva sa *skupenské teplo sublimácie* alebo *sublimačné teplo* (merné alebo mólové); jeho jednotky sú rovnaké ako pri predtým uvedených skupenských teplách.

Gibbsov zákon fáz a fázové diagramy

Ak sa nachádza sústava v takom stave, že za nemeniacich sa vonkajších podmienok nepodlieha nijakej látkovej alebo energetickej zmene, hovoríme, že je v *rovnováhe*. Ak je sústava v rovnováhe, má za daných podmienok najmenšiu možnú zásobu energie a v akomkoľvek inom stave je jej obsah energie vždy vyšší. V tom prípade možno teda očakávať, že v sústave budú prebiehať *samovoľné zmeny*, v dôsledku ktorých sa energia sústavy znižuje, a to dovtedy, kým sa nedosiahne *stabilná rovnováha* vyznačujúca sa *minimum energie*.

Ako sme poznali, existuje napr. rovnováha medzi kvapalinou a jej nasýtenou parou alebo medzi tuhou látkou a jej taveninou, prípadne medzi dvoma modifikáciami tej istej látky a pod.

J. W. GIBBS (1875) odvodil na základe termodynamiky dôležitú podmienku akejkoľvek rovnováhy v heterogénnej sústave. Táto podmienka sa označuje ako **Gibbsov zákon fáz** a možno ju vyjadriť rovnicou

$$f + v = s + 2 \quad (6.19)$$

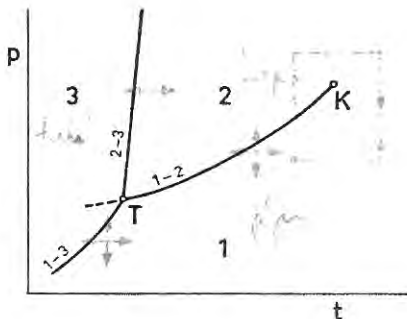
kde f je počet rôznych fáz (pozri str. 22) nachádzajúcich sa v danej sústave, s — počet nezávislých zložiek (pozri str. 22), ktoré tvoria danú sústavu a v — počet stupňov voľnosti sústavy. *Stupňami voľnosti* sa rozumie počet vnútorných premenných (teplota, tlak, koncentrácia), ktoré sa môžu nezávisle meniť bez toho, aby sa porušila rovnováha sústavy. Jediná zložka v jednej fáze, napr. para, má dva stupne voľnosti a môže sa teda nezávisle meniť jej teplota aj tlak. Kvapalina a jej nasýtená para je sústava tvorená jednou zložkou v dvoch fázach a má teda jeden stupeň voľnosti, ktorým je teplota, určujúci už tlak nasýtených pár. Podobne kvapalný roztok tuhej neprechavej látky je dvojzložková sústava v dvoch fázach, takže má dva stupne voľnosti, totiž teplotu a koncentráciu roztoku, ktorými je potom určený tlak nasýtených pár rozpúšťadla.

Fázový diagram. Všetky rovnovážne pomery, týkajúce sa jednozložkových sústav, možno vyjadriť *fázovým diagramom*, ktorý zostavíme vynášaním teplôt (na os úsečiek) proti zodpovedajúcim tlakom (na os poradníc). Na obr. 6.20 je schematicky vyznačený jednoduchý fázový diagram, v ktorom jednotlivé krivky zodpovedajú rovnovážnym stavom vždy medzi dvoma skupenskými fázami látky, ktorých oblasti existencie navzájom oddeľujú. Krivka 1—2, oddeľujúca oblasť kvapalnej fázy od oblasti plynnej fázy, nazýva sa *krivka vyparovania* a znázorňuje

závislosť tlaku nasýtených pár nad kvapalinou od teploty. Pre tie hodnoty teploty a tlaku, ktorým prináleží niektorý bod krivky vyparovania, je kvapalná fáza v rovnováhe s plynnou fázou a látka sa môže vyskytovať v oboch fázach. Pri vyššej teplote a nezmenenom tlaku alebo pri nižšom tlaku a stálej teplote je možná len plynná fáza, a to *prehriata para*; naopak zase pri nižšej teplote a rovnakom tlaku,

Obr. 6.20. Jednoduchý fázový diagram;

1 — oblasť plynnej fázy, 2 — oblasť kvapalnej fázy, 3 — oblasť tuhej fázy, T — trojitý bod, K — kritický bod. (Šípkami sú vyznačené prechody z dvojfázových sústav do sústavy s jednou fázou a čiarkovane je vyznačený spôsob, akým možno z kvapalnej fázy prísť do plynnej fázy alebo naopak bez skupenskej zmeny)



prípadne vyššom tlaku a tej istej teplote môže existovať len kvapalná fáza (pozri obr. 6.20). Krivka 2—3, ktorá oddeľuje oblasť fázy kvapalnej a tuhej, nazýva sa *krivka topenia*. Znázorňuje závislosť bodu topenia od vonkajšieho tlaku a naznačuje, že bod topenia, ako je to pri väčšine látok, posunuje sa s rastúcim tlakom k vyšším hodnotám. (Graf však nemá udanú nijakú mierku a krivka topenia je v skutočnosti oveľa strmšia, pretože účinok tlaku na bod topenia je len nepatrný.) Napokon krivka 1—3, oddeľujúca oblasť fázy tuhej a plynnej, nazýva sa *krivka sublimácie* a znázorňuje závislosť tlaku nasýtených pár nad tuhou fázou od teploty.

Krivka vyparovania, topenia a sublimácie sa pretínajú v jednom bode, v ktorom sú v rovnováhe všetky tri skupenské fázy látky, preto sa tento bod nazýva *trojitý*. Oxid uhličitý má napr. trojitý bod určený hodnotami teploty $-56,6^{\circ}\text{C}$ a tlaku 484 MPa alebo pri vode je v trojitom bode teplota $+0,01^{\circ}\text{C}$ ¹⁾ a tlak 613 Pa.

Metastabilné stavy

Je známe, že látky sa môžu pri opatrnom ochladzovaní udržať v kvapalnom stave aj pri teplotách a tlakoch nižších, než sú ich hodnoty zodpovedajúce trojitému bodu. Tomuto javu hovoríme *podchladenie*. Stav podchladenej kvapaliny je vo fázovom diagrame na obr. 6.20 vyznačený prerušovanou čiarou, ktorá vychádza z trojitého bodu ako pokračovanie krivky vyparovania. Je zrejmé, že podchladená kvapalina má väčší tlak pár, ako zodpovedá tuhému skupenstvu za rovnakej teploty. Preto nie je stála, ale otrasom alebo stykom s kryštálom tuhej fázy rýchlo tuhne, pričom uvoľneným skupenským teplom tuhnutia teplota vystúpi na príslušný bod

¹⁾ Teplota trojitého bodu vody je jedným z medzinárodne prijatých hlavných teplotných bodov.

tuhnutia. Rovnovážny stav podchladených kvapalín sa podľa W. Ostwalda označuje ako *metastabilný*. Podobným metastabilným stavom je *prehriatie* kvapaliny nad jej bod varu, podchladenie plynu, prípadne pary pod teplotu, pri ktorej by malo dôjsť ku skvapalneniu, *presýtenie* roztoku, udržanie sa kryštálovej modifikácie v oblasti teplôt, prípadne tlakov mimo jej oblasti existencie vo fázovom diagrame a i.

Výskyt metastabilných stavov bežne súvisí s ťažkosťami, ktoré sa vyskytujú pri tvorbe zárodočných častíčkovej novej fázy, napr. kryštálových zárodokov v kvapaline ochladenej na bod tuhnutia, prípadne v nasýtenom roztoku, alebo maličkých bublín pary v kvapaline zahriatej na bod varu a pod. Tieto zárodoky sa totiž pre svoje malé rozmery vyznačujú zvýšeným obsahom energie, ktorý znižuje ich stabilitu a tým viac alebo menej brzdí proces vzniku novej fázy.

Kritický stav látok

Krivka vyparovania, znázornená na obr. 6.20 krivkou 1—2, neprebíha do nekonečna, ale je ukončená bodom *K*, ktorý patrí stavu nazvanému *kritický*. Teplota a tlak, zodpovedajúci tomuto stavu, sa označujú ako *kritická teplota* t_k a *kritický tlak* p_k .

V kritickom stave má mól nasýtenej pary ten istý objem ako rovnaké množstvo vriacej kvapaliny, takže i hustoty obidvoch fáz sú rovnaké a mizne vôbec akýkoľvek rozdiel medzi obidvoma fázami. Preto sa stráca aj rozhranie medzi obidvoma fázami a povrchové napätie sa rovná nule. Krátko povedané, kvapalina aj para tvoria už len jednu fázu.

Z fázového diagramu na obr. 6.20 je zrejmé, že pri vyššej teplote než kritická nemôže sa látka ani najväčšími tlakmi previesť zo stavu plyného do kvapalného. Toto vysvetľuje neúspech starších pokusov, pri ktorých sa nepodarilo ani tlakom tisíc MPa skvapalniť niektoré tzv. *permanентné plyny*. Až po ochladení na teplotu nižšiu ako kritická možno prehriatu paru vhodným znížením teploty alebo zvýšením tlaku, prípadne kombináciou obidvoch týchto účinkov previesť na nasýtenú a tú potom ďalším ochladením alebo stlačením napokon na kvapalinu. Čím nižšia je teplota plynu pod kritickou teplotou, tým menší tlak prirodzene stačí na jeho skvapalnenie. Pre skvapalnenie plynov je teda *rozhodujúca ich teplota*.

Na doplnenie uvádzame v tab. 6.1 kritické hodnoty niektorých vybraných látok.

Tabuľka 6.1

KRITICKÉ HODNOTY NIEKTORÝCH LÁTOK

Látka	t_k [°C]	p_k [MPa]	Látka	t_k [°C]	p_k [MPa]
Hélium	−267,9	0,229	Chlorovodík	+ 51,4	7,79
Vodík	−239,9	1,30	Sírovodík	+100,4	8,44
Dusík	−147,2	3,13	Amoniak	+133	10,63
Oxid uhľnatý	−138,8	3,32	Chlór	+144	7,97
Kyslík	−118,9	4,75	Oxid siričitý	+157,5	7,41
Metán	−82,9	4,37	Éter	+193,7	3,42
Oxid uhličitý	+31	7,15	Voda	+374	20,64

7. CHEMICKÉ REAKCIE

Ako sme už spomenuli na str. 26, *látkové zmeny, ktoré prebiehajú medzi prvkami a zlúčeninami v dôsledku ich vzájomného pôsobenia alebo účinkom rôznych druhov energie, sú chemické reakcie*. V priebehu chemickej reakcie sa nemení celkový počet a druh atómov, z ktorých sa skladajú látky prítomné v reakčnej sústave, ale iba zanikajú jedny a vznikajú nové chemické väzby. Všetky zmeny, ktorým podliehajú atómy reagujúcich látok pri chemických reakciách, sú teda obmedzené na elektrónové obaly týchto atómov. Týmto sa líšia chemické reakcie od tzv. jadrových reakcií, v ktorých sa menia jadrá zúčastnených atómov.

Chemické reakcie sa môžu študovať zásadne z dvojakého hľadiska. Predmetom štúdia môže byť napr. len energetická stránka chemických reakcií v spojení s podmienkami, v ktorých sa dosahuje rovnovážny stav reakcií. To je náplň *chemickej termodynamiky*, ktorú zaujíma jedine počiatočný a konečný stav každej reakcie bez prihliadnutia na mechanizmus, ktorým sa dôjde k výslednej chemickej zmene. Iný výskumný smer predstavuje *reakčná kinetika*, ktorá sleduje priebeh chemických reakcií v závislosti od času, ďalej činitele, ktoré tento priebeh ovplyvňujú. Konečným výsledkom takéhoto štúdia je objasnenie *reakčného mechanizmu*, ktorým rozumieme spôsob, akým sa určitý chemický proces uskutočňuje a prebieha. Kinetický výskum chemických reakcií je všeobecne zložitejší než termodynamický, najmä preto, že odvodenie reakčného mechanizmu často vyžaduje dôkladne poznať chemickú štruktúru reagujúcich látok, a to nielen v pôvodnom stave, ale aj v priebehu reakcie pri tvorbe rôznych medziproduktov.

Je prirodzené, že všestranné a podrobné poznatky o chemických reakciách možno nadobudnúť len vhodným kombinovaním obidvoch predchádzajúcich výskumných metód, i keď sa zdá, že ťažisko záujmu teoretických chemikov sa v ostatnom čase presúva skôr do oblasti reakčnej kinetiky.

Klasifikácia chemických reakcií

Chemické reakcie možno klasifikovať podľa rozličných hľadísk. V učebniciach bežne používané rozdelenie chemických reakcií na *reakcie syntézy, rozkladu, nahradzovania (substitúcie) a podvojnnej zámeny (metatézy)* je formálne a pre naše účely málo vyhovujúce. Podstatne prijateľnejšie je také rozdelenie chemických reakcií, ktoré prihliada na ich chemickú podstatu a vystihuje, aspoň v najhrubších rysoch, i mechanizmus jednotlivých druhov reakcií. Týmto požiadavkám vyhovuje nasledujúca klasifikácia:

1. **reakcie protolytické**, pri ktorých sa vymieňa protón medzi kyselinou a zásadou;

2. **reakcie oxidačno-redukčné**, pri ktorých nastáva výmena elektrónov medzi oxidovadlom a redukovadlom;

3. **reakcie vylučovacie**, pri ktorých vznikajú produkty málo rozpustné (*reakcie zrážacie*) alebo prehavé;

4. **reakcie tvorby alebo rozkladu komplexu**, pri ktorých vzniká alebo sa štiepi koordinačná väzba.

Jestvujú aj iné hľadiská, podľa ktorých sa robí klasifikácia chemických reakcií. Napríklad, v závislosti od toho, či sa reakciou uvoľňuje alebo spotrebuje teplo, rozdeľujeme chemické reakcie na *exotermické a endotermické* (pozri str. 197); v závislosti od toho, či sú všetky reagujúce látky v jednej fáze alebo vo viacerých fázach, rozoznávame reakcie *homogénne a heterogénne* atď. V nasledujúcej stati sa oboznámime s kinetickým triedením chemických reakcií, a to na základe ich molekulovosti alebo reakčného poriadku (pozri str. 185). Treba však mať na zreteli, že reálny chemický proces možno súčasne zahrnúť do viacerých klasifikačných skupín. Súvisí to s tým, že jeden a ten istý chemický dej má veľký počet rôznych osobitostí.

V nasledujúcej časti tejto kapitoly sa budeme zaoberať niektorými všeobecnými stránkami chemických reakcií, ako otázkou kinetiky chemických reakcií, chemickou rovnováhou a energetickými prejavmi pri chemických reakciách.

RÝCHLOSŤ CHEMICKEJ REAKCIE

Ak máme určitú sústavu látok, môžeme na základe termodynamických výpočtov zistiť, či sa medzi týmito látkami zásadne môže uskutočniť chemická reakcia. Nemenej významná je otázka, aký bude v daných podmienkach časový priebeh tejto reakcie, teda aká bude jej kinetika. Preto treba stanoviť meradlo pre posúdenie rýchlosti chemickej reakcie. Pre tento účel sa zavádzajú niektoré špeciálne veličiny, z ktorých spomenieme reakčnú rýchlosť J a rýchlosť prírastku koncentrácie látky B , v_B .

V reakčnej kinetike sa zaviedol spôsob vyjadrovať *chemické rovnice v anulovanom tvare*, ktorý vo všeobecnosti je:

$$\nu_{B_1}B_1 + \nu_{B_2}B_2 + \dots + \nu_{B_i}B_i = \sum_B \nu_B B = 0 \quad (7.1)$$

$B_1, B_2, \dots, B_i$ sú vzorce reagujúcich látok a $\nu_{B_1}, \nu_{B_2}, \dots, \nu_{B_i}$ sú príslušné stochiometrické koeficienty. Tieto koeficienty majú záporné hodnoty pri východiskových látkach, ktoré reakciou ubúdajú, kladné zasa pri reakčných produktoch, ktorých reakciou pribúda.

Podľa toho napr. v prípade reakcie



$$B_1 = \text{HI}, B_2 = \text{H}_2, B_3 = \text{I}_2 \quad \text{a} \quad \nu_{B_1} = -2, \nu_{B_2} = 1, \nu_{B_3} = 1$$

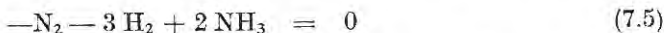
a píšeme:

$$\text{H}_2 + \text{I}_2 - 2 \text{HI} = 0 \quad (7.3)$$

alebo v prípade reakcie



máme podobne $B_1 = N_2$, $B_2 = H_2$, $B_3 = NH_3$ a $\nu_{B_1} = -1$, $\nu_{B_2} = -3$, $\nu_{B_3} = 2$, takže



Zavedenie vysvetleného spôsobu notácie neznamená, že v bežných prípadoch nebudeme chemické reakcie vyjadrovať aj naďalej obvyklým spôsobom, t. j. s *reaktantmi* na ľavej a s *reakčnými produktmi* na pravej strane príslušnej rovnice.

Ak uvažujeme všeobecnú reakciu (7.1), je **rozsah reakcie** ξ určený diferenciálom $d\xi$, ktorý vyjadruje nekonečne malý vzrast tejto veličiny

$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B} \quad (7.6)$$

kde n_B je látkové množstvo a ν_B stechiometrický koeficient látky B. Elementárny rozsah reakcie je teda nekonečne malý vzrast látkového množstva pripadajúci na jednotkový stechiometrický koeficient danej reakčnej zložky. **Reakčná rýchlosť** J je teraz definovaná ako *rýchlosť prírastku rozsahu reakcie*, to znamená *prírastok rozsahu reakcie za jednotku času*. Matematický výraz pre reakčnú rýchlosť J získame vydelením rovnice (7.6) nekonečne krátkym časom dt

$$J = \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dn_B}{dt} \quad (7.7)$$

Jednotkou reakčnej rýchlosti je $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$. Táto veličina nezávisí od voľby látky B ani od podmienok, v ktorých reakcia prebieha (môže sa napr. meniť objem s časom).

Vydelíme rovnicu (7.7) objemom V reakčnej sústavy, ktorý nezávisí od času; dostaneme:

$$\frac{J}{V} = \frac{1}{\nu_B} \frac{d\left(\frac{n_B}{V}\right)}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} \quad (7.8)$$

kde $c_B = n_B/V$ je koncentrácia látky B. Veličina

$$\frac{dc_B}{dt} = \nu_B \quad (7.9)$$

t. j. podiel nekonečne malého prírastku koncentrácie látky B, dc_B , a zodpovedajúceho nekonečne krátkeho času, dt , sa doteraz nazývala reakčnou rýchlosťou. V súčasnosti sa pre túto veličinu zavádza označenie **rýchlosť prírastku koncentrácie látky B**. Jej jednotkou je $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ alebo $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$; $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} = 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

Rýchlosti chemických reakcií môžu byť veľmi rôzne. Niektoré reakcie prebiehajú veľmi rýchle (napr. neutralizácia kyselín hydroxidmi, zrážacie reakcie) a iné naopak pomaly (napr. reakcia vodíka s kyslíkom na vodnú paru pri izbovej teplote). Rýchlosť danej chemickej reakcie môže ovplyvniť viac činiteľov, ako koncentrácia reagujúcich látok, teplota, prítomnosť prímiesí, osobitné fyzikálne podmienky (napr. vplyv rôzneho žiarenia bohatého na energiu, elektrického výboja a pod.), skupenský stav reagujúcich látok, ako aj ich fyzikálny stav (napr. pre tuhú látku štruktúra povrchu) a iné.

Všetky uvedené faktory možno za určitých predpokladov zhrnúť do troch skupín a povedať, že rýchlosť chemickej reakcie v podstate závisí od:

- a) koncentrácie reagujúcich látok,
- b) teploty,
- c) prítomnosti katalyzátorov.

Prv než sa budeme zaoberať jednotlivými vplyvmi, treba zdôrazniť, že pri kinetickom hodnotení reakcií sa musí prihliadať na to, či reakcia prebieha v homogénnej alebo v heterogénnej sústave (rovnica (7.6) od toho nezávisí). V ďalšom texte budeme otázku rýchlosti a rovnováh rozoberať predovšetkým na homogénnych sústavách; o problematike heterogénnych sústav sa zmienime osobitne.

Závislosť rýchlosti reakcie od koncentrácie reagujúcich látok

Uvažujme o homogénnej reakcii v plynnej fáze alebo v roztoku



Ak má táto reakcia prebiehať, je nevyhnutné, aby sa stretli častice látok C a D. Rýchlosť prírastku koncentrácie B bude prirodzene tým vyššia, čím toto stretnutie bude častejšie. Ak zvýšime n -krát koncentráciu látky C (alebo D), pri nezmenenej koncentrácii látky D (alebo C), zvýšime n -krát aj pravdepodobnosť stretnutia častíc C a D a rýchlosť prírastku koncentrácie B sa n -krát zvýši. Tak sa dosiahne výsledok, že rýchlosť prírastku koncentrácie B je priamo úmerná súčinu koncentrácie reagujúcich látok. Tento základný zákon reakčnej kinetiky, ktorý objavili nórski bádatelia C. M. Guldberg a P. Waage (1867), nazýva sa **zákon účinku hmotnosti**. Pre rýchlosť prírastku koncentrácie B pri reakcii (7.10) platí vzťah

$$v_B = k[C][D] \quad (7.11)$$

Koeficient úmernosti k je veličina pri danej teplote stála a označuje sa ako *rýchlostná konštanta*. Jej hodnota udáva rýchlosť prírastku koncentrácie B pri jednotkovej koncentrácii východiskových látok. Symboly v hranatých zátvorkách značia koncentrácie príslušných látok v danom okamihu.

Ak namiesto rýchlosti prírastku koncentrácie B zavedieme reakčnú rýchlosť J , nadobúda rovnica (7.11) vzhľadom na rovnice (7.8) a (7.9) tvar

$$J = \frac{1}{\nu_B} v_B V = \frac{k}{\nu_B} [C][D] V \quad (7.12)$$

a keďže $[C] = n_C/V$ a $[D] = n_D/V$, dostávame:

$$J = \frac{k}{\nu_B} n_C n_D V^{-1} \quad (7.13)$$

Keď je chemická reakcia daná všeobecne schémou



vyjadruje podľa zákona účinku hmotnosti rýchlosť prírastku koncentrácie B vzťah

$$v_B = k[C]^c [D]^d \dots \quad (7.15)$$

Pre reakčnú rýchlosť možno teraz ľahko odvodiť rovnicu

$$J = \frac{k}{v_B} \left(\frac{n_C}{V} \right)^c \left(\frac{n_D}{V} \right)^d \dots V = \frac{k}{v_B} n_C^c n_D^d \dots V^{1-c-d} \dots = \frac{k}{v_B} n_C^c n_D^d \dots V^{1+\Sigma \nu_r} \quad (7.16)$$

kde $\Sigma \nu_r = \nu_C + \nu_D + \dots$ značí algebrický súčet stochiometrických koeficientov ν_r reaktantov ($\nu_C = -c$, $\nu_D = -d$ atď.).

Napríklad pri oxidácii oxidu dusnatého kyslíkom na oxid dusičitý, ktorá prebieha podľa rovnice



e rýchlosť prírastku koncentrácie NO_2 určená vzťahom

$$v(\text{NO}_2) = k[\text{NO}]_2 [\text{O}_2] \quad (7.18)$$

a reakčná rýchlosť vzťahom

$$J = (k/2) [\text{NO}]^2 [\text{O}_2] V = (k/2) \{n(\text{NO})\}^2 n(\text{O}_2) V^{-2} \quad (7.19)$$

Kinetická klasifikácia reakcií

Z hľadiska reakčnej kinetiky sa chemické reakcie rozdeľujú podľa molekulovosti alebo podľa poriadku reakcie.

Molekulovosť reakcie je určená počtom častíc, ktorých súčasťou interakciou sa uskutočňuje chemická premena. Teda ak reakcia spočíva len v rozklade jednotlivých molekúl, nazýva sa táto reakcia *unimolekulová*. Ak chemická premena nastáva interakciou dvoch častíc toho istého alebo rôzneho druhu, ide o reakciu *bimolekulovú*; v prípade súčasnej interakcie troch ľubovoľných častíc hovoríme o reakcii *trimolekulovej* atď.

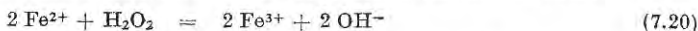
Naproti tomu **poriadok reakcie** n je daný súčtom mocniteľov koncentrácií v rovnici (7.15), ktorá vyjadruje zákon účinku hmotnosti, teda $c + d + \dots$. Pri $n = 1$ sa príslušná reakcia označuje ako *prvého poriadku*; ak $n = 2$, ide o reakciu *druhého poriadku*, pri $n = 3$ o reakciu *tretieho poriadku* atď. Jestvujú však aj reakcie *nultého poriadku*, pri ktorých rýchlosť prírastku koncentrácie B nezávisí od koncentrácie reagujúcich látok. Väčšina reakcií prebieha zložitejšie, a teda má necelistvý poriadok.

Kým molekulovosť je teoretická veličina, ktorá môže byť určená jedine na základe poznaného reakčného mechanizmu, poriadok reakcie je veličina empirická, vyplývajúca z kinetických meraní danej reakcie. Molekulovosť reakcie sa niekedy zhoduje s jej reakčným poriadkom, takže unimolekulová reakcia je niekedy i reakciou prvého poriadku, bimolekulová reakcia reakciou druhého poriadku a pod., avšak obrátene to spravidla tak nie je.

Postupné reakcie. Veľká väčšina chemických reakcií sa neuskutočňuje bezprostredne podľa výslednej stochiometrickej rovnice, ale je daná sledom niekoľkých čiastkových dejov. V takých prípadoch možno prisúdiť istú molekulovosť len týmto čiastkovým dejom, ktoré sú len málokedy presne známe. Rýchlosť výslednej reakcie a jej poriadok sú podmienené rýchlosťami a poriadkami príslušných čiastkových dejov, takmer vždy unimolekulových alebo bimolekulových, a to často pomerne zložitým spôsobom. Pomery sa zjednodušujú vtedy, ak jedna z čiastkových reakcií je podstatne pomalšia než ostatné, lebo vtedy táto pomalá reakcia určuje prevažnou

mierou kinetiku celého procesu. V dôsledku toho sa často pri výslednej reakcii objavuje nižší poriadok, ako možno na základe úhrnnej rovnice predpokladať.

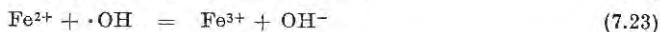
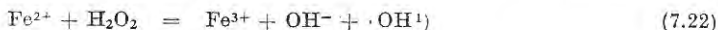
Uvažujme napr. o oxidácii železnatej soli vo vodnom roztoku peroxidom vodíka



Zistilo sa, že rýchlosť prírastku koncentrácie železitých iónov vyhovuje rovnici

$$v(\text{Fe}^{3+}) = k[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2] \quad (7.21)$$

takže ide o reakciu druhého poriadku, hoci v zmysle rovnice (7.20) by malo ísť vlastne o reakciu tretieho poriadku. Príčinou toho je, že uvažovaná reakcia prebieha v nasledujúcich dvoch stupňoch



Rýchlostné konštanty týchto čiastkových bimolekulových reakcií majú hodnoty $k_1 = 0,060 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ a $k_2 = 60 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Reakcia (7.22) je teda podstatne pomalšia než reakcia (7.23), a preto jej rýchlosť určuje rýchlosť výslednej premeny, ktorá je tak reakciou druhého poriadku.

Niekedy sa stáva, že výsledná reakcia má vyšší poriadok, než aký prináleží jednotlivým čiastkovým dejom. Vezmime napr. oxidáciu oxidu dusnatého kyslíkom na oxid dusičitý, uvedenú na str. 359, ktorá bola predtým považovaná za trimolekulovú reakciu. Pravdepodobnejšie však je, že prebieha v dvoch bimolekulových stupňoch



Reakcia (7.25) je v porovnaní s reakciou (7.24) pomalá, takže rýchlosť prírastku koncentrácie oxidu dusičitého $v(\text{NO}_2) = k'[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2]$ určuje rýchlosť celkového deja. Pri rýchlejšej reakcii (7.24) sa súčasne ustaluje rovnováha (pozri str. 192), a preto možno písať $[\text{N}_2\text{O}_2] = K[\text{NO}]^2$. Dosadením za $[\text{N}_2\text{O}_2]$ dostávame pre výslednú rýchlosť prírastku koncentrácie NO_2 vzťah

$$v(\text{NO}_2) = k'K[\text{NO}]^2[\text{O}_2] = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2] \quad (7.26)$$

ktorý zodpovedá kinetike reakcií tretieho poriadku.

Ak sú rýchlosti jednotlivých čiastkových dejov porovnateľné, je problém veľmi zložitý. Výsledná reakcia, ktorej rýchlosť určujú všetky čiastkové deje, má často nelineárny poriadok. V takýchto prípadoch treba kinetiku riešiť individuálne.

Závislosť rýchlosti reakcie od teploty

Mimoriadne dôležitým činiteľom, ktorý ovplyvňuje rýchlosť chemických reakcií, je *teplota*. Empiricky sa zistilo, že zvýšením teploty o 10°C sa rýchlosť reakcie zvyšuje približne dva až štyrikrát. Číslo, ktoré udáva, koľkokrát sa rýchlosť danej reakcie zvyšuje, ak stúpne teplota o 10°C , označuje sa ako *teplotný koeficient reakcie*. Ak je napr. teplotný koeficient 2 a reakcia sa pri teplote 0°C skončí za 10 minút, pri 100°C sa skončí už za 0,6 s. Naopak, reakcia, ktorá prebehne pri 100°C za 10 minút, pri tomto teplotnom koeficiente potrebuje na dokončenie pri teplote 0°C čas sedem dní. Z tohto vidieť, že mnohé reakcie, ktoré veľmi rýchlo prebiehajú pri vysokých

¹⁾ Znakom $\cdot$ sa vyznačuje prítomnosť nespáreného elektrónu v príslušnom radikáli (porovnaj str. 190).

teplotách, potrebujú na priebeh pri nízkych teplotách veľmi dlhý čas. Napríklad, ak zmiešame vodík a kyslík pri obyčajnej teplote, prakticky nijaká reakcia neprebíha, avšak pri zahrievaní tejto zmesi začína vznikáť voda; pri 400 °C zreteľne možno dokázať vznik vody po 80 dňoch, pri 500 °C za 2 h a pri 600 °C reakcia prebehne za výbuchu.

Aktivačná energia. Vzrast rýchlosti reakcie so zvyšovaním teploty je pochopiteľný vzhľadom na to, že vzrastá rýchlosť neusporiadaného pohybu molekúl a tým i pravdepodobnosť ich vzájomných zrážok. Avšak podľa kinetickej teórie plynov je počet zrážok úmerný odmocnине z absolútnej teploty, kým rýchlosť reakcie rastie s teplotou exponenciálne, to znamená oveľa rýchlejšie. Tento zdanlivý nesúhlas sa vysvetľuje tým, že molekuly môžu pri zrážke reagovať jedine vtedy, ak majú určitý minimálny obsah energie, ktorý sa nazýva **aktivačná energia** E_a . Pri každej teplote jestvuje definovaný zlomok molekúl, ktorých obsah energie je vyšší než príslušná aktivačná energia. Veľkosť tohto zlomku podmieňuje potom počet účinných zrážok, ktoré vedú k chemickej premene.

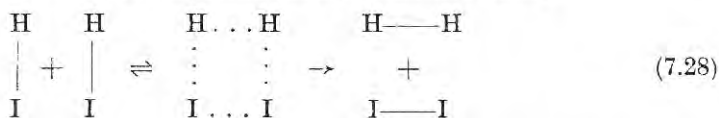
Zlomok molekúl, ktoré majú energiu E_a alebo väčšiu, je podľa štatistickej mechaniky určený výrazom $e^{-\frac{E_a}{RT}}$, kde e je základ prirodzených logaritmov, R — plynová konštanta a T — absolútna teplota. Ak je Z celkový počet zrážok medzi molekulami za jednotku času v jednotkovom objeme (tzv. zrážkové číslo), počet účinných zrážok je stanovený súčinom $Ze^{-\frac{E_a}{RT}}$, ktorý teda podmieňuje rýchlosť príslušnej reakcie. Pre rýchlostnú konštantu k vyhovuje všeobecne vzťah (S. Arrhenius 1889)

$$k = ZPe^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (7.27)$$

kde P je *pravdepodobnostný (sterický) faktor*. Tento faktor vystihuje rôzne okolnosti, ktoré znižujú efektívnosť účinných zrážok, najmä tú, že zložitejšie molekuly vstupujú do reakcie len pri takých zrážkach, pri ktorých majú určitú priaznivú orientáciu.

Zo vzťahu (7.27) je zrejmé, že rýchlosť reakcie závisí predovšetkým od veľkosti aktivačnej energie. Čím je táto energia väčšia, tým reakcia prebieha pomalšie, súčasne však tým silnejšie vzrastá jej rýchlosť s teplotou.

Aktivovaný komplex. Fyzikálny výklad aktivačnej energie robil určité ťažkosti. Riešenie sa našlo myšlienkou, ktorá predpokladá po účinnej zrážke dvoch molekúl prechodný vznik tzv. **aktivovaného komplexu** (H. Eyring 1935). Tento komplex predstavuje nestály vzbudený útvar, ktorý sa nachádza v istej termodynamickej rovnováhe s východiskovými látkami, načo sa samovoľne rozpadá za vzniku reakčných splođín. Napríklad rozklad jodovodíka na vodík a jód sa vysvetľuje tak, že pri zrážke dvoch molekúl HI nastane preskupenie väzieb za vzniku aktivovaného komplexu, v ktorom sú čiastočne pospájané všetky jednotlivé atómy

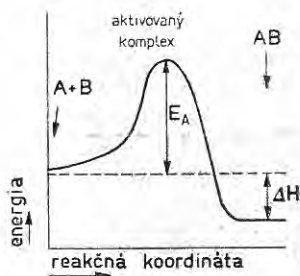


Na preskupenie väzieb reagujúcich molekúl, vedúce k aktivovanému komplexu, je potrebná energia, ktorá zodpovedá aktivačnej energii príslušného deja. Obr. 7.1 znázorňuje zmeny energie reagujúcej sústavy v priebehu reakcie, t. j. v smere *reakčnej koordináty*. Aby reakcia mohla začať, musí sústava prekonať určitú energetickú bariéru, ktorej výška v porovnaní s energiou východiskových látok udáva aktivačnú

energiu spojenú so vznikom aktivovaného komplexu. Energetický rozdiel medzi východiskovými látkami a reakčnými produktmi sa rovná príslušnému reakčnému teplu, vyjadrenému zmenou entalpie ΔH (pozri str. 197); v našom prípade je táto zmena záporná, takže reakcia je exotermická.

Hodnota aktivačnej energie pri reakciách medzi molekulami máva poriadok

$10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ a obvykle predstavuje zhruba polovicu väzbovej energie východiskových molekúl. Aktivačnú energiu možno určovať experimentálne zo závislosti rýchlostnej konštanty skúmanej reakcie od teploty. Novšie sa robia pokusy počítať aktivačnú energiu pomocou kvantovo-chemických metód.



Obr. 7.1. Zmeny energie sústavy v priebehu reakcie

Katalýza

Rýchlosť mnohých chemických reakcií často možno ovplyvniť prítomnosťou niektorých ďalších látok, ktorých zloženie i množstvo zostáva po reakcii nezmenené. Látky týchto vlastností sa nazývajú podľa Berzelia **katalyzátory** a ich účinok na rýchlosť reakcie sa označuje ako **katalýza**. Poznáme *katalyzátory pozitívne*, ktoré rýchlosť reakcie zvyšujú a *negatívne (inhibitory)*, ktoré rýchlosť reakcie spomaľujú. Treba však zdôrazniť, že prítomnosť katalyzátora nemá vplyv na zloženie sústavy v rovnovážnom stave (pozri str. 193), ale mení len rýchlosť, s akou sa rovnovážny stav dosahuje. Katalytické reakcie sú veľmi častým javom a stretávame sa s nimi v živej aj v neživej prírode.

Katalyzátor môže byť súčasťou homogénnej sústavy, v ktorej prebieha reakcia (*homogénna katalýza*), alebo môže vytvárať samostatnú fázu (*heterogénna katalýza*). Ako príklad homogénnej katalýzy možno spomenúť pôsobenie oxidov dusíka pri zlučovaní oxidu siričitého s kyslíkom a vodnou parou na kyselinu sírovú, alebo účinok hydroxóniových iónov, ktoré v roztokoch urýchľujú mnohé hydrolytické reakcie, napr. inverziu sacharózy, zmydelnenie esterov a pod. Heterogénna katalýza sa obvykle uskutočňuje tuhými látkami, ktoré v styku s plynmi alebo roztokmi katalyzujú rôzne reakcie účinkom svojich povrchov (*kontaktné katalyzátory*).

Všeobecný princíp katalýzy. Hoci podrobné vysvetlenie funkcie katalyzátora v jednotlivých prípadoch je často veľmi zložitá a nie je ani presne objasnená, všeobecný princíp katalýzy možno znázorniť pomerne jednoduchou schémou. Uvažujme napr. o reakcii

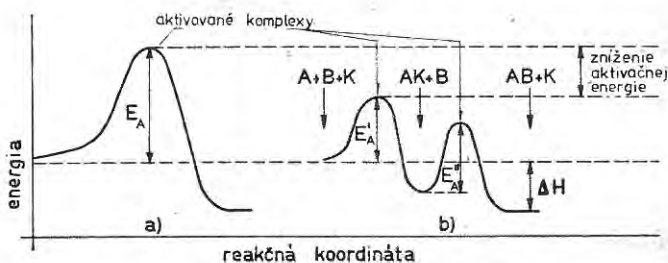


ktorá vyžaduje veľkú aktivačnú energiu, takže jej rýchlosť v obyčajných podmienkach je veľmi malá. Po pridaní látky K ako katalyzátora sa však rýchlosť

reakcie (7.29) podstatne zvýši. Vysvetľujeme to tým, že katalyzátor ľahko vytvára s niektorou východiskovou látkou, napr. A, *nestály medziprodukt*, ktorý potom zasa ľahko reaguje s druhou východiskovou látkou na látku AB pri uvoľnení katalyzátora. Schematicky to vyjadrujú nasledujúce rovnice

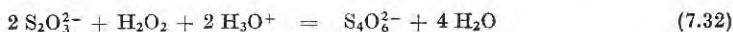


Dôležité pritom je, aby každej čiastkovej reakcii (7.30) a (7.31) prináležala nižšia aktivačná energia, než aká prináleží reakcii (7.29), prebiehajúcej bez katalyzátora, lebo len pri tejto podmienke prebieha reakcia za účasti látky K rýchlejšie. Energetické pomery pri reakcii bez katalyzátora a s katalyzátorom, ktorý tvorí s východiskovou látkou medziprodukt, sú schematicky znázornené na obr. 7.2.

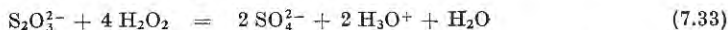


Obr. 7.2. Energetické pomery pri reakcii;
a) bez katalyzátora a b) s katalyzátorom

Selektívna katalýza. Niekedy sa stáva, že reakcie, ktoré vychádzajú z tých istých začiatočných látok, vytvárajú podľa charakteru katalyzátora rôzne reakčné spodiny. V takých prípadoch hovoríme o *selektívnej katalýze*. Oxidáciou tiosíranu peroxidom vodíka v prítomnosti jodidových iónov vzniká napr. tetratíonan



avšak v prítomnosti kyseliny molybdénovej vzniká síran

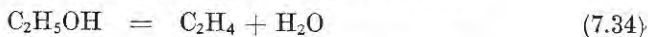


Autokatalýza. Pri niektorých reakciách sa medzi reakčnými produktmi vyskytuje látka, ktorá má sama funkciu katalyzátora. Tento druh katalýzy sa nazýva *autokatalýza*. Vyznačuje sa osobitným časovým priebehom. Najskôr je jej rýchlosť malá, načo s pribúdaním katalyzátora sa zvyšuje do istého maxima, dosiahnutím ktorého sa opätovne znižuje. Ako príklad autokatalýzy možno uviesť oxidáciu kyseliny šťavelovej v kyslom prostredí manganistanom draselným, ktorá je katalyzovaná iónmi Mn^{2+} , vznikajúcimi redukciou manganistanu. Iným príkladom je reakcia medi s kyselinou dusičnou, pri ktorej pôsobia autokatalyticky oxidy dusíka, ktoré sa tvoria ako produkty redukcie kyseliny dusičnej.

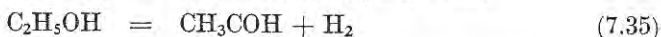
Kontaktná katalýza. Účinok kontaktných katalyzátorov sa obvykle vysvetľuje adsorpciou reagujúcich látok na vhodné miesta ich povrchu, ktoré sa označujú ako *aktívne centrá*. Tieto centrá pravdepodobne sú vytvorené rôznymi nepravidelnosťami a poruchami kryštálovej štruktúry, kde sú atómy katalyzátora voľnejšie viazané,

a tým prispôsobené k tvorbe chemických väzieb s molekulami adsorbovaných látok (*chemisorpcia*). V dôsledku toho sa vnútorné väzby v týchto molekulách zoslabujú a vznikajú tak reaktívne útvary, ktoré vyžadujú podstatne nižšiu aktivačnú energiu než pôvodné molekuly v homogénnej sústave.

Kontaktné katalyzátory prejavujú často *špecifický účinok*, to znamená, že sú schopné zvyšovať rýchlosť len celkom určitých reakcií. Napríklad etylalkohol sa pri 300 °C v prítomnosti oxidu hlinitého rozkladá na etylén a vodu



kým účinkom medi alebo niklu sa premieňa na acetaldehyd a vodík



Sú však známe i mnohé *nešpecifické katalyzátory*, napr. platina, paládium alebo nikel, ktoré katalyzujú rôzne hydrogenačné i dehydrogenačné reakcie a pod.

Pri kontaktnej katalýze môže sa často veľmi zvýšiť účinnosť katalyzátorov prídavkom malých množstiev určitých látok, nazvaných *promótor*. Pri syntéze amoniaku sa napr. pridáva ku katalyzátoru, ktorým je kovové železo, ako promótor oxid hlinitý s malým množstvom uhličitanu draselného.

Kontaktné katalyzátory sú veľmi citlivé na prítomnosť niektorých látok, ktoré obsadzujú povrch katalyzátorov na aktívnych miestach, takže oslabujú alebo i celkom znemožňujú ich účinnosť. Takýmito tzv. *katalytickými jedmi* sú napr. zlúčeniny arzénu, selénu a telúru, ktoré „otrávajú“ platinový katalyzátor pri kontaktnej výrobe kyseliny sírovej.

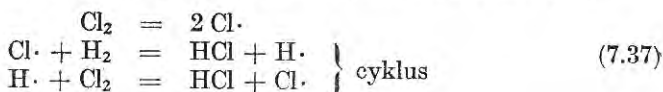
Reťazové reakcie

Reakcie, ktoré sa rozvíjajú prostredníctvom tzv. *radikálov*, ktorými môžu byť buď voľné atómy, buď atómové skupiny, označujú sa ako **reťazové**. Radikály vznikajú nepolárnym štiepením niektorej kovalentnej väzby v molekule a majú teda jeden, prípadne viac nespárených valenčných elektrónov, preto sa vyznačujú veľkou reaktivitou. Vznik voľných radikálov z východiskových molekúl spravidla vyžaduje podstatné množstvo energie (200 až 400 kJ · mol⁻¹ i viac), ktorú môže dodať napr. elektromagnetické žiarenie, zahrievanie, elektrický výboj a pod. Pri zrážke radikálu s molekulou inej látky sa preskupia elektróny a tak vznikne stabilná molekula a nový radikál, ktorý potom reakciou s východiskovou molekulou produkuje pôvodný radikál. Reakcia radikálu s molekulou je zvyčajne spojená len s malou aktivačnou energiou (≈ 20 až 40 kJ · mol⁻¹), preto tento úsek reťazovej reakcie prebieha veľmi rýchlo.

Klasickým príkladom reťazovej reakcie je zlučovanie vodíka s chlórrom v plynnej fáze



ktorej mechanizmus možno vyjadriť nasledujúcou schémou (W. Nernst 1917)



Súbor jednotlivých čiastkových reakcií, ktorých výsledkom je regenerácia pôvodného radikálu, nazýva sa *cyklus*. Opakovaním cyklov vzniká *reakčná reťaz* o rôznej dĺžke v závislosti od reaktivity radikálov.

Refazové reakcie môžeme rozdeliť na dve hlavné skupiny. Prvú skupinu tvoria *reakcie s nerozvetvenou refazou*, kde pri každej reakcii radikálu s molekulou vzniká iba jeden nový radikál. Do druhej skupiny patria *reakcie s rozvetvenou refazou*, kde pri reakcii radikálu s molekulou vzniká niekoľko radikálov, ktoré môžu začínať vždy novú refaz. Ak sa refaz vetví v každom cykle, prebieha reakcia s mimoriadne veľkou rýchlosťou a v dôsledku toho nastáva obvykle explózia. Reakcie tohto druhu objavil a preskúmal teoreticky i experimentálne N. N. Semenov so svojou školou.

Refazová reakcia sa končí, keď zo sústavy vymiznú radikály, ktoré ju rozvíjajú. Môže sa tak stať napr. deaktiváciou radikálov na stene nádoby, vzájomným spojením radikálov alebo ich reakciou s molekulami niektorých látok, pri ktorej sa tvoria málo reaktívne radikály. Takéto látky, ktoré obmedzujú dĺžku refazca tvorbou stabilných produktov, nazývajú sa *inhibitory*. Napríklad pridaním stopy kyslíka ku zmesi vodíka a chlóru reagujú vodíkové radikály s molekulami kyslíka za vzniku málo reaktívnych radikálov HO_2 ; takže reakcia medzi vodíkom a chlórrom sa veľmi spomalí.

Refazové reakcie sú veľmi rozšírené a sú hlavným typom reakcií v plynnej fáze. S refazovým mechanizmom sa často stretávame aj pri fotochemických reakciách (pozri ďalej).

Fotochemické reakcie

Reakcie vyvolané *absorpciou svetla* nazývame **fotochemickými**. Pre fotochemický proces je účinné len také svetlo, ktoré je niektorou z reagujúcich látok absorbované. Podľa kvantovej teórie svetla (pozri str. 52) prebieha absorpcia svetla len po celistvých kvantách energie $Q_\nu = h\nu = hc/\lambda$. Účinok absorbovaného svetla je pritom tým väčší, čím väčšie je príslušné kvantum energie, teda čím kratšia je vlnová dĺžka svetla. Z viditeľného žiarenia sú najúčinnnejšie modré a fialové lúče, ešte účinnejšie sú lúče ultrafialové, röntgenové atď.

Účinkom energie dodanej molekule absorbovaným žiarením obvykle sa molekula rozštiepi (*photodisociácia*), pričom vznikajú zodpovedajúce radikály, ktoré potom vstupujú do rôznych sekundárnych reakcií už bez účasti svetla. Napríklad účinkom ultrafialového žiarenia na kyslík disociujú molekuly O_2 na voľné atómy (radikály)



ktoré sa v ďalšom spájajú s molekulami O_2 , a tak vzniká ozón O_3



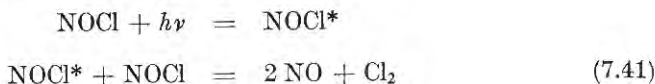
Sekundárne reakcie, ktoré prebiehajú po fotodisociácii molekúl, majú často *refazový mechanizmus*. Ak sa ožiari napr. zmes vodíka a chlóru svetlom s vlnovou dĺžkou kratšou než 480 nm, štiepia sa molekuly chlóru na atómy



Atómy chlóru začínajú reakčnú refaz, pri ktorej sa stále regenerujú (pozri str. 190).

Pri fotochemických reakciách prechádzajú niekedy molekuly pohltením svetelného kvanta len do vzbudeného stavu bez toho, aby disociovali. Chemická premena sa uskutočňuje iba pri zrážke takto aktivovanej molekuly s inou molekulou.

Ako príklad možno spomenúť rozklad chloridu nitrozylu NOCl osvetlením, čím sa aktivujú niektoré molekuly, ktoré potom reagujú s normálnymi molekulami



Nepriama aktivácia molekúl svetlom nastáva pri tzv. *senzibilizovaných fotochemických dejoch*. Na rozklad molekuly vodíka na atómy stačí napr. energetické kvantum, ktoré zodpovedá svetlu s vlnovou dĺžkou 254 nm. Vodík však tieto lúče neabsorbuje a rozklad molekulového vodíka teda neprebehne. Keď sa však k vodíku primiešajú ortuťové pary, ktoré absorbujú energetické kvanta tohto žiarenia, uvažovaná reakcia prebieha. Súvisí to s tým, že energeticky obohatené atómy ortuti pri náraze na molekuly vodíka odovzdávajú im absorbovanú energiu, pričom molekuly vodíka disociujú na voľné atómy. Takto senzibilizovaný vodík je schopný napr. aj pri obyčajnej teplote redukovať oxid meďnatý na meď, oxid volfrámový na volframičný a pod.

V súčasnosti sa venuje veľká pozornosť chemickým dejom, vyvolaným v sústavách účinkom žiarenia s vysokou energiou (*radiačné reakcie*). Disciplína, ktorá sa zaoberá touto problematikou, označuje sa ako *radiačná chémia*.

CHEMICKÁ ROVNOVÁHA

Podrobný výskum chemických reakcií ukázal, že v sústavách reagujúcich látok neprebiehajú reakcie väčšinou až do úplného vymiznutia východiskových látok, ale že nastáva *ustálenie chemickej rovnováhy*, v ktorej sústava obsahuje všetky reagujúce látky, a to i východiskové, v určitých koncentráciách, ktoré sa už s časom nemenia. Takéto reakcie sa označujú ako *reakcie vratné*. V súčasnosti prevláda názor, že každá chemická reakcia je v podstate vratná, i keď v rovnovážnom stave niektorých reakcií sú východiskové látky prítomné v takých nepatrných koncentráciách, že tieto reakcie sa môžu prakticky považovať za *jednosmerné*. O tom, aké bude zloženie reakčnej sústavy v rovnovážnom stave, rozhoduje predovšetkým charakter samotnej reakcie, ďalej začiatočné zloženie sústavy, ako aj teplota, prípadne tlak.

Rovnovážna konštanta K_c

Uvažujme o vratnej reakcii, ktorá prebieha v roztoku medzi východiskovými látkami B_1 a B_2 za vzniku reakčných produktov B_3 a B_4



Protismerné šípky vyjadrujú, že reakcia prebieha súčasne obidvoma smermi. Podľa zákona účinku hmotnosti platí pre rýchlosť v_{+1} , ktorou navzájom reagujú látky B_1 a B_2

$$v_{+1} = k_{+1}[B_1][B_2] \quad (7.43)$$

a pre rýchlosť v_{-1} , ktorou navzájom reagujú látky B_3 a B_4

$$v_{-1} = k_{-1}[B_3][B_4] \quad (7.44)$$

Keďže sa koncentrácia jednotlivých látok v priebehu reakcie plynule mení, musia sa meniť aj rýchlosti v_{+1} a v_{-1} . Koncentrácia východiskových látok B_1 a B_2 sa postupne znižuje, preto sa rýchlosť v_{+1} znižuje; koncentrácia reakčných produktov B_3 a B_4 sa zväčšuje, takže sa rýchlosť v_{-1} zvyšuje. Len čo sa rýchlosti obidvoch protichodných reakcií vyrovnajú, ustáli sa **chemická rovnováha**, pri ktorej za časovú jednotku vznikne také množstvo reakčných produktov B_3 a B_4 , aké sa opäťovne rozloží na východiskové látky B_1 a B_2 (dynamická rovnováha, porovnaj str. 177). Z rovnovážnej podmienky $v_{+1} = v_{-1}$ vyplýva pre koncentrácie všetkých reakčných zložiek za rovnovážneho stavu vzťah

$$k_{+1}[B_1][B_2] = k_{-1}[B_3][B_4] \quad (7.45)$$

ktorý sa môže písať v tvare

$$\frac{[B_3][B_4]}{[B_1][B_2]} = \frac{k_{+1}}{k_{-1}} = K_c \quad (7.46)$$

Rovnica (7.46) vyjadruje, že *pomer súčinu rovnovážnych koncentrácií reakčných produktov a súčinu rovnovážnych koncentrácií východiskových látok má za danej teploty konštantnú hodnotu*. Príslušná konštanta K_c , definovaná rovnovážnymi koncentraciami, nazýva sa **rovnovážna konštanta**. Jej hodnota pre danú chemickú reakciu závisí jedine od teploty, pri ktorej reakcia prebieha. Veľká hodnota rovnovážnej konštanty znamená, že rovnovážny stav je posunutý na stranu reakčných produktov a naopak malá hodnota tejto konštanty ukazuje, že rovnováha je posunutá smerom k východiskovým látkam.

Z výrazu pre rovnovážnu konštantu možno ľahko odvodiť, ako sa bude meniť zloženie sústavy v rovnovážnom stave, keď sa zmení koncentrácia niektorej zo zložiek reakčnej sústavy. Ak sa zvýši po ustálení rovnováhy koncentrácia niektorej východiskovej látky, napr. B_1 , zväčší sa menovateľ výrazu (7.46) pre rovnovážnu konštantu. Aby sa hodnota rovnovážnej konštanty nezmenila, musí sa náležite zväčšiť i čitateľ, čo nastane tým, že ďalšie množstvo látky B_2 zreaguje s látkou B_1 za vzniku látok B_3 a B_4 , teda podporí sa reakcia prebiehajúca zľava doprava. Taký istý výsledok dosiahneme aj znížením koncentrácie niektorej z reakčných splodín. Naopak, zvýšenie koncentrácie niektorého produktu reakcie alebo zníženie koncentrácie niektorej východiskovej látky podporí obrátenú reakciu, t. j. reakciu prebiehajúcu sprava doľava.

Keď vyjadríme chemickú reakciu všeobecne schémou (7.1), rovnovážnu konštantu určuje výraz

$$K_c = [B_1]^{\nu_{B_1}} [B_2]^{\nu_{B_2}} \dots [B_i]^{\nu_{B_i}} = \prod_B [B]^{\nu_B} \quad (7.47)$$

Namiesto koncentrácií reagujúcich látok môžeme použiť ich látkové množstvá n_B ; rovnica (7.47) nadobúda tvar

$$K_c V^{\Sigma \nu_B} = n_{B_1}^{\nu_{B_1}} n_{B_2}^{\nu_{B_2}} \dots n_{B_i}^{\nu_{B_i}} = \prod_B n_B^{\nu_B} \quad (7.48)$$

kde $\Sigma \nu_B = \nu_{B_1} + \nu_{B_2} + \dots + \nu_{B_i}$ znamená algebrický súčet stechiometrických koeficientov reakčných zložiek. Tento súčet udáva prírastok celkového látkového množstva v sústave, spôsobený reakciou (7.1)

Rovnovážna konštanta K_p

V prípade reakcií, prebiehajúcich v plynných sústavách, možno rovnovážnu konštantu vyjadrovať pomocou parciálnych tlakov reagujúcich látok, ktoré sú úmerné ich koncentráciám ($p_B = RTn_B/V = RTc_B = \text{const } c_B$). Rovnovážna konštanta definovaná parciálnymi tlakmi sa označuje K_p a všeobecne ju udáva výraz

$$K_p = p_{B_1}^{\nu_{B_1}} p_{B_2}^{\nu_{B_2}} \dots p_{B_i}^{\nu_{B_i}} = \prod_B p_B^{\nu_B} \quad (7.49)$$

Ak vyjadríme vo výraze (7.47) koncentrácie príslušnými parciálnymi tlakmi, dostaneme vzťah medzi obidvoma rovnovážnymi konštantami K_c a K_p

$$K_c = p_{B_1}^{\nu_{B_1}} p_{B_2}^{\nu_{B_2}} \dots p_{B_i}^{\nu_{B_i}} (RT)^{-\sum \nu_B} = K_p (RT)^{-\sum \nu_B} \quad (7.50)$$

alebo

$$K_p = K_c (RT)^{\sum \nu_B} \quad (7.51)$$

Ak sa v priebehu reakcie celkové látkové množstvo plynu nemení, t.j. $\sum \nu_B = 0$, konštanty K_p a K_c majú prirodzene rovnakú hodnotu.

Príklad: Ukážeme použitie rovnovážnej konštanty pre výpočet zloženia rovnovážnych sústav na jednoduchom prípade reakcie medzi vodíkom a plynným jódom



pre ktorú môžeme písať ($\sum \nu_B = 0$)

$$K_c = K_p = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{\{n(\text{HI})\}^2}{n(\text{H}_2)n(\text{I}_2)} = \frac{\{p(\text{HI})\}^2}{p(\text{H}_2)p(\text{I}_2)} \quad (7.53)$$

Vypočítame teraz, aký výťažok jedovodíka sa získa zo zmesi vodíka a jódu pri rovnakom látkovom množstve obidvoch látok. Ak obsahuje reakčná zmes na začiatku napr. jeden mól vodíka a jeden mól jódu, budú rovnovážne látkové množstvá

$$n_{\text{H}_2} = n_{\text{I}_2} = 1 - x \quad n_{\text{HI}} = 2x \quad (7.54)$$

kde x značí látkové množstvo vodíka a jódu, ktoré sa premenilo na jedovodík. Dosadením vzťahov (7.54) do výrazu (7.53) dostaneme rovnicu

$$K_c = \frac{4x^2}{(1-x)^2} \quad (7.55a)$$

Pri 448 °C sa K_c rovná 56,4, takže riešením tejto rovnice dostaneme pre x hodnotu 0,78 mólu. Rovnovážna zmes obsahuje teda 0,22 mólu vodíka, 0,22 mólu jódu a 1,56 mólu jedovodíka. Ak prípadne v začiatočnej zmesi za inak rovnakých podmienok na jeden mól jódu osem mólov vodíka, potom z rovnice

$$K_c = \frac{4x^2}{(8-x)(1-x)} = 56,4 \quad (7.55b)$$

vychádza pre x hodnota 0,99, to znamená, že 99 % jódu sa premení na jedovodík. Podobne pri osemnásobnom nadbytku plynného jódu v porovnaní s vodíkom sa premení 99 % vodíka na jedovodík.

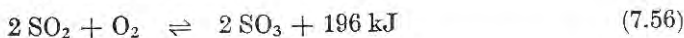
Ďalšie príklady na výpočet rovnovážnych sústav sú v príručkách výpočtov z anorganickej, prípadne fyzikálnej chémie.¹⁾

¹⁾ Pozri napr. J. Gažo a kol.: Anorganická chémia — laboratórne cvičenia a výpočty, Alfa, Bratislava 1977.

Princíp pohyblivej rovnováhy

Rovnovážny stav nejakého chemického deja sa zachováva, ak zostávajú nezmenené vonkajšie podmienky. No, len čo sa zmenia vonkajšie podmienky, rovnováha sústavy sa poruší a začnú v nej prebiehať zmeny, ktoré rezultujú v ustálení novej rovnováhy, zodpovedajúcej zmeneným podmienkam. Smer, v ktorom sa posunuje rovnováha pri zmene vonkajších podmienok, určuje **princíp pohyblivej rovnováhy**, ktorý vyslovili H. Le Chatelier a K. F. Braun (1884—1886): *Porušenie rovnováhy sústavy vonkajším pôsobením vyvoláva zmeny, ktorými sa sústava usiluje zamedziť účinkom tohto pôsobenia*. Ukážeme platnosť princípu pohyblivej rovnováhy na príklade niekoľkých chemických reakcií.

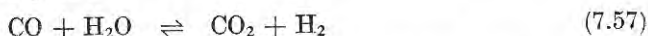
Zvyšovanie teploty posunuje rovnováhu v smere reakcií, pri ktorých sa teplo pohlcuje, lebo tým teplota klesá a naopak znižovanie teploty podporuje priebeh reakcií spojených s uvoľňovaním tepla, čím teda teplota zasa stúpa. Napríklad zlučovanie oxidu siričitého s kyslíkom na oxid sírový



prebieha za uvoľňovania tepla, preto zvyšovaním teploty sa rovnováha posunuje v smere rozkladu oxidu sírového, znižovaním teploty potom v smere jeho vzniku.

Kvantitatívne vzťahy, ktoré vyjadrujú závislosť rovnovážnej konštanty K_c , prípadne K_p od teploty, možno odvodiť na základe termodynamických zákonov (reakčná izochóra, prípadne izobara; pozri učebnice fyzikálnej chémie).

Ďalším dôsledkom platnosti princípu pohyblivej rovnováhy je účinok tlaku na chemické rovnováhy v plynných sústavách. Ak pri reakcii vzrastá celkové látkové množstvo, posunuje zvýšenie tlaku rovnováhu na stranu východiskových látok, lebo sa tým celkové látkové množstvo v sústave znižuje, a v dôsledku toho tlak znovu klesá (tlak je úmerný celkovému látkovému množstvu zložiek $p = \Sigma n_i RT/V$). Ak sa však celkové látkové množstvo reakciou znižuje, posunuje sa rovnováha zvýšením tlaku z toho istého dôvodu na stranu reakčných produktov. Keď sa pri reakcii nemení látkové množstvo plynných zložiek, ako je to napr. pri reakcii medzi oxidom uhoľnatým a vodnou parou



nemá zmena tlaku vplyv na zloženie rovnovážnej zmesi. Naproti tomu napr. pri zlučovaní vodíka s dusíkom na amoniak



znižuje sa celkové látkové množstvo, takže zvyšovanie tlaku posunuje rovnováhu v prospech vzniku amoniaku, znižovanie tlaku podporuje zasa jeho rozklad. Z toho dôvodu sa táto reakcia uskutočňuje v priemysle pri vysokých tlakoch (pozri str. 344).

Heterogénne rovnováhy

Ak chemická reakcia prebieha medzi látkami, ktoré sa nachádzajú v rôznych fázach (napr. kvapaliny alebo tuhé látky reagujúce s plynmi), označuje sa ako *heterogénna*. Ako príklad heterogénnej reakcie možno spomenúť tepelný rozklad

tuhého uhličitanu vápenatého, pri ktorom vzniká tuhý kysličník vápenatý a plynný kysličník uhličitý



Keď uvážime, že uhličitan vápenatý i oxid vápenatý sú celkom neprchavé látky, môžeme vo výraze pre rovnovážnu konštantu považovať ich „koncentrácie“ za konštantné a spojiť ich s rovnovážnou konštantou. Tým nadobudne výraz pre rovnovážny stav reakcie (7.59) jednoduchý tvar

$$K_c = [\text{CO}_2] \quad \text{alebo} \quad K_p = p_{\text{CO}_2} \quad (7.60)$$

Podľa toho je rovnovážna konštantá rozkladu uhličitanu vápenatého určená jedine parciálnym tlakom oxidu uhličitého.

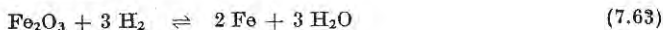
Iným príkladom heterogénnej reakcie je redukcia oxidu uhličitého žeravým uhlíkom



ktorej rovnovážny stav je vyjadrený vzťahmi

$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}; \quad K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} \quad (7.62)$$

alebo redukcia oxidu železitého vodíkom



pre rovnovážny stav ktorej platí:

$$K_c = K_p = \frac{[\text{H}_2\text{O}]^3}{[\text{H}_2]^3} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^3}{p_{\text{H}_2}^3} \quad (7.64)$$

TEPELNÁ ENERGIA A CHEMICKÉ REAKCIE

Fyzika učí, že teplo je určitý druh energie. Zreteľne na to prvýkrát poukázal J. P. Joule (1840), ktorý rôznym spôsobom menil mechanickú prácu na teplo a svojimi pokusmi stanovil tzv. *mechanický ekvivalent tepla*. Z teoretických úvah i experimentálnych poznatkov sa vyvinula predstava, že podstatou tepla je mechanický pohyb základných stavebných častíc látok.¹⁾ Základným atribútom tohto pohybu je jeho neusporiadanosť (chaotičnosť), ktorá zapríčňuje, že sa nemôže pozorovať makroskopicky, lebo nevedie k pohybu telesa ako celku.

Tepelná energia je teda istý druh mechanickej energie, a preto za jej jednotku berieme jednotku energie, joule J. Okrem toho sa ešte používa zakázaná jednotka, kalória cal, prípadne kilokalória kcal; 1 kcal = 10³ cal. Platí presne 1 cal_{th} = 4,184 J.²⁾

Vnútrotná energia. Každý látkovej sústave možno v daných podmienkach pripísať istú zásobu energie, ktorá sa nazýva **vnútrotná energia** *U* príslušnej sústavy. Vnútrotná energia sa všeobecne skladá z rôznych druhov energie, ako z energie atómových jadier, elektrónov, väzbovej energie molekúl, energie jednotlivých druhov molekulového pohybu (rotačný, vibračný a translačný), energie medzimolekulového pôsobenia a pod. Je samozrejme prakticky nemožné stanoviť celkovú hodnotu

¹⁾ Tento názor vyslovil prvýkrát v 18. stor. ruský učenec M. V. Lomonosov.

²⁾ cal_{th} značí tzv. termochemickej kalóriu; iné druhy kalórií sú uvedené v tab. 43.5 (príloha).

vnútornej energie nejakej sústavy. Ľahko však možno zistiť zmenu vnútornej energie, ak sústava prechádza z istého začiatočného stavu 1 do nejakého konečného stavu 2. Zmenu vnútornej energie ΔU , spojenú s týmto prechodom, určuje výraz

$$\Delta U = U_2 - U_1 = w + q \quad (7.65)$$

kde w znamená prácu a q — teplo, ktoré boli sústave pri uvažovanom deji dodané. Ak sústava prácu vykonáva a teplo uvoľňuje, majú veličiny w a q záporné znamienko. Rovnica (7.65) je matematickým vyjadrením *prvej termodynamickej vety*.

Sústava môže prejsť zo začiatočného stavu do konečného rôznym spôsobom a prijať pritom rôznu prácu i rôzne teplo. Súčet ich množstiev, ktorý určuje zmenu vnútornej energie, závisí jedine od začiatočného a konečného stavu sústavy a nie od spôsobu, akým sa prechod realizoval. To je vlastne dôsledok zákona zachovania energie, ktorý *vylučuje* možnosť zostrojenia *perpetua mobile*, predstavujúceho zariadenie, ktorým by sa energia získavala bez náhrady.

Reakčné teplo. Každá chemická reakcia je sprevádzaná *uvoľňovaním* alebo *pohlcovaním tepla*. Množstvo tepla, ktoré sa pri reakcii *uvoľňuje*, označuje sa ako **reakčné teplo** alebo **tepelné zafarbenie reakcie** q_r . Väčšina chemických reakcií prebieha pri konštantnom tlaku a pre tento prípad sa zavádza veličina nazvaná **entalpia** H . Zmena entalpie ΔH , ktorá nastáva pri deji prebiehajúcim pri konštantnom tlaku, je určená množstvom tepla sústave dodaného alebo ňou uvoľneného. Vzhľadom na rovnicu (7.65) teda platí:

$$\Delta H = q = \Delta U - w \quad (7.66)$$

Práca — w , konaná pri zväčšení objemu o ΔV , je daná súčinom $p \Delta V$, takže rovnica (7.66) nadobúda tvar

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V \quad (7.67)$$

Hodnota ΔH je podobne ako ΔU funkciou len začiatočného a konečného stavu sústavy.

Je zrejmé, že úbytok entalpie reakčnej sústavy určuje pri chemickej zmene pri konštantnom tlaku príslušné teplo a možno písať:

$$-\Delta H = q_r \quad (7.68)$$

Ak sa pri reakcii *uvoľňuje teplo*, má ΔH *zápornú hodnotu* a taká reakcia sa nazýva *exotermická*. Niekedy reakcia prebieha samovoľne už pri styku látok, ktoré sa zúčastňujú na chemickom deji. Inokedy je potrebné na začatie reakcie dodať zvonka potrebnú aktivačnú energiu a reakcia sa potom už samovoľne rozšíri v celom rozsahu reakčnej zmesi. Ak sa pri reakcii *teplo spotrebuje*, ΔH je *kladné* a reakcia sa nazýva *endotermická*. Pribeh endotermických reakcií je podmienený stálym dodávaním potrebného množstva energie zvonka.

Reakčné teplo sa mení s teplotou, pri ktorej reakcia prebieha, a preto pri presných výpočtoch treba s touto zmenou rátať; príslušné kvantitatívne vzťahy sú v učebniciach fyzikálnej chémie.

Termochemické rovnice. Skúmaním tepelných zmien, ktoré sú spojené s priebehom chemických reakcií, zaoberá sa *termochémia*. V termochémii sa reakčné teplá udávajú zodpovedajúcou zmenou entalpie ΔH , ktorá sa pripíše za stechiometrickú rovnicu a vzťahuje sa na také látkové množstvo, aké vystupuje v uvažovanej rovnici. Okrem toho sa v rovniciach vyznačujú aj skupenstvá reagujúcich látok, a to sym-

bolmi (s), (l) a (g) pre skupenstvo tuhé, kvapalné a plynné. Pri kryštalických látkach sa podľa potreby uvádza aj modifikácia. Takto upravené rovnice sa označujú ako *termochemické*. S termochemickými rovnicami môžeme narábať ako s algebrickými rovnicami, teda môžeme ich sčítať, odčítať, jednotlivé členy môžeme prenášať z jednej strany na druhú atď.

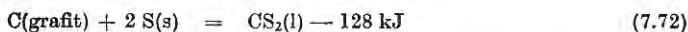
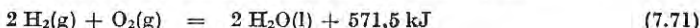
Zlučovanie vodíka s kyslíkom na kvapalnú vodu možno vyjadriť termochemickou rovnicou



Endotermickú reakciu zlučovania uhlíka so sírou na sírouhlík znázorňuje termochemická rovnica



Pri staršom spôsobe písania termochemických rovníc sa hodnota reakčného tepla pripisuje na pravú stranu týchto rovníc, pravda, s opačným znamienkom, než aké by malo zodpovedajúce ΔH . Termochemické rovnice (7.69) a (7.70) možno teda tak isto napísať v tvare



Poznať reakčné teplo chemickej reakcie je pre chemikov veľmi dôležité. Pomáha do určitej miery predvídať priebeh chemického deja a umožňuje ho usmerňovať v žadanom smere (porovnaj str. 195).

Hessov zákon a jeho aplikácia

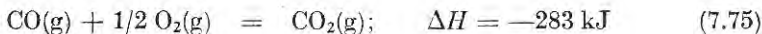
Základom termochémie je zákon, ktorý na empirickom základe objavil r. 1840 G. H. Hess. Tento zákon hovorí, že *veľkosť reakčného tepla závisí len od začiatočného a konečného stavu a nie od spôsobu, akým sa chemická reakcia dostane zo začiatočného stavu do konečného*. Hessov zákon bezprostredne vyplýva z prvej vety termodynamiky, podľa ktorej je hodnota ΔH , určujúca pri chemickom deji reakčné teplo, jednoznačne určená začiatočným a konečným stavom sústavy. Priamym dôsledkom tohto zákona je skutočnosť, že teplo, spojené s rozkladom zlúčeniny na jej prvky, rovná sa zlučovaciemu teplu (pozri ďalej) a má opačné znamienko.

Na základe Hessovho zákona možno vypočítať reakčné tepla chemických premien, ktoré sa nedajú stanoviť priamym meraním. No získať správny výsledok vyžaduje, aby začiatočný a konečný stav boli skutočne rovnaké, t. j. musia byť rovnaké podmienky (teplota, tlak, prípadne objem), rovnaké skupenstvá látok a pri kryštalických látkach i rovnaké modifikácie.

Napríklad neznáme reakčné teplo reakcie



ktorá nemá jednoznačný priebeh, možno vypočítať pomocou experimentálne určených reakčných tepliel reakcií



Podľa Hessovho zákona platí totiž vzťah

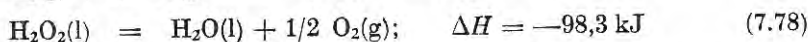
$$x - 283 = -393 \quad (7.76)$$

z ktorého vyplýva pre hľadané reakčné teplo

$$x = -110 \text{ kJ}$$

Podobne možno vypočítať aj reakčné teplo ktoréhokoľvek chemického deja, ak sa vyjadrí ako algebrický súčet známych reakčných tepiel iných vhodných reakcií.

Zlučovacie teplo. Zmena entalpie, ktorá nastáva pri vzniku jedného mólu zlúčeniny z jej prvkov, nazýva sa **zlučovacie teplo**. Prvky sa pritom musia uvažovať v určitých štandardných stavoch, v ktorých sa ich entalpia považuje za nulovú. Za štandardný stav sa berie stála modifikácia prvku pri teplote 25°C a tlaku $101,325 \text{ kPa}$. Takto definované zlučovacie teplo sa označuje symbolom $\Delta H_{\text{zl}}^\circ$. Zlučovacie teplá sa určujú buď experimentálne, alebo výpočtom podľa Hessovho zákona. Ukážeme výpočet zlučovacieho tepla peroxidu vodíka H_2O_2 , ktorého tvorbu z vodíka a kyslíka nemožno uskutočniť. Použijeme nasledujúce reakcie, ktorých reakčné teplo možno ľahko merať:



Odčítaním rovnice (7.78) od rovnice (7.77) a úpravou dostaneme rovnicu

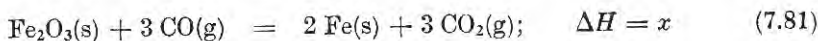


takže pre hľadané zlučovacie teplo peroxidu vodíka vyplýva:

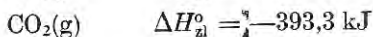
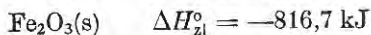
$$x = -285,8 - (-98,3) = -187,5 \text{ kJ} \quad (7.80)$$

Poznať zlučovacie teplá má význam v tom, že ich použitím môžeme vypočítať reakčné teplo akejkoľvek reakcie. Podľa Hessovho zákona je reakčné teplo dané súčtom zlučovacích tepiel reakčných spodín, zmenšenému o súčet zlučovacích tepiel východiskových látok.

Vypočítame napr. reakčné teplo redukcie oxidu železitého pôsobením oxidu uhoľnatého



Pre zlučovacie teplá jednotlivých reakčných zložiek platí:

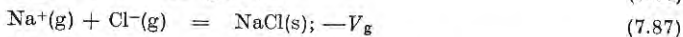


a hľadané reakčné teplo bude:

$$x = 3(-393,3) - [-816,7 + 3(-110,0)] = 33,2 \text{ kJ} \quad (7.82)$$

Termochemický cyklus. Na Hessovom zákone je založený termochemický cyklus, ktorý uvádza do súvislosti mriežkovú energiu (pozri str. 87) kryštalickej soli s inými energetickými hodnotami, ktoré možno experimentálne stanoviť (M. Born a F. Haber 1919). Tento cyklus si

vysvetlíme na vzniku kryštálu chloridu sodného NaCl z tuhého sodíka a plynného chlórú v štandardných stavoch. Uvedený dej možno rozložiť na nasledujúce čiastkové deje:



Energetické zmeny, spojené s každým dejom, sú vyznačené vedľa príslušnej rovnice: ΔH_a je atomizačné teplo sodíka, ΔH_d — disociačné teplo chlórú, V_1 — ionizačná energia sodíka, A_e — elektrónová afinita chlórú a V_g — mriežková energia chloridu sodného. Podľa Hessovho zákona sa zlučovacie teplo ΔH_{z1}° chloridu sodného rovná algebrickému súčtu reakčných tepiel jednotlivých dejov (7.83) až (7.87), čím dostaneme rovnicu

$$\Delta H_{z1}^\circ = [\Delta H_a + 1/2 \Delta H_d + V_1 - A_e - (-V_g)] \quad (7.88)$$

Pretože na pravej strane rovnice (7.88) berieme dodané energie s kladným znamienkom, musíme vziať A_e a $-V_g$, ktoré predstavujú uvoľnené energie, so záporným znamienkom.

Ak poznáme všetky ostatné veličiny, môžeme z rovnice (7.88) vypočítať mriežkovú energiu chloridu sodného

$$V_g = \Delta H_{z1}^\circ + A_e - [\Delta H_a + V_1 - 1/2 \Delta H_d] \quad (7.89)$$

Ak zistíme naopak mriežkovú energiu V_g ,¹⁾ umožňuje rovnica (7.88) vypočítať ktorúkoľvek inú veličinu v nej sa nachádzajúcu, napr. elektrónovú afinitu A_e , ktorá sa priamo určuje pomerne ťažko.

Tepelné javy pri rozpúšťaní

Pri rozpúšťaní látok sa môže teplo pohlcovať aj uvoľňovať. Zmena entalpie spojená s rozpúšťaním jedného mólu látky v takom množstve rozpúšťadla, aby vznikol roztok vyžadovaného zloženia, nazýva sa **rozpúšťacie teplo**.²⁾ Rozpúšťacie teplo sa v podstate skladá z dvoch členov, z ktorých prvý zodpovedá prevedeniu rozpúšťanej látky do stavu kvapalného roztoku a druhý väzbe molekúl rozpúšťadla na častice rozpúšťanej látky (tzv. solvatácia, pozri str. 208). Pri tomto druhom deji sa teplo vždy uvoľňuje, takže *znamienko rozpúšťacieho tepla* závisí od *algebrického súčtu zmien entalpie oboch dejov*.

Plyny sa musia pri rozpúšťaní najprv kondenzovať do objemu kvapalného roztoku, čo je spojené s uvoľňovaním tepla, preto rozpúšťacie teplo plynov je záporné. Pri rozpúšťaní tuhých látok musí sa najskôr rozrušiť ich kryštalová štruktúra; ide o dej sprevádzaný spotrebou tepla, takže zodpovedajúca zmena entalpie je kladná. Znamienko rozpúšťacieho tepla tuhej látky potom závisí od toho, či prevláda prírastok entalpie prvého alebo úbytok entalpie druhého deja. Látky, ktoré sa ochotne solvujú, alebo bezvodé soli vytvárajúce hydráty, majú rozpúšťacie teplo záporné (rozpúšťanie je exotermické). Naopak soli so značnou mriežkovou energiou, ktoré nepodliehajú vo väčšej miere solvatácii, ako i kryštalohydráty, majú rozpúšťacie teplo kladné (rozpúšťanie je endotermické).

1) Možno ju vypočítať použitím známych teoretických vzťahov (pozri str. 88).

2) Presnejšie sa v tejto definícii hovorí o tzv. integrálnom rozpúšťacom teple.

8. ROZTOKY

Roztokom rozumieme homogénnu sústavu (fázu), skladajúcu sa z najmenej dvoch zložiek, ktorých pomer sa môže v určitých rozmedziach plynule meniť. Zložkami roztoku sú rozpúšťadlo a rozpustené látky. Rozpúšťadlom označujeme spravidla tú látku, ktorá je v porovnaní s ostatnými látkami v nadbytku.¹⁾

Plyny sa navzájom vždy dokonale miešajú, čím vytvárajú homogénnu plynnú zmes — *plynný roztok*. Kvapaliny môžu byť alebo neobmedzene miešateľné (napr. voda a etanol), alebo miešateľné len čiastočne, takže vytvárajú dve oddelené fázy s odlišným zložením (napr. voda a dietyléter), prípadne prakticky nemiešateľné (napr. voda a sírouhlík). Vzájomná rozpustnosť kvapalín závisí od súdržných síl medzi ich molekulami, ako aj od teploty a tlaku. *Kvapalné roztoky* vznikajú ďalej rozpúšťaním tuhých látok alebo plynov v kvapalinách a *tuhé roztoky* zasa rozpúšťaním plynov, kvapalín alebo tuhých látok v tuhých látkach.

V tejto kapitole sa budeme zaoberať len kvapalnými roztokmi, a to takými, v ktorých sú rozpustené neprehavé látky.

Zloženie roztokov

Zloženie roztokov sa vyjadruje niektorým z nasledujúcich spôsobov.

1. **Hmotnostný zlomok látky B**, w_B je určený *podielom hmotnosti m_B rozpustenej látky B a hmotnosti m roztoku*

$$w_B = \frac{m_B}{m} \quad (8.1)$$

Ak násobíme w_B stami, dostaneme *hmotnostné percentá látky B*.

2. **Objemový zlomok látky B**, φ_B je určený *podielom objemu V_B rozpustenej látky B a objemu V roztoku*

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V} \quad (8.2)$$

Ak násobíme φ_B stami, získame *objemové percentá látky B*.

¹⁾ Pri vodných roztokoch sa však voda konvenčne považuje vždy za rozpúšťadlo.

3. **Mólový zlomok látky B**, x_B je určený *podielom látkového množstva n_B rozpustenej látky B a látkového množstva všetkých zložiek roztoku*

$$x_B = \frac{n_B}{\sum n_i} \quad (8.3)$$

Súčet mólových zlomkov všetkých zložiek roztoku sa musí rovnať jednej: $\sum x_B = 1$.

4. **Molalita látky B**, m_B je určená *podielom látkového množstva n_B rozpustenej látky B a hmotnosti m_r rozpúšťadla*

$$m_B = \frac{n_B}{m_r} \quad (8.4)$$

Jednotkou molality je $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

5. **Koncentrácia látky¹⁾ B**, c_B alebo $[B]$ je určená *podielom látkového množstva n_B rozpustenej látky B a objemu V roztoku*

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad (8.5)$$

Jednotkou koncentrácie je $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$. V chémii sa používa najmä násobná jednotka $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, ktorej symbol je M ; $1 M = 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$. Pre koncentráciu udanú v $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ sa doteraz používa názov „molarita“.

6. **Hmotnostná koncentrácia látky B**, ϱ_B je určená *podielom hmotnosti m_B rozpustenej látky B a objemu V roztoku*

$$\varrho_B = \frac{m_B}{V} \quad (8.6)$$

Jednotkou hmotnostnej koncentrácie je $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, no často sa používa i $\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$; $1 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3} = 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

V niektorých chemických odboroch, najmä v analytickej chémii, sa koncentrácia vyjadruje *normalitou látky B*, $c_n(B)$, ktorá je určená *podielom valového množstva $n_v(B)$ (pozri str. 39) rozpustenej látky B a objemu V roztoku*

$$c_n(B) = \frac{n_v(B)}{V} \quad (8.7)$$

Jednotkou normality je $\text{val} \cdot \text{dm}^{-3}$, ktorej symbol je N . Normalita je v jednoduchom vzťahu s koncentráciou v M , lebo platí $c_n(B) = v c_B$, kde $v = 1, 2, 3, \dots$, má rozmer $\text{val} \cdot \text{mol}^{-1}$ a závisí od chemického charakteru látky B.

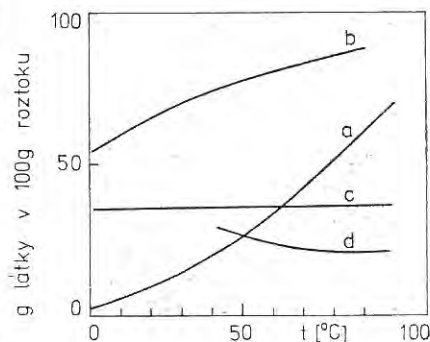
Rozpustnosť látok a krivky rozpustnosti

Látku možno v rozpúšťadle rozpúšťať pri stálych podmienkach len do určitého medzného zloženia roztoku, pri ktorom je roztok nasýtený. *Nasýteným roztokom* nejakej látky rozumieme taký roztok, ktorý je *v dynamickej rovnováhe s tuhou*

¹⁾ Pre upresnenie sa teraz pre túto veličinu zavádza názov *koncentrácia látkového množstva* alebo *množstevová koncentrácia*.

fázou rozpustenej látky (t. j. za jednotku času sa rozpustí také isté množstvo látky, aké sa jej opäť z roztoku vylúči). Zloženie nasýteného roztoku udáva *rozpustnosť* príslušnej látky v danom rozpúšťadle. Rozpustnosť závisí od chemickej štruktúry látky, od charakteru rozpúšťadla a od teploty.

Rozpustnosť látok sa udáva rôznym spôsobom (g látky na 100 g rozpúšťadla, g látky na 100 g roztoku, koncentrácia a pod.). Okrem tabuľkového spôsobu vyjadrovania rozpustnosti veľmi často sa rozpustnosť vyjadruje aj graficky tzv. *krivkami rozpustnosti*. Tieto krivky sa obvykle zostrojujú tak, že sa na vodorovnú os nanáša teplota a na zvislú os rozpustnosť látky. Niekoľko charakteristických kriviek rozpustnosti je znázornených na obr. 8.1.

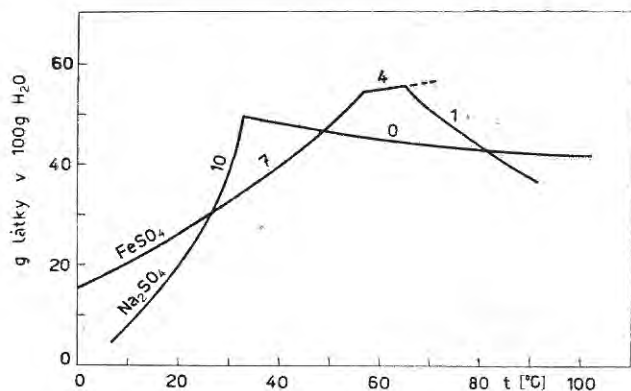


Obr. 8.1. Krivky rozpustnosti

Spôsob zmeny rozpustnosti danej látky s teplotou závisí podstatne od jej rozpúšťacieho tepla. Podľa princípu pohyblivej rovnováhy (pozri str. 195) všeobecne platí, že rozpustnosť látok, ktoré pri rozpúšťaní teplo pohlcujú (väčšina látok), s rastúcou teplotou stúpa (krivky *a* a *b*) a rozpustnosť látok, ktoré pri rozpúšťaní teplo uvoľňujú, naopak klesá (krivka *d*). Rozpúšťanie niektorých látok je sprevádzané len minimálnym tepelným efektom (napr. chlorid sodný) a ich rozpustnosť sa s teplotou nijako osobitne nemení (krivka *c*).

Ak tuhá látka vytvára kryštalohydráty (pozri str. 271) s rôznym obsahom kryštálovej vody, má každý kryštalohydrát aj bezvodá látka osobitnú krivku rozpustnosti. Jednotlivé kryštalohydráty a bezvodá látka sú stále len v obmedzenej teplotnej oblasti. Podrobnejšie analyzujeme krivku rozpustnosti síranu sodného na obr. 8.2. Ako vidieť, rozpustnosť Na_2SO_4 so zvyšovaním teploty do $32,4^\circ\text{C}$ prudko stúpa a potom začína klesať. Táto zmena súvisí s tým, že pod teplotou $32,4^\circ\text{C}$ je v rovnováhe s roztokom dekahydrát síranu sodného $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, ale počnúc od tejto teploty bezvodý síran sodný. Po zohriatí roztoku vyše $32,4^\circ\text{C}$ sa teda tuhá fáza začína postupne meniť, ubúda dekahydrát síranu sodného a vzniká bezvodý síran sodný, ktorého rozpustnosť sa s teplotou znižuje. Preto je teplotná závislosť rozpustnosti Na_2SO_4 do $32,4^\circ\text{C}$ určená krivkou rozpustnosti dekahydrátu a nad touto teplotou krivkou rozpustnosti bezvodej soli.

Ak látka vytvára viac kryštalohydrátov rôzneho zloženia, má jej krivka rozpustnosti prirodzene zložitejší priebeh a objavuje sa na nej viac zlomov. Ako príklad je na obr. 8.2 uvedená krivka rozpustnosti síranu železnatého, ktorý do $56,6^\circ\text{C}$ vytvára heptahydrát $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ („zelená skalica“), od tejto teploty do $64,4^\circ\text{C}$ tetrahydrát $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a konečne pri ešte vyšších teplotách monohydrát $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Na jeho krivke rozpustnosti pozorujeme dva zlomy, pri ktorých nastáva zmena charakteru priebehu teplotnej závislosti rozpustnosti, podmienená tvorbou vždy nového kryštalohydrátu; počnúc od $64,4^\circ\text{C}$ rozpustnosť síranu železnatého v dôsledku jestvovania monohydrátu s teplotou klesá.



Obr. 8.2. Krivka rozpustnosti síranu sodného a síranu železnatého;

Čísla na krivkách udávajú počet molekúl kryštálovej vody

Vlastnosti zriedených roztokov

Ak rozpustíme v kvapalnom rozpúšťadle niektorú neprchavú látku, bude výsledný tlak pary roztoku podmienený len parciálnym tlakom pary rozpúšťadla. Rozpustením neprchavej látky zníži sa zastúpenie molekúl prchavého rozpúšťadla v jednotke objemu a tým sa zmenší aj počet molekúl, ktoré za jednotku času unikajú z kvapalnej fázy do plynnej. V dôsledku toho sa rovnováha medzi kvapalinou a parou ustáli už pri menšom tlaku pary. Z toho teda vyplýva, že tlak nasýtenej pary rozpúšťadla nad roztokom musí byť vždy menší než nad čistým rozpúšťadlom.

F. M. Raoult (1886) pokusne dokázal pre zriedené roztoky, že *zníženie tlaku pary* Δp rozpúšťadla je priamo úmerné *mólovému zlomku* rozpustenej látky B, x_B

$$\Delta p = p^\circ \frac{n_B}{n_r + n_B} = p^\circ x_B \quad (8.8)$$

kde p° je tlak pary čistého rozpúšťadla, n_r — látkové množstvo rozpúšťadla a n_B — látkové množstvo rozpustenej látky B.

So znížením tlaku pary pri roztokoch neprchavých látok priamo súvisí *zvýšenie bodu varu* týchto roztokov v porovnaní s bodom varu čistého rozpúšťadla. Pokusne sa zistilo, že *zvýšenie bodu varu* ΔT_v zriedených roztokov je priamo úmerné *molalite* rozpustenej látky B, m_B

$$\Delta T_v = E m_B \quad (8.9)$$

Konštanta úmernosti E je tzv. *ebulioskopická konštanta*, ktorá je charakteristická pre rozpúšťadlo a znamená *zvýšenie bodu varu roztoku*, ak je molalita látky B jednotková.

Dôsledkom zníženia tlaku pary nad roztokmi je tiež *zníženie bodu tuhnutia* roztokov v porovnaní s bodom tuhnutia čistého rozpúšťadla. *Zníženie bodu tuhnutia* ΔT_t , tak isto ako *zvýšenie bodu varu* ΔT_v , je úmerné *molalite* rozpustenej látky B, m_B

$$\Delta T_t = K m_B \quad (8.10)$$

K je tzv. *kryoskopická konštanta*, charakteristická pre rozpúšťadlo a znamená *zníženie bodu tuhnutia roztoku* pri jednotkovej molalite látky B.

Ebulioskopia a kryoskopia. Z pokusne zisteného zvýšenia bodu varu alebo zníženia bodu tuhnutia možno pomocou vzťahov (8.8) a (8.9) stanoviť molekulovú váhu rozpustenej neprchavej látky. Metóda, ktorou sa stanovuje relatívna molekulová hmotnosť na základe zvýšenia bodu varu, nazýva sa ebulioskopická a metóda, ktorou sa stanovuje relatívna molekulová hmotnosť na základe zníženia bodu tuhnutia, nazýva sa kryoskopická.

Ak rozpustíme v Q kilogramoch rozpúšťadla q kilogramov látky B neznámej mólovej hmotnosti M , dostaneme pre molalitu vzťah

$$m_B = \frac{1\,000q}{MQ} \quad (8.11)$$

Ak dosadíme za m_B do rovnice (8.9), dostaneme

$$\Delta T_v = \frac{1\,000Eq}{MQ} \quad (8.12)$$

z čoho pre mólovú hmotnosť vyplýva:

$$M = \frac{1\,000Eq}{\Delta T_v Q} \quad (8.13)$$

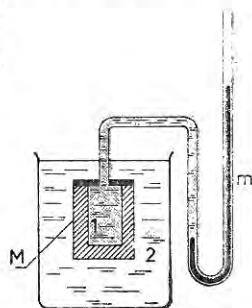
Podobný výraz pre mólovú hmotnosť možno prirodzene získať aj z rovnice (8.10).

Osmotický tlak

Majme roztok oddelený od čistého rozpúšťadla pomocou polopriepustnej (semipermeabilnej) membrány, to znamená steny, ktorej otvory sú také malé, že prepúšťajú len molekuly rozpúšťadla, nie však molekuly rozpustenej látky. Takouto membránou môže byť napr. celofánová blana alebo ešte vhodnejšie hlinená diafragma, v póroch ktorej je vyzrážaný kyanoželeznatan mednatý $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$. Pri vhodnom usporiadaní pokusu (obr. 8.3) môžeme pozorovať, že rozpúšťadlo vniká samovoľne do roztoku, ktorý sa teda tým zrieduje; tento jav sa nazýva *osmóza*. Je to z termodynamického hľadiska dôsledok tendencie po vyrovnaní tlaku pary roztoku a rozpúšťadla, lebo samovoľným zriedovaním roztoku, ktorý má nižší tlak pary než rozpúšťadlo, zvyšuje sa jeho tlak pary a približuje sa teda tlaku pary samotného rozpúšťadla. Vnikaním rozpúšťadla polopriepustnou stenou do roztoku vzniká v ňom pretlak, ktorý možno merať pripojeným manometrom. Tento dej sa zastaví vtedy, keď tlak v roztoku dosiahne určitú hodnotu, nazvanú *osmotický tlak*. Je určený vonkajším tlakom, ktorým sa musí pôsobiť na roztok, aby sa zabránilo vznikaníu rozpúšťadla do roztoku.

Obr. 8.3. Meranie osmotického tlaku;

M — polopriepustná membrána, m — ortuťový manometer, 1 — roztok, 2 — rozpúšťadlo



Z pokusov vyplynulo, že osmotický tlak Π zriedených roztokov možno vyjadriť vzťahom

$$\Pi = c_B RT \quad (8.14)$$

kde c_B je koncentrácia rozpustenej látky B, R — plynová konštanta a T — absolútna teplota.

Rovnica (8.14), ktorú pokusne odvodil J. H. van't Hoff (1886), sa formálne zhoduje so stavovou rovnicou ideálneho plynu (pozri str. 155), lebo v stavovej rovnici $n_B/V = c_B$. To teda nasvedčuje tomu, že sa molekuly rozpustenej látky správajú z kinetickej stránky podobne ako molekuly plynu.

Termodynamickými úvahami možno ukázať, že existuje úzka súvislosť medzi osmotickým tlakom na jednej strane a znížením tlaku pary, zvýšením bodu varu a znížením bodu tuhnutia na strane druhej. Všetky tieto javy závisia jedine od počtu molekúl, nachádzajúcich sa v objemovej jednotke, t. j. od ich koncentrácie bez ohľadu na chemický charakter rozpustenej látky.

ELEKTROLYTY

Vznik teórie ionizácie. V niektorých prípadoch sa zistilo, že vplyv rozpustenej látky na zmenu charakteristických vlastností zriedených roztokov (osmotický tlak, zvýšenie bodu varu a pod.) je väčší, než možno očakávať podľa ich zloženia. Anomálie sa zistili menovite pri vodných roztokoch kyselín, hydroxidov a solí. V týchto prípadoch niektoré vlastnosti roztokov zodpovedali väčšiemu počtu častíc, než udával jednoduchý výpočet koncentrácie rozpustenej látky podľa zákonov pre zriedené roztoky.

Keď vychádzame napr. pri výpočte osmotického tlaku z rovnice (8.14)

$$\Pi_{\text{vypoč}} = c_B RT \quad (8.15)$$

nameraný osmotický tlak Π_{namer} takéhoto roztoku je väčší než vypočítaný $\Pi_{\text{vypoč}}$. Aby rovnica (8.15) platila aj pre roztoky tohto druhu, zaviedol do nej van't Hoff empirický koeficient i ako súčiniteľ koncentrácie rozpustenej látky B , c_B

$$\Pi_{\text{namer}} = i c_B RT \quad (8.16)$$

Tento koeficient udáva, koľkokrát sa v roztoku zväčšil počet molekúl a možno ho vyjadriť aj ako pomer nameraného osmotického tlaku k tlaku vypočítanému z rovnice (8.15)

$$i = \frac{\Pi_{\text{namer}}}{\Pi_{\text{vypoč}}} \quad (8.17)$$

Ten istý koeficient i vystupuje aj v iných rovniciach, ktoré vyjadrujú vlastnosti zriedených roztokov. Napríklad rovnica (8.9) pre zvýšenie bodu varu nadobúda tvar

$$(\Delta T_v)_{\text{namer}} = E i m_B \quad (8.18)$$

a koeficient i je definovaný tak isto ako pomer nameraného a vypočítaného zvýšenia bodu varu

$$i = \frac{(\Delta T_v)_{\text{namer}}}{(\Delta T_v)_{\text{vypoč}}} \quad (8.19)$$

Podobne vstupuje koeficient i do rovnice (8.10) pre zníženie bodu tuhnutia.

Švédsky fyzik S. Arrhenius (1887) si všimol, že vodné roztoky zlúčenín, ktoré javia takéto odchýlky od zákonov pre zriedené roztoky, vedú súčasne elektrický prúd. Roztoky elektricky vodivé označujú sa podľa Faradaya ako **elektrolyty**; tento názov sa však bežne používa aj pre látky, ktoré tieto roztoky vytvárajú. V snahe vysvetliť súvislosť medzi elektrickou vodivosťou a anomálnymi vlastnosťami elektrolytov vytvoril Arrhenius tzv. *teóriu elektrolytickej disociácie* čiže *ionizácie*.¹⁾

¹⁾ V modernej teórii elektrolytov sa pojmom disociácia rozumie jav, ktorý tkvie v štiepení asociovaných útvarov, vzniknutých v dôsledku elektrostatických príťažlivých síl medzi iónmi (pozri str. 210) pri zriedovaní roztokov. Preto v ďalšom texte pre disociáciu v zmysle Arrheniovej predstavy budeme používať vhodnejší termín ionizácia.

Podstata tejto teórie spočívala v predstave, že sa kyseliny, hydroxidy a soli vo vodných roztokoch rozpadávajú na elektricky nabité častice, t. j. **ióny**, ktoré zapríčínajú elektrickú vodivosť roztokov. Zväčšenie počtu častíc v objemovej jednotke roztoku v dôsledku rozpadu — ionizácie východiskových látok má súčasne za následok aj zvýšenie osmotického tlaku a ostatných vlastností elektrolytov v porovnaní s roztokmi neionizovaných látok pri rovnakej koncentrácii rozpustenej látky.

Keď je ionizácia úplná, je i podľa Arrheniovej teórie rovné počtu iónov, na ktoré sa rozpadne každá molekula uvedená do roztoku. Napríklad pre chlorid sodný NaCl, ktorý pri ionizácii tvorí dva ióny, je $i = 2$, v prípade chloridu vápenatého CaCl_2 , ktorý dáva tri ióny, je $i = 3$ atď. Obvykle sa však hodnoty i od celistvých čísiel odchyľujú, čo Arrhenius vysvetlil predpokladom o čiastočnej ionizácii elektrolytu.

Ionizačný stupeň. Pre posúdenie veľkosti ionizácie v roztoku zaviedol Arrhenius tzv. **ionizačný stupeň** α . Jeho hodnota udáva *podiel látkového množstva ionizovaného elektrolytu B, $(n_B)_{\text{ion}}$ a látkového množstva všetkého elektrolytu B, n_B*

$$\alpha = \frac{(n_B)_{\text{ion}}}{n_B} \quad (8.20)$$

Ak sa daný elektrolyt B môže štiepiť na N iónov, potom sa z jeho látkového množstva n_B vytvorí látkové množstvo $N n_B \alpha$ iónov a ostane neionizované látkové množstvo $n_B - n_B \alpha = n_B(1 - \alpha)$. Celkové látkové množstvo častíc sa teda zväčší v pomere $[n_B(1 - \alpha) + N n_B \alpha] : n_B = [1 + \alpha(N - 1)] : 1$, to znamená $[1 + \alpha(N - 1)]$ krát. Pre koeficient i teda platí:

$$i = 1 + \alpha(N - 1) \quad (8.21)$$

a pre ionizačný stupeň α z toho vychádza

$$\alpha = \frac{i - 1}{N - 1} \quad (8.22)$$

Pomocou tohto vzťahu môžeme z koeficientu i , zisteného fyzikálno-chemickými metódami, vypočítať ionizačný stupeň príslušného elektrolytu.

Fyzikálna a chemická teória roztokov

Arrheniove predstavy sú založené na tzv. *fyzikálnej teórii roztokov*, ktorá považuje rozpúšťadlo len za inertné prostredie a pri rozpade látok na ióny neuvažuje o vzájomnom chemickom pôsobení rozpustenej látky a rozpúšťadla. Experimentálne údaje však ukazujú, že samotné rozpúšťanie nie je len fyzikálnym javom, ale že pri rozpúšťaní prebiehajú medzi rozpúšťadlom a rozpúšťanou látkou chemické reakcie. To potvrdzuje aj tá okolnosť, že rozpúšťanie látok sprevádzajú tepelné efekty (uvoľňovanie alebo pohlcovanie tepla), objemové zmeny, ako aj hlboké zmeny chemických vlastností týchto látok.

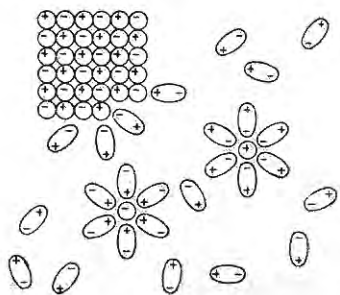
Analyzujúc jednotlivé efekty pri rozpúšťaní, D. I. Mendelejev (1887) vypracoval tzv. *chemickú teóriu roztokov*. Podľa tejto teórie je rozpúšťanie procesom nielen fyzikálnym, ale i chemickým, lebo molekuly rozpúšťadla reagujú s časticami rozpúšťanej látky a vytvárajú s nimi viac alebo menej labilné zlúčeniny rôzneho zloženia. O správnosti tohto názoru svedčil predovšetkým jav, že mnohé látky sa vylučujú z roztokov v podobe kryštalohydrátov (kryštalosolvátov), v ktorých na každú stechiometrickú molekulu rozpustenej látky pripadá definovaný počet chemicky viazaných molekúl rozpúšťadla. Tieto molekuly rozpúšťadla sú súčasťou kryštálo-

vej štruktúry kryštalosolvátov a podmieňujú mnohé z ich fyzikálnych aj chemických vlastností (pozri str. 271). Výsledky fyzikálno-chemických meraní existenciu solvatovaných iónov v roztokoch elektrolytov jednoznačne potvrdzujú.

Mechanizmus procesu ionizácie

V čase vzniku ionizačnej teórie nebolo jednoduché vysvetliť, čo je príčinou existencie elektrických nábojov častíc, vznikajúcich pri ionizácii, z akého dôvodu podliehajú ionizácii len určité typy látok a prečo nastáva ionizácia len v určitých rozpúšťadlách, predovšetkým vo vode. Je zrejmé, že vysvetlenie týchto nejasností vyžadovalo hlbšie znalosti o chemickej štruktúre ionizujúcich sa látok, ako aj ionizáciu spôsobujúcich rozpúšťadiel a umožnil ich až rozvoj novodobej teórie chemickej väzby a štruktúry. Na tomto základe sa potom niektoré predstavy pôvodnej ionizačnej teórie potvrdili, iné však bolo nevyhnutné doplniť alebo opraviť, prípadne pozmeniť.

Ionizácia iónových zlúčenín a zlúčenín s polárnymi molekulami. Je jasné, že pri zlúčeninách s iónovou väzbou nevznikajú ióny až pri ich rozpustení. Ióny sa nachádzajú v kryštálových štruktúrach týchto látok a pri rozpustení kryštálu vo vode, prípadne v inom polárnom rozpúšťadle sa z týchto štruktúr len odštiepujú. Pri styku kryštálu iónovej zlúčeniny s rozpúšťadlom sa zoskupujú okolo iónov na povrchu kryštálu polárne molekuly rozpúšťadla tak, že kladné póly dipólov vyhľadávajú blízkosť aniónov a záporné póly sa sústreďujú nad kationmi (obr. 8.4). Tým sú ióny elektrostaticky priťahované smerom von od povrchu iónového kryštálu, v dôsledku čoho sa priťažlivé sily medzi iónmi podstatne oslabujú. Len čo sily priťahovania molekúl rozpúšťadla a iónov prevládajú nad väzbovými silami iónov v kryštálovej štruktúre, kryštál sa rozpadá a ióny prechádzajú do roztoku.

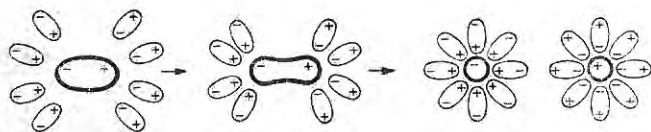


Obr. 8.4. Rozpúšťanie kryštálu iónovej zlúčeniny v polárnom rozpúšťadle

Vo vode sa však ionizujú nielen typicky iónové, ale aj molekulové zlúčeniny, ak sú ich molekuly dostatočne polárne. Dipóly rozpúšťadla, ktoré sa pritiahnu ku koncom polárnej molekuly, deformujú ju a zapríčínujú oddialenie jej pólov, takže molekula sa v dôsledku toho napokon rozpadne na jednotlivé ióny (obr. 8.5).

Solvatácia iónov. Po uvoľnení z kryštálu, prípadne po vytvorení z molekuly sú ióny ihneď zo všetkých strán obalené istým počtom molekúl rozpúšťadla; tento dej sa označuje ako *solvatácia*. Ak je rozpúšťadlom voda, hovorí sa o *hydratácii*. Hydratácia má podstatný vplyv na mnohé vlastnosti iónov vo vodných roztokoch. Uvoľňuje sa pri nej veľké množstvo tepla, označované ako *hydratačné*, čím sa zľahčuje alebo dokonca vôbec umožňuje rozpúšťanie látky, ktoré samo osebe je dej endotermický. Hydratácia súčasne stabilizuje ióny v roztoku tým, že im zabraňuje znovu sa spájať za tvorby kryštálu, prípadne molekúl.

Väzby medzi molekulami vody a iónmi majú niekedy pôvod v elektrostatickom iónovo-dipólovom pôsobení, ktoré sa uplatňuje najmä pri katiónoch, ktoré neprejavujú veľkú náklonnosť ku koordinácii (napr. pri katiónoch väčšiny alkalických kovov alebo kovov alkalických zemín), ako aj pri všetkých aniónoch. Častejšie sa však pri hydratacii vytvárajú medzi katiónmi a molekulami vody chemické väzby donorno-akceptorného typu, to znamená, že vznikajú komplexy iónov kovov s molekulami vody (podrobnejšie o tom pozri str. 272).



Obr. 8.5. Schéma ionizácie polárnej molekuly v polárnom rozpúšťadle

Vplyv chemickej štruktúry elektrolytov na charakter ich ionizácie. Vychádzajúc z naznačených predstáv, ľahko pochopíme, prečo polárne rozpúšťadlá dobre rozpúšťajú iónové a polárne zlúčeniny a zle nepolárne, prípadne málo polárne zlúčeniny. Súčasne je zrejmé, že *pri ionizácii sa budú štiepiť prednostne tie väzby, ktoré sú v danej zlúčenine najpolárnejšie*. Preto napr. hydroxid draselný KOH sa ionizuje na K^+ a OH^- , kým kyselina dusičná HNO_3 , i keď obsahuje skupinu OH, ionizuje sa na H^+ a NO_3^- . Je to tým, že účinkom vody sa štiepi vždy najpolárnejšia väzba, a tou je pri KOH väzba medzi atómom draslíka a kyslíka, ktorá je prakticky iónová, kým v HNO_3 väzba medzi atómom vodíka a kyslíka, ktorá je vzhľadom na štruktúru tejto molekuly silne polarizovaná smerom k atómu kyslíka. Z toho názorne vyplýva, aký podstatný vplyv má chemická štruktúra elektrolytov na charakter ich ionizácie, a teda aj na ich chemické vlastnosti v roztokoch.

Slabé a silné elektrolyty

Výskum vlastností rôznych elektrolytov ukázal, že treba rozlišovať *elektrolyty slabé a silné*. Pri slabých elektrolytoch možno v podstate prijímať Arrheniovu predstavu o čiastočnej ionizácii, pri ktorej sa ušatľuje rovnováha medzi neionizovanými molekulami a iónmi, na ktoré pôvodné molekuly pri ionizácii prechádzajú. Naproti tomu silné elektrolyty sú v roztokoch vždy úplne ionizované, a to aj pri pomerne vysokých koncentráciách, takže tu nemožno uvažovať o prítomnosti neionizovaných molekúl. K silným elektrolytom patrí väčšina solí, ako aj kyseliny a hydroxidy, ktoré sa konvenčne označujú ako silné (napr. HCl, H_2SO_4 , HNO_3 , KOH, $Ba(OH)_2$ a i.). V nasledujúcej stati rozoberieme hlavné zákonitosti správania sa roztokov obidvoch typov elektrolytov.

Rovnováha v roztokoch slabých elektrolytov. Uvažujme o slabom elektrolyte B, ktorý sa ionizuje na katióny R^+ a anióny X^-



Pre rovnováhu tejto ionizácie pri danej teplote platí rovnica

$$K = \frac{[R^+][X^-]}{[B]} \quad (8.24)$$

Rovnovážna konštanta K predstavuje *ionizačnú konštantu slabého elektrolytu B*.

Ak je c_B koncentrácia elektrolytu B a α jeho ionizačný stupeň pri tejto koncentrácii, potom $c_B\alpha$ je rovnovážna koncentrácia kationov a aniónov a $c_B(1 - \alpha)$ rovnovážna koncentrácia neionizovaného elektrolytu. Dosadením týchto vzťahov do rovnice (8.24) dostaneme výraz

$$K = \frac{(c_B\alpha)^2}{c_B(1 - \alpha)} = \frac{c_B\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (8.25)$$

Rovnica (8.25) vyjadruje tzv. *Ostwaldov zriedovací zákon*, ktorý udáva závislosť ionizačného stupňa α od koncentrácie c_B elektrolytu B v roztoku.¹⁾ Keďže hodnota ionizačnej konštanty K sa pri danej teplote nemôže zmeniť, musí sa pri znížení koncentrácie c_B zvýšiť hodnota ionizačného stupňa α .

Pri elektrolytoch veľmi málo ionizovaných, pokiaľ je α vzhľadom na jednotku zanedbateľne malé, a teda $1 - \alpha \approx 1$, možno ionizačnú konštantu vyjadriť aproximatívnym vzťahom

$$K \approx c_B\alpha^2 \quad (8.26)$$

a z toho vyplýva:

$$\alpha \approx \sqrt{K/c_B} \quad (8.27)$$

Tento vzťah znamená, že ionizačný stupeň α pri slabých elektrolytoch je nepriamo úmerný odmocnine koncentrácie roztoku (F. Kohlrausch).

Pomery v roztokoch silných elektrolytov. Pre silné elektrolyty, ktoré sú vždy úplne ionizované, Ostwaldov zriedovací zákon pochopiteľne nemôže platiť. Tak isto i rovnica (8.22) nemôže pri silných elektrolytoch vyjadrovať ionizačný stupeň.

Zníženie osmotického tlaku, ako i pokles elektrickej vodivosti, ktoré nastávajú v roztokoch silných elektrolytov pri zvyšovaní ich koncentrácie, nesúvisí s neúplnou ionizáciou, ako to vysvetľoval Arrhenius, ale so vzájomným silovým pôsobením medzi elektrickými nábojmi iónov. Každý ión priťahuje ióny opačne nabitú a odpudzuje súhlasné ióny, takže v okolí každého iónu je väčší počet iónov s opačným znamienkom. Ióny sa takto navzájom silovo ovplyvňujú a ich voľná pohyblivosť je tým obmedzená, čo sa prejavuje zmenšením ich účasti na prenose elektriny roztokom. Podobne i pre vlastnosti, ktoré závisia od počtu častíc v roztoku (osmotický tlak a pod.), nie sú smerodajné všetky prítomné ióny, ale len ich určitý podiel, ktorý je daný mierou vzájomného medziiónového pôsobenia. Z týchto príčin sa namiesto skutočných koncentrácií zavádzajú isté „účinné“ koncentrácie elektrolytov, ktoré určujú všetky základné vlastnosti roztokov a označujú sa ako *aktivity*. Aktivita rozpustenej látky B, a_B sa vypočíta z jej koncentrácie c_B vynásobením príslušným *aktivitným koeficientom* f_B , ktorý sa môže zistiť experimentálne i výpočtovo; platí teda:

$$a_B = f_B c_B \quad (8.28)$$

Hodnoty aktivitných koeficientov silne závisia od koncentrácie a od mocnenstva všetkých iónov prítomných v roztoku. Pre roztoky, v ktorých je koncentrácia elektrolytov mimoriadne nízka, blížia sa hodnoty aktivitných koeficientov jednej a s rastúcou koncentráciou klesajú. Po dosiahnutí dostatočne vysokých koncentrácií dochádza niekedy opäť k vzrastu aktivitných koeficientov.

¹⁾ Prirodzene, že pre elektrolyt iného typu, ionizujúci sa napr. na $R^{2+} + 2X^-$, má príslušná rovnica zložitejší tvar.

KYSELINY A ZÁSADY

Kyseliny boli kedysi charakterizované sfarbením lakmusového papierika na červeno, kyslou chuťou, vyvíjaním kyslíčnika uhličitého z vápenca a rozpúšťaním neušlachtilých kovov za vývoja vodíka. Zásady zasa modrým zafarbením lakmusového papierika a zmydelňovaním organických esterov. Boli známe aj rozdiely v sile kyselín a zásad, nebola však jasná ich príčina. Iba Arrheniova onizačná teória priniesla výstižnejší a vedecky podložený názor na kyseliny a zásady.

Arrheniova teória kyselín a zásad

V zmysle Arrheniovej teórie je *kyselina* zlúčenina, ktorá sa vo vodnom roztoku ionizuje za vzniku vodíkových katiónov, *zásada* potom zlúčenina, ktorá sa ionizuje za vzniku hydroxidových aniónov. Napríklad kyselina dusičná sa ionizuje podľa schémy



hydroxid sodný podľa schémy



Sila kyselín alebo zásad podľa Arrhenia závisí od koncentrácie vodíkových alebo hydroxidových iónov v roztoku, ktorá je určená stupňom ionizácie. Čím viac sú kyseliny alebo zásady v roztoku ionizované, tým sú silnejšie. Ak zmiešame vodné roztoky kyseliny a zásady, zlučujú sa vodíkové a hydroxidové ióny za vzniku veľmi málo ionizovanej vody



a v tomto deji tkvie podstata *neutralizácie kyseliny zásadou*. Reakčné teplo neutralizácie, tzv. *neutralizačné teplo*, má pri neutralizácii silnej kyseliny silnou zásadou v zriedených roztokoch vždy rovnakú hodnotu $\Delta H = -56,74 \text{ kJ}$ pre vznik 1 mólu vody. Je to spôsobené tým, že podstatou neutralizácie je v takom prípade vždy jediná reakcia (8.31). Pri neutralizácii slabých kyselín alebo slabých zásad prebiehajú okrem neutralizácie (8.31) ešte iné reakcie, predovšetkým ďalšia ionizácia slabšej kyseliny, prípadne zásady, a hodnota neutralizačného tepla sa teda od uvedenej hodnoty líši.

Brönstedova teória kyselín a zásad

Arrheniovo pojatie kyselín a zásad je veľmi úzke, lebo sa vzťahuje len na vodné roztoky a vôbec neprihliada na interakciu medzi rozpustenou látkou a rozpúšťadlom.

Tieto nedostatky odstránila tzv. *protolytická teória kyselín a zásad*, ktorú vypracoval r. 1923 N. J. Brönsted a ktorá sa z hľadiska modernej teórie roztokov ukázala ako najužitočnejšia.

Podľa Brönsteda sa za *kyselinu* považuje látka, ktorá je schopná *odovzdávať* protón (je *donorom protónu*) a za *zásadu* látka, ktorá môže *protón prijímať* (je *akceptorom protónu*). Každá kyselina K je spriahnutá so zodpovedajúcou zásadou Z, s ktorou tvorí tzv. *konjugovanú dvojicu*



V tab. 8.1 sú uvedené niektoré príklady konjugovaných dvojíc kyselín a zásad.

Tabuľka 8.1

KONJUGOVANÉ DVOJICE KYSELÍN A ZÁSAD

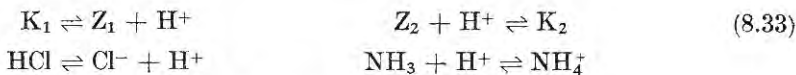
K	=	Z	+ H ⁺
HCl	=	Cl ⁻	+ H ⁺
CH ₃ COOH	=	CH ₃ COO ⁻	+ H ⁺
NH ₄ ⁺	=	NH ₃	+ H ⁺
H ₂ SO ₄	=	HSO ₄ ⁻	+ H ⁺
HSO ₄ ⁻	=	SO ₄ ²⁻	+ H ⁺
H ₂ O	=	OH ⁻	+ H ⁺
H ₃ O ⁺	=	H ₂ O	+ H ⁺
[Al(H ₂ O) ₆] ³⁺	=	[Al(H ₂ O) ₅ (OH)] ²⁺	+ H ⁺

Je zrejmé, že v Brönstedovom pojatí môžu byť kyselinami a zásadami nielen elektroneutrálne molekuly, ale aj niektoré ióny. Kyselinami môžu byť katióny ako H₃O⁺, NH₄⁺ a pod. (*lyóniové ióny*) a niektoré komplexné katióny kovov, napr. [Al(H₂O)₆]³⁺, ako aj anióny „viacsýtnych“ kyselín, napr. HSO₄⁻. Zásadami potom môžu byť i niektoré kationové komplexy kovov, napr. [Al(H₂O)₅(OH)]²⁺ a anióny kyselín vrátane OH⁻ (*lyátové ióny*). Okrem toho vidíme, že niektoré látky môžu vystupovať raz ako kyselina a druhýkrát ako zásada, napr. H₂O alebo HSO₄⁻. Takéto látky sa označujú ako *amfotérne* (podrobnejšie pozri str. 220).

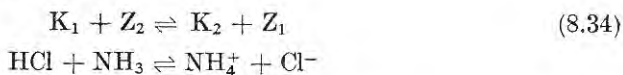
Aby sa zdôraznil mimoriadny význam, aký prisudzuje táto teória protónu, *kyseliny a zásady* sa označujú ako *protolyty* a reakcie medzi nimi ako *protolytické*.

Protolytické reakcie

Funkcia Brönstedovej kyseliny alebo zásady sa môže prejavíť až *po spojení dvoch konjugovaných sústav*. Voľné protóny v roztokoch nie sú schopné existencie, a preto kyselina K₁ môže svoj protón odštiepiť iba vtedy, ak je prítomná zásada Z₂, ktorá by ho prijala a pritom vznikne nová kyselina K₂ a zásada Z₁. V roztoku teda prebiehajú vždy súčasne dva deje



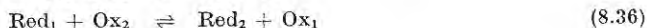
ktoré súborne dávajú celkovú protolytickú reakciu



Reakciou kyseliny so zásadou sa tak tvorí *nová sústava kyseliny a zásady*, ktorá potom určuje *výslednú reakciu roztoku*.

Podľa Brönsteda je určitá podobnosť medzi oxidačno-redukčnými a protolytickými reakciami. Pri oxidačno-redukčných reakciách odovzdáva redukovadlo oxidovadlu elektrón, kým pri

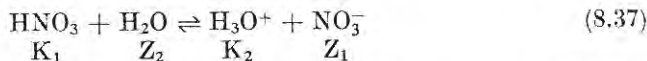
protolytických reakciách odovzdáva kyselina zásade protón. Podľa toho platia všeobecne schémy



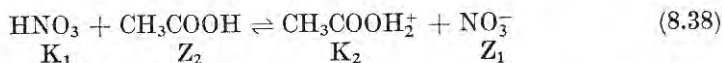
z ktorých vyplýva formálna analógia priebehu obidvoch druhov reakcií.

Protolytické reakcie, pri ktorých *molekula kyseliny alebo zásady reaguje s molekulou rozpúšťadla*, sú podstatou *ionizácie kyseliny*, prípadne *zásady*. Čím je afinita rozpúšťadla k protónom väčšia, t. j. čím je rozpúšťadlo zásaditejšie, tým sa kyslé vlastnosti rozpustenej látky prejavujú silnejšie a jej zásadité vlastnosti slabšie a opačne.

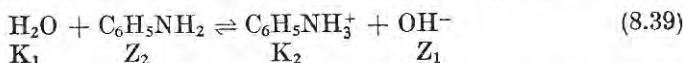
Typické „silné“ kyseliny, napr. kyselina dusičná, ktoré sú vo vode úplne ionizované



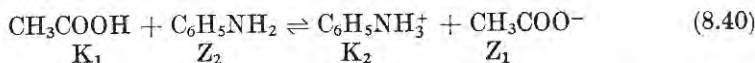
ionizujú sa v kyslejšom rozpúšťadle, napr. v ľadovej kyseline octovej, podstatne menej



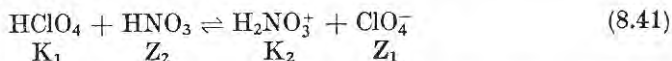
Naproti tomu zásady, ktoré sú vo vode nepatrne ionizované, napr. anilín



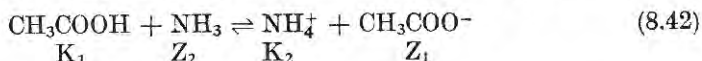
sa správajú v ľadovej kyseline octovej ako silné zásady, lebo sú v kyslejšom rozpúšťadle veľmi ionizované



V ešte kyslejšom rozpúšťadle, napr. v kyseline chloristej, aduje dokonca aj kyselina dusičná protón a vystupuje ako zásada



Naopak v silno zásaditom rozpúšťadle, napr. v kvapalnom amoniaku, správajú sa aj kyseliny, ktoré sú vo vode slabé, napr. kyselina octová, ako úplne ionizované

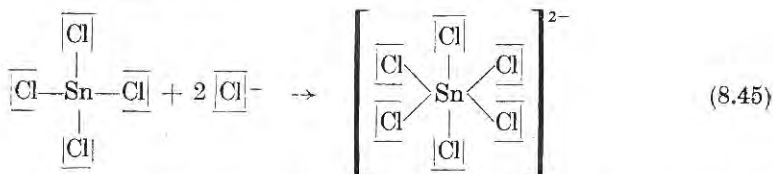
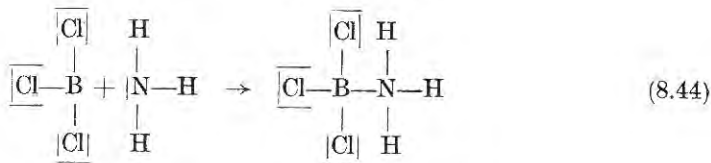
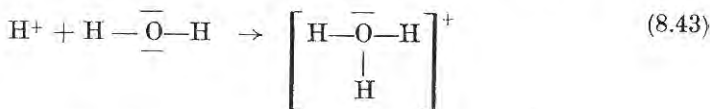


Vidíme teda, že z hľadiska Brönstedovej teórie treba kyslosť alebo zásaditosť látky posudzovať vždy *so zreteľom na prostredie (rozpúšťadlo)*, v ktorom sa nachádza.

Lewisova teória kyselín a zásad

Brönstedovu teóriu nemožno použiť v prípade tzv. *aprotných rozpúšťadiel*, ktorých molekuly nie sú schopné ani odovzdávať, ani viazať protóny (kvapalný kyslíčnik siričitý, chlorid tionylu, benzén a i.). To podnietilo G. N. Lewisa (1923) k odliš-

nému zovšeobecneniu pojatia kyselín a zásad. Podľa Lewisovej teórie *zásada* je látka, ktorá je *donorom voľného elektrónového páru*, kým *kyselina* je látka, ktorá môže *viazať voľný elektrónový pár* inej častice, a je teda jeho *akceptorom*. Neutralizácia kyseliny zásadou je podmienená vznikom *koordinačnej (donorno-akceptornej) väzby*, napr.:



Lewisova teória má význam predovšetkým v chémii koordinačných zlúčenín, kde všetky centrálné atómy sú ako akceptory elektrónových párov vlastne Lewisove kyseliny a všetky ligandy sú ako donory elektrónových párov Lewisove zásady.

Usanovičova teória kyselín a zásad

Jednou z najuniverzálnejších teórií kyselín a zásad je teória M. I. Usanoviča (1939). Podľa tejto teórie sa ako *kyselina* chápe látka, ktorá je schopná *odovzdávať protón* alebo *akýkoľvek iný kation* a *viazať elektróny* alebo *anión*. *Zásadou* sa rozumie látka, ktorá je schopná *odovzdať elektróny* alebo *anión* a *viazať protón*, prípadne *iný kation*. Je zreteľné, že podľa Usanoviča sú oxidačno-redukčné reakcie jedným z prípadov *acidobázických reakcií* (vzájomných reakcií kyselín a zásad). Usanovičova teória je na jednej strane univerzálnejšia než teória Brönstedova a na strane druhej nemá také nedostatky ako teória Lewisova. Podľa Lewisovej teórie by napríklad H_2SO_4 , HCl , HNO_3 a pod. nemali byť kyselinami (nie sú schopné viazať voľný elektrónový pár).

Kým podľa Brönsteda reakciou kyseliny a zásady vzniká nová sústava kyseliny a zásady, podľa Usanoviča produktom reakcie kyseliny so zásadou je vždy *soľ*. Takáto definícia soli je na prvý pohľad obdobná s pôvodným chápaním takejto látky. Ak však prijmeme Usanovičovú koncepciu kyseliny a zásady, potom napríklad reakciou $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ vznikajúcu vodu treba tiež považovať za soľ. Toto je z hľadiska široko zaužívanej predstavy o soliach nezvyklé. Preto, aj keď Usanovičovú definíciu soli možno akceptovať, treba zdôrazniť, že dodnes sa najčastejšie chápe soľ len ako jeden z produktov vzájomnej reakcie takých látok, ktoré boli v Arrheniovej teórii ponímané ako kyseliny (napr. H_2SO_4 , HNO_3 a pod.) a zásady

(napr. KOH, Ca(OH)₂ a pod.). Ide o produkty, ktoré obsahujú *anión Arrheniovej kyseliny* a *kation Arrheniovej zásady*.

Ďalšou stránkou Usanovičovej teórie je, že zachováva a dokonca rozširuje predstavu o *neutralizácii*, ktorú Brønsted zo svojej teórie vylúčil. Usanovič tým nielen pôvodným spôsobom umožňuje označovať klasicky chápané acidobázické reakcie ako reakcie neutralizačné, ale toto označenie používa aj pre oxidačno-redukčné reakcie. Pravda, takéto ponímanie oxidačno-redukčných reakcií sa neujalo.

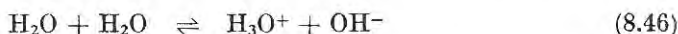
Podľa Usanoviča sa teda ako kyselina chápe nielen napríklad kation NH₄⁺, ktorý je schopný odštepovať protón (a preto má podľa Brønsteda kyslé vlastnosti), ale aj kation ktoréhokolvek iného kovu, pretože je schopný viazať elektróny, prípadne anióny. Alebo, ako zásada sa chápe každý atóm, prípadne atómová skupina (elektricky nabitá alebo neutrálna), ktoré sú schopné odovzdať elektróny, prípadne byť donorom pri tvorbe donorno-akceptornej väzby.

Aj keď je Usanovičova teória najvšeobecnejšia, predsa sa z dôvodov užitočnosti diferenciácie chemických reakcií doteraz v chémii udržiava opis acidobázických reakcií podľa Brønsteda, Lewisa, ba aj podľa Arrhenia.

Podrobnejšie informácie o týchto, ako i ďalších teóriách kyselín a zásad možno nájsť v špeciálnych monografiách.¹⁾

Ionizácia rozpúšťadiel

Aj dokonale čistá voda nepatrne vedie elektrický prúd. Vodivosť vody súvisí s jej *vlastnou ionizáciou*



Vzťah pre ionizačnú konštantu vody má tvar

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} \quad (8.47)$$

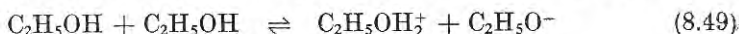
Vzhľadom na nepatrnú ionizáciu vody možno vo vode a v zriedených roztokoch považovať koncentráciu vody za konštantnú (55,56 M) a uvedený vzťah upraviť takto:

$$K[\text{H}_2\text{O}]^2 = K_v = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad (8.48)$$

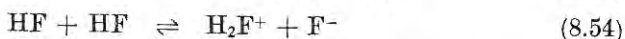
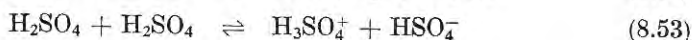
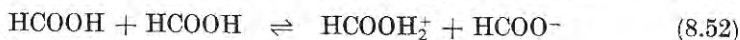
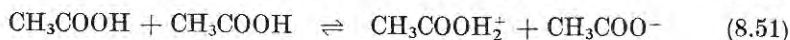
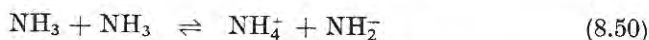
Takto definovaná rovnovážna konštantka K_v sa nazýva *iónový súčin vody*.

Zistilo sa, že iónový súčin vody K_v pri teplote 25 °C má hodnotu $1 \cdot 10^{-14} \text{ M}^2$. To znamená, že v čistej vode pri tejto teplote sa koncentrácia hydroxóniových, ako aj hydroxidových iónov rovná 10^{-7} M . Pretože ionizácia vody je reakcia silne endotermická ($\Delta H = 56,74 \text{ kJ}$), iónový súčin vody sa s rastúcou teplotou podstatne zvyšuje.

Vlastná ionizácia, tzv. *autoprotolýza*, nie je nijakou osobitosťou vody, ale uplatňuje sa vo väčšej alebo menšej miere aj pri iných rozpúšťadlách schopných výmeny protónu. Ako príklady autoprotolýzy nevodných rozpúšťadiel môžeme uviesť:



¹⁾ Pozri napr. A. J. Šatenštein: Theorie kyselín a zásad, Nakl. ČSAV, Praha 1953.



Podľa N. Bjerruma sa označuje protón, solvatovaný molekulou rozpúšťadla, ako *lyóniový ión* a anión, vzniknutý z molekuly rozpúšťadla stratou protónu, ako *lyátový ión*. Súčin koncentrácií lyóniových iónov je pre každé rozpúšťadlo konštantnou veličinou, ktorá sa nazýva **autoprotolytická konštanta**.

Autoprotolytické konštanty K_r niektorých bežnejších rozpúšťadiel pri 25 °C sú uvedené v tab. 8.2.

Tabuľka 8.2

AUTOPROTOLYTICKÉ KONŠTANTY PRI 25 °C

Rozpúšťadlo	K_r [M ²]	Rozpúšťadlo	K_r [M ²]
Kyselina sírová	$1 \cdot 10^{-5}$	Voda	$1 \cdot 10^{-14}$
Kyselina mravčia	$5 \cdot 10^{-7}$	Etylalkohol	$8 \cdot 10^{-20}$
Kyselina octová	$2,5 \cdot 10^{-13}$	Amoniak (pri -50 °C)	$2 \cdot 10^{-33}$

Vodíkový exponent pH

Hodnota autoprotolytickej konštanty zostáva zachovaná aj pre zriedené roztoky v príslušných rozpúšťadlách. Ak poznáme hodnotu autoprotolytickej konštanty a koncentráciu lyóniových iónov, môžeme vypočítať koncentráciu lyátových iónov a opačne. Pre zjednodušenie údajov o koncentracii lyóniových iónov používa sa tzv. *vodíkový exponent pH*, ktorý je definovaný ako *záporný logaritmus koncentrácie lyóniových iónov*.¹⁾ Vo vodných roztokoch teda vodíkový exponent pH predstavuje záporný logaritmus koncentrácie hydroxóniových iónov

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (8.55)$$

Keďže iónový súčin vody pri 25 °C je $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ M}^2$, zodpovedá *neutrálnejmu roztoku*, v ktorom je $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$, $\text{pH} = 7$. Ak je $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$, a teda $\text{pH} < 7$, reaguje roztok *kyslo*, ak je $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$, takže $\text{pH} > 7$, reaguje *zásadito*.

Podobne ako pH, používa sa pri vodných roztokoch symbol pOH, ktorý udáva *záporný logaritmus koncentrácie hydroxidových iónov*

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \quad (8.56)$$

¹⁾ Presnejšie sa má definovať vodíkový exponent pomocou aktivít, avšak v zriedených roztokoch sa koncentrácie blížila aktivitám a pri bežných úvahách ich môžeme použiť.

a symbol pK_v , ktorý značí *záporný logaritmus iónového súčinu vody* ($pK_v = -\log K_v$). Použitím týchto vzťahov možno rovnicu (8.48) písať v tvare

$$pH + pOH = pK_v \quad (8.57)$$

v ktorom pK_v pri 25 °C je 14. Z toho vyplýva, že stupnica pH pre zriedené vodné roztoky má rozsah 0 až 14.

Ak prejdeme k iným rozpúšťadlám, má stupnica pH podľa hodnoty pK_r , t. j. *záporného logaritmu autoprotolytickej konštanty príslušného rozpúšťadla*, rôzny rozsah. V kyseline octovej ($pK_r \approx 13$) je napr. stupnica pH trochu kratšia než vo vode, ešte kratšia je v kyseline mravčej ($pK_r \approx 7$) alebo sírovej ($pK_r \approx 5$), kým napr. v amoniaku ($pK_r \approx 33$) je oveľa dlhšia. Ako „neutrálnej“ môžeme všeobecne charakterizovať roztok, ktorého pH sa rovná polovičnej hodnote pK_r .

Ionizácia Brönstedových kyselín a zásad

Ak berieme do úvahy základný vzťah medzi kyselinou a zásadou $K_1 \rightleftharpoons Z_1 + H^+$, môžeme podľa zákona účinku hmotnosti písať pre rovnovážnu konštantu výraz

$$K_{K_1} = \frac{a_{Z_1} a_{H^+}}{a_{K_1}} \quad (8.58)$$

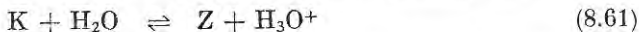
kde a_{K_1} , a_{Z_1} a a_{H^+} značí rovnovážne aktivity kyseliny K_1 , konjugovanej zásady Z_1 a protónu. Konštantu K_{K_1} , ktorá sa označuje ako *konštantu kyslosti*, nemožno síce stanoviť, je však možné jej porovnanie s rovnovážnou konštantou inej konjugovanej dvojice $Z_2 + H^+ \rightleftharpoons K_2$

$$K_{Z_2} = \frac{a_{K_2}}{a_{Z_2} a_{H^+}} = \frac{1}{K_{K_2}} \quad (8.59)$$

ktorá sa označuje ako *konštantu zásaditosti*. Ak spojíme obidve uvažované konjugované dvojice na výslednú protolytickú rovnováhu $K_1 + Z_2 \rightleftharpoons Z_1 + K_2$, môžeme jej rovnovážnu konštantu vyjadriť vzťahom

$$K = \frac{a_{Z_1} a_{K_2}}{a_{K_1} a_{Z_2}} = K_{K_1} \cdot K_{Z_2} = \frac{K_{K_1}}{K_{K_2}} \quad (8.60)$$

Keď uvažujeme o zriedených vodných roztokoch, možno pripustiť namiesto aktivít používanie koncentrácií a ionizáciu kyseliny K , ktorá prebieha podľa schémy



možno charakterizovať rovnovážnou konštantou

$$K = \frac{[Z][H_3O^+]}{[K][H_2O]} \quad (8.62)$$

Koncentráciu vody, ktorá je v zriedených roztokoch prakticky konštantná, môžeme spojiť s rovnovážnou konštantou K a písať zjednodušený vzťah

$$K_k = \frac{[Z][H_3O^+]}{[K]} \quad (8.63)$$

Konštanta K_k bola pomenovaná ako *konvenčná relatívna konštanta kyslosti* a zodpovedá bežnej ionizačnej konštante uvažovanej kyseliny vo vodnom roztoku. Podobne môžeme ionizáciu zásady



charakterizovať *konvenčnou relatívnou konštantou zásaditosti* K_z , bežne označovanou ako ionizačná konštanta príslušnej zásady

$$K_z = \frac{[\text{OH}^-][\text{K}]}{[\text{Z}]} \quad (8.65)$$

Lahko zistíme, že medzi konvenčnými relatívnymi konštantami kyslosti a zásaditosti ľubovoľnej konjugovanej dvojice platí jednoduchý vzťah

$$K_k K_z = K_v = 10^{-14} \quad (8.66)$$

ktorý môžeme písať v logaritmickom tvare

$$\text{p}K_k + \text{p}K_z = 14 \quad (8.67)$$

V tab. 8.3 sú zostavené konvenčné relatívne konštanty kyslosti K_k a ich záporné logaritmy $\text{p}K_k$ pre niektoré dvojice konjugovaných kyselín a zásad pri 25 °C vo vodných roztokoch.

Tabuľka 8.3

KONVENČNÉ RELATÍVNE KONŠTANTY KYSLOSTI PRI 25 °C

Kyselina	Zásada	K_k [M]	$\text{p}K_k$
$\text{CCl}_3 \cdot \text{COOH}$	$\text{CCl}_3 \cdot \text{COO}^-$	$3 \cdot 10^{-1}$	0,52
H_2SO_3	HSO_3^-	$1,3 \cdot 10^{-2}$	1,89
HSO_4^-	SO_4^{2-}	$1,0 \cdot 10^{-2}$	2,00
H_3PO_4	H_2PO_4^-	$7,6 \cdot 10^{-3}$	2,12
HF	F^-	$7,2 \cdot 10^{-4}$	3,14
HNO_2	NO_2^-	$4,5 \cdot 10^{-4}$	3,35
HCOOH	HCOO^-	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
$\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$	$\text{CH}_3 \cdot \text{COO}^-$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	4,76
H_2CO_3	HCO_3^-	$4,3 \cdot 10^{-7}$	6,37
HSO_3^-	SO_3^{2-}	$1,0 \cdot 10^{-7}$	7,00
H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
H_2S	HS^-	$5,7 \cdot 10^{-8}$	7,24
HCN	CN^-	$7,2 \cdot 10^{-10}$	9,14
NH_4^+	NH_3	$5,5 \cdot 10^{-10}$	9,26
HCO_3^-	CO_3^{2-}	$4,7 \cdot 10^{-11}$	10,3
HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	$4,8 \cdot 10^{-13}$	12,3
HS^-	S^{2-}	$1,2 \cdot 10^{-15}$	14,9

Závislosť sily kyselín od ich zloženia a štruktúry

Sila kyselín sa určuje pomocou ich *ionizačných konštánt* K_k , prípadne hodnôt pK_k . Tieto veličiny majú však len relatívny význam, pretože kyselina môže ionizovať len v prítomnosti zásady, takže jej sila závisí od *použitého rozpúšťadla ako zásady*.

Podľa zloženia molekúl rozdeľujú sa kyseliny na dve skupiny:

1. kyseliny, v ktorých je protón viazaný s kyslíkom,
2. kyseliny, v ktorých je protón viazaný s ktorýmkoľvek iným prvkom.

Kyslíkaté kyseliny všeobecného vzorca $XO_m(OH)_n$ možno zaradiť do štyroch pomerne dobre definovaných skupín v závislosti od hodnoty m . Ukazuje sa, že ich sila, meraná ionizačnou konštantou kyseliny $XO_m(OH)_n$, značne závisí od m a len pomerne málo od n . Kvalitatívne sa to objaňuje tým, že silne elektonegatívne atómy kyslíka, viazané s atómom X, odťahujú elektróny od väzby alebo väzieb $H-O$ a tým zvyšujú ich polaritu, takže odštiepenie protónu sa uľahčuje.

Kyseliny typu $X(OH)_n$ ($m = 0$), čiže H_nXO_n , napr. $HClO$, H_3BO_3 , H_3AsO_3 , H_4SiO_4 , H_6TeO_6 , sú výlučne *veľmi slabé kyseliny* (pK_k obvykle > 8).

Kyseliny typu $XO(OH)_n$ ($m = 1$), čiže H_nXO_{n+1} , napr. HNO_2 , H_2SO_3 , H_3PO_4 , H_5IO_6 , sú podstatne silnejšie, hoci sú to pomerne *slabé kyseliny* (pK_k obvykle 2 až 5).

Kyseliny typu $XO_2(OH)_n$ ($m = 2$), čiže H_nXO_{n+2} , napr. HNO_3 , $HClO_3$, H_2SO_4 , H_2SeO_4 a kyseliny typu $XO_3(OH)_n$ ($m = 3$), čiže H_nXO_{n+3} , napr. $HClO_4$, $HMnO_4$ sú *silné kyseliny*. Vo vode sú úplne ionizované a ich silu možno rozlíšiť napr. v kyseline octovej, kde sú kyseliny $XO_3(OH)_n$ podstatne silnejšie ($pK_k \approx -8$) ako kyseliny s $XO_2(OH)_n$ ($pK_k \approx -1$ až -3).

Pretože počet atómov kyslíka vzrastá pri zvyšovaní oxidačného stupňa atómu X, *kyslíkaté kyseliny* (s konštantným n) sú obvykle *tým silnejšie, čím vyšší je oxidačný stupeň atómu X*. Ako príklady možno uviesť dobre známe dvojice: kyselinu dusitú a dusičnú alebo kyselinu siričitú a sírovú. Veľmi poučným príkladom je rad: kyselina chlórna, chloritá, chlorečná a chloristá. Kyselina fosforná a fosforitá sa začleňujú do tejto schémy len vtedy, ak uvážime, že majú štruktúru $H_2PO(OH)$, prípadne $HPO(OH)_2$, pričom môžu ionizovať len atómy vodíka viazané na atómy kyslíka (pozri str. 377 a 378).

Predchádzajúce pravidlá poskytujú, pravda, len hrubú orientáciu o sile kyselín, pretože tá je podmienená mnohými faktormi, najmä energiou väzieb, efektívnymi nábojmi a vplyvom rozpúšťadla.

Bezokyslíkaté kyseliny všeobecného vzorca H_nX tvoria prvky Vb až VIIb podskupiny periodickej sústavy. Prehľad približných hodnôt pK_k týchto kyselín je uvedený v tab. 8.4.

Tabuľka 8.4

HODNOTY pK_k KYSELÍN H_nX

V b		Podskupina VI b		VII b	
NH_3	35	H_2O	16	HF	3
PH_3	27	H_2S	7	HCl	-7
		H_2Se	4	HBr	-9
		H_2Te	3	HI	-10

Zmeny v sile kyselín sú pravidelné a sú spojené najmä

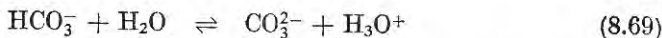
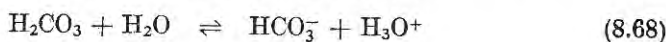
- a) s energiou väzby $H-X$ v molekule H_nX ,
- b) s elektrónovou afinitou zostávajúceho atómu alebo radikálu,
- c) s hydratačným teplom zostávajúceho aniónu.

V radoch $NH_3 - H_2O - HF$, $PH_3 - H_2S - HCl$, ako aj pri dvojiciach $H_2Se - HBr$ a $H_2Te - HI$ je najpravdepodobnejšia príčina zväčšujúcej sa sily kyselín rastúca elektrónová afinita X , kým v VIb a VIIb podskupine je zrejme určujúcim, faktorom zvyšovania kyslosti klesajúca energia väzby $H-X$ v rade H_2O až H_2Te , prípadne HF až HI .

Pri aniónových kyselinách, ktoré vznikli postupnou ionizáciou viacšýtnych Arrheniových kyselín, je ionizačná konštanta vždy menšia (často oveľa menšia). Napríklad H_3PO_4 má $pK_k = 2,12$, $H_2PO_4^-$ má $pK_k = 7,21$ a konečne HPO_4^{2-} má $pK_k = 12,3$. V podstate je to spojené s tým, že pri odtrhnutí druhého, prípadne tretieho protónu treba prekonať elektrostatickú príťažlivosť jedného, prípadne dvoch záporných nábojov lokalizovaných na anióne. Ak je záporný náboj úplne sústredený na atóme, s ktorým je viazaný druhý protón, je rozdiel medzi obidvoma ionizačnými konstantami mimoriadne veľký. Napríklad H_2S má $pK_k = 7,24$, kým HS^- má $pK_k = 14,9$.

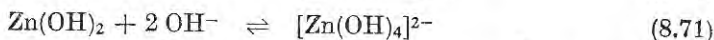
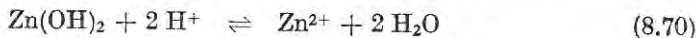
Amfotérne látky

Ako sme už poznali, viaceré látky môžu vystupovať vo funkcii kyselín i zásad, lebo sú schopné odštiepovať i viazať protóny. Látky s takýmito vlastnosťami označujeme ako *amfotérne*. Ich typickými predstaviteľmi sú anióny viacšýtnych Arrheniových kyselín, ako HCO_3^- , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} a i. Napríklad:

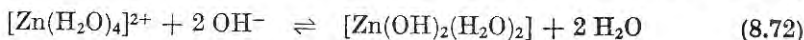


V prvej reakcii má ión HCO_3^- funkciu zásady ($pK_z = 7,63$), v druhej naopak kyseliny ($pK_k = 10,3$).

Amfotérnymi látkami sú aj hydroxidy kovov oxidačného stupňa II, III, prípadne vyššieho, ktoré sú schopné s hydroxidovými iónmi poskytovať definované hydroxokomplexy. Ako príklad vezmeme hydroxid zinočnatý, ktorý sa rozpúšťa v kyselinách za vzniku zinočnatých solí, kým v silných hydroxidoch sa rozpúšťa za vzniku zinočnatanov. Tieto reakcie sa obvykle vyjadrujú jednoduchými rovnicami¹⁾

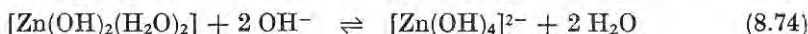
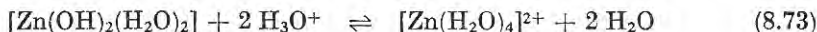


Ióny Zn^{2+} majú tendenciu vytvárať komplexy, v ktorých majú koordinačné číslo štyri, takže vodné roztoky zinočnatých solí obsahujú komplexné katióny tetraakvazinočnaté $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$. Tieto akvakomplexy majú zreteľne kyslý charakter, a preto pridaním silného hydroxidu (zásady OH^-) prebieha protolytická reakcia za vzniku hydroxidu zinočnatého ako neutrálneho komplexu $[Zn(OH)_2(H_2O)_2]$



¹⁾ Pozri napr. E. Votoček: Anorganická chemie, SNTL, Praha 1954.

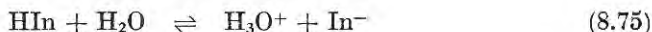
Reakcie hydroxidu zinočnatého so silnými kyselinami a hydroxidmi môžeme považovať takisto za protolytické a schematicky ich formulovať takto:



V sústave (8.73) vystupuje hydroxid zinočnatý ako zásada, v sústave (8.74) ako kyselina, konjugovaná s komplexným aniónom tetrahydroxozinočnatanovým ako zásadou.

Acidobázické indikátory

Acidobázické indikátory sú látky, ktoré menia farbu v závislosti od hodnoty pH roztoku. Sú to slabé kyseliny alebo zásady,²⁾ ktorých neionizovaná forma sa vyznačuje iným sfarbením než ich ióny. Sem patrí napr. lakmus, fenolftaleín, metyloranž, metylčerven a mnoho iných. Vysvetlíme si činnosť indikátora na fenolftaleíne, ktorého neionizované molekuly HIn sú bezfarebné, kým jeho ióny In^- sú červené. Ionizáciu fenolftaleínu vo vodnom roztoku možno znázorniť rovnicou



Rovnovážna konštanta tejto reakcie

$$K_{\text{In}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad (8.76)$$

sa nazýva *indikátorová konštanta*. Pridanie kyseliny zväčšuje koncentráciu iónov H_3O^+ , a preto sa musí zmenšiť pomer $[\text{In}^-]/[\text{HIn}]$, teda rovnováha sa posunuje smerom k bezfarebným molekulám HIn . Pridanie hydroxidu zvyšuje koncentráciu iónov OH^- a znižuje podľa rovnice (8.48) koncentráciu iónov H_3O^+ , takže sa musí zvyšovať pomer $[\text{In}^-]/[\text{HIn}]$ a rovnováha sa naopak posunuje v smere zafarbených iónov In^- .

Roztok bude tým farebnejší, čím viac v ňom bude iónov In^- a naopak. Sfarbenie roztoku závisí teda od koncentračného pomeru $[\text{In}^-]/[\text{HIn}]$ a je ovplyvňované koncentráciou hydroxóniových iónov. Stred farebného prechodu indikátora nastáva vtedy, keď je $[\text{In}^-] = [\text{HIn}]$, takže podľa rovnice (8.76) je $K_{\text{In}} = [\text{H}_3\text{O}^+]$. Toto ukazuje, prečo sa na určovanie rozdielnych hodnôt pH používajú rôzne indikátory.

V tab. 8.5 sú uvedené niektoré bežnejšie indikátory, rozmedzia pH, v ktorých nastáva ich farebný prechod, hodnoty $\text{p}K_{\text{In}}$ ($\text{p}K_{\text{In}} = -\log K_{\text{In}}$), ako i farebné zmeny spôsobené príslušnou zmenou pH.

Podrobnejšie informácie o indikátoroch možno nájsť v učebniciach analytickej chémie alebo i v niektorých špeciálnych monografiách.²⁾

²⁾ Existujú aj indikátory, ktoré sú aprotónne látky a patria ku zovšeobecneným kyselinám v zmysle Lewisovej definície.

²⁾ Pozri E. Bányai: Chemické indikátory, SVTL, Bratislava 1967.

Tabuľka 8.5

NIEKTORÉ INDIKÁTORY

Indikátor	Rozmedzie pH pre farebný prechod	pK _{In}	Farebná zmena spôsobená zmenou pH
Tymolová modrá (1. prechod)	1,2 ÷ 2,8	1,51	červená — žltá
Metyloranž	3,1 ÷ 4,4	3,7	červená — žltá
Metylčerven	4,2 ÷ 6,3	5,1	červená — žltá
Brómfenolová červen	5,2 ÷ 6,8	6,16	žltá — červená
Lakmus	4,4 ÷ 6,2	5,0	červená — modrá
Brómtymolová modrá	6,0 ÷ 7,6	7,0	žltá — modrá
Fenolová červen	6,8 ÷ 8,4	7,9	žltá — červená
Tymolová modrá (2. prechod)	8,0 ÷ 9,6	8,9	žltá — modrá
Fenolftaleín	8,3 ÷ 10,0	9,4	bezfarebná — červená

IÓNOVÉ REAKCIE

Ak zmiešame roztok, obsahujúci elektrolyt AB, s roztokom, v ktorom je rozpustený elektrolyt CD, výsledný roztok bude obsahovať štyri druhy iónov: A⁺, B⁻, C⁺ a D⁻. V roztokoch sa ióny neustále neusporiadane pohybujú, a preto môžu teoreticky nastať zrážky prítomných iónov vo všetkých možných kombináciách. Ióny sa môžu zlučovať iba vtedy, keď sa stretnú elektricky opačne nabití ióny (ióny A⁺ a B⁻ alebo C⁺ a B⁻, A⁺ a D⁻, prípadne C⁺ a D⁻). V chemickej rovnováhe budú teda takéto štyri zlúčeniny



Posun rovnováhy na ľavú alebo pravú stranu bude určený vlastnosťami jednotlivých látok a pravdepodobnosťou možných zrážok medzi prítomnými iónmi. Povedzme, že východiskové koncentrácie látok AB a CD boli rovnaké. Ak sú všetky zložky v sústave (8.77) po zmiešaní roztokov s elektrolytmi AB a CD rovnako ionizované, vtedy je pravdepodobnosť vzniku všetkých jednotlivých zložiek rovnako veľká, a preto nenastáva nijaký posun rovnováhy. V takýchto prípadoch sa aj reakčné teplo rovná nule, čo svedčí o tom, že v sústave neprebíha chemický dej.

Posun rovnováhy spôsobený vznikom málo ionizovanej látky

Iná situácia sa ukazuje vtedy, ak je jedna zo vznikajúcich látok podstatne menej ionizovaná ako ostatné. Ak pridáme napr. do roztoku octanu sodného zriedenú kyselinu chlorovodíkovú, stretávajú sa v roztoku ióny CH₃COO⁻ s iónmi H₃O⁺ a vytvárajú spolu neionizované molekuly kyseliny octovej CH₃COOH a molekuly vody. V dôsledku toho sa v roztoku ustáli rovnováha, pri ktorej roztok obsahuje ióny H₃O⁺ a CH₃COO⁻ v takej koncentrácii, ktorá zodpovedá hodnote ionizačnej

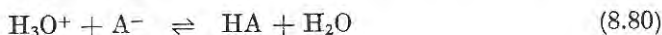
konštanty kyseliny octovej. Tento dej môžeme vyjadriť nasledujúcou iónovou rovnicou



čiže



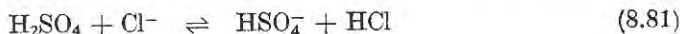
Rovnováha bude v tom prípade celkom posunutá smerom k vzniku neionizovaných molekúl CH_3COOH . Z toho vyplýva dôležité všeobecné pravidlo, že *reakcie medzi iónmi prebiehajú v smere tvorby málo ionizovaných látok*. Takéto reakcie sa bežne označujú ako vytlačanie slabých kyselín (prípadne zásad) z ich solí silnejšími kyselinami (prípadne zásadami). Je však zrejmé, že v skutočnosti ide o protolytické reakcie medzi silnou kyselinou H_3O^+ a silnou zásadou — aniónom soli A^- za vzniku konjugovanej slabej, málo ionizovanej kyseliny HA



Posun rovnováhy spôsobený vznikom plynnej alebo málo rozpustnej látky

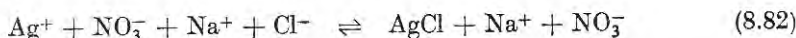
Posun rovnováhy reakcie je spôsobený aj odstraňovaním niektorej zložky sústavy z roztoku. Často sa to uskutočňuje tak, že vzniká plyná látka alebo látka veľmi málo rozpustná. Príčina posunu rovnováhy v smere vzniku *plynnej* alebo *málo rozpustnej zložky* súvisí so znižovaním jej koncentrácie v roztoku (pozri str. 193).

Ak pridáme napr. do roztoku chloridu sodného kyselinu sírovú, ustáli sa v sústave rovnováha



V koncentrovanom roztoku, prípadne v bezvodom prostredí a pri vyššej teplote uniká zo sústavy plyný chlorovodík, čím sa rovnováha ustavične posunuje doprava. V dôsledku toho sa napokon z prítomného chloridu uvoľní všetok chlorovodík, hoci ide o silne ionizovateľný elektrolyt.

Príkladom posunu rovnováhy spôsobeného vznikom málo rozpustnej látky môže byť reakcia, ktorá prebieha pri zmiešaní roztoku dusičnanu strieborného s roztokom chloridu sodného. Pretože vznikajúci chlorid strieborný je veľmi málo rozpustný, koncentrácie iónov Ag^+ a Cl^- v roztoku sú nepatrné (pozri str. 227) a rovnováha je preto prakticky úplne posunutá doprava. Túto reakciu môžeme v iónovom tvare napísať takto:



Ak zanedbáme ióny, ktoré sa v priebehu reakcie nezlučujú, dostaneme *všeobecnú iónovú rovnicu*



ktorá vyjadruje zrážanie každej vo vode rozpustnej striebornej soli roztokom obsahujúcim ióny Cl^- .

Tlmivé roztoky (pufry)

Pre rozličné účely v praxi sú potrebné roztoky so stálou hodnotou pH, ktorá sa len nepatrne mení prídavkom malého množstva silnej kyseliny alebo hydroxidu. Tieto tzv. *tlmivé roztoky (pufry)* sa pripravujú obvykle zmiešaním slabej kyseliny a jej konjugovanej zásady, t. j. príslušnej soli, alebo slabej zásady a zodpovedajúcej kyseliny vo vhodnom koncentračnom pomere.

Uvažujme o roztoku, ktorý obsahuje slabú kyselinu HA a jej soľ s aniónom A^- . Rovnováhu pri ionizácii kyseliny HA vyjadruje jej ionizačná konštanta K_k

$$K_k = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad (8.84)$$

Prítomnosť úplne ionizovanej soli zvyšuje rovnovážnu koncentráciu A^- ; aby výraz pre K_k zostal konštantný, musí sa podľa potreby znížiť hodnota koncentračného pomeru $[H_3O^+]/[HA]$, čo je možné jedine potlačením ionizácie slabej kyseliny HA.

Možno dokázať, že pH tlmivého roztoku závisí len od *pomeru koncentrácie soli a kyseliny*, a preto sa *zriedením roztoku prakticky nemení*. Okrem toho sa pH tlmivého roztoku veľmi nemení ani pridaním malého množstva silnej kyseliny alebo hydroxidu. To je spôsobené tým, že pri pridaní kyseliny reagujú hydroxóniové ióny s aniónmi A^- za vzniku málo ionizovanej kyseliny HA ($H_3O^+ + A^- \rightleftharpoons HA + H_2O$) a pri pridaní hydroxidu zasa hydroxidové ióny s molekulami HA vytvárajú anióny A^- ($HA + OH^- \rightleftharpoons A^- + H_2O$).

Tlmivé roztoky majú veľký význam v rozličných oblastiach výskumu i praxe, napr. v biochémií, enzymológii, lekárstve, poľnohospodárstve a pod. V tab. 8.6 sú uvedené niektoré bežnejšie používané tlmivé roztoky a oblasti pH, v ktorých sú účinné.

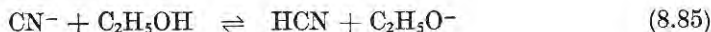
Tabuľka 8.6

NIEKTORÉ TLMIVÉ ROZTOKY

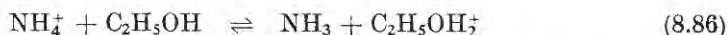
Zložky tlmivého roztoku	Oblasť pH
Kyselina citrónová + dihydrogencitrónan draselný	2,2 ÷ 3,6
$CH_3COOH + CH_3COONa$	3,72 ÷ 5,57
$KH_2PO_4 + Na_2HPO_4$	5,29 ÷ 8,04
KH_2PO_4 + tetraboritan disodný	5,8 ÷ 9,2
$NH_3 + NH_4Cl$	8 ÷ 11
Tetraboritan disodný + NaOH	9,2 ÷ 11
$Na_2HPO_4 + Na_3PO_4$	11 ÷ 12

Solvolyza a hydrolyza solí

Solvolyzou všeobecne rozumieme *protolytickú reakciu iónov rozpustenej soli s molekulami rozpúšťadla*. Solvolyzou aniónov vznikajú v roztoku voľné lyátové ióny, solvolýzou katiónov potom lyóniové ióny. V etylalkohole sa napr. v prítomnosti iónov CN^- uštaluje rovnováha



a v prítomnosti iónov NH_4^+ zasa rovnováha

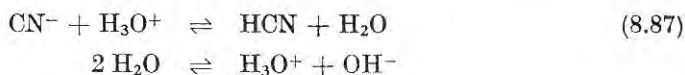


V chemickej praxi najčastejším a najdôležitejším prípadom solvolýzy je *hydrolyza*, ktorá prebieha vo vodných roztokoch niektorých solí.

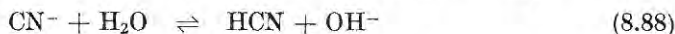
Ako *hydrolyzu solí* označujeme *protolytickú reakciu iónov rozpustenej soli s vodou* za vzniku *hydroxidových* alebo *hydroxóniových iónov*, ktoré spôsobujú *zásaditú* alebo *kyslú reakciu roztoku*. Tento dej prebieha vo väčšom rozsahu vtedy, ak soľ poskytuje v roztoku silne zásaditý anión alebo silne kyslý kation, ktorý javí tendenciu premeniť sa prijatím, prípadne odovzdaním protónu na konjugovanú slabú kyselinu, prípadne zásadu. Naproti tomu soli, ktoré produkujú slabo kyslý kation i slabo zásaditý anión (napr. NaCl , KI , KNO_3 , Na_2SO_4 , CaCl_2 a pod.), nepodliehajú takmer hydrolyze a ich roztoky reagujú prakticky neutrálne.

a) Hydrolyza soli so zásaditým aniónom

Ak napr. vo vode rozpustíme kyanid sodný, zlučuje sa silne zásaditý anión CN^- s hydroxóniovými iónmi (prítomnými v dôsledku autoprotolýzy vody) za vzniku slabej konjugovanej kyseliny HCN . Tým sa posunuje iónová rovnováha vody a v roztoku sa hromadia hydroxidové ióny, ktoré sú voľné, lebo kation $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_x^+$ je taká slabá kyselina, že je stabilný aj v silno zásaditom prostredí. V roztoku kyanidu sodného teda prebiehajú tieto deje:



Ich spojením dostávame výslednú rovnicu protolytickej rovnováhy



Možno však oprávnene predpokladať, že vzhľadom na silnú zásaditosť aniónu CN^- prebieha reakcia (8.88) v roztoku kyanidu tiež sama osebe. Máme teda v roztoku napokon určité množstvo voľnej kyseliny kyanovodíkovej a nadbytok hydroxidových iónov, ktoré spôsobujú zásaditú reakciu roztoku.

Pre rovnovážnu konštantu reakcie (8.88) môžeme písať:

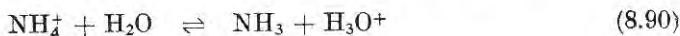
$$\frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-]}{[\text{CN}^-]} = K[\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{hydr}} \quad (8.89)$$

lebo koncentráciu vody možno považovať za konštantnú. K_{hydr} , ktorú nazývame *hydrolytickou konštantou*, zodpovedá protolytickej konštante zásady — aniónu CN^- (pozri str. 218) a vzhľadom na rovnicu (8.66) ju možno vyjadriť ako podiel iónového súčinu vody K_v a ionizačnej konštanty konjugovanej kyseliny K_k .

b) Hydrolyza soli s kyslým kationom

Ako ďalší prípad vyšetříme hydrolyzu, ktorá nastáva v roztoku chloridu amónneho. Kation NH_4^+ má charakter kyseliny, i keď dosť slabej, a zlučuje sa v malej

miere s hydroxidovými iónmi z vody na konjugovanú slabú zásadu NH_3 . Posunom iónovej rovnováhy vody vytvárajú sa voľné hydroxóniové ióny (nepatrne zásaditý anión Cl^- neviaže protóny ani v kyslom prostredí), ktoré spôsobujú slabú kyslú reakciu roztoku. Sumárna rovnica protolytickej rovnováhy potom je:

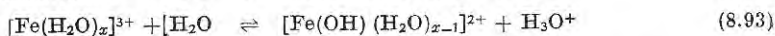
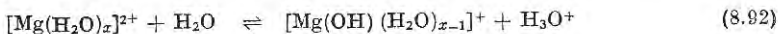


Hydrolytická konštanta je určená výrazom

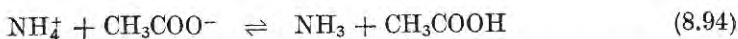
$$K_{\text{hydr}} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (8.91)$$

a zodpovedá teda protolytickej konstante kyseliny — katiónu NH_4^+ . Možno ju vyjadriť ako podiel iónového súčinu vody K_v a ionizačnej konštanty konjugovanej zásady K_z .

Takisto soli kovov, ktoré obsahujú dvojmočné alebo trojmočné katióny, podliehajú hydrolyze a ich roztoky majú kyslú reakciu. Vysvetľujeme to tým, že hydratované viacmočné katióny, prítomné v roztokoch týchto solí, sú pomerne silné kyseliny a zúčastňujú sa na protolytickej reakcii s vodou, napr.:



Hydrolyza soli s kyslým katiónom a zásaditým aniónom. Ak ide o soľ, ktorá poskytuje silne kyslý katión a silne zásaditý anión, zúčastňujú sa síce obidva ióny v podstatnej miere na protolytickom deji, avšak reakcia roztoku sa väčšinou príliš neodchyľuje od neutrálnej. Hydrolyza tohto druhu sa uplatňuje napr. v roztoku octanu amónneho



Stupeň hydrolyzy a jej potlačanie. Hydrolyza sa kvantitatívne hodnotí tzv. *stupňom hydrolyzy*, čo je podiel hydrolyzovaného látkového množstva a celkového látkového množstva rozpustenej soli. Stupeň hydrolyzy danej soli závisí od teploty a od zriedenia roztoku.

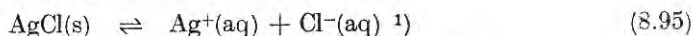
Ak zvýšime v roztoku hydrolyzovanej soli koncentráciu jedného z produktov reakcie, t. j. iónov OH^- alebo H_3O^+ (pridaním hydroxidu alebo kyseliny), posunie sa rovnováha hydrolyzy v súhlase so zákonom účinku hmotnosti doľava, teda hydrolyza sa potlačí. Okrem toho sa môže hydrolyza potláčať aj zvyšovaním koncentrácie rozpustnej soli a znižovaním teploty, čo vyplýva z hydrolytických rovnováh a súvisí so závislosťou iónového súčinu vody od teploty.

c) Hydrolyza iných látok

Pojem hydrolyza sa používa často aj na označenie protolytických reakcií molekúl rozpúšťadla s niektorými inými látkami v roztoku než soli (v bežnom ponímaní). Pri týchto reakciách sa ióny pochádzajúce z molekúl rozpúšťadla viažu s elektricky opačne nabitými súčasťami molekúl rozpustenej látky. Ako príklad možno uviesť reakciu kyseliny chlorosírovej, chloridu kremičitého alebo fosforitého, fluoridu telúrového alebo sulfidu fosforečného s vodou (pozri str. 334, 376, 385, 413). Mechanizmus takýchto hydrolytických reakcií je často pomerne zložitý; píše sa o ňom na str. 291, 356, 376.

Súčín rozpustnosti

Ak máme nasýtený roztok nejakého silného, málo rozpustného elektrolytu, napr. chloridu strieborného, v styku s príslušnou tuhou fázou, ustáli sa rovnováha medzi elektrolytom v zrazenine a jeho iónmi v nasýtenom roztoku



Túto rovnováhu môžeme vyjadriť rovnovážnou konštantou

$$K = \frac{a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} \quad (8.96)$$

kde a_{Ag^+} , a_{Cl^-} a a_{AgCl} značí aktivity iónov Ag^+ , Cl^- , prípadne tuhého AgCl . Keďže aktivita tuhého elektrolytu je konštantná, možno ju spojiť s rovnovážnou konštantou K a písať:

$$K a_{\text{AgCl}} = S_{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} \quad (8.97)$$

Konštanta S_{AgCl} sa nazýva **súčín rozpustnosti** chloridu strieborného. Ak namiesto aktivít zavedieme koncentrácie, potom vzhľadom na rovnicu (8.28) dostávame

$$S_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] f_{\text{Ag}^+} f_{\text{Cl}^-} \quad (8.98)$$

kde f_{Ag^+} a f_{Cl^-} značí príslušné aktivitné koeficienty. Vzhľadom na veľmi malú rozpustnosť chloridu strieborného je uvažovaný roztok veľmi zriedený, a teda obidva aktivitné koeficienty možno položiť rovné jednej, čím rovnica (8.98) nadobúda tvar

$$S_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \quad (8.99)$$

Hodnota súčinu rozpustnosti chloridu strieborného pri 18°C je $S_{\text{AgCl}} = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ M}^2$, takže v nasýtenom roztoku tejto soli je koncentrácia strieborných iónov $[\text{Ag}^+] = \sqrt{S_{\text{AgCl}}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ a rovnako veľká je zrejme i koncentrácia chloridových iónov.

Ak prekróčí v roztoku súčin koncentrácií prítomných iónov hodnotu súčinu rozpustnosti pri danej teplote, začne sa vylučovať málo rozpustná látka z roztoku, a v takom prípade hovoríme o **zrážaní**. Opačne možno povedať, že látka sa rozpúšťa v roztoku dovtedy, kým sa v ňom nedosiahne taká hodnota súčinu koncentrácie jej iónov, ktorá zodpovedá súčinu rozpustnosti pri danej teplote.

Hodnota súčinu rozpustnosti sa musí zachovať konštantná i vtedy, keď je v nasýtenom roztoku nadbytok niektorého z iónov zrazeniny. Ak zvýšime napr. v nasýtenom roztoku chloridu strieborného koncentráciu chloridových iónov na hodnotu 10^{-3} M , aby súčin $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ neprevýšil hodnotu súčinu rozpustnosti, musí sa koncentrácia strieborných iónov znížiť z pôvodnej hodnoty $1,05 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ na hodnotu $1,1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$. To teda znamená, že *nadbytkom jedného z iónov ťažko rozpustnej soli znížime koncentráciu druhého z týchto iónov*, a tým *i rozpustnosť príslušnej soli*. Tento poznatok sa často využíva v analytickej chémii na znižovanie rozpustnosti zrazenín.

Istý vplyv na rozpustnosť málo rozpustných solí má i prítomnosť indiferentného elektrolytu v, ktorého ióny nereagujú s iónmi zrážanej soli. Ak do roztoku chloridu strieborného pridáme indiferentný elektrolyt, napr. dusičnan draselný, zväčšuje sa celková koncentrácia elektrolytu v roz-

1) Symbol (aq) značí vodný roztok príslušnej látky.

toku, čím sa znižujú hodnoty aktivitných koeficientov f_{Ag^+} a f_{Cl^-} . Pretože $S_{\text{Ag}^+\text{Cl}^-}$, definovaný rovnicou (8.98), je skutočnou termodynamickou konštantou, musí sa s poklesom aktivitných koeficientov zvýšiť hodnota súčinu $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$, to znamená, že sa musí zväčšiť rozpustnosť zrazeniny chloridu strieborného.

Pre elektrolyt R_mX_n , ktorý poskytuje ionizáciou m iónov R^{n+} a n iónov X^{m-} , je súčin rozpustnosti určený vzťahom

$$S = [\text{R}^{n+}]^m [\text{X}^{m-}]^n \quad (8.100)$$

Pre fluorid vápenatý CaF_2 možno napr. písať $S_{\text{CaF}_2} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2$, pre sulfid bizmutitý Bi_2S_3 platí $S_{\text{Bi}_2\text{S}_3} = [\text{Bi}^{3+}]^2 [\text{S}^{2-}]^3$ a pod.

V tab. 8.7 sú uvedené hodnoty súčinov rozpustnosti niektorých elektrolytov pri 18 °C.

Tabuľka 8.7

SÚČINY ROZPUSTNOSTI PRI 18 °C

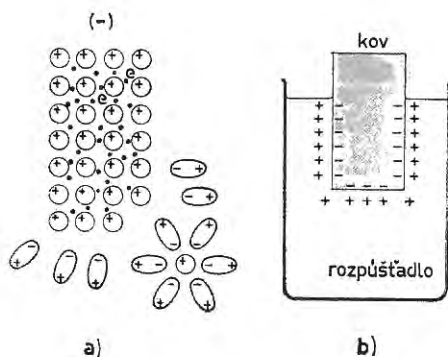
Elektrolyt	S	Elektrolyt	S
AgCl	$1,1 \cdot 10^{-10} \text{ M}^2$	ZnS	asi 10^{-23} M^2
AgBr	$4,1 \cdot 10^{-13} \text{ M}^2$	CdS	asi 10^{-29} M^2
AgI	$2,5 \cdot 10^{-16} \text{ M}^2$	CuS	asi 10^{-45} M^2
CaSO_4	$2,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}^2$	HgS	asi 10^{-53} M^2
SrSO_4	$2,8 \cdot 10^{-8} \text{ M}^2$	Ag_2S	asi 10^{-49} M^3
PbSO_4	$1,7 \cdot 10^{-8} \text{ M}^2$	BaF_2	$1,7 \cdot 10^{-6} \text{ M}^3$
BaSO_4	$1,0 \cdot 10^{-10} \text{ M}^2$	PbF_2	$3,7 \cdot 10^{-8} \text{ M}^3$
CaCO_3	$1,0 \cdot 10^{-8} \text{ M}^2$	CaF_2	$3,4 \cdot 10^{-11} \text{ M}^3$
SrCO_3	$4,9 \cdot 10^{-9} \text{ M}^2$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$1,2 \cdot 10^{-11} \text{ M}^3$
BaCO_3	$1,6 \cdot 10^{-9} \text{ M}^2$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$1,1 \cdot 10^{-15} \text{ M}^4$
MnS	asi 10^{-15} M^2	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$1,1 \cdot 10^{-36} \text{ M}^4$
FeS	asi 10^{-19} M^2	Bi_2S_3	asi 10^{-96} M^5

ELEKTRODOVÉ POTENCIÁLY

Štandardné potenciály kovov

Podľa elementárnej predstavy o kovovej väzbe (podrobnejšie pozri str. 449) je kryštál kovu tvorený kationmi, ktoré obsadzujú uzly väčšinou tesne usporiadanej mriežky, a v priestore medzi nimi sa voľne pohybujú od nich odpútané valenčné elektróny. V istom ohľade sa teda štruktúra kovov ponáša na štruktúru iónových zlúčenín (obsahuje kladne a záporne nabitú časticu), takže pri styku kovového kryštálu s vodou nastáva zhruba podobný dej, ako v prípade rozpúšťania iónového kryštálu vo vode. Účinkom polárnych molekúl vody sa určité množstvo kationov kovu odštiepuje z kryštálovej štruktúry a prechádza do vody (obr. 8.6a). Samotné elektróny sa však na rozdiel od aniónov iónového kryštálu zo štruktúry kovu odštiepiť nemôžu a ostávajú naďalej v kove. V dôsledku toho má kov nadbytok elektró-

nov, čím sa nabíja záporne, kým roztok sa nabíja kladne. Vytvorený záporný náboj na kove však začne príťahovať ióny, ktoré prešli do roztoku, takže sa ihneď dosiahne rovnováha, pri ktorej sa uvoľní z kovu za jednotku času toľko iónov, koľko sa ich tam opäť vráti. Súčasne sa na povrchu kovu v roztoku vytvorí tzv. *elektrická dvojvrstva*, zložená z kladných a záporných nábojov (obr. 8.6b).



Obr. 8.6. Vznik potenciálu na kove ponorenom do vody;

a) schéma rozpúšťania, b) vznik elektrickej dvojvrstvy

S podobným dejom sa stretneme, ak vložíme kov namiesto do čistej vody do roztoku nejakej soli tohto kovu. V tomto prípade môžu takisto z kovu prechádzať ióny do roztoku, avšak v menšej miere než do čistej vody. Ak je však koncentrácia iónov v roztoku dostatočne veľká a tendencia kovu vysielat do roztoku ióny malá, potom naopak časť iónov sa z roztoku vylúči na povrchu kovu. V tomto prípade sa kov nabíja kladne, kým roztoku udelia ostávajúce anióny soli náboj záporný. Medzi kovom a roztokom vznikne teda určitý potenciálny rozdiel, ktorý predstavuje *elektroódový potenciál* daného kovu.

Tento potenciál závisí od charakteru kovu, aj od koncentrácie roztoku a od teploty. Veľkosť elektroódového potenciálu možno vypočítat pomocou *Nernstovej rovnice*, ktorá pre teplotu 25 °C nadobúda tvar

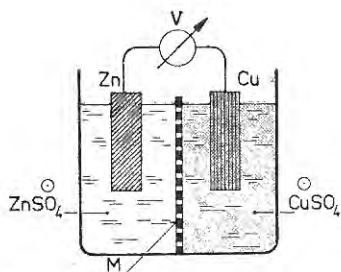
$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log c_B \quad (8.101)$$

kde n je iónové mocenstvo a c_B je koncentrácia iónov daného prvku B v roztoku.¹⁾ Veličina E° predstavuje potenciál kovu v roztoku, v ktorom je koncentrácia iónov jednotková, a označuje sa ako **štandardný potenciál** príslušného kovu. Jeho hodnota môže byť mierou schopnosti kovu prechádzať do stavu iónov v elektrolyte, ktorá je rozhodujúca pre jeho chemickú aktivitu pri reakciách v roztokoch. Na túto hodnotu má vplyv veľkosť atomizačného tepla a ionizačnej energie dotyčného kovu, ako aj hydratačné teplo vytvorených iónov.

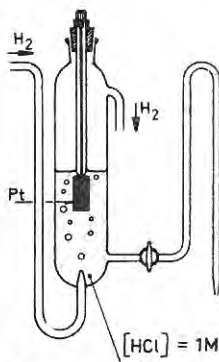
¹⁾ Pri presnej formulácii výrazu pre elektroódový potenciál treba namiesto koncentrácie použiť aktivitu. Ióny prvku B sa obvykle formulujú zjednodušene ako B^{n+} , napr. Cu^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{4+} a pod., hoci tieto ióny v roztokoch jestvujú v zložitejšej podobe (napr. ako akvakomplexy).

Elektrochemický rad napätia kovov

Absolútnu hodnotu štandardného potenciálu kovu experimentálne nemožno určiť, môžu sa však merať potenciálne rozdiely vytvorené medzi elektródami z rôznych kovov. Napríklad medzi zinkovou a medenou elektródou, ktoré sú ponorené do roztokov svojich solí s $c = 1 \text{ M}$, vznikne potenciálny rozdiel asi $1,1 \text{ V}$, ktorý môžeme zmerať voltmetrom (obr. 8.7). Takéto zariadenie môže byť aj zdrojom elektrického prúdu a označuje sa ako *galvanický článok*.



Obr. 8.7. Galvanický článok;
M — porézna membrána, V — voltmeter

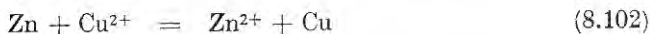


Obr. 8.8. Štandardná vodíková elektróda

Za štandardnú elektródu, na ktorú sa vzťahujú elektródové potenciály jednotlivých kovov, bola zvolená tzv. *štandardná vodíková elektróda*. Je to platinová elektróda pokrytá platinovou čerňou, nasýtená vodíkom pri parciálnom tlaku $101,325 \text{ kPa}$ a ponorená do roztoku kyseliny s jednotkovou aktivitou hydroxóniových iónov. Potenciál štandardnej vodíkovej elektródy sa konvenčne pri každej teplote rovná nule. Jedna z používaných konštrukcií vodíkovej elektródy je znázornená na obr. 8.8.

V tab. 8.8 sú uvedené štandardné potenciály dôležitejších kovov pri 25°C v porovnaní so štandardnou vodíkovou elektródou. Potenciály zostavené v tejto tabuľke predstavujú tzv. *elektrochemický rad napätia kovov*. Tento rad sa začína najmenej ušľachtilými kovmi, ktoré javia najväčšiu tendenciu uvoľňovať elektróny a prechádzať na katióny; túto ich vlastnosť nazývame *elektropozitivita*.¹⁾

Najelektropozitívnejšie kovy — alkalické kovy a kovy alkalických zemín — majú teda najnegatívnejšie elektródové potenciály. Na druhom konci radu napätia sú naopak *ušľachtilé kovy* (striebro, platina, zlato a i), ktoré neochotne tvoria katióny, a preto sa vyznačujú slabou elektropozitivitou. Všeobecne platí, že čím negatívnejšia je hodnota štandardného potenciálu kovu, tým väčšia je jeho tendencia prechádzať do roztoku v podobe katiónov. Z toho vyplýva, že kov s negatívnejším potenciálom (menej ušľachtilý) redukuje z roztoku ióny kovu s pozitívnejším potenciálom (ušľachtilejšieho) a pritom sám sa oxiduje a prechádza do roztoku v iónovom stave. Ak napr. pôsobíme kovovým zinkom na vodný roztok síranu meďnatého, z roztoku sa vylučuje meď a zinok sa rozpúšťa:



¹⁾ Elektropozitivita nie je opačná vlastnosť vzhľadom na elektronegativitu.

Tabuľka 8.8

ŠTANDARDNÉ POTENCIÁLY NIEKTORÝCH KOVOV PRI 25 °C

Elektroda	E° [V]	Elektroda	E° [V]	Elektroda	E° [V]
Li ⁺ Li	−3,045	Mn ²⁺ Mn	−1,18	Sn ²⁺ Sn	−0,136
K ⁺ K	−2,925	Zn ²⁺ Zn	−0,763	Pb ²⁺ Pb	−0,126
Ba ²⁺ Ba	−2,90	Cr ³⁺ Cr	−0,74	H ⁺ H ₂	0,00
Sr ²⁺ Sr	−2,89	Fe ²⁺ Fe	−0,440	Cu ²⁺ Cu	+0,337
Ca ²⁺ Ca	−2,87	Cd ²⁺ Cd	−0,403	Ag ⁺ Ag	+0,799
Na ⁺ Na	−2,714	Tl ⁺ Tl	−0,336	Hg ²⁺ Hg	+0,854
Mg ²⁺ Mg	−2,37	Co ²⁺ Co	−0,277	Pd ²⁺ Pd	+0,987
Al ³⁺ Al	−1,66	Ni ²⁺ Ni	−0,250	Au ³⁺ Au	+1,50

Podobne je to s možnosťou redukcie vodíka. Kovy s negatívnymi potenciálmi sú schopné redukovať kation vodíka z roztokov s dostatočnou koncentráciou iónov H₃O⁺, v ktorých je potenciál vodíkovej elektródy blízky nule. Preto sa tieto kovy rozpúšťajú vo vodných roztokoch silných kyselín za vývoja vodíka. Naopak kovy s pozitívnymi potenciálmi nie sú schopné redukovať z roztokov vodíkový kation a nerozpúšťajú sa teda v zriedených kyselinách. Na rozpúšťanie týchto kovov sa používajú kyseliny, ktoré majú výrazné oxidačné vlastnosti, napr. kyselina dusičná, koncentrovaná kyselina sírová, prípadne lúčavka kráľovská. Oxidačným činidlom tu nie je vodíkový kation, ale atóm NV, S^{VI} a iné.

Na základe radu napätia možno posúdiť aj správanie sa kovov oproti vode. V čistej vode sa koncentrácia iónov H₃O⁺ rovná 10^{−7} M (pozri str. 215), takže potenciál vodíkovej elektródy tu podľa rovnice (8.101) je $E(\text{H}^+|\text{H}_2) = 0,059 \log 10^{-7} = -0,41$ V. Vodíková elektróda vo vode sa teda v rade napätia nachádza medzi železom a kadmim. V dôsledku toho by mali všetky kovy so zápornejším potenciálom z vody redukovať vodík. Niektoré z týchto kovov, napr. alkalické kovy, skutočne energicky rozkladajú vodu za vývoja vodíka. Pri mnohých neušľachtilých kovoch je však vývin vodíka pri styku s vodou brzdený tým, že sa pokrývajú ochrannou vrstvičkou hydroxidu (napr. hliník, zinok a i.).

Oxidačno-redukčné potenciály

Predstavme si, že do vodného roztoku, ktorý obsahuje ióny v dvoch rôznych oxidačných stupňoch, napr. ióny železnaté a železité, ponoríme platinový pliešok. Pliešok sa nabije oproti roztoku na určitý potenciál, a ak kombinujeme takto vytvorenú elektródu s inou, nastáva na nej buď oxidácia Fe²⁺ na Fe³⁺, alebo naopak redukcia Fe³⁺ na Fe²⁺, podľa toho, či je platinová elektróda v článku záporná alebo kladná. Táto elektróda sa líši od kovových elektród, o ktorých sa hovorilo v predchádzajúcom texte, v podstate len tým, že samotná sa nezúčastňuje na elektródovej reakcii, ale len sprostredkuje výmenu elektrónov medzi redukovadlom a oxidovadlom.

Potenciál ľubovoľnej sústavy, ktorá obsahuje určitý prvok v dvoch rôznych

oxidačných stupňoch, je určený tzv. *Petersovou rovnícou*, ktorá pri 25 °C má tvar

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (8.103)$$

kde n je počet elektrónov, ktoré sa vymieňajú, $[\text{Ox}]$ koncentrácia látky vo vyššom a $[\text{Red}]$ v nižšom oxidačnom stupni. Ak sú koncentrácie obidvoch oxidačných stupňov rovnaké ($[\text{Ox}] = [\text{Red}]$), potom potenciál E° platínovej elektródy v tomto roztoku vzhľadom na štandardnú vodíkovú elektródu predstavuje *štandardný oxidačno-redukčný potenciál* danej sústavy.

Podobne ako kovy, môžu sa aj oxidačno-redukčné sústavy usporiadať podľa stúpajúcich hodnôt ich štandardných potenciálov do radu, ktorý je obdobou radu napätia kovov; niektoré dôležitejšie sústavy tohto radu sú uvedené v tab. 8.9.

Tabuľka 8.9

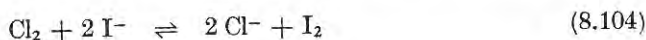
OXIDAČNO-REDUKČNÉ POTENCIÁLY NIEKOTRÝCH SÚSTAV PRI 25 °C ¹⁾

Sústava	E° [V]
$\text{Cr}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0,41
$\text{V}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{V}^{2+}$	-0,255
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2 \text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,276
$\text{TiO}^{2+} + 2 \text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,1
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	+0,1
$\text{S} + 2 \text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	+0,141
$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	+0,15
$\text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	+0,17
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0,36
$\text{I}_2 + 2e \rightleftharpoons 2 \text{I}^-$	+0,535
$\text{MnO}_4^- + e \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	+0,564
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2 \text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	+0,559
$\text{MnO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 3e \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4 \text{OH}^-$	+0,59
$\text{BrO}_3^- + 3 \text{H}_2\text{O} + 6e \rightleftharpoons \text{Br}^- + 6 \text{OH}^-$	+0,61
$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$2 \text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	+0,920
$\text{NO}_3^- + 3 \text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
$\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,00
$\text{IO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons \text{I}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$	+1,085
$\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2 \text{Br}^-$	+1,065
$\text{Ti}^{3+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ti}^+$	+1,25
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^-$	+1,359
$\text{BrO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$	+1,44
$\text{ClO}_3^- + 6 \text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O}$	+1,45
$\text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,455
$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{Ce}^{4+} + e \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	+1,61
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,77
$\text{Co}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	+1,82
$\text{F}_2 + 2e \rightleftharpoons 2 \text{F}^-$	+2,87

¹⁾ V celej knihe sa zachováva písanie oxidačno-redukčných sústav tak, aby oxidovaná forma látky bola na ľavej strane rovnice.

Čím je vo všeobecnosti *potenciál pozitívnejší*, tým je činidlo účinnnejším *oxidovadlom* a naopak, čím je *negatívnejší*, tým účinnejšie je *redukovadlo*. V roztokoch s poriadkovo rovnakou koncentráciou je každé činidlo tohto radu oxidovadlom pre všetky sústavy s negatívnejším potenciálom a redukovadlo pre sústavy s pozitívnejším potenciálom. Jódom pri $E^\circ(\text{I}_2|\text{I}^-) = +0,535 \text{ V}$ môžeme napr. oxidovať soľ cínatú na ciničitú: $E^\circ(\text{Sn}^{4+}|\text{Sn}^{2+}) = +0,15 \text{ V}$, nie však soľ tálnu na talitú: $E^\circ(\text{Ti}^{3+}|\text{Ti}^+) = +1,25 \text{ V}$. Alebo soľou železnatou pri $E^\circ(\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}) = +0,771 \text{ V}$ možno redukovať dvojchróman na soľ chromitú: $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}|\text{Cr}^{3+}) = +1,33 \text{ V}$, nemožno však redukovať soľ meďnatú na meďnú: $E^\circ(\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}^+) = +0,15 \text{ V}$ a pod. Čím je rozdiel potenciálov dvoch sústav väčší, tým účinnejšie bude ich vzájomné oxidačno-redukčné pôsobenie.

Určenie rovnovážnej konštanty oxidačno-redukčných reakcií. Ak poznáme hodnoty štandardných potenciálov dvoch oxidačno-redukčných sústav, ľahko z nich možno odvodiť *rovnovážnu konštantu oxidačno-redukčnej reakcie*, ktorá prebieha medzi týmito sústavami. Uvažujme napr. o reakcii medzi elementárnym chlórrom a jodidom alkalického kovu



Rovnovážna konštantá tejto reakcie je vyjadrená vzťahom

$$K = \frac{[\text{Cl}^-]^2 [\text{I}_2]}{[\text{Cl}_2] [\text{I}^-]^2} \quad (8.105)$$

Reakcia (8.104) je kombináciou nasledujúcich čiastkových sústav



pre potenciály ktorých pri 25°C podľa rovnice (8.103) a tab. 8.9 platí:¹⁾

$$E_1 = 1,36 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}^-]^2} \quad (8.108)$$

$$E_2 = 0,53 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2} \quad (8.109)$$

V rovnovážnom stave sa musia potenciály obidvoch sústav navzájom rovnať ($E_1 = E_2$), takže dostávame:

$$1,36 - 0,53 = \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2} - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}^-]^2} = \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Cl}^-]^2 [\text{I}_2]}{[\text{Cl}_2] [\text{I}^-]^2} \quad (8.110)$$

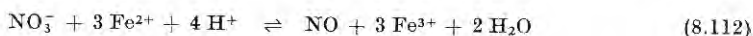
Z porovnania rovnice (8.110) s rovnicou (8.105) vyplýva pre rovnovážnu konštantu uvažovanej reakcie

$$\log K = \frac{2(1,36 - 0,53)}{0,059} = 27 \quad (8.111)$$

a z nej $K = 10^{27}$. Vysoká hodnota rovnovážnej konštanty ukazuje, že elementárny chlór dokonale oxiduje jodid alkalického kovu na elementárny jód.

¹⁾ Do rovnice (8.103) treba [Ox], prípadne [Red] dosadzovať v takej mocnine, koľko molekúl (iónov) týchto látok vystupuje v rovnici uvažovanej reakcie.

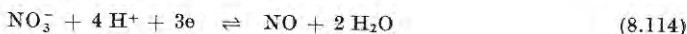
Zložitejším príkladom je reakcia, ktorá nastáva medzi dusičnanom a soľou železnatou v kyslom prostredí



Jej rovnovážna konštanta bez ohľadu na koncentráciu vody je:

$$K = \frac{[\text{NO}] [\text{Fe}^{3+}]^3}{[\text{NO}_3^-] [\text{Fe}^{2+}]^3 [\text{H}^+]^4} \quad (8.113)$$

Čiastkové procesy, ktoré prebiehajú v reakcii (8.112), sú:



a ich potenciály pri 25 °C sú určené vzťahmi¹⁾

$$E_1 = 0,96 + \frac{0,059}{3} \log \frac{[\text{NO}_3^-] [\text{H}^+]^4}{[\text{NO}]} \quad (8.116)$$

$$E_2 = 0,77 + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (8.117)$$

V rovnovážnom stave platí:

$$0,96 - 0,77 = \frac{0,059}{3} \log \frac{[\text{NO}] [\text{Fe}^{3+}]^3}{[\text{NO}_3^-] [\text{Fe}^{2+}]^3 [\text{H}^+]^4} \quad (8.118)$$

takže pre rovnovážnu konštantu reakcie (8.112) dostávame:

$$\log K = \frac{3(0,96 - 0,77)}{0,059} = 9,7 \quad (8.119)$$

a teda $K = 10^{9,7} \text{ M}^{-4}$. Získaná hodnota rovnovážnej konštanty ukazuje na hladký priebeh oxidácie železnatej soli na soľ železitú účinkom dusičnanu.

Pre oxidačno-redukčnú reakciu tvorenú ľubovoľnými čiastkovými sústavami 1 a 2 možno rovnovážnu konštantu pri 25 °C vyjadriť všeobecne vzorcom

$$\log K = \frac{n(E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,059} \quad (8.120)$$

kde E_1° je štandardný potenciál pozitívnejšej sústavy, E_2° štandardný potenciál negatívnejšej sústavy a n je počet elektrónov, vymieňaný medzi oxidovadlom a redukovadlom.

Lutherov vzťah. Niekedy sa stáva, že určitý prvok vytvára ióny vo viacerých oxidačných stupňoch, pričom štandardný potenciál jedného z možných oxidačno-redukčných systémov nemožno stanoviť priamym meraním. Ak sú však známe štandardné potenciály ľubovoľných dvoch oxidačno-redukčných systémov tohto prvku, možno neznámy potenciál iného systému príslušného prvku vypočítať pomocou vzťahu, ktorý odvodil R. Luther. Tento tzv. *Lutherov vzťah* je takýto:

$$(z - x) E^\circ(\text{R}^z/\text{R}^x) = (y - x) E^\circ(\text{R}^y/\text{R}^x) + (z - y) E^\circ(\text{R}^z/\text{R}^y) \quad (8.121)$$

kde z znamená najvyšší, x najnižší a y stredný oxidačný stupeň prvku R.

Chceme napr. vypočítať štandardný potenciál systému $\text{Cr}^{2+}|\text{Cr}$ pomocou známych štandardných potenciálov systémov $\text{Cr}^{3+}|\text{Cr}$ a $\text{Cr}^{3+}|\text{Cr}^{2+}$ (pozri tab. 8.8 a 8.9). Dosadením príslušných údajov do rovnice (8.21) dostaneme:

$$3(-0,74) = 2 E^\circ(\text{Cr}^{2+}|\text{Cr}) + 1(-0,41) \quad (8.122)$$

a odtiaľ

$$E^\circ(\text{Cr}^{2+}|\text{Cr}) = 1/2(-2,22 + 0,41) = -0,905 \text{ V} \quad (8.123)$$

¹⁾ Ak sú súčasťou sústavy ióny H^+ , prípadne OH^- , je potrebné do čitateľa, prípadne menovateľa rovnice (8.103) zaviesť ich koncentrácie v zodpovedajúcich mocninách.

9. VODÍK

Umiestnenie v periodickej sústave

Vodík je podľa atómového čísla i relatívnej atómovej hmotnosti prvým členom prirodzeného radu chemických prvkov. Zaradenie vodíka do niektorej skupiny v periodickej sústave prvkov však robí určité problémy. Tieto vyplývajú z okolností, že atóm vodíka má len jeden elektrón a do elektrónovej konfigurácie najbližšieho vzácneho plynu hélia mu chýba takisto jeden elektrón.

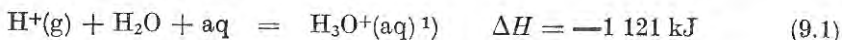
Vodík sa obvykle zaraďuje do prvej skupiny periodickej sústavy, ako to zodpovedá jeho elektrónovej konfigurácii $(1s)^1$, pre ktorú sú elektrónovými analógmi vodíka alkalické kovy. Chemickými vlastnosťami sa ale vodík líši od alkalických kovov, pretože je nekov, má slabo elektropozitívny charakter, nie je schopný v tuhých látkach vystupovať v podobe jednoduchých kationtov, s ktorými sa stretávame v zlúčeninách alkalických kovov, vytvára naopak jednomocné anióny, ktoré pri alkalických kovoch nenachádzame a pod. V niektorých literárnych prameňoch sa zasa vodík umiestňuje v VII. skupine periodickej sústavy, čo je v súhlase s jeho vzťahom k elektrónovej konfigurácii nasledujúceho vzácneho plynu, ktorým sa podobá halogénom. Pre toto umiestnenie vodíka hovorí aj napr. schopnosť vytvárať stabilné dvojatómové molekuly, ktoré sú bežnou formou jeho existencie v elementárnom stave, alebo tvorba už zmienených jednomocných aniónov. Predsa však elektrochemické správanie sa vodíka je úplne iné ako správanie sa halogénov a anióny H^- nemôžu jestvovať vo vodných roztokoch.

Môžeme uzavrieť, že vodík v dôsledku osobitosti elektrónovej konfigurácie má špecifické chemické správanie sa, ktoré nie je v úplnom súlade s chemickým charakterom nijakej skupiny periodickej sústavy. Aj keď ho vzhľadom na elektrónovú konfiguráciu a niektoré vlastnosti ponecháme v I. skupine, musíme mať na zreteli jeho príbuznosť s prvkami VII. skupiny, ako aj to, že sa niektorými významnými vlastnosťami, predovšetkým elektronegativitou, podobá aj prvkom v strede periodickej sústavy (bóru, uhlíku a pod.).

Spôsob väzby

Hoci elektrónová štruktúra atómu vodíka je najjednoduchšia zo všetkých prvkov, umožňuje veľmi rozmanitý a často neobvyklý spôsob väzby.

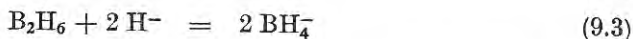
Odtrhnutím elektrónu z atómu vodíka vzniká kation H^+ , to znamená protón. Ionizačná energia atómu vodíka (13,6 eV) je veľmi vysoká a oveľa vyššia, než ionizačné energie atómov alkalických kovov; je len trocha nižšia, než prvá ionizačná energia kryptónu. Z tohto dôvodu, ako aj pre mimoriadnu schopnosť protónu podieľať sa na elektrónových oblakoch susedných atómov, nestretávame sa v zlúčeninách nikdy s vodíkom vo forme kationu H^+ . Vodíkový kation sa môže vytvoriť len vtedy, ak sa vodíkaté zlúčeniny nachádzajú v prostredí, ktorého molekuly sa dokážu na tento kation viazať svojimi voľnými elektrónovými dvojicami za vzniku solvátu (porovnaj str. 208). Energia, uvoľnená pri solvatacii vodíkoveho kationu, nahrádza potom energiu potrebnú na polárne štiepenie kovalentnej väzby atómu vodíka. Napríklad vo vodných roztokoch sa hydratáciou vodíkových kationov tvoria *hydroxóniové kationy* H_3O^+



Pripojením jedného elektrónu k atómu vodíka vzniká anión H^- s elektrónovou konfiguráciou nasledujúceho vzácneho plynu hélia. Elektrónová afinita vodíka je kladná, ale pomerne nízka (0,7 eV). Preto vytvára vodík ako anión H^- iónovú väzbu len s najmenej elektronegatívnymi prvkami (alkalickými kovmi a kovmi alkalických zemín) v tuhom stave.

V prevažnej väčšine zlúčení je atóm vodíka viazaný lokalizovanou kovalentnou väzbou, ktorá vzniká prekrytím jeho orbitálu $1s$ s orbitálom adekvátnej symetrie, pochádzajúcim od väzbového partnera; do vytvoreného väzbového orbitálu typu σ dodávajú potom obidva atómy po jednom elektróne. Nepochopiteľná kovalentná väzba sa vyskytuje v molekule H_2 , inak majú väzby atómu vodíka vždy polárny charakter, úmerný rozdielu elektronegativít obidvoch zlúčených atómov, napr. HCl , H_2O , NH_3 a pod. Elektronegativita vodíka má strednú hodnotu ($x = 2,1$), takže vodíkový atóm môže predstavovať kladnú i zápornú zložku zlúčení.

Atóm vodíka v ionizovanom stave (ako H^+ alebo H^-) sa môže uplatňovať ako akceptor alebo donor elektrónového paru



V ojedinelom prípade kationu H_2^+ je väzba medzi obidvoma atómami vodíka sprostredkovaná jedným elektrónom, ktorý sa nachádza na väzbovom σ -orbitáli.

Atóm vodíka je vzhľadom na symetriu svojho $1s$ -orbitálu a na svoju elektronegativitu schopný vytvárať aj delokalizované, elektrónovo-deficitné väzby, ktoré sú sprostredkované troj-, prípadne viaccentrovými väzbovými orbitálmi, obsadenými elektrónovými dvojicami. Príkladom zlúčení s väzbami tohto druhu, ktoré podrobnejšie opíšeme neskôr, môžu byť vodíkaté zlúčeniny bóru (ako B_2H_6 a jeho homológy), hliníka, berýlia a i. Tieto väzby predstavujú prechod k nevalenčným, vysoko delokalizovaným väzbám charakteru kovovej väzby (pozri str. 449), aké pozorujeme v nestechiometrických hydridoch niektorých prechodných kovov. V určitých podmienkach môže atóm vodíka vytvoriť osobitný druh nevalenčnej delokalizovanej väzby, tzv. *vodíkový mostík*, o ktorom píšeme na str. 247.

¹⁾ Symbol aq značí vodu.

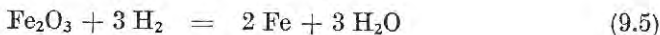
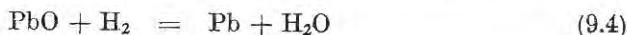
VODÍK AKO JEDNODUCHÁ LÁTKA

Vodík je bezfarebný plyn¹⁾ bez zápachu. Tvorí dvojatómové molekuly H_2 ,²⁾ v ktorých sú atómy vodíka viazané jednoduchou nepolárnou kovalentnou väzbou (pozri str. 93 a 115). Pri veľmi nízkych teplotách sa dá skondenzovať na bezfarebnú pohyblivú kvapalinu (b. v. $-252,8^\circ C$, kritické veličiny pozri tab. 6.1). Varom pri znížení tlaku táto kvapalina stuhne na priehľadnú látku podobnú ľadu (b. t. $-259,2^\circ C$), ktorá má najtesnejšiu hexagonálnu štruktúru (pozri str. 457).

Vodík je najľahší zo všetkých plynov. Pretože molekuly H_2 sú veľmi malé, vodík veľmi rýchlo difunduje rôznymi pórovitými stenami. Vo vode a v iných rozpúšťadlách je vodík veľmi málo rozpustný. Pomerne dobre sa rozpúšťa v niektorých kovoch, najlepšie v paládiu (pozri str. 656).

Elementárny vodík sa zlučuje priamo s mnohými prvkami, zvyčajne pri zvýšenej teplote. S fluórom reaguje za výbuchu aj pri teplotách nižšie $-200^\circ C$, s chlóróm pri obyčajnej teplote, najmä pri osvetlení. S brómom a najmä s jódom sa zlučuje podstatne menej ochotne. S kyslíkom sa zlučuje pri zahriatí alebo účinkom elektrickej iskry na vodnú paru za uvoľnenia veľkého množstva tepla; reakcia má refazový mechanizmus (pozri str. 253). Zmes vodíka a kyslíka je vo vhodných podmienkach silne výbušná (*traskavý plyn*). Pri zvýšenej teplote sa zlučuje aj s plynnou sírou na sírovodík a s dusíkom na amoniak; posledná reakcia má mimoriadny priemyselný význam (pozri str. 344).

Vo všeobecnosti sa vodík z chemického hľadiska vyznačuje redukčnými vlastnosťami. Pri vyšších teplotách redukuje mnohé oxidy kovov na elementárne kovy

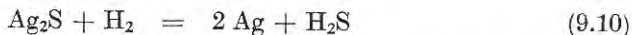
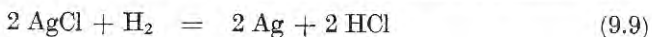


Úloha vodíka pri týchto reakciách tkvie zrejme v tom, že viaže atómy kyslíka, uvoľnené z väzby s atómami kovu



Pre tento mechanizmus svedčí okolnosť, že oxidy najelektronegatívnejších kovov, napr. oxid ortuťnatý HgO alebo strieborný Ag_2O , sa rozkladajú na kov a kyslík samotným zahriatím (pozri str. 254).

Podobne redukuje vodík aj niektoré soli kovov, napr. halogenidy alebo sulfidy



Vodík je schopný viazať sa za vhodných podmienok v molekulách rôznych látok. Takéto reakcie, ktoré sú dôležité najmä v organickej chémii, sa označujú ako

¹⁾ Pokiaľ nie sú uvedené iné podmienky, ide o podmienky obyčajné.

²⁾ Ide o tzv. ľahký vodík (pozri str. 239).

hydrogenácia. Ako príklad uveďme hydrogenáciu oxidu uhoľnatého; takto sa vyrába metylalkohol

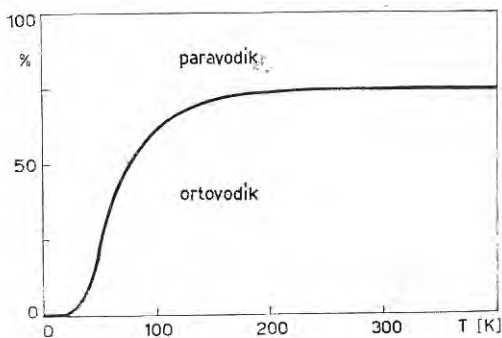


Vodík sa pri vyšších teplotách zlučuje priamo aj s niektorými kovmi na príslušné hydridy, napr. LiH , NaH , CaH_2 a i. Pretože v týchto hydridoch je vodík elektronegatívnejšou zložkou, vystupuje pri týchto reakciách ako oxidovadlo.

Ortovodík a paravodík

Sú známe dve modifikácie molekulového vodíka, ktoré sa označujú ako *ortovodík* a *paravodík*. Navzájom sa líšia výsledným jadrovým spinom: pri ortovodíku sú spiny jadier obidvoch atómov paralelné, kým pri paravodíku sú antiparalelné. Tento jav sa prejavuje premennou intenzitou pásov v spektre vodíka a má svoj odraz aj na jeho mernej tepelnej kapacite.

Obyčajný vodík predstavuje rovnovážnu zmes obidvoch modifikácií, ktorej zloženie v závislosti od teploty je graficky znázornené na obr. 9.1. Z neho vidieť, že nad teplotou 273 K sa pomer obsahu ortovodíka a paravodíka asymptoticky blíži medznej hodnote 3 : 1.



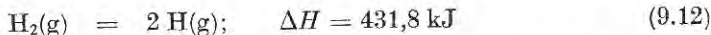
Obr. 9.1. Zastúpenie paravodíka a ortovodíka v molekulovom vodíku

Ak sa zmení teplota zmesi modifikácií vodíka určitého zloženia, nová rovnováha sa v nej ustalačuje veľmi pomaly, takže jej pôvodné zloženie zostáva dlhú dobu nezmenené. Vzájomnú premenu obidvoch modifikácií možno urýchliť katalyzátorom, napr. adsorpciou zmesi na aktívnom uhlí. Takto možno pri veľmi nízkej teplote získať takmer čistý paravodík.

Obidve modifikácie sa líšia magnetickým momentom, ktorý je pri molekule paravodíka nulový, kým molekuly ortovodíka majú dvojnásobnú hodnotu magnetického momentu protónu. Ortovodík a paravodík sa líši aj tepelnou vodivosťou, čo sa využíva na určenie zloženia danej zmesi modifikácií. Z chemického hľadiska sú obidve modifikácie úplne rovnocenné.

Atómový vodík

Atómový vodík vzniká rozštípením vodíkových molekúl dodaním potrebnej energie

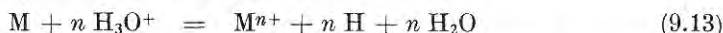


Pretože disociácia molekulového vodíka je silne endotermická reakcia, atómový vodík sa tvorí vo veľkej koncentrácii až pri veľmi vysokých teplotách. Pri tlaku 101,325 kPa je v plynnom vodíku prítomné napr. pri 2 000 °C len 1 % a pri 3 000 °C asi 9 % atómového vodíka.

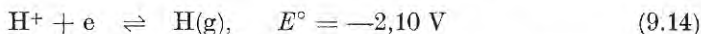
Pri späťnej tvorbe vodíkových molekúl z voľných atómov sa teplo uvedené v rovnici (9.12) prirodzene uvoľní, čo možno využiť napr. na zváranie niektorých ťažkotaviteľných kovov. Prúd atómového vodíka, vytvoreného elektrickým oblúkom medzi volfrámovými elektródami, sa zameriava na povrch kovu, kde nastáva rekombinácia atómov vodíka na molekuly. Tým sa dosahuje veľmi vysoká teplota, pri ktorej sa prítomné kovy topia a dajú sa zvárať.

Atómový vodík sa obvykle pripravuje z plynného vodíka účinkom vysokej teploty, elektrického výboja pri nízkom tlaku, svetla ortuťovej výbojky v prítomnosti ortuťových pár (pozri str. 192) alebo elektrónov s nízkou energiou (10 až 20 eV). Doba jeho existencie je krátka; polovica všetkých atómov sa zlúči na molekuly asi za 0,3 s. Rekombinácia atómového vodíka na molekulový je mimoriadne rýchla v prítomnosti tuhých látok, najmä kovov. Chemicky je atómový vodík podstatne reaktívnejší ako molekulový. Zlučuje sa za chladu priamo napr. s fosforom, arzénom, antimónom, germániom a cínom, redukuje mnohé oxidy, napr. CuO, PbO, HgO, Ag₂O a Bi₂O₃, halogenidy alebo sulfidy už za obvyčajnej teploty a pod.

Atómový vodík sa tiež tvorí v prvom stupni redukcie H^I v roztokoch; takýto vodík sa často označuje ako „vodík v stave zrodu“. V roztoku sa pripravuje reakciou neušľachtileho kovu so silnou kyselinou (porovnaj str. 231)



Vznikajúci atómový vodík reaguje potom s látkou prítomnou v roztoku skôr, než sa zlúči na molekulový vodík. Atómový vodík je aj v roztoku silným redukčným



Redukuje napr. roztoky solí strieborných, meďnatých alebo ortuťnatých na kovy, dichrómany na soli chromnaté, manganistany na soli mangánaté, oxid siričitý na sirovodík a pod.

IZOTOPY VODÍKA

Prírodný vodík je zmesou troch izotopov: *ľahkého vodíka* čiže *prócia* ${}^1\text{H}$, *ťažkého vodíka* čiže *deutéria* ${}^2\text{H}$ alebo D a *trícia* ${}^3\text{H}$ alebo T.¹⁾ Obsah deutéria v prírodnom vodíku je $1,56 \cdot 10^{-2} \%$; obsah trícia je celkom nepatrný (1 atóm T pripadá na 10^{17} ostatných atómov vodíka). Preto vlastnosti prírodného vodíka určuje ľahký vodík.

Deutérium má jadro *deuterón* d, zložené z jedného protónu a jedného neutrónu. Zlúčené s kyslíkom je prítomné v obvyčajnej vode (molekuly D₂O, prípadne HDO) a dá sa získať z kyslíčnika deutérneho D₂O, nazvaného „ťažká voda“ (pozri str. 273) ľubovoľnou reakciou, akou sa uvoľňuje vodík z vody (pozri ďalej). Relatívny rozdiel medzi hmotnosťou atómu deutéria a prócia je väčší než v prípade izotopov ktoréhokoľvek iného prvku, a to má za následok dosť veľké rozdiely vo fyzikálnych vlastnostiach oboch izotopov vodíka; tieto rozdiely znázorňuje tab. 9.1. Z chemického hľadiska je deutérium trochu menej reaktívne ako ľahký vodík a jeho reakcie s inými prvkami alebo zlúčeninami vyžadujú väčšiu aktivačnú energiu, takže ich rýchlosti sú všeobecne menšie.

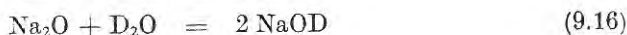
¹⁾ Grécky protos znamená prvý, deuterios druhý a tritos tretí.

Tabuľka 9.1

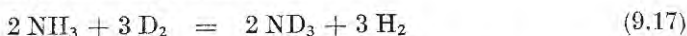
FYZIKÁLNE VLASTNOSTI PRÓCIA A DEUTÉRIA

	H ₂	D ₂
Bod topenia [K]	13,95	18,65
Bod varu [K]	20,38	23,6
Kritická teplota [K]	33,24	38,35
Kritický tlak [MPa]	1,30	1,66
Skupenské teplo topenia [J. mol ⁻¹]	117	197
Skupenské teplo vyparovania pri 0 K [J. mol ⁻¹]	765	1155

Zlúčeniny deutéria sú úplne analogické zlúčeninám prócia a pripravujú sa obvykle reakciami oxidom deutérnym D₂O



alebo výmennými reakciami zlúčenín prócia s deutériom



Trícium má jadro tritón t, zložené z jedného protónu a dvoch neutrónov. Pripravilo sa umele bombardovaním zlúčenín deutéria prúdom deuterónov



a získava sa najlepšie v jadrových reaktoroch z lítia účinkom pomalých neutrónov



Trícium je rádioaktívne a vyžarovaním β -lúčov sa rozpadá na izotop hélia ${}^3_2\text{He}$; polčas rozpadu je 12,46 rokov. Chemicky sa veľmi podobá obyčajnému vodíku.

VÝSKYT V PRÍRODE, PRÍPRAVA A POUŽITIE VODÍKA

Všeobecne možno povedať, že vodík je prevládajúcim prvkom vo vesmíre, kde sa vyskytuje v plynnom obale Slnka i stálie a v hmlovinách. Vodík má vo vesmíre, úlohu „kozmickeho atómového paliva“. Žiarenie zo slnka, dopadajúce na našu zemeguľu, je spôsobené jadrovými reakciami, pri ktorých z vodíkových jadier vznikajú jadrá zložitejších atómov, predovšetkým hélia (porovnaj str. 48).

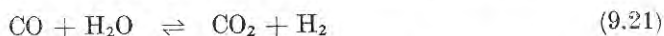
Na Zemi sa vodík v nezlúčenom stave bežne nevyskytuje; malé množstvo atómového vodíka je v horných vrstvách atmosféry. V zlúčenom stave je vodík súčasťou vody, ako aj všetkých organických zlúčenín. Jeho obsah v zemskej kôre, vrátane hydrosféry a atmosféry, je 3,0 mólových %.¹⁾

¹⁾ V celej učebnici sa obsah prvkov v zemskej kôre udáva v mólových % podľa A. P. Vinogradova (1949).

Priemyselne sa vodík najčastejšie pripravuje reakciou vodnej pary s rozžeraveným koksom

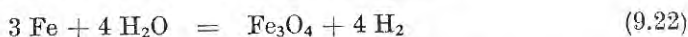


Zo vzniknutej zmesi plynov (vodný plyn, pozri str. 398) sa oxid uhoľnatý odstraňuje ochladením na takú teplotu, pri ktorej sa táto látka skvapalní, alebo reakciou s vodnou parou v prítomnosti katalyzátora (oxidy železa alebo kobaltu)

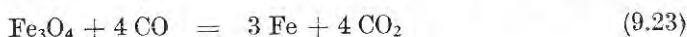


Technicky čistý vodík sa potom získa absorpciou oxidu uhličitého vo vode pod tlakom.

Technicky významná metóda prípravy pomerne čistého vodíka je založená na reakcii práškoveho železa s vodnou parou pri zvýšenej teplote



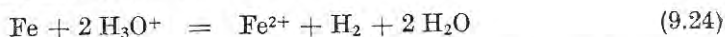
Vznikajúci oxid Fe_3O_4 sa regeneruje účinkom generátorového alebo vodného plynu



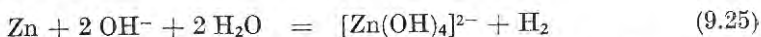
Možnosť získavať vodík poskytuje aj elektrolýza vody (pozri ďalej). V súčasnosti sa takto získava vodík vo väčšom množstve ako vedľajší produkt len pri elektrolýze vodného roztoku chloridu sodného (pozri str. 305) a elektrolytickej príprave ťažkej vody (pozri str. 273).

Vodík sa môže získavať aj z koksárenských plynov frakčnou kondenzáciou ostatných zložiek.

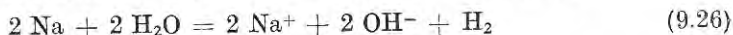
Ďalšie reakcie, pri ktorých sa tvorí vodík, majú len laboratórny význam. Je to reakcia roztokov silných kyselín s neušľachtilými kovmi



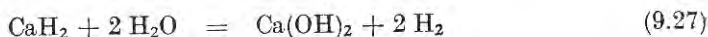
alebo reakcia roztokov hydroxidov alkalických kovov s kovmi, ktorých hydroxidy majú amfotérny charakter



Neušľachtilé kovy, ktorých štandardný potenciál je nižší než $-0,41 \text{ V}$ a ktorých hydroxidy sú vo vode rozpustné, reagujú za vzniku vodíka aj s vodou



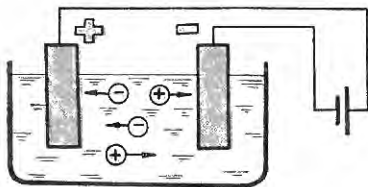
Vodík sa tvorí aj rozkladom hydridov alkalických kovov alebo kovov alkalických zemín vodou



Priemyselne vyrábaný vodík sa používa najmä na syntézu amoniaku, na syntézu metanolu a iných organických látok, na hydrogenáciu uhlia (syntetický benzín), rastlinných olejov (poškrmové tuky) a iných látok, na prípravu niektorých kovov (napr. volfrámu) redukciou ich oxidov a na zváranie a tavenie kovov (kyslíkovodíkový plameň). Dodáva sa v ocelových bombách pod tlakom 15 MPa .

ELEKTROLÝZA

Ak vložíme do roztoku nejakého elektrolytu (pozri str. 206) dve elektródy, ktoré spojíme s pólmi vhodného zdroja jednosmerného elektrického prúdu, vytvorí sa medzi oboma elektródami elektrické pole. Ióny, ktoré nesú elektrické náboje a vykonávajú termické pohyby, uvedú sa elektrickým poľom do usmerneného pohybu. Katióny sa pohybujú v smere intenzity elektrického poľa, to znamená ku katóde, anióny sa zasa pohybujú opačným smerom, čiže k anóde (obr. 9.2). Katióny, ktoré



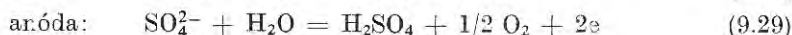
Obr. 9.2. Schéma elektrolýzy

prichádzajú ku katóde, priberajú tu potrebné elektróny, a anióny súčasne odovzdávajú anóde svoje nadbytočné elektróny. Opísaným pohybom iónov v elektrickom poli udržuje sa v obvode nepretržitý prúd. Elektróny zo záporného pólu zdroja prichádzajú ku katóde, kde vybiehajú katióny a súčasne elektróny aniónov prechádzajú na anódu, odkiaľ spojovacím vodičom idú na kladný pól zdroja. Takto nastáva vo vonkajšom obvode prechod elektrónov od záporného pólu zdroja ku kladnému, pričom sa roztokom prenáša elektrický náboj časticami látky. Prechod elektrického prúdu elektrolytom, a tým spôsobené chemické zmeny, označujeme súborným názvom *elektrolýza*.

Chemické premeny pri elektrolýze môžu byť veľmi rozmanité, pretože ióny v okamihu vylúčenia na elektródach zvyčajne vstupujú do nejakej *sekundárnej reakcie* medzi sebou, s molekulami rozpúšťadla, alebo aj s elektródou, prípadne s vylučovaným vodíkom a kyslíkom.

Celá elektrolýza predstavuje všeobecne oxidačno-redukčný dej. Anóda má nedostatok elektrónov, a preto má snahu prijímať elektróny, takže je oxidovadlom. Katóda má naopak nadbytok elektrónov a môže teda odštiepovať elektróny, čiže je redukovadlom. Na anóde tak vždy prebieha oxidácia (*anodická oxidácia*), kým na katóde naopak redukcia (*katodická redukcia*). Všimnime si teraz dva konkrétne príklady elektrolýzy.

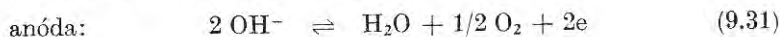
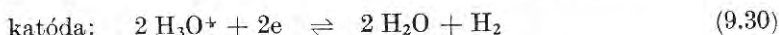
Podrobne elektrolýze zriedený roztok kyseliny sírovej medzi platinovými elektródami. Na katóde prijímajú katióny H^+ , ktoré pochádzajú z katiónov H_3O^+ , po jednom elektróne a vzniknuté neutrálne atómy H sa zlučujú na molekuly H_2 . Na anóde odovzdávajú anióny SO_4^{2-} po dva elektróny a prechádzajú na radikály $\text{SO}_4\cdot$, ktoré reakciou s vodou vytvárajú kyselinu sírovú za vzniku atómov kyslíka, tvoriacich potom molekuly O_2 . Katódový a anódový dej možno schematicky vyjadriť rovnicami:



Na katóde sa teda uvoľňuje vodík a na anóde kyslík v objemovom pomere 2 : 1

a v roztoku sa regeneruje kyselina sírová. To znamená, že výsledok elektrolýzy je taký istý, akoby sa rozkladala čistá voda (tá však je veľmi málo vodivá).

Elektrolyzujeme teraz zriedený roztok hydroxidu sodného medzi platinovými elektródami. Na katóde sa vybiľajú katióny H^+ z katiónov H_3O^+ , vzniknutých autoprotolýzou vody (pozri str. 215). Elektrická práca na to potrebná je podstatne menšia, než v prípade katiónov Na^+ , ktoré tak zostávajú nezmenené v priestore katódy, kde prešli pod vplyvom elektrického poľa. Na anóde sa vybiľajú anióny OH^- a vzniknuté radikály OH poskytujú vzájomnou reakciou vodu a atómy kyslíka, dávajúce molekuly O_2 . Katódový a anódový dej schematicky vyjadrujú rovnice:



Je teda zrejmé, že výsledok elektrolýzy je rovnaký ako v predchádzajúcom prípade (rozklad vody na vodík a kyslík).

Iné príklady elektrolýzy poznáme na rôznych miestach v kapitolách anorganickej systematiky.

Polarizácia elektród a nadpätie. Ak rozkladáme napr. roztok kyseliny sírovej medzi platinovými elektródami, zistíme, že pri malom vonkajšom napätí neprechádza okruhom takmer nijaký prúd a elektrolýza teda prakticky neprebíha. Príčinou toho je, že po vložení vonkajšieho napätia začne sa na elektródach vyvíjať vodík a kyslík, čím vzniká nový galvanický článok, ktorého elektromotorické napätie je namierené proti vonkajšiemu napätiu. Tento jav sa nazýva *polarizácia elektród* a ňou vyvolané elektromotorické napätie sa označuje ako *polarizačné*. Je zrejmé, že trvalý prúd môže pri elektrolýze prechádzať len vtedy, ak vonkajšie napätie prevyšuje polarizačné elektromotorické napätie. Najmenšie napätie, ktoré sa musí na elektródy vložiť, aby prechádzal trvalý prúd a prebiehala elektrolýza, sa nazýva *rozkladné napätie* U_r . Napríklad pre roztok kyseliny sírovej (aj inej kyslíkatej kyseliny) alebo hydroxidu alkalického kovu sa rozkladné napätie rovná 1,23 V, čo predstavuje elektromotorické napätie kyslíko-vodíkového článku, pretože sa tu na katóde vylučuje vždy vodík a na anóde kyslík.

Niektoré plyny, najmä vodík, sa často nevylučujú pri zodpovedajúcom rozkladnom napätí, ale na ich vylučovanie treba podstatne väčšie napätie. Rozdiel oboch napätí sa označuje ako *nadpätie* η ; jeho veľkosť závisí najmä od materiálu katódy, prúdovej hustoty, teploty, ale aj od mnohých iných faktorov. Vodík javí napr. najmenšie nadpätie na platinovej elektróde, pokrytej platinovou čiernou, najväčšie na ortuťovej elektróde. To je jedna z príčin, prečo sa na ortuťovej katóde vylučujú aj veľmi elektropozitívne kovy (kovy alkalické a alkalických zemín) ako amalgámy bez vývoja vodíka (porovnaj str. 507).

Elektrolýza sa veľmi často využíva v technickej praxi aj vo vedeckom výskume. Používa sa najmä na prípravu mnohých látok (napr. hydroxidu sodného alebo draselného, kyslíkatých zlúčenín chlóru alebo peroxidu vodíka), pri izolácii viacerých kovov (napr. sodíka, horčíka alebo hliníka) z tavenín ich zlúčenín, pri čistení (rafinácii) niektorých kovov (napr. meďi), pri pokovovaní rôznych predmetov (galvanostegia), pri zhotovovaní kovových odliatok (galvanoplastika), ako aj pri analytickom stanovení prvkov.

Zákony elektrolýzy. Kvantitatívnym výskumom elektrolýzy sa zaoberal M. Faraday a na základe mnohých presných meraní odvodil r. 1833 dva základné zákony elektrolýzy.

1. Hmotnosť m vylúčenej, prípadne chemicky premenenej látky pri elektrolýze je úmerná elektrickému náboju Q , ktorý prešiel elektrolýtom

$$m = A Q \quad (9.32)$$

V prípade stáleho prúdu I , prechádzajúceho elektrolytom za čas t , platí:

$$m = AIt \quad (9.33)$$

Konštanta úmernosti A sa nazýva *elektrochemický ekvivalent* a znamená množstvo látky, ktoré sa vylúči (premení) nábojom 1 C.

2. Na vylúčenie (premenu) jednéhovalu ktorejkoľvek látky treba vždy rovnaký náboj F , ktorý sa nazýva **Faradayova konštanta** (predtým Faradayov náboj); má hodnotu $F = N_A e = 9,648\,456\,(27) \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$. Medzi nábojom Q , ktorý prešiel elektrolytom a látkovým množstvom n elektrochemicky zreagovanej látky je teda priama úmernosť

$$Q = vFn \quad (9.34)$$

kde v je počet prijatých, prípadne odovzdaných elektrónov.

Pretože platí $n = m/M$, kde M je mólová hmotnosť (pozri str. 36), dostávame pre hmotnosť elektrochemicky zreagovanej látky vzťah

$$m = \frac{M}{vF} Q \quad (9.35)$$

Rovnica (9.35) predstavuje matematické vyjadrenie *Faradayovho elektrolytického zákona*.

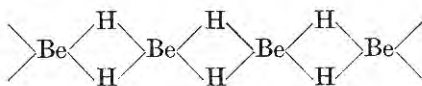
Použitím Faradayových zákonov môžeme vypočítať buď množstvo látky premenenej pri elektrolyze známym prúdom za určitý čas, buď naopak prúd, ktorý v určitom čase elektrolyticky premení známe množstvo látky. Treba však rátať s tým, že pri mnohých elektrolyzách prebiehajú rôzne vedľajšie deje, napr. rozklad vody, na ktoré sa spotrebuje časť prúdu.

HYDRIDY

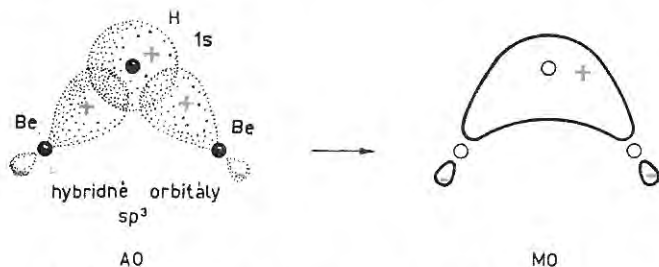
Hydridy sú vo všeobecnosti binárne zlúčeniny vodíka s prvkami. Vodík tvorí binárne zlúčeniny takmer so všetkými prvkami periodickej sústavy. Prihliadajúc na ich chemickú štruktúru a vlastnosti môžeme hydridy rozdeliť do piatich skupín. Sú to hydridy *iónové, polymérne, kovového typu, prechodného typu a molekulové*. Rozdelenie prvkov v rámci periodickej sústavy podľa typov hydridov, ktoré tvoria, je vyznačené na obr. 9.3.

1. **Iónové hydridy** obsahujú anióny H^- , ktoré sú spojené s kationmi kovov, väzbami viac-menej iónového charakteru. Vytvárajú ich najmenej elektronegatívne kovy, a to alkalické kovy a kovy alkalických zemín. Pripravujú sa priamou syntézou prvkov pri zvýšenej teplote. Sú to bezfarebné kryštalické látky, chemicky veľmi reaktívne. Zlúčovacie teploty ΔH_{21}^0 dosahujú pri hydridoch alkalických kovov najviac $-92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pre hydrid lítny a v prípade hydridov kovov alkalických zemín približne dvojnásobok predchádzajúcej hodnoty. Termická stabilita hydridov alkalických kovov je, okrem hydridu lítneho, pomerne malá; hydridy kovov alkalických zemín sú termicky trochu stálejšie. Hydrid lítny, ktorý jediný sa topí bez rozkladu, je v roztavenom stave ionizovaný na kationy Li^+ a anióny H^- , a pri elektrolyze sa vylučuje vodík na anóde. Obdobne prebieha aj elektrolyza ostatných iónových

gália a zinku (okrem ortuti). Hydrid berýlnatý $(\text{BeH}_2)_x$ sa napr. skladá z nasledujúcich nekonečných reťazcov



Predpokladáme, že každý atóm berýlia vytvára približne hybridné orbitály sp^3 , z ktorých každý sa prekrýva s $1s$ -orbitálom jedného mostíkového atómu vodíka. Vznikajú tak trojcentrové väzbové orbitály, ktoré sa rozprestierajú v mostíkovom systéme $\text{Be} \cdots \text{H} \cdots \text{Be}$ (obr. 9.4), a sú obsadené dvoma elektrónmi (po jednom z atómu berýlia a vodíka).



Obr. 9.4. Vznik väzbového trojcentrového orbitálu v hydride berýlnatom

Hydridy bóru (B_2H_6 , B_4H_{10} a ich homológy) a gália (Ga_2H_6) sú v obyčajných podmienkach plynné alebo kvapalné, ostatné polymérne hydridy sú spravidla tuhé neprechavé látky.

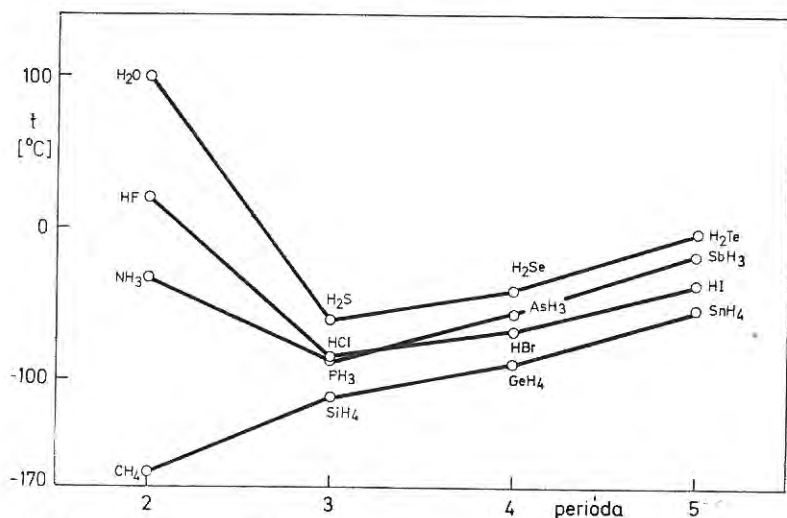
3. Hydridy kovového typu majú medzi atómami kovu a vodíka väzby kovového charakteru. Hydridy tejto skupiny tvoria prvky podskupiny chrómu, železa, kobaltu a niklu. Význačnou vlastnosťou uvedených prvkov je vynikajúca schopnosť rozpúšťať vodík už pri normálnom tlaku; napr. 1 objem paládia rozpúšťa až 900 objemov vodíka. Pohltené množstvo vodíka je spravidla úmerné odmocnине z jeho tlaku, čo nasvedčuje tomu, že vodík je v kove rozpustený v atómovom stave. Vázbové pomery pri hydridoch tejto skupiny sú veľmi zložité a ich konštitúcia nie je dosiaľ jednoznačne vysvetlená. Možno ich považovať za osobitný druh zliatin s vmedzerenými atómami vodíka (intersticiálne zliatiny) a väzby interpretovať na základe pásovej teórie kovov (pozri str. 451); problémom je však určenie elektrónového prenosu pri vodíkovom atóme. Sú to krehké látky kovového vzhľadu, s vodivými alebo polovodivými vlastnosťami.

4. Hydridy prechodného typu obsahujú väzby prechodného charakteru medzi kovovou a iónovou väzbou. Stretávame sa s nimi pri prvkoch podskupiny skandia, titánu a vanádu, ako aj pri niektorých lantanoidoch a aktinoidoch. Tieto prvky pri styku s vodíkom ho vo veľkom množstve rozpúšťajú, pričom spravidla netvoria presne definované zlúčeniny. Lantán pri teplote 240°C ochotne pohlcuje vodík a tvorí čierny produkt približného zloženia LaH_3 , avšak jeho presné zloženie závisí od teploty a tlaku vodíka. Zahriaty na vzduchu alebo v kyslíku zhorí a s vodou rýchle reaguje za uvoľňovania vodíka. Titán vytvára s vodíkom zasa látku, ktorej zloženie je približne $\text{TiH}_{1.75}$ a vanád dáva s vodíkom hydrid približne $\text{VH}_{0.71}$.

5. Molekulové hydridy majú atómy prvku a vodíka viazané kovalentnými väzbami v individuálnych, presne definovaných molekulách. Patria k nim hydridy uhlíka, kremíka, prvkov podskupiny germánia, dusíka, fosforu, prvkov podskupiny arzenu, kyslíka, síry, prvkov podskupiny selénu a halogénov, ako napr. CH_4 , NH_3 , PH_3 , H_2O , H_2O_2 , H_2S , HCl a iné. Všetky sú viac-menej prchavé a pevnosť ich väzieb, ako aj ich termická stabilita sa znižuje v danej skupine s rastúcim atómovým číslom prvku a zväčšuje smerom doprava v každej perióde. Podrobnejšie sa budeme hydridmi tejto skupiny zaoberať neskôr pri príslušných prvkoch, prípadne v rámci podskupín.

VÄZBA VODÍKOVÝM MOSTÍKOM

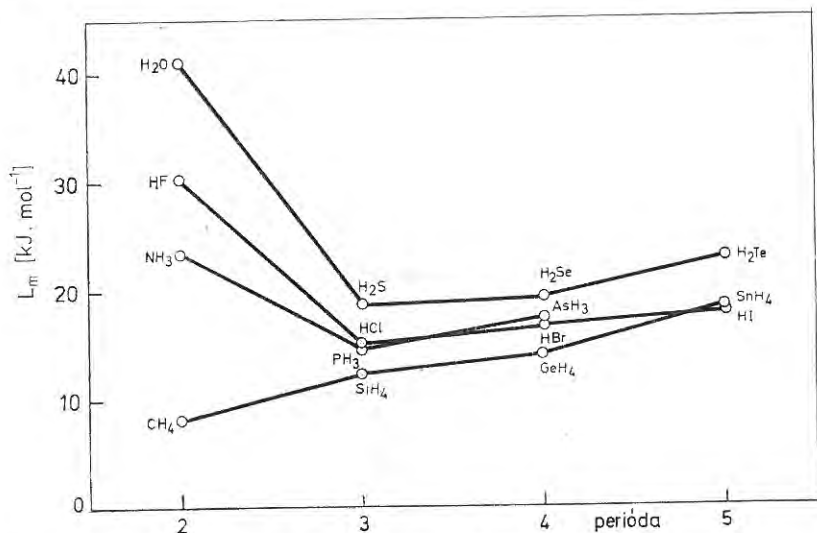
Ak sledujeme body varu molekulových hydridov prvkov V., VI. a VII. skupiny periodickej sústavy, zistíme, že hydridy začiatočných prvkov každej skupiny, to znamená fluorovodík HF , voda H_2O a amoniak NH_3 , majú mimoriadne vysoké body varu v porovnaní s hydridmi nasledujúcich prvkov s vyššími atómovými číslami. Názorne to vidieť z obr. 9.5, v ktorom je graficky znázornená závislosť bodu varu



Obr. 9.5. Body varu molekulových hydridov

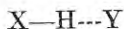
molekulových hydridov od čísla periódy, v ktorej sa príslušný prvok nachádza. Pri hydridoch prvkov IV. skupiny, ktoré sú tiež do diagramu zahrnuté, sa uvedená anomália neprejavuje. Podobný priebeh ako body varu prejavujú napr. aj skupenské teploty varu molekulových hydridov prvkov V. až VII. skupiny (obr. 9.6). Anomálne body varu, skupenské teploty varu i ďalšie fyzikálne vlastnosti, súvisiace so súdržnosťou molekúl, ktoré pozorujeme pri molekulových hydridoch najelektronegatívnejších prvkov druhej periódy, dajú sa vysvetliť len tak, že molekuly týchto hydridov majú

schopnosť vzájomnej asociácie za vzniku viacmolekulových útvarov. Väzby, ktoré zapríčiňujú takú asociáciu, sa označujú ako *väzby vodíkovým mostíkom* alebo krátko *vodíkové mostíky* (väzby). Tieto väzby sa uplatňujú aj medzi mnohými inými molekulami, prípadne skupinami, ktoré obsahujú atómy vodíka viazané so silne elektronegatívnymi atómami, predovšetkým fluóru, kyslíka a dusíka, ako tomu nasvedčujú údaje röntgenovej a neutrónovej difrakčnej analýzy, infračervenej spektroskopie, ako aj iných fyzikálnych metód.



Obr. 9.6. Skupenské teploty L_m molekulových hydridov

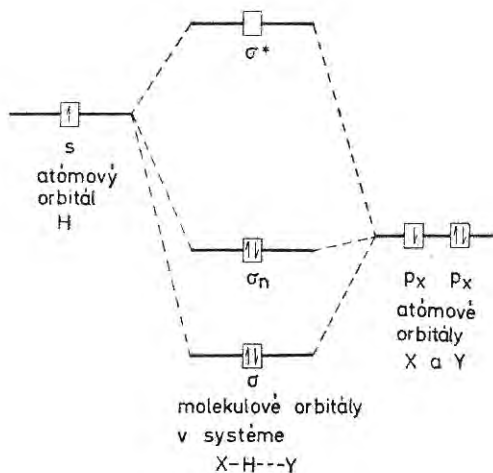
Všeobecný princíp väzby vodíkovým mostíkom je ten, že atóm vodíka, viazaný kovalentne s atómom X, vstupuje do interakcie s atómom Y, ktorý obsahuje voľnú elektrónovú dvojicu, za vzniku slabšej doplnkovej väzby. Schematicky to možno znázorniť takto:



Podmienkou pritom je, aby atómy X i Y boli dostatočne elektronegatívne; tejto podmienke najlepšie vyhovujú atómy fluóru, kyslíka a dusíka, prípadne chlóru. Energia tejto väzby sa pohybuje v rozmedzí 10 až 40 kJ·mol⁻¹, a teda je podstatne menšia ako energia valenčnej väzby (kovalentnej alebo iónovej), ktorá býva 120 až 400 kJ·mol⁻¹. Vzdialenosť atómov X a Y, viazaných vodíkovým mostíkom, býva v rozmedzí 0,23 až 0,30 nm a je väčšinou blízka súčtu van der waalsovských polomerov (pozri str. 145) obidvoch týchto atómov.

Najjednoduchšie teoretické objasnenie väzby vodíkovým mostíkom je *elektrostatické*. Pretože atóm X je silne elektronegatívny, je väzba X—H značne polárna, čiže tvorí sa dipól s vodíkovým atómom ako kladným pólom. Silne elektronegatívny atóm Y, viazaný v inej molekule, zasa predstavuje záporný pól príslušného dipólu. Ak sa priblížia k sebe dipóly po spojnici X—H...Y, dochádza k elektrostatickému priťahovaniu medzi kladným pólom dipólu X—H a záporným pólom, sústredeným

na atóme Y. Významnú úlohu pritom hrajú voľné elektrónové dvojice atómu Y, ktorých priestorová orientácia určuje smer, v ktorom je interakcia atómu vodíka a atómu Y najsilnejšia. Len tak možno pochopiť, že napr. polymérne molekuly $(\text{HF})_x$ majú lomený tvar (pozri str. 285), pretože v prípade samotnej interakcie dipól—dipól by mali byť lineárne. Výpočty, založené na elektrostatickom modeli, vedú pre energiu väzby vodíkovým mostíkom k prijateľnej hodnote približne $25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Napriek tomu C. A. Coulson ukázal (1957), že sú závažné námietky proti interpretácii tejto väzby ako čiste elektrostatickému spojeniu. V súčasnosti sa prijíma názor, že na väzbu vodíkovým mostíkom prispieva okrem elektrostatickej interakcie vo veľkom meradle aj kovalencia a polarizovateľnosť.



Obr. 9.7. Energetický diagram molekulových orbitálov v systéme $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$

Teória MO uvažuje pri väzbe vodíkovým mostíkom interakciu medzi p_x -orbitálmi atómov X a Y, orientovanými pozdĺž osi väzby (os x), a s -orbitálom vodíkoveho atómu. Touto interakciou vznikajú tri trojcentrové molekulové orbitály, a to väzbový σ , neväzbový σ_n , ktorý je energeticky trochu výhodnejší a protiväzbový σ^* . Energetický diagram týchto orbitálov je znázornený na obr. 9.7. Elektróny väzby $\text{X}-\text{H}$ (z ktorých formálne jeden prislúcha atómu X a druhý atómu vodíka) a voľný elektrónový pár atómu Y obsadzuje dva nižšie orbitály σ a σ_n .

10. KYSLÍK

Kyslík je prvým členom VI. skupiny periodickej sústavy prvkov. Jeho atóm má elektrónovú konfiguráciu $(1s)^2 (2s)^2 (2p_x)^2 (2p_y)^1 (2p_z)^1$ s dvoma nespárenými elektrónmi v p-orbitáloch.

Spôsob väzby

Atóm kyslíka, ako prvok druhej periódy, získava v zlúčenom stave oktetovú konfiguráciu nasledujúceho vzácneho plynu neónu. Môže sa to uskutočniť buď prijatím dvoch elektrónov za vzniku dvojmočeného oxidového aniónu O^{2-} , alebo vytvorením najčastejšie dvoch, ale aj jednej, troch, prípadne štyroch kovalentných väzieb.

Atóm kyslíka má vysokú zápornú hodnotu druhej elektrónovej afinity ($-7,3 \text{ eV}$), takže pripojenie druhého elektrónu k jednomocnému aniónu O^- je obťažné. Z tohto dôvodu sa s oxidovým aniónom O^{2-} stretávame len v oxidoch najmenej elektro-negatívnych kovov, na ktorých ionizáciu je potrebná pomerne malá energia. Energia, uvoľnená pri tvorbe kryštálov týchto oxidov, stačí uhradiť energiu vyžadovanú pre prechod elektrónov z atómov kovu na atómy kyslíka.

V zlúčeninách s nekovmi, ale aj vo väčšine zlúčenín s kovmi, majú väzby atómu kyslíka prevažne kovalentný charakter. Nepochopiteľná kovalentná väzba sa vyskytuje okrem molekuly O_2 v peroxidoch, napr. H_2O_2 alebo M_2O_2 a v niektorých peroxozlúčeninách, napr. $(HSO_3)_2O_2$ a pod. Inak majú väzby kyslíkového atómu vždy polárny charakter, pričom je na tomto atóme v dôsledku vysokej elektronegativity kyslíka ($x = 3,5$) v porovnaní s elektronegativitou ostatných zlúčených prvkov sústredený značný zlomkový záporný náboj. Len v prípade väzby s atómom fluóru sa na kyslíkovom atóme nachádza kladný zlomkový náboj, pretože fluór má vyššiu elektronegativitu ako kyslík (pozri tab. 4.5).

Prítomnosť dvoch nespárených elektrónov vo valenčnej vrstve atómu kyslíka predurčuje predovšetkým jeho dvojvázbovosť. V tom prípade je atóm kyslíka bez formálneho náboja a obsahuje dve voľné elektrónové dvojice. Dvojvázbový atóm kyslíka môže vytvárať alebo dve jednoduché σ -väzby, napr. H_2O , Cl_2O , H_2O_2 , CH_3OH , $(C_2H_5)_2O$ a pod., alebo jednu dvojitú väzbu, to znamená σ - a π -väzbu, napr. $H_2C=O$, $(CH_3)_2C=O$, $CH_3ON=O$, $Cl_2S=O$ a pod. V prvom prípade sa atóm kyslíka nachádza v neekvivalentnej hybridizácii SP^3 , pri ktorej sú dva orbitály sp^3 obsadené voľnými elektrónovými párami, v druhom prípade mu možno pripísať neekvivalentnú hybridizáciu SP^2 s dvoma voľnými párami v orbitáloch sp^2 .

Atóm kyslíka môže byť aj jednoväzbový a vytvárať jednu jednoduchú σ -väzbu, napr. OH^- , O_2^- alebo $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$. Vtedy má jeden formálny záporný náboj a tri voľné elektrónové páry. Na vznik σ -väzby sa používa orbitál p_x , prípadne do malej miery hybridizovaný s inými orbitálmi. Jednoväzbový atóm kyslíka sa vyskytuje pomerne zriedkavo, pretože ak je atóm kyslíka viazaný jednou σ -väzbou, zúčastňuje sa obvykle p_π -orbitály tvorby delokalizovaných π -väzieb (pozri ďalej).

V niektorých prípadoch vystupuje atóm kyslíka ako trojväzbový, keď má jeden formálny kladný náboj a prislúcha mu jedna voľná elektrónová dvojica. Trojväzbový atóm kyslíka vzniká spravidla z dvojväzbového atómu použitím jednej voľnej elektrónovej dvojice na koordinačnú väzbu, napr. H_3O^+ , CH_3OH_2^+ , $\text{F}_3\text{BO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ a i. Nachádza sa v hybridnom stave SP^3 , pričom jeden z orbitálov sp^3 je neekvivalentný a obsahuje voľnú elektrónovú dvojicu. Výnimočne môže trojväzbový atóm kyslíka, vyskytujúci sa v hybridnom stave SP , tvoriť jednu σ -väzbu a dve π -väzby, napr. CO alebo NO^+ .

V ojedinelých prípadoch nachádzame konečne aj štvorväzbový atóm kyslíka, vytvorený z dvojväzbového atómu koordináciou za účasti obidvoch voľných elektrónových párov, napr. $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}\{\text{In}(\text{CH}_3)_3\}_2$ alebo $\text{Cu}_4\text{OCl}_6\{\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_4$. Má dva formálne kladné náboje a produkuje štyri jednoduché σ -väzby za účasti hybridných orbitálov sp^3 . Štvorväzbový atóm kyslíka sa vyskytuje aj pri niektorých oxidoch nekonečnej atómovej štruktúry, napr. BeO , ZnO alebo Al_2O_3 ; v kryštálovej štruktúre týchto látok má atóm kyslíka koordinačné číslo 4.

Atóm kyslíka je v mnohých molekulách alebo zložených, prípadne komplexných aniónoch viazaný delokalizovanými väzbami π . Ak je spojený s atómami prvkov druhej periódy, ide o delokalizované π -väzby, vzniknuté prekryvaním orbitálov p_π (p_z , prípadne p_y), ako sme to poznali pri molekule O_3 (pozri str. 130). Príkladom môže byť väčšina oxidov dusíka, oxid uhlíčitý, anióny ako NO_2^- , NO_3^- alebo CO_3^{2-} a cyklický anión $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$. V prípade kombinácie atómu kyslíka s atómami prvkov tretej periódy, ako aj vyšších periód, vytvárajú sa delokalizované π -väzby prekryvaním p_π -orbitálov atómov kyslíka s vhodnými d_π -orbitálmi¹⁾ centrálnych atómov (π_d -väzby, pozri str. 279). Ako príklad možno uviesť anióny XO_4^{2-} ($\text{X} = \text{Cl}, \text{S}, \text{P}, \text{Si}, \text{Mn}, \text{Cr}$ a i.), ďalej oxid chloričitý, siričitý, sírový alebo niektoré komplexy prechodných kovov s kyslíkovými mostíkmi ako $[\text{Cl}_5\text{Re}-\text{O}-\text{ReCl}_5]^{4-}$. Väzby atómu kyslíka, ktoré zahŕňajú delokalizované π -väzby, majú všeobecne necelistý väzbový poriadok (napr. 1,5 v O_3 , NO_2^- , XO_4^{2-} a 1,33 v NO_3^- , CO_3^{2-} atď.).

Kyslík môže vystupovať aj v podobe jednomocného dvojatómového kationu O_2^+ , ktorý vzniká z molekuly O_2 odstránením jedného elektrónu z protiväzbových orbitálov π^*2p (pozri str. 120). Ako príklad možno uviesť komplexnú zlúčeninu $\text{O}_2[\text{PtVf}_6]$.

Prehľad väzbových možností atómu kyslíka s pripojením príkladov zlúčenín, ktoré sú pre ne typické, je uvedený v tab. 10.1.

Významnou väzbovou vlastnosťou atómu kyslíka v zlúčeninách, v ktorých obsahuje voľné elektrónové dvojice, je schopnosť viazať sa vodíkovým mostíkom, napr. $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_3\text{N}$, $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$, $\text{SO}_4^{2-} \cdots \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdots \text{OHC}_2\text{H}_5$, $\text{B}(\text{OH})_3 \cdots (\text{OH})_3\text{B}$, $\text{H}_2\text{PO}_4^- \cdots \text{H}_2\text{PO}_4^-$ a pod.

Atómy kyslíka prejavujú len veľmi malú schopnosť vytvárať retazce. Dva spojené atómy kyslíka nachádzame v peroxidoch (H_2O_2 , $\text{M}_2^{\text{I}}\text{O}_2$), hyperoxidoch ($\text{M}^{\text{I}}\text{O}_2$) a peroxozlúčeninách ($\text{HSO}_3\text{O}_2\text{H}$, $(\text{HSO}_3)_2\text{O}_2$ a i.), trojčlenné retazce atómov kyslíka sa vyskytujú napr. v molekule O_3 a anióne O_5^- , prípadne v molekule H_2O_3 .

¹⁾ Môže ísť aj o niektoré hybridné orbitály za účasti d_π -orbitálov (pozri str. 320).

Tabuľka 10.1

VÄZBOVÉ MOŽNOSTI ATÓMU KYSLÍKA

Typ hybridizácie	Väzby	Príklady
------------------	-------	----------

Atóm kyslíka s oktetovou konfiguráciou

	iónová väzba	K_2O ; CaO ; La_2O_3
¹⁾	$1\sigma + 3\text{ vp }^2)$	OH^- ; O_2^{2-}
SP^3	4σ $3\sigma + 1\text{ vp}$ $2\sigma + 2\text{ vp}$	$Be_4O(CH_3COO)_6$; ZnO ; Al_2O_3 H_3O^+ ; $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$ H_2O ; Cl_2O ; $(C_2H_5)_2O$
SP^2	$2\sigma + 1\pi\text{ delok} + 1\text{ vp}$ $1\sigma + 1\pi + 2\text{ vp}$	O_3 (prostredný atóm) CH_3COCH_3
SP	$1\sigma + 2\pi + 1\text{ vp}$	CO

Príklady látok, ktoré vysvetľujeme len teóriou MO:

O_2 (pozri str. 120)
 O_2^- (pozri str. 506)

¹⁾ Na väzbu sa používa jeden p-orbitál; príspevok ostatných orbitálov je veľmi malý. O type hybridizácie sa neuvažuje

²⁾ vp — voľný elektrónový pár

Kyslík, vzhľadom na vysokú elektronegativitu má v zlúčeninách predovšetkým oxidačný stupeň —II. Menej často vystupuje aj v oxidačnom stupni —I, napr. H_2O_2 , M_2O_2 alebo $(HSO_3)_2O_2^+$. Kladný oxidačný stupeň má kyslík v zlúčeninách s fluórom, ktorý jediný má vyššiu elektronegativitu, napr. OF_2 alebo O_2F_2 , ako aj v podobe kationu O_2^+ , napr. v zlúčenine $O_2[PtF_6]$ (pozri str. 734).

KYSLÍK AKO JEDNODUCHÁ LÁTKA

Obyčajný kyslík sa skladá z dvojatómových molekúl O_2 , ktoré obsahujú dva nespárené elektróny, a preto sú paramagnetické; ich elektrónovú štruktúru sme už vysvetlili (pozri str. 120).

Kyslík je bezfarebný plyn (b. t. $-218,8^\circ C$, b. v. $-182,97^\circ C$, kritické veličiny pozri tab. 6.1). V kvapalnom a tuhom stave má svetlomodrá farbu. Vo vode je slaboz rozpustný (1 dm^3 vody rozpúšťa pri $0^\circ C$ 49 cm^3 a pri $20^\circ C$ 31 cm^3 kyslíka). Rozpustnosť kyslíka vo vode je podmienená možnosťou molekúl O_2 spájať sa s molekulami vody vodíkovými mostíkmi. Kyslík rozpustený vo vode má veľký význam pre život vodných organizmov, lebo umožňuje ich dýchanie. Tuhý kyslík je známy v troch modifikáciách (body prechodu $-230,6^\circ C$ a $-255,6^\circ C$).

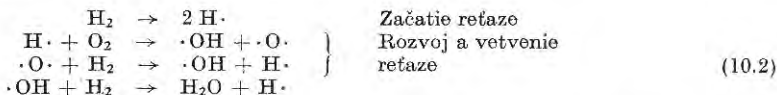
Kyslík je veľmi reaktívny prvok. Reakcie zlučovania kyslíka s látkami sú najčastejšie veľmi exotermické. Základnou chemickou vlastnosťou kyslíka je, že sa

správa ako silné oxidačné činidlo.¹⁾ Až na halogény, vzácne plyny a niektoré ušľachtilé kovy (napr. zlato alebo platinu) sa kyslík zlučuje priamo so všetkými prvkami. Na začatie uvedených reakcií treba spravidla vyššiu teplotu, potom však už uvoľnené reakčné teplo stačí na ich samovoľný priebeh.

Významná je najmä reakcia kyslíka s vodíkom



Pri nižších teplotách do 400 °C prebieha táto reakcia mimoriadne pomaly, a to aj v prítomnosti katalyzátora (napr. platinovej černe). Zahriatím na 600 °C alebo iniciovaním elektrickou iskrou sa však jej rýchlosť natoľko zvýši, že nastane lavínovitý priebeh spojený s explóziou. Závislosť reakčnej rýchlosti od tlaku pri danej teplote vyše 450 °C naznačuje, že reakcia má retazový mechanizmus s rozvetvenou retazou (pozri str. 191). Tento mechanizmus možno zjednodušené znázorniť schémou



Obdobný typ retazového mechanizmu sa uplatňuje aj pri iných reakciách kyslíka, napr. pri reakcii s oxidom uhoľnatým, bielym fosforom a pri mnohých reakciách horenia (pozri ďalej).

Ak sú exotermické reakcie látok s kyslíkom sprevádzané vývojom svetla, označujú sa ako *horenie*. Aby sa látka zapálila, musí sa zahriať na tzv. *zápalnú teplotu*, ktorá je pri rôznych látkach rôzna. Dodaným teplom vyparená látka reaguje s kyslíkom, pričom sa uvoľňuje také veľké reakčné teplo, že sa tuhé súčiastky spalných plynov rozžeravia a sviačia. Sálavým teplom sa potom vyparujú ďalšie množstvá látky, spaľujú sa atď., až kým látka nezhorí.

Reakcie látok s kyslíkom sú niekedy veľmi pozvoľné, takže horenie nenastáva, napr. hrdzavenie železa, práchnivenie dreva a pod. Takisto dýchanie vyšších živočíchov je oxidačným procesom, podobným horeniu organických látok.

Kyslík je silným oxidovadlom aj vo vodnom roztoku, najmä v kyslom prostredí



Prírodný kyslík je zmesou troch izotopov: ^{16}O (99,759 %), ^{17}O (0,0374 %) a ^{18}O (0,2039 %). Vodu možno obohatiť izotopom ^{18}O frakčnou destiláciou. Tento izotop sa používa pri sledovaní mechanizmov reakcií zlúčenín obsahujúcich kyslík (pozri napr. str. 276).

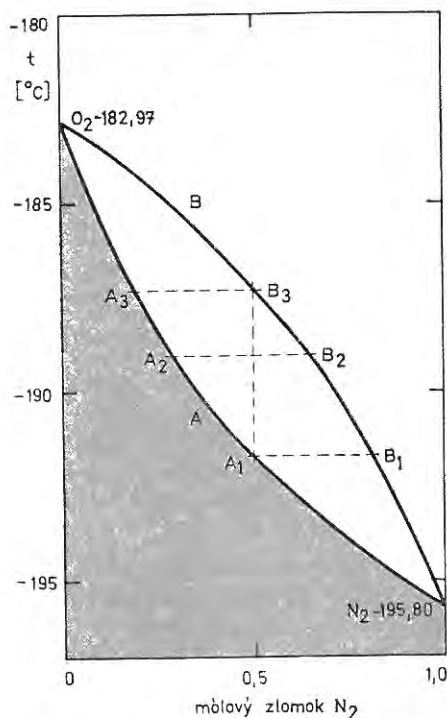
VÝSKYT V PRÍRODE, PRÍPRAVA A POUŽITIE KYSLÍKA

Kyslík je na našej zemeguli najrozšírenejším prvkom. Pre celkový obsah kyslíka v litosfére, hydrosfére a atmosfére sa udáva 58,0 mólových %. Molekulový kyslík O_2 sa nachádza v atmosfére, kde jeho obsah je 23,0 hm. %, t. j. 20,8 obj. %. Podstatne

¹⁾ Názov oxidácia (okysličovanie) sa pôvodne zaviedol práve pre zlučovanie kyslíka s látkami.

väčšie množstvo kyslíka je viazané vo vode, v horninách a v živých organizmoch, ktorých je stálou a nevyhnutnou súčasťou (biogénny prvok).

Technicky najvýznamnejší spôsob získavania kyslíka je založený na frakčnej destilácii kvapalného vzduchu.

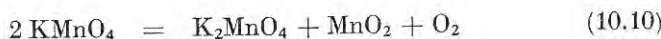
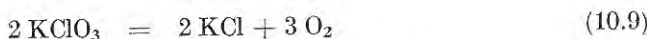
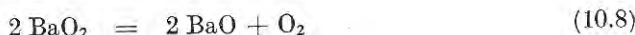
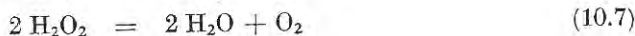


Obr. 10.1. Izobarický diagram varu zmesi kyslíka a dusíka

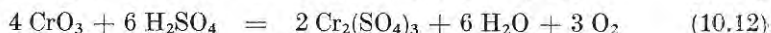
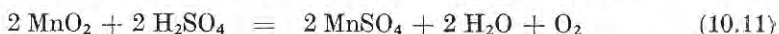
Aby sme pochopili fyzikálnu podstatu frakčnej destilácie kvapalného vzduchu, vysvetlíme si izobarický diagram varu kvapalnej zmesi dusíka a kyslíka (obr. 10.1). V tomto diagrame krivka *A* udáva závislosť bodu varu zmesi od jej zloženia a krivka *B* zloženie pár nad vriacou zmesou pri každom bode varu. Vidíme, že bod varu zmesi sa plynule zvyšuje od bodu varu čistého dusíka ($-195,80\text{ }^{\circ}\text{C}$) k bodu varu čistého kyslíka ($-182,97\text{ }^{\circ}\text{C}$), pričom unikajúce pary sú v porovnaní s vriacou zmesou vždy bohatšie na prchavejší dusík. Ak destilujeme napr. zmes dusíka a kyslíka, ktorej zloženie je určené bodom A_2 , majú jej pary zloženie určené bodom B_2 . Pretože sa v destilovanej zmesi hromadí menej prchavý kyslík, jej bod varu stúpa podľa krivky *A* až napr. k teplote zodpovedajúcej zloženiu v bode A_3 . Ak teda destiláciu v tomto bode prerušíme, získame zmes bohatšiu na kyslík ako pôvodne a kondenzáciou jej pár, ktorých zloženie je dané bodom B_3 , dostaneme zmes rovnakého zloženia (bod A_1), teda naopak bohatšiu na dusík ako pôvodne. Pri destilácii tejto zmesi budú jej pary, ktorých zloženie udáva bod B_1 , ešte bohatšie na dusík. Systematickým postupom, ktorý tkvie v opakovaných destiláciách jednotlivých frakcií pri ich vhodnom spájaní, možno napokon kyslík úplne oddeliť od dusíka. V technickom meradle sa destilácia kvapalného vzduchu uskutočňuje na samočinných kolónach takej konštrukcie, aby sa rozdelenie vzduchu na čistý kyslík a dusík dosiahlo prakticky jediným postupom.

Ďalší jednoduchý spôsob získavania kyslíka je elektrolýza vody (pozri str. 242). Tento spôsob je pre veľkú spotrebu elektrickej energie veľmi nákladný, preto sa v praxi používa len veľmi zriedkavo.

Kyslík sa môže pripraviť aj rôznymi chemickými metódami, ktoré však majú len laboratórny význam. Vzniká napr. tepelným rozkladom niektorých oxidov, peroxidov, prípadne kyslíkatých solí



reakciou niektorých vyšších oxidov s koncentrovanou kyselinou sírovou



aj inými reakciami, s ktorými sa oboznámime príležitostne.

Kyslík sa používa pri rôznych oxidáciách a spaľovaní, pri autogénom zváraní a rezaní kovov, v dýchacích prístrojoch a kyslíkových stanoch, na inhaláciu pri otravách, na intenzifikáciu rôznych metalurgických procesov, v kvapalnom stave pri pohone raket a kozmických lodí. Dopravuje sa podobne ako vodík v oceľových bombách stlačený na 15 MPa, alebo v kvapalnom skupenstve v špeciálnych nádobách.

OXIDY (KYSLIČNÍKY)

Oxidy (kysličníky) sú zlúčeniny prvkov s kyslíkom, v ktorých je kyslík elektro-negatívnejšou zložkou. Sú známe oxidy všetkých prvkov okrem vzácnych plynov s nižším atómovým číslom.

Oxidy môžeme na základe ich štruktúry a vlastností rozdeliť do niekoľkých skupín.

1. Iónové oxidy, v ktorých sú oxidové anióny O^{2-} spojené s kationmi kovu väz-bou prevažne iónového charakteru. Ako sme sa už zmienili, tvorba aniónu O^{2-} je energeticky pomerne nevýhodná, čo je príčinou toho, že iónové oxidy vytvárajú len najmenej elektronegatívne kovy, a to alkalické kovy, kovy alkalických zemín, lantanoidy, aktinoidy a niektoré iné, najmä prechodné kovy v nízkom oxidačnom stupni.

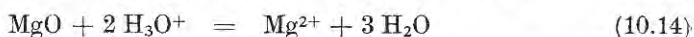
V literatúre sa často pripisuje iónový charakter mnohým takým oxidom kovov, pri ktorých to nie je vôbec oprávnené vzhľadom na efektívny náboj na atóme kyslíka. V oxide horečnatom, ktorý sa bežne považuje za iónový, majú napr. väzby v skutočnosti len 50 % iónovosti (pozri str. 92) a v oxidoch, ktoré obsahujú malé atómy kovov vo vyššom oxidačnom stupni, napr. Al_2O_3 , TiO_2 , MnO_2 a pod., treba už väzby považovať za prevažne kovalentné.

Iónové oxidy majú vysoké body topenia, ktoré sa pritom so zväčšujúcim sa nábojom kationu zvyšujú, avšak s rastúcim objemom kationu naopak klesajú.

Anión O^{2-} je extrémne silnou zásadou a z molekuly vody dychtivo prijíma protón za vzniku aniónu OH^-



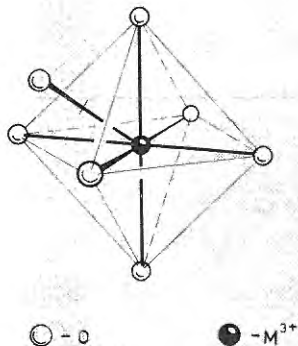
Z toho dôvodu iónové oxidy, ktoré reagujú s vodou, dávajú roztoky obsahujúce silnú zásadu — anióny OH^- , a preto sa označujú ako *zásadotvorné*. Oxidy, ktoré majú do značnej miery iónový charakter, reagujú so zriedenými silnými kyselinami, napr.:



Oxidy alkalických kovov M_2O okrem oxidu cézneho, majú *antištruktúru fluoridu vápenatého*, oxid cézny má *antištruktúru chloridu kaďemnatého*. Oxidy kovov alkalických zemín M^{II}O , prípadne niektorých ďalších kovov v oxidačnom stupni II, napr. MgO , CdO , MnO , FeO ,¹⁾ CoO , NiO , kryštalizujú v štruktúre *chloridu sodného*.

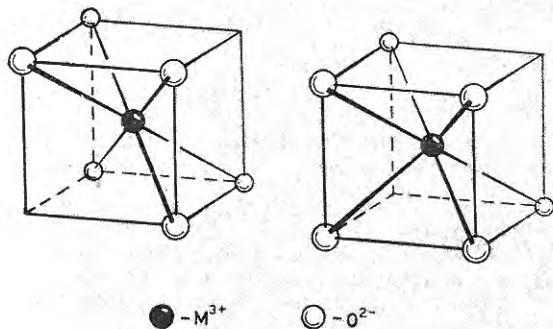
¹⁾ Štruktúra sa vyznačuje poruchami (pozri str. 175).

Iónové oxidy zloženia $M_2^{III}O$ vytvárajú štruktúru *oxidov kovov vzácnych zemin* typu A alebo C. Pri type A sa vyskytuje hexagonálna štruktúra, v ktorej majú katióny M^{3+} neobvyklé koordinačné číslo sedem (obr. 10.2). Typ C sa vyznačuje kubicou štruktúrou s úzkym vzťahom ku štruktúre fluoridu vápenatého, z ktorej ju môžeme odvodiť vynechaním 1/4 aniónov; koordinačné číslo katiónov M^{3+} je šesť, avšak ich koordinácia je veľmi zvláštna a uskutočňuje sa dvojakým spôsobom (obr. 10.3). K typu A patrí napr. La_2O_3 , Ce_2O_3 , Pr_2O_3 a Nd_2O_3 , k typu C napr. Sc_2O_3 , Y_2O_3 , α - Mn_2O_3 , In_2O_3 a Tl_2O_3 .



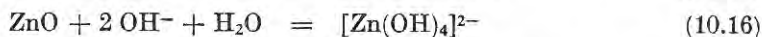
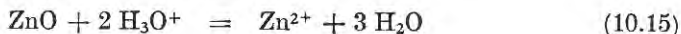
Obr. 10.2. Schéma koordinácie katiónu M^{3+} v štruktúre M_2O_3 typu A

2. Oxidy s nekonečnou atómovou štruktúrou, v ktorých sú atómy kovu a kyslíka spojené prevažne kovalentnými väzbami v trojrozmerné, rovinné alebo reťazové zoskupenia. Do tejto skupiny patria oxidy väčšiny kovov so strednou a vyššou elektronegativitou (od asi 1,5 vyššie), vystupujúcich najmä vo vyšších oxidačných stupňoch, ďalej niektorých polokovov, prípadne i nekovov (bóru, kremíka, germánia, selénu a telúru). Ich body topenia sú najmä pri trojrozmerných štruktúrach obvykle veľmi vysoké.

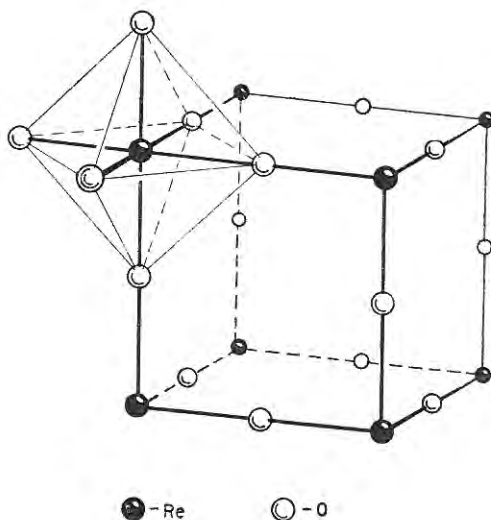


Obr. 10.3. Dve možné koordinácie katiónu M^{3+} v štruktúre M_2O_3 typu C

Prevažná časť oxidov tejto skupiny s vodou nereaguje. Niektoré, napr. CuO alebo HgO , reagujú so silnými kyselinami a mnohé, ako ZnO , PbO alebo Al_2O_3 , reagujú so silnými kyselinami a hydroxidmi, napr.:



to značí, že sú amfotérne. Viaceré amfotérne oxidy, napr. BeO , Al_2O_3 alebo Cr_2O_3 , sú však v kryštalickom stave oproti silným kyselinám i hydroxidom veľmi odolné



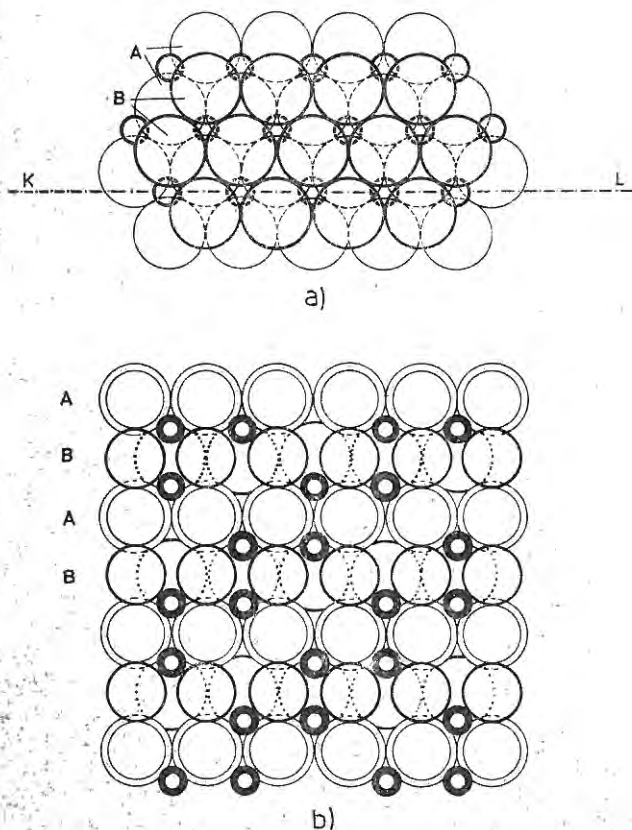
Obr. 10.4. Základná bunka štruktúry oxidu réniového

Niektoré atómové oxidy kovov vo vysokom oxidačnom stupni, napr. CrO_3 , ako aj polokovov alebo nekovov, napr. B_2O_3 a SeO_2 , reagujú s vodou za vzniku zodpovedajúcich kyselín a sú teda *kyselinotvorné* (pozri ďalej). Iné oxidy, ako WO_3 alebo SiO_2 , sa vo vode nerozpúšťajú, ale so silnými hydroxidmi (zásadou OH^-) vytvárajú komplexné kyslíkaté anióny (WO_4^{2-} , SiO_3^{2-} a pod.).

Veľká väčšina atómových oxidov vytvára nekonečné trojrozmerné štruktúry. Oxidy zloženia $\text{M}^{\text{IV}}\text{O}$ majú spravidla štruktúru *wurtzitu*, napr. BeO alebo ZnO . Oxidy zloženia $\text{M}^{\text{IV}}\text{O}_2$ kryštalizujú pri menších, prípadne elektronegatívnejších atónoch M v štruktúre *rutilu*, napr. TiO_2 , MnO_2 , RuO_2 , OsO_2 , IrO_2 , GeO_2 , SnO_2 , PbO_2 a TeO_2 , v prípade veľkých, ako aj menej elektronegatívnych atómov M potom v štruktúre *fluoridu vápenatého*, napr. ThO_2 , CeO_2 , HfO_2 , UO_2 , NpO_2 a PuO_2 .

Pri oxidoch zloženia $\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_3$ nachádzame štruktúru *oxidu réniového*, v ktorej obsadzujú atómy rénia vrcholy a atómy kyslíka stredy hrán kocky; každý atóm rénia je obklopený šiestimi oktaedricky usporiadanými atómami kyslíka (obr. 10.4). V deformovanej štruktúre tohto typu kryštalizuje oxid volfrámový WO_3 .

Oxidy typu $M_2^{III}O_3$ vytvárajú štruktúru *korundu* ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). V tejto štruktúre sú atómy kyslíka hexagonálne usporiadané do tesne zoskupených rovín, pričom atómy hliníka zaujímajú $2/3$ všetkých „oktaedrických“ medzier medzi týmito rovinami (obr. 10.5). Každý atóm hliníka je koordinovaný šiestimi atómami kyslíka, rozmiestnenými vo vrcholoch deformovaného oktaédra. Túto štruktúru má napr. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Cr_2O_3 , Ti_2O_3 , V_2O_3 a Rh_2O_3 .



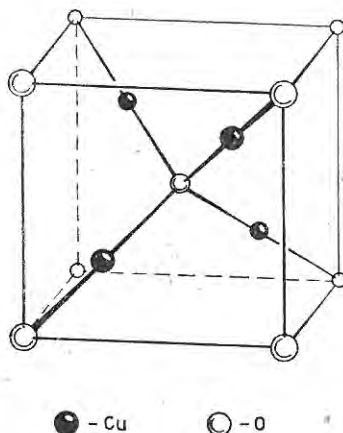
Obr. 10.5. Štruktúra korundu;

a) Schéma usporiadania atómov kyslíka a hliníka. Veľké krúžky predstavujú atómy kyslíka: dve rôzne roviny sú označené A a B. Malé krúžky predstavujú polohy atómov hliníka, ktoré sú obsadené len z dvoch tretín, b) Pohľad na rez podľa roviny označenej v a) KL

Špeciálna je kryštálová štruktúra *kupritu* Cu_2O , ktorá sa skladá z dvoch navzájom sa prestupujúcich kubických štruktúr. V obidvoch je každý atóm kyslíka tetraedricky obklopený štyrmi inými atómami kyslíka a atómy medi sú vložené vždy medzi dva atómy kyslíka (obr. 10.6); koordináčné číslo atómov medi a kyslíka je 2 a 4. V tejto štruktúre kryštalizuje ešte oxid strieborný Ag_2O .

Menej často sa pri atómových oxidoch vyskytuje štruktúra *vrstevnatá* alebo *retazcová*; prvú má napr. SnO , PbO a MoO_3 , druhú napr. HgO , SeO_2 a CrO_3 .

3. Oxidy molekulové, ktoré majú atómy prvku a kyslíka spojené kovalentnými väzbami do individuálnych, presne definovaných molekúl, napr. Cl_2O , NO , CO_2 , Mn_2O_7 , N_2O_4 , P_4O_6 , P_4O_{10} , S_3O_9 a pod. Do tejto kategórie patria oxidy väčšiny nekovov (vodíka, uhlíka, dusíka, fosforu, síry, chlóru, brómu a jódu), ďalej arzenu, antimónu a niektorých kovov vo vysokom oxidačnom stupni (napr. Mn^{VII} alebo Os^{VIII}). Na rozdiel od oxidov obidvoch predchádzajúcich skupín sú ľahko prechavé a pri obyčajnej teplote sú väčšinou plynné alebo pri vyššej relatívnej molekulovej hmotnosti kvapalné, prípadne aj tuhé.



Obr. 10.6. Koordinácia atómov kyslíka a medi v štruktúre kupritu

Oxidy tejto skupiny vystupujú oproti vode väčšinou ako akceptory elektrónového páru a poskytujú s ňou príslušné kyseliny



takže ich možno charakterizovať ako *kyselinotvorné*. Tieto oxidy možno obvykle pripraviť dehydratáciou zodpovedajúcich kyselín, a preto sa označujú ako *anhydridy kyselín*. So zásadotvornými oxidmi reagujú za vzniku solí, napr.:



Niektoré molekulové oxidy, napr. N_2O alebo CO , sú oproti vode *indiferentné*.

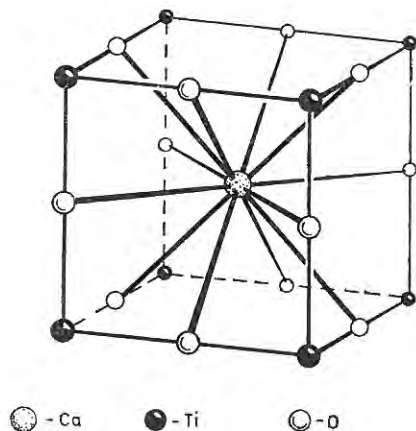
4. Oxidy podvojné, ktoré obsahujú dva druhy atómov kovu, kombinované s atómami kyslíka do trojrozmernej štruktúry. Najvýznamnejšie sú tri typy podvojných oxidov, a to typ *perovskitu* ABO_3 , *ilmenitu* ABO_3 a *spinelu* AB_2O_4 .

Štruktúra *perovskitu* CaTiO_3 predstavuje vlastne štruktúru kysličníka réniového, v ktorej sú atómy rénia nahradené atómami titánu a do stredu kocky je uložený atóm vápnika¹⁾ (obr. 10.7). Táto štruktúra vzniká pri kombinácii veľkého atómu A s ma-

¹⁾ To je ideálna štruktúra perovskitu, ktorá je v skutočnosti často viac alebo menej deformovaná.

lým atómom B a vystupuje v nej aj SrTiO_3 , SrSnO_3 , SrZrO_3 , BaCeO_3 , LaCrO_3 , KNbO_3 a iné.

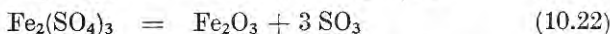
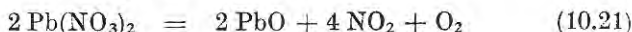
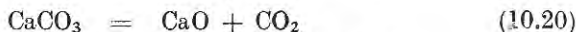
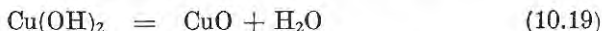
Štruktúru *ilmenitu* FeTiO_3 môžeme odvodiť od štruktúry korundu tak, že atómy hliníka nahradíme striedavo atómami železa a titánu. Túto štruktúru, ktorá sa vytvára pri malých atómoch A i B, nachádzame tiež pri MnTiO_3 , CoTiO_3 alebo NiTiO_3 .



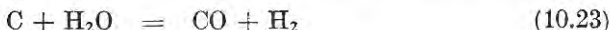
Obr. 10.7. Základná bunka štruktúry perovskitu

Štruktúra *spinelu* MgAl_2O_4 je tvorená kubickou plošne centrovanou mriežkou obsadenou atómami kyslíka, v ktorej dutinách sú umiestnené atómy horčíka a hliníka v pomere 1 : 2 tak, že prvé sú koordinované tetraedricky, druhé zasa oktaedricky atómami kyslíka. Štruktúru tohto typu má aj MnAl_2O_4 , FeAl_2O_4 , CoAl_2O_4 , ZnAl_2O_4 a i. V iných spineloch, ako $\text{Fe}(\text{MgFe})\text{O}_4$ alebo $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})\text{O}_4$ (magnetovec), všeobecne $\text{B}(\text{AB})\text{O}_4$, zaujíma polovica atómov B tetraedrické polohy, zostávajúca polovica atómov B a atómy A oktaedrické polohy (obrátené spinely).

Príprava oxidov. Oxidy sa najčastejšie pripravujú priamym zlučovaním prvkov s kyslíkom pri vyššej teplote. Iný významný spôsob prípravy oxidov je založený na termickom rozklade hydroxidov alebo niektorých kyslíkatých solí (uhličitanov, dusičnanov, síranov)



Niekedy možno oxidy pripraviť aj reakciou prvkov s vodnou parou pri vysokej teplote



Niektoré prvky sa dajú oxidovať na svoje oxidy aj rôznymi oxidovadlami, najmä kyselinou dusičnou, ktorá oxiduje napr. síru na oxid siričitý, prípadne sírový, germánium na oxid germaničitý, cín na oxid ciničitý a pod. Rôzne nižšie oxidy sa môžu pripraviť redukciou vyšších oxidov zahrievaním s vodíkom alebo oxidom uhoľnatým, napr. MnO , FeO , V_2O_3 , MoO_2 a i.

Niektoré vlastnosti oxidov. Maximálny oxidačný stupeň prvkov v oxidoch prevažne zodpovedá číslu skupiny, do ktorej prvok patrí v periodickej sústave (*charakteristický oxidačný stupeň*). Výnimku tvoria len prvky podskupiny medi (meď, striebro a zlato) a niektoré lantanoidy (céř, praezodým a terbium). Niekedy prvky nevytvárajú oxidy, v ktorých by dosahovali charakteristický oxidačný stupeň. Tak je to napr. pri bróme a pri väčšine prvkov ôsmej skupiny (okrem ruténia a osmia).

Oxidy kovov majú často nestechiometrické zloženie a sú bertolidmi. Tento jav je spôsobený poruchami v ich kryštálových štruktúrach a podrobnejšie sme ho už objasnili (pozri str. 175).

Termická stabilita oxidov je podmienená všeobecne mnohými faktormi, najmä charakterom väzieb, kryštálovou, prípadne molekulovou štruktúrou, efektívnymi nábojmi atómov a pod. Všeobecne platí, že oxidy málo elektronegatívnych kovov, ako sú alkalické kovy, berýlium, horčík a kovy alkalických zemín, tak isto aj hliník a kovy podskupiny skandia, ktoré sa vyznačujú pevnými iónovými, prípadne atómovými štruktúrami s vysokou mriežkovou energiou, sú termicky veľmi stále. Nápadný je značný vzrast termickej stability pri prechode od oxidu sodného ku oxidu horečnatému a obdobne od oxidov ďalších alkalických kovov ku oxidom susedných kovov alkalických zemín. Je to pochopiteľné vzhľadom na nižšiu mriežkovú energiu oxidov alkalických kovov, začínajúc oxidom sodným, ktorá je podmienená vzájomným odpudzovaním objemnejších katiónov alkalických kovov v kryštálovej štruktúre. Stabilita oxidov prechodných kovov s charakteristickým oxidačným stupňom sa v skupinách zvyšuje s rastúcim atómovým číslom kovu a v periódach klesá so stúpajúcim číslom skupiny. Naopak stabilita oxidov neprechodných kovov s charakteristickým oxidačným stupňom v podskupinách Ib až IVb sa spravidla s rastúcim atómovým číslom kovu podstatne zmenšuje. Oxidy niektorých kovov s vyššou elektronegativitou (asi 2), napr. ortuti, striebra, zlata alebo platiny, sú termicky nestále a už miernym zahrievaním sa rozkladajú na kov a kyslík. Medzi atómovými oxidmi prvkov s vyššou elektronegativitou vyniká mimoriadnou stabilitou oxid boritý a kremičitý. Termická stabilita molekulových oxidov nekovov, prípadne polokovov je približne tým väčšia, čím je elektronegativita prvku zlúčeného s kyslíkom menšia. Preto sa vyznačujú veľmi malou stabilitou oxidy elektronegatívnych prvkov ako chlóru, brómu alebo väčšina oxidov dusíka.

Vyššie oxidy, ktoré obsahujú atómy s oxidačnými vlastnosťami, napr. CrO_3 , Sb_2O_5 , PbO_2 , MnO_2 , Ti_2O_3 a i., sa obvykle zahrievaním rozkladajú na príslušné nižšie oxidy.

Všetky oxidy prvkov krátkych periód s charakteristickým oxidačným stupňom sú bezfarebné. Naproti tomu veľa oxidov prvkov dlhých periód s charakteristickým oxidačným stupňom je sfarbených. Najčastejšie sú však sfarbené oxidy prechodných kovov v oxidačnom stupni nižšom ako číslo príslušnej skupiny.

OZÓN

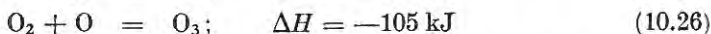
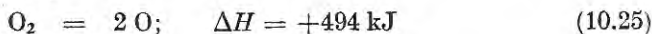
Ozón je alotropická modifikácia kyslíka, ktorá sa skladá z trojatómových molekúl O_3 . Infračervenou spektroskopiou a elektrónovou difrakciou sa zistilo, že molekula ozónu má zalomenú štruktúru



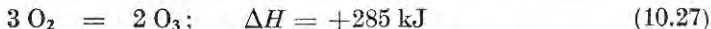
O jej elektrónovej štruktúre sme už hovorili (pozri str. 130). V dôsledku zalomeného tvaru a asymetrického rozdelenia elektrónovej hustoty medzi stredným a koncovými atómami kyslíka je molekula O_3 polárna ($\mu = 0,49 \text{ D}$).

Ozón v hrubších vrstvách je modrý plyn (b. t. -193°C , b. v. -112°C), prenikavého zápachu, mimoriadne jedovatý. V kvapalnom stave má tmavo fialovomodrú farbu. Pre svoju polaritu sa rozpúšťa vo vode podstatne lepšie než obyčajný kyslík; v 1 dm^3 vody sa rozpúšťa pri 0°C 494 cm^3 ozónu.

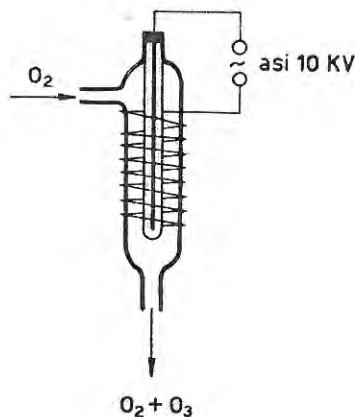
Ozón vzniká z kyslíka disociáciou častí molekúl O_2 na voľné atómy, ktoré sa potom spájajú s molekulami O_2



Spojením rovníc (10.25) a (10.26) dostaneme sumárnu rovnicu vzniku ozónu



ktorá ukazuje, že vznik ozónu z obyčajného kyslíka je endotermická reakcia.



Obr. 10.8. Schéma ozonizátora

Ozón sa obvykle pripravuje v ozonizátore účinkom tichého elektrického výboja na vzdušný kyslík; známy je *Siemensov ozonizátor* (obr. 10.8). Ozón sa tvorí aj vplyvom ultrafialových lúčov na kyslík, ako aj pri niektorých chemických reakciách, spojených s uvoľňovaním kyslíka, napr. pri pôsobení kyseliny sírovej na peroxidy kovov alebo pri reakcii fluóru s vodou.

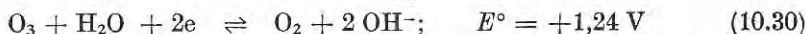
Čistý ozón možno získať skvapalnením zmesi obyčajného kyslíka a ozónu a odparením kyslíka, pretože kyslík má podstatne nižší bod varu.

Ozón ľahko uvoľňuje atómový kyslík, a preto má silné oxidačné vlastnosti. Účinkom ozónu takmer všetky kovy (okrem zlata, platiny a irídia) prechádzajú na oxidy, siričitany sa oxidujú na sírany, amoniak na kyselinu dusitú a dusičnú a pod. Z roztoku jodidu draselného pôsobením ozónu sa vylučuje jód



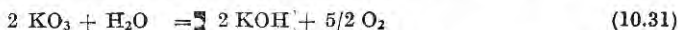
takže papier napustený jodidom draselným a škrobovým mazom zmodrá. Mnohé organické látky, napr. guma alebo farbivá, sa ozónom rozrušujú, niektoré, ako alkohol, sa ním dokonca zapália.

Ozón sa správa ako silné oxidovadlo v kyslom i zásaditom roztoku



Pre svoje oxidačné vlastnosti sa ozón používa na sterilizáciu vody, čistenie vzduchu, bielenie olejov, škrobu a pod.

Ozonidy sú zlúčeniny typu M^+O_3^- . Ozonid draselný KO_3 tvorí prevažný obsah (asi 90 %) preparátu, ktorý sa získa účinkom ozonizovaného kyslíka na suchý práškovitý hydroxid draselný pri -15 až -10°C . Odbúrava sa pomaly na hyperoxid KO_2 a molekulový kyslík. Vodou sa rozkladá



Obsahuje ozonidové anióny O_3^- , ktorých elektrónovú štruktúru možno odvodiť od štruktúry molekúl O_3 (pozri str. 130) prijatím jedného elektrónu do protiväzbového π^* -orbitálu. Preto sú tieto anióny paramagnetické ($\mu = 1,67 \text{ B.M.}$).

11. ZLÚČENINY KYSLÍKA S VODÍKOM

Kyslík tvorí s vodíkom tri binárne zlúčeniny: *vodu* H_2O , *peroxid vodíka* H_2O_2 a nedávno bola pripravená zlúčenina zloženia H_2O_3 .

VODA

Voda H_2O sa vyskytuje v obrovskom množstve na zemskom povrchu v hydrosfére a veľké množstvo vody sa nachádza vo forme vodnej pary aj v atmosfére. Voda je nevyhnutnou zložkou živočíšnych a rastlinných organizmov a umožňuje ich životné procesy. Je štruktúrnou súčasťou mnohých minerálov i hornín a v prírode má veľký vplyv na rôzne geologické procesy. V chémii je voda najdôležitejším rozpúšťadlom (o vode ako rozpúšťadle pozri str. 208), je nepostrádateľnou látkou v priemysle, v poľnohospodárstve, v medicíne a v živote na Zemi vôbec.

Prírodná voda nie je nikdy chemicky čistá. Podľa pôvodu obsahuje rozpustené rôzne látky a niekedy aj látky suspendované. V mnohých prípadoch ju musíme čistiť, prípadne sterilizovať alebo zbavovať tvrdosti. Čistenie vody pre chemické účely sa uskutočňuje najčastejšie destiláciou (destilovaná voda). *Destilovaná voda* môže obsahovať ešte popri rozpustenom kyslíčniku uhličitom prechavé organické zlúčeniny, ktoré sa odstraňujú tak, že na ňu pôsobia rôznymi oxidačnými činidlami, napr. manganistanom draselným a podrobíme ju novej destilácii.¹⁾

O štruktúre molekuly H_2O sa píše na str. 110; medzijadrová vzdialenosť $\text{O}-\text{H}$ je 0,095 8 nm. Molekula vody má v dôsledku silnej polarizácie väzieb $\text{O}-\text{H}$ a zalomeného tvaru silne polárny charakter. Z merania relatívnej permitivity vodnej pary, ktorá je tvorená izolovanými molekulami, vyplýva pre molekulu H_2O dipólový moment 1,84 D.

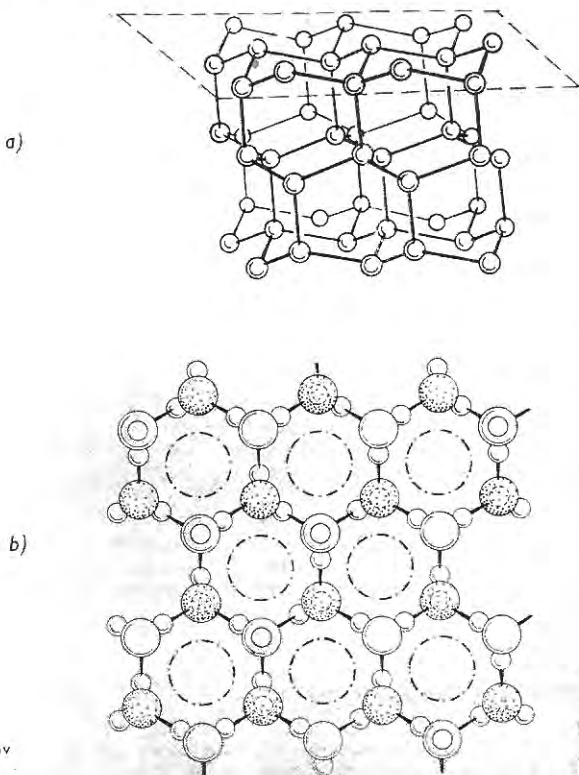
Štruktúra vody v tuhom skupenstve

Ľad poznáme vo viacerých polymorfných modifikáciách. Obyčajný ľad, ktorý vzniká ochladením vody na 0 °C pri atmosferickom tlaku, označuje sa ako ľad I.

¹⁾ Bližšie čistenie vody pozri J. Gažo a kol.: Anorganická chémia—laboratórne cvičenia a výpočty, Alfa, Bratislava 1977.

Tento ľad kryštalizuje v hexagonálnej sústave (ľad Ih) a jeho kryštálová štruktúra je vyriešená röntgenovou štruktúrnou analýzou.

Atómy kyslíka v ľade Ih sú rozmiestnené na spôsob štruktúry wurtzitu a vytvárajú vrstvy, ktoré sa skladajú zo šesťčlenných stoličkovito poprehýbaných kruhov (obr. 11.1). Každý kyslíkový atóm je tetraedricky obklopený štyrmi inými kyslíkovými atómami, z ktorých tri patria do tej istej vrstvy a jeden do susednej hornej



Obr. 11.1. Štruktúra ľadu;

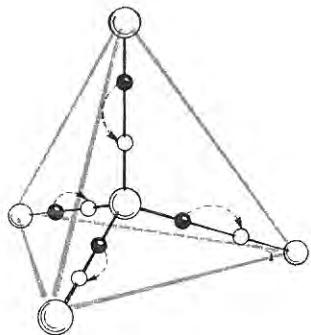
a) Schéma usporiadania kyslíkových atómov a vyznačenie vrstvy,

b) Usporiadanie atómov vo vrstve; nižšie uložené atómy kyslíka sú vybodkované

alebo spodnej vrstvy. Medzijadrová vzdialenosť susedných kyslíkových atómov je 0,276 nm. Atómy vodíka sa nepochybne nachádzajú na spojniciah atómov kyslíka a z infračervených spektier vyplýva, že každý atóm kyslíka má dva vodíkové atómy v tesnej blízkosti (0,10 nm), takže s nimi tvorí kovalentné väzby, kým iné dva vodíkové atómy má vo väčšej vzdialenosti (0,176 nm) a je s nimi spojený vodíkovými mostíkmi (obr. 11.2). Uhol $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ je na rozdiel od plynnej molekuly H_2O presne tetraedrický, totiž $109^\circ 28'$.

Pretože zoskupenia $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ nie sú symetrické, môže každý atóm vodíka na danej spojnici dvoch atómov kyslíka zaujímať dve rôzne polohy, ako to znázorňuje obr. 11.2. Atómy vodíka teda nemajú v kryštálovej štruktúre presné polohy medzi atómami kyslíka, ale oscilujú medzi obidvoma krajnými polohami. Tento štruktúrny model sa dobre potvrdzuje termodynamickými i spektroskopickými údajmi.

Bližší pohľad na kryštalovú štruktúru ľadu ukazuje, že je pomerne prázdna, a teda sú v nej veľké dutiny, podmienené už opísanou vzájomnou orientáciou molekúl, pri ktorej sú optimálne možnosti tvorby vodíkových mostíkov. Prázdna štruktúra ľadu zapríčiňuje, že jeho hustota je menšia než hustota kvapalnej vody pri tej istej teplote. Do dutín v štruktúre ľadu môžu vstúpiť aj molekuly niektorých plynov, napr. xenónu alebo chlóru (tzv. *klatráty*, pozri str. 737).



Obr. 11.2. Umiestnenie atómov vodíka na spojnicí atómov kyslíka

Popri bežnej modifikácii ľadu je známa kubická modifikácia (ľad Ic), ktorá vzniká pri nízkom tlaku pri teplotách -80 až -140 °C a amorfná modifikácia, ktorá sa tvorí kondenzáciou vodnej pary na podložke pri teplote nižšej než -110 °C. Kubická modifikácia má kryštalovú štruktúru typu diamantu, s atómami kyslíka umiestnenými v polohách atómov uhlíka. Jeho hustota je približne rovnaká ako pri obyčajnom ľade. Tretia modifikácia je zrejme skutočne amorfná a nie súborom veľmi malých, náhodne rozmiestnených kryštálikov (porovnaj str. 158).

Pri vysokých tlakoch jestvuje šesť ďalších modifikácií ľadu, ktoré sa označujú ako ľad II, III, IV, V, VI a VII. Všetky majú vyššiu hustotu ako obyčajný ľad i ako voda pri 0 °C a ich štruktúry sa vyznačujú tetraedrickým usporiadaním molekúl, ktoré je však v niektorých prípadoch deformované.

Štruktúra kvapalnej vody

Kvapalná voda sa tiež podrobila štruktúrnemu výskumu, a to difrakciou röntgenových lúčov a infračervenou spektroskopiou. Na základe získaných výsledkov sa zostavil tzv. oktaedrický model štruktúry kvapalnej vody, podľa ktorého je každá molekula vody v priemere obklopená šiestimi inými molekulami, tvoriacimi okolo nej deformovaný oktaeder. Týchto šesť molekúl vytvára s danou molekulou štyri lineárne väzby vodíkovými mostíkmi $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, v ktorých je priemerná vzdialenosť kyslíkových atómov asi $0,29$ nm; okrem toho sú tu vytvorené dve priame „väzby“ kyslíkových atómov, ktorých priemerná vzdialenosť je asi $0,36$ nm (obr. 11.3). Súčasne sa v kvapalnej vode vyskytuje v malom množstve aj podobné usporiadanie molekúl ako v obyčajnom ľade, najmä pri teplotách blízkyh bodu topenia ľadu. Tieto predstavy o priemernom usporiadaní molekúl sú v zhode s hustotou kvapalnej vody i s anomálnou zmenou jej hustoty s teplotou (pozri ďalej).

Fyzikálne vlastnosti vody

Chemicky čistá voda je bezfarebná kvapalina, bez zápachu, v hrubých vrstvách blankytné modrá. Niektoré významné fyzikálne konštanty vody sú uvedené v tab. 11.1; fázový diagram vody je znázornený na obr. 11.4.

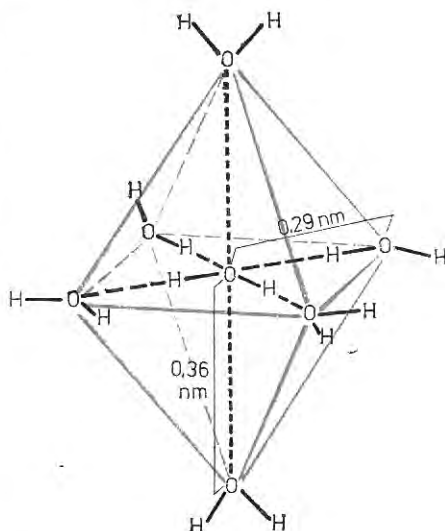
Tabuľka 11.1

FYZIKÁLNE KONŠTANTY VODY A OXIDU DEUTÉRNEHO

	Bod topenia (°C)	Bod varu (°C)	Kritická teplota (°C)	Kritický tlak (MPa)	Hustota [g · cm ⁻³]	Teplota maximálnej hustoty (°C)
H ₂ O	0 101,325 kPa	100 101,325 kPa	374,1	22,11	0,998 203 20 °C	3,98
D ₂ O	3,82	101,42 101,325 kPa	370,9	22,43	1,105 34 20 °C	11,185
	Skupenské teplo topenia (J · g ⁻¹)	Skupenské teplo varu (J · g ⁻¹)	Merná tepelná kapacita (kJ · kg ⁻¹ · K ⁻¹)	Povrchové napätie (N · m ⁻¹)	Relatívna permitivita	
H ₂ O	333,3	2 257	4,179 1 20 °C	72,75 20 °C	80,36 20 °C	
D ₂ O	332,2	2 071	4,27 18 °C	67,8 20 °C	79,755 20 °C	

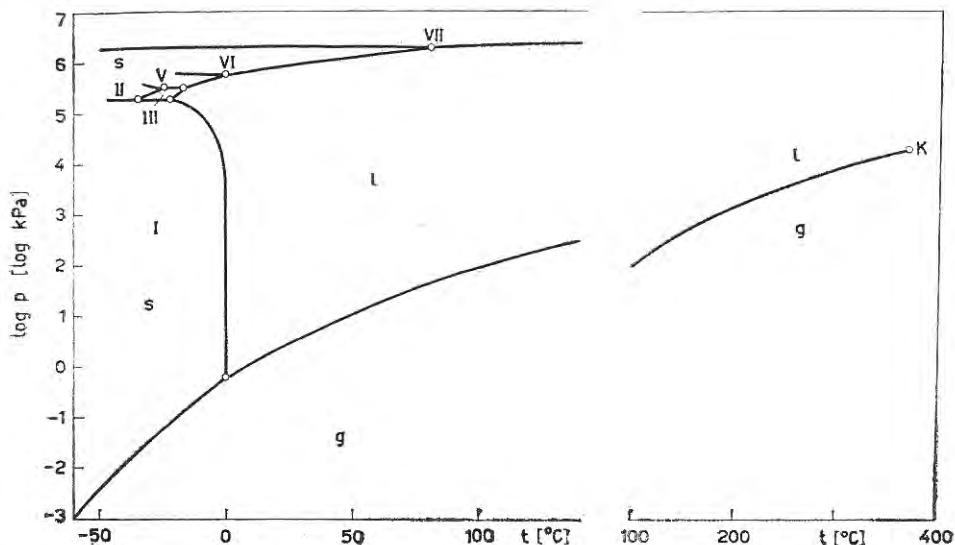
Voda sa vyznačuje v mnohých fyzikálnych vlastnostiach celkom výnimočnými osobitosťami. O anomálnej zmene hustoty vody pri tuhnutí na ľad a jej príčine sme už hovorili. V dôsledku zmenšenia merného objemu vody pri topení klesá podľa princípu akcie a reakcie bod topenia ľadu so stúpajúcim tlakom, ako to naznačuje zakrivenie krivky topenia na obr. 11.4 (porovnaj str. 179).

Vplyv tlaku na teplotu topenia ľadu je pravda nepatrný, pretože objemové zmeny, spôsobené topením, sú len malé. Tak na základe termodynamického vzťahu¹⁾ možno vypočítať, že ak stúpne tlak o 100 kPa, klesne teplota topenia ľadu o 0,007 43 °C. Bolo by treba zvýšiť tlak asi na 13 MPa, aby sa ľad topil pri -1 °C.



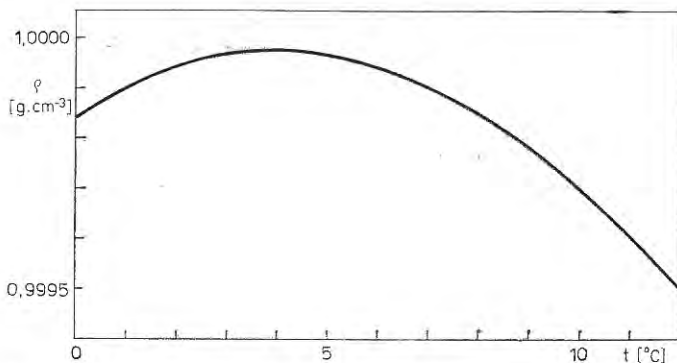
Obr. 11.3. Schéma oktaedrického modelu štruktúry kvapalnej vody

¹⁾ Ide o Clausiovu a Clapeyronovu rovnicu; bližšie pozri učebnice fyzikálnej chémie, napr. V. Kellö—A. Tkáč: Fyzikálna chémia, Nakladateľstvo Alfa, Bratislava 1977, str. 330.



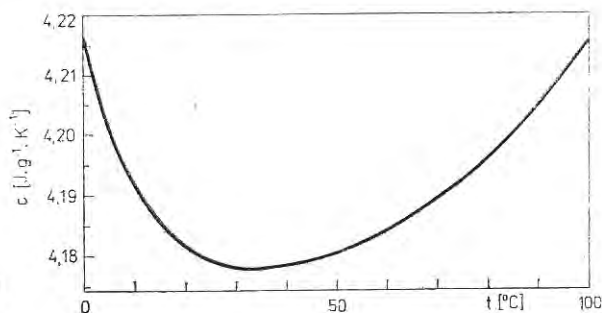
Obr. 11.4. Fázový diagram vody;

Rímskymi číslicami sú označené rôzne modifikácie ľadu; K — kritický bod

Obr. 11.5. Hustota (ρ) kvapalnej vody

Anomália sa prejavuje aj v zmene hustoty kvapalnej vody s teplotou. Od 0 °C do 4 °C sa hustota vody zvyšovaním teploty zväčšuje, takže pri 4 °C (presne 3,98 °C) má voda maximálnu hustotu, a to 0,999 973 g . cm⁻³; počnúc touto teplotou sa hustota vody už správa normálne, čiže pri zohrievaní sa znižuje (obr. 11.5). Tento jav možno vysvetliť tým, že pri zvyšovaní teploty vyše 0 °C sa v štatistickej štruktúre vody znižuje podiel štruktúry podobnej ľadu, ktorá má menšiu hustotu ako oktaedrická štruktúra, čím sa výsledná hustota zväčšuje. Od 4 °C je výsledná hustota ovládaná tepelným pohybom molekúl, takže ďalším zvyšovaním teploty sa zasa znižuje.

Bod topenia ľadu i bod varu vody je vzhľadom na pomerne malú relatívnu molekulovú hmotnosť vody veľmi vysoký. Sírovodík, selenovodík a telurovodík, ktoré sa skladajú z molekúl podobnej chemickej štruktúry, sú v obvyklých podmienkach plynné látky. Vysoký bod topenia i varu súvisí pri vode s tým, že na rozrušenie väzieb vodíkovými mostíkmi medzi molekulami v ľade i kvapalnej vode je potrebná značne veľká energia. Touto okolnosťou je tak isto podmienená pomerne veľká hodnota skupenského tepla topenia a vyparovania, prípadne varu.



Obr. 11.6. Merná tepelná kapacita (C) vody

Ak zohrievame kvapalnú vodu, len časť dodaného tepla pôsobí na zvýšenie kinetickej energie pohybu molekúl, to znamená zvyšovanie teploty, kým zvyšok sa spotrebuje na trhanie vodíkových mostíkov. Dôsledok toho je veľká hodnota mernej tepelnej kapacity vody, ktorá sa okrem toho mení s teplotou anomálne, a to tak, že pri zvyšovaní teploty najskôr klesá a až potom začína znova vzrastať (obr. 11.6).

Silné spojenie medzi molekulami vody sa prejavuje aj vysokou hodnotou povrchového napätia, ktoré priamo súvisí so súdržnosťou molekúl.¹⁾

Pre chemickú prax je mimoriadne dôležité, že vnútorné trenie (viskozita) vody sa zvyšovaním teploty veľmi silne znižuje (viac ako na 1/6 pri zahriatí z 0 °C na 100 °C); využíva sa to najmä pri filtrácii vodných roztokov.

Chemické vlastnosti vody

O chemickom správaní sa vody a reakciách, ktorých sa zúčastňuje, píšeme v iných súvislostiach v rôznych statiach učebnice (pozri str. 208). V tejto stati sa budeme zaoberať len termickou stabilitou vody.

Voda je termicky mimoriadne stála látka. Napriek tomu pri vysokej teplote sa vodná para čiastočne rozkladá na vodík a kyslík



V súhlase s princípom pohyblivej rovnováhy sa rozklad vodnej pary prehĺbuje s rastúcou teplotou a s klesajúcim tlakom.

¹⁾ Bližšie o povrchovom napätí pozri učebnice fyziky, napr. Z. Horák—F. Krupka—V. Šindelář: Technická fyzika, SNTL, Praha 1961, str. 364 až 373.

Ak rozloženú časť mólu vodnej pary označíme α , sú látkové množstvá jednotlivých zložiek v rovnovážnom stave $n(\text{H}_2\text{O}) = 2(1 - \alpha)$, $n(\text{H}_2) = 2\alpha$ a $n(\text{O}_2) = \alpha$. Pre rovnovážne parciálne tlaky potom platí (pozri str. 156)

$$p(\text{H}_2\text{O}) = \frac{2(1 - \alpha)}{2 + \alpha} p, \quad p(\text{H}_2) = \frac{2\alpha}{2 + \alpha} p, \quad p(\text{O}_2) = \frac{\alpha}{2 + \alpha} p \quad (11.2)$$

kde p je celkový tlak rovnovážnej sústavy. Rovnovážna konštanta K_p je určená vzťahom

$$K_p = \frac{\{p(\text{H}_2)\}^2 p(\text{O}_2)}{[p(\text{H}_2\text{O})]^2} = \frac{\alpha^3}{(2 + \alpha)(1 - \alpha)^2} p \quad (11.3)$$

Ak je stupeň termickej disociácie α zanedbateľný proti jednotke, možno približne písať:

$$K_p \approx \frac{\alpha^3}{2} p \quad (11.3)$$

Rovnovážna konštanta K_p má pri 2 000 °C hodnotu 0,164 Pa, takže za tlaku 100 kPa dosahuje termická disociácia pri tejto teplote asi 1,43 %.

Kvapalná voda sa dá rozložiť na vodík a kyslík elektrolyticky; bližšie o tom pozri str. 242.

Voda chemicky viazaná

Voda sa uplatňuje ako súčasť chemickej štruktúry mnohých látok. Látky tohto druhu sa všeobecne označujú ako **hydráty**. V niektorých hydrátoch chemická individualita viazaných molekúl vody úplne zaniká a v štruktúre týchto látok ich už nemožno chemicky vyjadriť. Sú to predovšetkým hydroxidy alebo kyseliny, ktoré možno považovať (väčšinou pravda len formálne) za hydráty východiskových oxidov (pozri str. 257). Pre látky tohto druhu sa názov „hydráty“ vôbec nepoužíva. V iných hydrátoch zostáva naopak chemická individualita obsiahnutých molekúl vody zachovaná, pretože tieto molekuly sú v štruktúre hydrátov len viazané chemickými väzbami rôzneho druhu (pozri ďalej). V tomto prípade možno viazanú vodu analyticky stanoviť i štruktúrne ju charakterizovať, napr. pomocou neutrónovej difrakcie.

Napríklad oxid lítny sa zlučuje s vodou na hydroxid lítny LiOH, pri vzniku ktorého nastáva také preskupenie chemických väzieb, že molekuly vody ako individuálne častice prestávajú jestvovať. Hydroxid lítny potom kryštalizuje z vodných roztokov ako monohydrát LiOH · H₂O, v kryštálovej štruktúre ktorého vystupujú individuálne molekuly vody, viazané koordinačne s kationmi Li⁺ a vodíkovými mostíkmi s aniónmi OH⁻ (pozri str. 508).

Hydráty niektorých oxidov, napr. oxidu hlinitého, železitého, kremičitého, ciničitého, antimoničného a i., nemajú presne definované zloženie a obsahujú premenlivé množstvo vody. Informácie o štruktúre týchto hydrátov sú väčšinou neúplné. Všeobecne ich možno považovať za hydrogély¹⁾, v ktorých sú molekuly vody viazané s časticami oxidu silami prechodného charakteru medzi valenčnou väzbou a súdržnosťou typu adsorpcie.

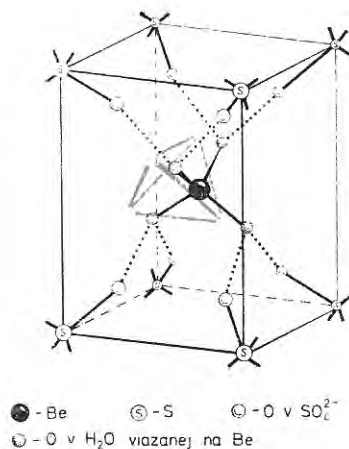
O látkach prvého druhu sa bude písať v priebehu celej anorganickej systematiky. Preto na tomto mieste sa budeme zaoberať len skutočnými hydrátmi, ku ktorým v podstate patria kryštallohydráty a akvakomplexy.

¹⁾ Hydrogélom rozumieme koloid vylúčený rôsolovite zo svojho vodného roztoku (hydro-sólu).

Kryštalohydráty. Niektoré látky, najmä soli, sa vylučujú z vodných roztokov vo forme kryštálov, ktoré obsahujú určitý počet molekúl vody, pripadajúci na každý súbor atómov daný stechiometrickým vzorcom. Také látky sa nazývajú *kryštalohydráty* a príslušná voda sa nazýva *kryštalová*. Ako príklad možno uviesť $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a i. Kryštalová voda je súčasťou kryštalovej štruktúry kryštalohydrátov a priamo ovplyvňuje ich fyzikálne, prípadne chemické vlastnosti, napr. kryštalový tvar, farbu, rozpustnosť a i. Niektoré kryštalohydráty sú veľmi stále a iné sú zasa labilné, to znamená, že ľahko uvoľňujú kryštalovú vodu a prechádzajú na bezvodú látku. Mierou stálosti kryštalohydrátov je tlak vodnej pary, ktorá je pri danej teplote v rovnováhe s kryštalohydrátom.

Ak sa nachádza nejaký kryštalohydrát v priestore bez vodnej pary, uvoľňuje do okolia vodnú paru, a to tak dlho, kým jej tlak nedosiahne určitú hodnotu, pri ktorej sa medzi kryštalohydrátom a vodnou parou ustáli dynamická rovnováha (pozri str. 177). Tento tlak, ktorý je pri danej teplote pre každý kryštalohydrát charakteristický, sa nazýva *rozkladný tlak kryštalohydrátu*. Ak je tlak vodnej pary v atmosfére nižší než uvedený rozkladný tlak, kryštalohydrát *zvetráva*, to znamená, že stráca samovoľne vodu a prechádza na nižší kryštalohydrát, prípadne na bezvodú látku. Ak je však tlak vodnej pary vyšší než príslušný rozkladný tlak, kryštalohydrát je *hygroskopický*. V tomto prípade prijíma vodnú paru z okolia a mení sa na vodou bohatší kryštalohydrát alebo na roztok (ak už vyšší kryštalohydrát nie je možný).

V kryštalových štruktúrach kryštalohydrátov môžu byť molekuly vody spojené s kationmi kovov elektrostatickými iónovo-dipólovými väzbami; tak je to najmä pri kryštalohydrátoch tvorených soľami alkalických kovov a kovov alkalických zemín.



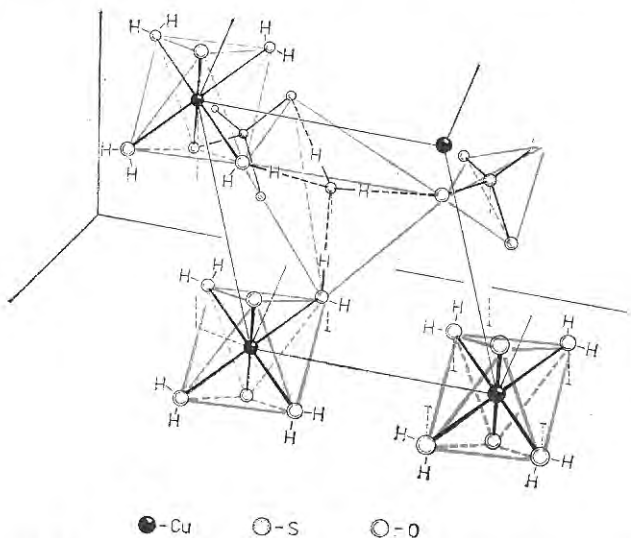
Obr. 11.7. Časť základnej bunky štruktúry tetrahydrátu síranu berýlnatého. Atómy vodíka ležia na bodkovaných spojniciach

Vo väčšine kryštalohydrátov sú však medzi kationmi kovov a molekulami vody vytvorené do istého stupňa koordinačné väzby, takže také kryštalohydráty je vhodné považovať za komplexné zlúčeniny (akvakomplexy, pozri ďalej); príkladom môžu byť hexahydráty alebo tetrahydráty mnohých solí kovov, ako $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ a pod. Počet koordinovaných molekúl vody je často

(nie však vždy) v kryštálovej štruktúre i v roztoku rovnaký. V prípade kryštalo-hydrátov s kyslíkatými, prípadne fluoridovými aniónmi môžu byť molekuly vody viazané aj s týmito aniónmi vodíkovými mostíkmi.

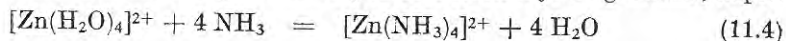
V štruktúre tetrahydrátu síranu berylnatého $\text{BeSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ sú napr. štyri molekuly vody koordinované tetraedricky na kation Be^{2+} , pričom každá je ešte viazaná vodíkovými mostíkmi s dvoma kyslíkovými atómami rôznych aniónov SO_4^{2-} (obr. 11.7).

Zložitejšie pomery sú v štruktúre pentahydrátu síranu meďnatého $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, tzv. modrej skalici. Štyri molekuly vody sú koordinované štvorcovo na atóm Cu^{II} , ktorého koordinačná sféra sa dopĺňa dvoma axiálne umiestenými atómami kyslíka, pochádzajúcimi z aniónov SO_4^{2-} , na deformovaný oktaéder. Zostávajúca molekula vody nie je koordinačne viazaná na atóm Cu^{II} , ale je spojená vodíkovými mostíkmi s dvoma koordinovanými molekulami vody a s dvoma kyslíkovými atómami rôznych aniónov SO_4^{2-} (obr. 11.8). Podobný spôsob väzby jednej molekuly vody sa zrejme uplatňuje aj v štruktúre heptahydrátu síranu zinočnatého $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (biela skalica).



Obr. 11.8. Časť základnej bunky štruktúry pentahydrátu síranu meďnatého

Akvakomplexy. Ako sme už naznačili, molekuly vody sa môžu viazať koordinačnou väzbou, takže majú schopnosť vstupovať ako ligandy do vnútornej koordinačnej sféry mnohých komplexov. Také komplexy sa všeobecne označujú ako *akvakomplexy*. Stretávame sa s nimi bežne vo vodných roztokoch solí kovov v dôsledku hydratácie kationov i v kryštálových štruktúrach kryštalo-hydrátov. Molekuly vody v akvakomplexoch sa môžu substituovať pri chemických reakciách inými ligandami, napr.:



Molekuly vody môžu vystupovať ako ligandy nielen v homogénnych akvakomplexoch, ale aj v komplexoch s heterogénnou koordinačnou sférou, ako je napr. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{3+}$, $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ a pod.

OXID DEUTÉRNÝ

Oxid deutérny D_2O sa bežne nazýva „*ťažká voda*“ a v malom množstve sa nachádza vždy v prírodnej vode. Jeho obsah v prírodnej vode sa dá zvýšiť elektrolýzou, pri ktorej sa ľahký vodík vylučuje rýchlejšie než deutérium, takže v zostávajúcom elektrolyte sa hromadí oxid deutérny.

Zvyčajne sa postupuje tak, že prírodná voda sa elektrolyzuje tak dlho, kým sa jej pôvodný objem nezmenší asi na 1/7. Potom sa v elektrolýze pokračuje a uvoľňovaný vodík, ktorý sa teraz postupne obohacuje deutériom, sa zachytáva. Len čo obsah deutéria dosiahne asi 0,02 %, nahromadený vodík sa spáli s kyslíkom. Získaná voda so zvýšeným obsahom oxidu deutérneho sa pridá k pôvodnému elektrolytu a znova sa elektrolyzuje.

Množstvo oxidu deutérneho vo vode možno stanoviť veľmi presne meraním hustoty alebo indexu lomu.

Fyzikálne vlastnosti oxidu deutérneho sú trochu odlišné od vlastností obyčajnej vody; uvedené sú v tab. 11.1.

Chemická reaktivita oxidu deutérneho je vo všeobecnosti menšia než pri obyčajnej vode a reakcie v ňom obvykle prebiehajú pomalšie. Jeho iónový súčin má hodnotu $[D_3O^+][OD^-] = 1,35 \cdot 10^{-15} M^2$ (25 °C) a je teda asi sedemkrát menší než iónový súčin obyčajnej vody. Pre menšiu hodnotu relatívnej permitivity je trochu horším ionizujúcim rozpúšťadlom v porovnaní s obyčajnou vodou. Soli v ňom vo väčšine prípadov sú o niečo menej rozpustné než v obyčajnej vode. Napríklad pri 25 °C je rozpustnosť chloridu sodného v obyčajnej vode 35,9 g/100 g, avšak v oxide deutérnom len 30,9 g/100 g.

Najjednoduchšou chemickou reakciou oxidu deutérneho je výmena izotopov vodíka s obyčajnou vodou



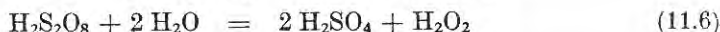
Rovnovážna konštanta tejto reakcie je $K_c = 3,3^1$)

Oxid deutérny sa používa v biológii pri výskume látkovej premeny v organizmoch. Významné je aj jeho použitie v jadrovej technike ako moderátora, t. j. látky, ktorá účinne spomaľuje rýchle neutróny.

PEROXID VODÍKA

Peroxid vodíka H_2O_2 je sirupová kvapalina, bezfarebná, v hrubých vrstvách modrá, ktorá tuhne pri $-0,89$ °C. Ešte pred dosiahnutím bodu varu sa explozívne rozkladá, preto sa táto konštanta mohla stanoviť len extrapoláciou, ktorou sa získala hodnota $152,1$ °C. S vodou sa mieša v ľubovoľnom pomere a dobre sa rozpúšťa aj v éteri. Hodnota jeho relatívnej permitivity ($\epsilon_r = 93$ pri 25 °C) ukazuje, že sa správa ako výborne ionizujúce rozpúšťadlo.

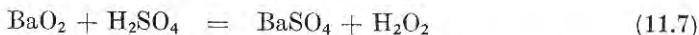
Peroxid vodíka sa priemyselne vyrába hydrolýzou kyseliny peroxodisírovej, pripravenej elektrolýzou kyseliny sírovej (pozri str. 242), za tepla



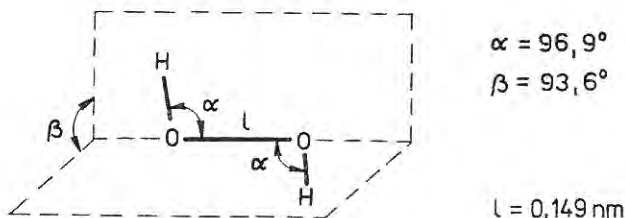
¹⁾ Rovnováha je posunutá mierne doľava vzhľadom na štatistické rozdelenie nuklidov H a D, pre ktoré $K_c = 4$.

Takto sa získava 30 až 35% vodný roztok, z ktorého možno frakčnou destiláciou pri zníženom tlaku pripraviť 99 % peroxid vodíka. Preparáty s vysokou koncentráciou možno izolovať aj frakčnou kryštalizáciou. Do predaja prichádza peroxid vodíka ako 30% alebo 3% roztok.

Laboratórne sa peroxid vodíka pripravuje reakciou peroxidu bárnateho so zriedenou kyselinou sírovou



Vzniknutý nerozpustný síran bárnatý sa odfiltruje a vo filtráte zostáva zriedený roztok peroxidu vodíka.



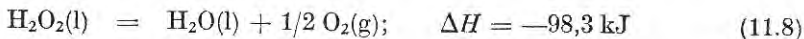
Obr. 11.9. Geometria molekuly peroxidu vodíka

V molekule H_2O_2 sú dva atómy kyslíka viazané navzájom, pričom na každom z nich je viazaný jeden atóm vodíka. Štruktúrny výskum ukázal, že molekula H_2O_2 má lomený tvar a jednotlivé väzby $\text{O}-\text{H}$ sa nachádzajú v dvoch rôznych rovinách (obr. 11.9).

Možno predpokladať, že každý atóm kyslíka vytvára neekvivalentné hybridné sp^3 -orbitály, z ktorých dva sú obsadené voľnými elektrónovými pármami. Prekrytím sp^3 -orbitálov obidvoch kyslíkových atómov vzniká σ -väzba $\text{O}-\text{O}$ a prekrytím ostávajúcich sp^3 -orbitálov týchto atómov s $1s$ -orbitálmi atómov vodíka tvoria sa σ -väzby $\text{O}-\text{H}$ (obr. 11.10).

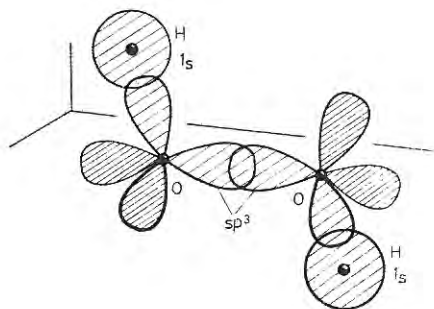
Molekula H_2O_2 je vysoko polárna ($\mu = 2,13 \text{ D}$). V kvapalnom stave sú molekuly H_2O_2 ešte vo väčšom rozsahu asociované pomocou vodíkových mostíkov než pri vode.

Zlučovacie teplo ΔH_{21}° peroxidu vodíka, určené nepriamo na základe Hessovho zákona, má hodnotu $-187,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (pozri str. 199). Kvapalný peroxid vodíka je termodynamicky nestály



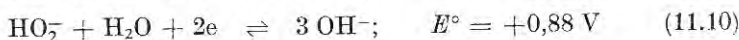
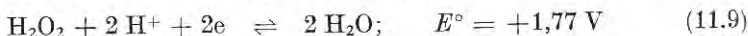
avšak jeho rozklad za obvyčajnej teploty prebieha veľmi pomaly. Prítomnosťou niektorých látok, ako jemne rozptýlených kovov, oxidu mangančitého, čiastočiek prachu alebo telies s drsným povrchom sa tento rozklad katalyticky urýchľuje

a v koncentrovaných roztokoch môže prebiehať aj explozívne. Naproti tomu iné látky, najmä acetanilid alebo rôzne kyseliny (sírová, fosforečná a i.) rozklad peroxidu vodíka spomaľujú a môžu sa preto používať na stabilizáciu jeho koncentrovaných roztokov.

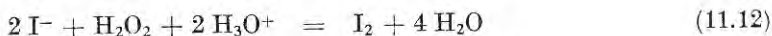
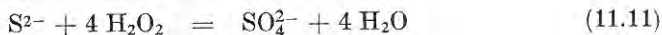


Obr. 11.10. Vznik väzieb v molekule H_2O_2

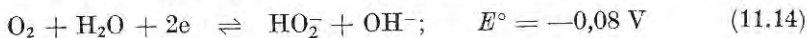
Peroxid vodíka sa správa ako silné oxidovadlo v kyslom i zásaditom roztoku



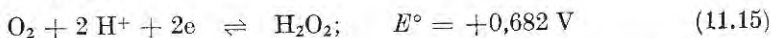
Oxiduje sulfidy, tiosíraný a siričitany na sírany, jodidy na jód, soli železnaté na železité, soli mangánaté na kyslíčnik manganichtý atď., napr.:



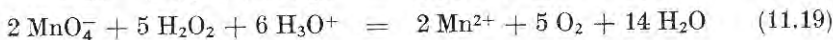
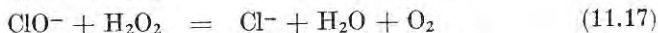
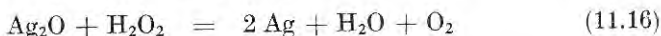
V styku s niektorými silnými oxidovadlami môže peroxid vodíka pôsobiť aj redukčne, najmä v zásaditom prostredí, v ktorom je oxidačno-redukčný potenciál



nižší ako v kyslom roztoku

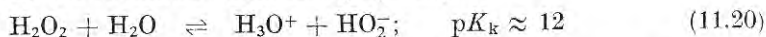


Redukuje napr. oxid strieborný na kovové striebro, chlórnaný na chloridy, soli ceričité na cerité, manganistany na soli mangánaté a pod.



Uskutočnením predchádzajúcich reakcií s peroxidom vodíka, ktorý obsahuje izotop ^{18}O , sa zistilo, že všetok uvoľnený kyslík pochádza len z peroxidu vodíka. Z toho vyplýva, že väzba O—O v molekulách H_2O_2 zostáva zachovaná a odštiepujú sa z týchto molekúl len elektróny, prípadne kationy H^+ .

Peroxid vodíka má charakter veľmi slabej kyseliny

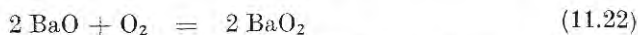


Je schopný reagovať so silnými hydroxidmi a vytvárať dva typy solí: *hydrogenperoxydy* M^+HO_2 a *peroxydy* M_2^+O_2 .

Peroxydy sú známe pri alkalických kovoch a kovoch alkalických zemín. Peroxid sodný Na_2O_2 sa bežne pripravuje spaľovaním sodíka s kyslíkom

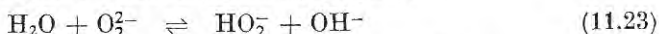


Peroxid bárnatý BaO_2 sa získava zahrievaním oxidu bárnateho na 500 až 600 °C v atmosfére kyslíka



Peroxydy alkalických kovov a kovov alkalických zemín sú iónové zlúčeniny, ktorých kryštalová štruktúra sa skladá z kationu kovu a peroxidového aniónu $[\text{O—O}]^{2-}$. Elektronovú štruktúru peroxidového aniónu odvodíme z elektrónovej štruktúry molekuly kyslíka (pozri str. 120) tak, že každý protiväzbový orbitál π^*2p sa obsadí elektrónovým párom.

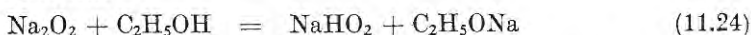
Peroxidový anión je silnou zásadou, ktorá sa hydrolyzuje



Peroxydy alkalických kovov sú vo vode rozpustné a z roztokov sa môžu vylučovať aj ako kryštalohydráty, napr. $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$.

Peroxidový anión môže vystupovať ako ligand v komplexoch; najznámejšie sú rôzne peroxokomplexy chrómu (pozri str. 612).

Hydrogenperoxydy sú známe pri niektorých alkalických kovoch. Hydrogenperoxid sodný vzniká napr. pridaním peroxidu sodného k etylalkoholu, ktorý obsahuje trochu etoxidu sodného

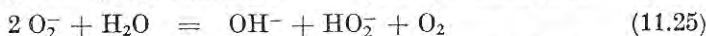


Hydrogenperoxydy možno izolovať len vo forme peroxohydrátov, napr. $\text{NaHO}_2 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}_2$.

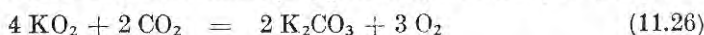
Hyperoxydy, ktoré jestvujú pri alkalických kovoch (okrem lítia), obsahujú hyperoxidový anión O_2^- v spojení s kationom kovu; ich všeobecný vzorec je M^+O_2 . Hyperoxydy draselný, rubídny a cézny vznikajú priamym zlučovaním príslušných kovov s kyslíkom. Hyperoxid sodný možno pripraviť len reakciou peroxidu sodného s kyslíkom pri zvýšenej teplote a vysokom tlaku.

Elektrónová štruktúra hyperoxidového aniónu sa podobá elektrónovej štruktúre molekuly kyslíka (pozri str. 120), lenže na jednom protiväzbovom orbitále π^*2p sa nachádza elektrónový pár. Anión O_2^- má teda na rozdiel od molekuly O_2 len jeden nespárený elektrón, ktorý zapríčiňuje jeho paramagnetizmus.

Hyperoxydy reagujú energicky s vodou a uvoľňuje sa pritom kyslík



Významná je ich reakcia s oxidom uhličitým, pri ktorej vzniká kyslík, napr.



12. HALOVÉ PRVKY

Halové prvky čiže *halogény*¹⁾ sú *fluór, chlór, bróm, jód a astát* a patria do siedmej skupiny periodickej sústavy (podskupina VIIb). Okrem halogénov sa do siedmej skupiny zaraďuje aj *podskupina mangánu: mangán, technécium a rénium* (podskupina VIIa). Elektrónové konfigurácie atómov prvkov siedmej skupiny sú uvedené v tab. 12.1.

Spoločným znakom elektrónovej konfigurácie halogénov je, že do elektrónovej konfigurácie najbližšieho vzácneho plynu im chýba jeden elektrón. Valenčnou vrstvou je n -vrstva s elektrónovou konfiguráciou $(ns)^2 (np)^5$. Spoločným znakom elektrónovej konfigurácie prvkov podskupiny VIIa je, že sú to prechodné kovy, valenčnou vrstvou ktorých je $(n-1)$ a n -vrstva s elektrónovou konfiguráciou $((n-1)d)^5 (ns)^2$ (mangán, rénium), prípadne $((n-1)d)^6 (ns)^1$ (technécium).

Spôsob väzby

Elektrónová konfigurácia valenčnej vrstvy atómov halogénov je $(ns)^2 (np_x)^2 (np_y)^2 (np_z)^1$. Vyplýva z nej tendencia halogénov dosiahnuť stabilnú elektrónovú konfiguráciu najbližších vzácných plynov. K tomu môže najľahšie dôjsť alebo vznikom jednomocných halogenidových aniónov X^- , alebo vytvorením jednej kovalentnej väzby $-X$.

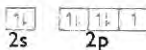
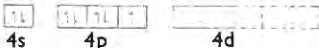
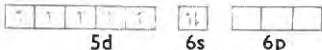
Fluór má zo všetkých halogénov najvyššiu elektronegativitu a najväčšiu tendenciu vystupovať v podobe aniónu. Preto majú fluoridy často iónový charakter, kým ostatné halogenidy tých istých kovov majú už kovalentný charakter. Ak je väzba atómu fluóru kovalentná, je spravidla silne polárna a vyznačuje sa značným obsahom iónovosti. Napríklad väzba $H-F$ vo fluorovodíku je asi na 60 % iónová, kým iónovosť väzby $H-Cl$ v chlorovodíku je už len približne 20 % a väzba $H-I$ v jodovodíku je takmer nepolárna. Nepolárnou kovalentnou väzbou sú halogény viazané v dvojatómových molekulách typu X_2 , teda F_2 , Cl_2 , Br_2 a I_2 . Prakticky nepolárna je aj väzba $N-Cl$ v chlorodusíku alebo väzba $C-I$ v jodide uhličitom.

Kovalentne viazaný atóm fluóru vytvára pre svoju vysokú elektronegativitu takmer vždy len jednu σ -väzbu a len výnimočne sa môže viazať aj dvoma σ -väzbami, napr. v katióne fluorónia H_2F^+ alebo v niektorých zlúčeninách, v ktorých atómy

¹⁾ Názov halogény je odvodený z gréčtiny a znamená solitvorné.

Tabuľka 12.1

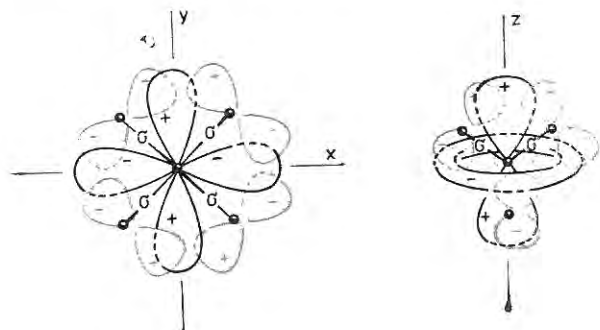
ELEKTRÓNOVÉ KONFIGURÁCIE ATÓMOV PRVKOV SIEDMEJ SKUPINY

Prvok	Počet elektrónov vo vrstvách						Orbitály použiteľné na väzby a ich obsadenie v atóme	
	K	L	M	N	O	P		
F	2	7						
Cl	2	8	7					
Mn	2	8	13	2				
Br	2	8	18	7				
Tc	2	8	18	14	1			
I	2	8	18	18	7			
Re	2	8	18	32	13	2		
At	2	8	18	32	18	7		

fluóru vystupujú v úlohe mostíkov. Atómy halogénov, počnúc chlór, sa pomerne často vyskytujú viazané aj väčším počtom σ -väzieb, a to najmä v zlúčeninách s kyslíkom alebo s inými halogénmi, najmä s fluórom. Atóm chlóru a brómu tvorí maximálne päť σ -väzieb a atóm jódu sedem σ -väzieb. Pri väčšom počte σ -väzieb môžu sa zúčastňovať na väzbách okrem orbitálov s a p aj orbitály d, prípadne (pri jóde) aj orbitály f predposlednej vrstvy (pozri ďalej).

σ -väzby atómov halogénov sa často dopĺňajú väzbami π , ktoré sú obvykle delokalizované. Medzijadrové vzdialenosti v mnohých zlúčeninách fluóru, napr. v BF_3 , SiF_4 alebo PF_3 nasvedčujú, že na väzbách atómu fluóru sa podstatne podieľajú π -väzby, obdobne ako pri iných atómoch prvkov druhej periódy. V molekulách, prípadne aniónoch kyslíkatých zlúčenín halogénov, v ktorých sú ich atómy viazané viac než jednou σ -väzbou, sa spravidla nachádzajú π -väzby, ktoré vznikajú použitím nd -orbitálov atómov halogénov. Vezmime ako príklad anión ClO_4^- , ktorý obsahuje štyri tetraedricky orientované σ -väzby $\text{Cl}-\text{O}$, vytvorené pomocou hybridných sp^3 -orbitálov atómu chlóru. Medzijadrová vzdialenosť $\text{Cl}-\text{O}$ je 0,146 nm, teda podstatne menšia než hodnota 0,169 nm, očakávaná v prípade čiste jednoduchej väzby. Preto treba predpokladať, že väzby v anióne ClO_4^- majú prevažne dvojité charakter; analogický záver vyplýva aj zo štúdia infračervených spektier.

Teoretický rozbor ukázal, že sú tu prítomné dva silne väzbové molekulové π -orbitály, tvoriace sa prekryvaním $d_{x^2-y^2}$ a d_{z^2} -orbitálov atómu chlóru (d_{π} -orbitály) s p-orbitálmi kyslíkových atómov, ktoré sú lokalizované kolmo na hlavné osi tetraedrického aniónu (p_{π} -orbitály), ako to znázorňuje obr. 12.1. π -väzba, vytvorená prekryvaním orbitálov d_{π} a p_{π} , sa obvykle označuje symbolom π_d . Ostatné tri d-orbitály d_{xz} , d_{yz} a d_{xy} neposkytujú takú dobrú možnosť prekryvania s p_{π} -orbitálmi ako orbitály $d_{x^2-y^2}$ a d_{z^2} . Možno dokázať, že pri týchto dvoch d-orbitáloch majú integrály prekryvania $1/\sqrt{3}$ -krát väčšiu hodnotu ako v prípade zostávajúcich d-orbitálov.



Obr. 12.1. Využitie orbitálov d_{z^2} a $d_{x^2-y^2}$ na vznik π_d -väzieb;

a) Prekrytie orbitálu $d_{x^2-y^2}$ s p_{π} -orbitálmi, b) Prekrytie orbitálu d_{z^2} s p_{π} -orbitálmi

Pretože každý z obidvoch d_{π} -orbitálov produkuje π_d -väzby so štyrmi atómami kyslíka, každá väzba Cl—O má π -väzbový poriadok $1/4 + 1/4 = 1/2$.

Atómy všetkých halogénov sa môžu viazať aj vodíkovými mostíkmi. Predovšetkým atóm fluóru vytvára pevné vodíkové mostíky, napr. v anióne HF_2^- , ktorý je stály aj v roztoku. Pomerne pevné sú aj vodíkové mostíky H---Cl, známe v niektorých zlúčeninách v tuhom stave. Naproti tomu vodíkové mostíky H---Br a H---I sú veľmi slabé a zvyčajne neprichádzajú do úvahy.

Oxidačné stupne halogénov sa pohybujú od —I do VII. Iba fluór ako najelektronegatívnejší prvok javí len oxidačný stupeň —I a 0. V kladných oxidačných stupňoch vystupujú ostatné halogény spravidla len v zlúčeninách so silne elektronegatívnymi prvkami, predovšetkým s kyslíkom a fluórom. Prehľad známych oxidačných stupňov halogénov s pripojením príkladov niektorých zlúčenín, v ktorých sa vyskytujú, je uvedený v tab. 12.2.

Tabuľka 12.2

OXIDAČNÉ STUPNE HALOGENOV

VII —	×	Cl_2O_7 ; HClO_4	KBrO_4	H_5IO_6 ; NaIO_4
VI —	×	ClO_3	×	×
V —	×	HClO_3	HBrO_3	HIO_3
IV —	×	ClO_2	BrO_2	×
III —	×	HClO_2	×	$\text{I}(\text{ClO}_4)_3$
II —	×	×	×	×
I —	×	Cl_2O ; HClO	Br_2O ; HBrO	HIO
0 —	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
—I —	HF ; KF ; F_2O	HCl ; KCl	HBr ; KBr	HI ; KI

VÄZBOVÉ MOŽNOSTI ATÓMOV HALOGENOV

Typ hybridizácie	Väzby	Príklady
------------------	-------	----------

Atóm fluóru s oktetovou konfiguráciou

	iónová väzba	NaF a väčšina fluoridov
¹⁾	$1\sigma + 3\text{vp}$	HF; F ₂ ; SF ₆
SP ³	$2\sigma + 2\text{vp}$	[H ₂ F] ⁺ ; komplexy s F ako mostíkom

Atómy ostatných halogénov s oktetovou konfiguráciou

	iónová väzba	NaCl; CaCl ₂ NaBr; CaBr ₂ NaI; CaI ₂
P ³ ¹⁾	$1\sigma + 3\text{vp}$	HCl; CCl ₄ ; SCl ₂ HBr; CBr ₄ HI; PI ₃

Atómy ostatných halogénov s nadoktetovou konfiguráciou

P ³ ¹⁾	$1\sigma + \text{slabá } \pi_d$	Cl ₂ ; Br ₂ ; I ₂
SP ³	$4\sigma + 2\pi d \text{ delok}^2)$ $3\sigma + 2\pi d \text{ delok} + 1\text{vp}$ $2\sigma + 2\pi d \text{ delok} + 2\text{vp}$	ClO ₄ ⁻ ClO ₃ ⁻ ClO ₂ ⁻
SP ³ D	$4\sigma + 1\pi d \text{ delok} + 1\text{vp}$ $3\sigma + 2\text{vp}$ $2\sigma + 3\text{vp}$	IO ₂ F ₂ ⁻ ClF ₃ centrálny atóm I v I ₃ ⁻ ; ICl ₂ ⁻ ; [I(py) ₂] ⁺
SP ³ D ²	$6\sigma + 3\pi d \text{ delok}$ $5\sigma + 1\text{vp}$ $4\sigma + 2\text{vp}$	IO ₆ ⁵⁻ IF ₅ ICl ₄ ⁻
FSP ³ D ²	7σ	IF ₇

¹⁾ Pozri poznámku ¹⁾ v tab. 10.1²⁾ delok – delokalizovaná väzba

Napriek tomu, že halogény s vyššími atómovými číslami môžu jestvovať aj vo vysokých kladných oxidačných stupňoch, ich elektronegativita je príliš veľká na to, aby vystupovali v podobe jednoduchých kladných iónov. Najmenej elektronegatívny jód vytvára v oxidačnom stupni I niektoré komplexné katióny, napr. [I(py)₂]NO₃, [I(py)₂]ClO₄, [I(py)]IO₃, [I(py)]OOCCH₃ a i. (py = pyridín C₅H₅N). Koordinačnou väzbou možno stabilizovať v komplexných katiónoch aj Br^I, prípadne Cl^I, ako ukazuje jestvovanie zlúčenín [Br(py)₂]NO₃ alebo [Cl(py)₂]NO₃. Poznáme aj niektoré zlúčeniny jódu, v ktorých má jód oxidačný stupeň III, napr. I(OOCCH₃)₃, IPO₄, I(NO₃)₃, I(IO₃)₃ alebo I(ClO₄)₃ · 2 H₂O; analogické zlúčeniny chlóru a brómu nie sú známe.

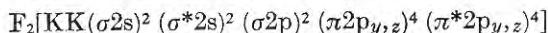
Halogeny v oxidačnom stupni —I vytvárajú halogenovodíky HX, pri ktorých polarita väzieb, ako aj ich pevnosť výrazne klesá v rade HF—HCl—HBr—HI.

Atómy halogénov v kladnom oxidačnom stupni vystupujú obvykle v hybridnom stave SP^3 , napr. $HClO_4$, ClO_4^- , Cl_2O_7 , HIO_4 , IO_4^- a pod. Často sa stáva, že táto hybridizácia je neekvivalentná (pozri str. 108), pričom niektorý z hybridných orbitálov je obsadený voľným elektrónovým párom. Taká situácia nastáva napr. pri ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- (jeden voľný elektrónový pár), $HClO_2$, ClO_2^- (dva voľné páry) a pripúšťa sa aj napr. pri $HClO$, ClO^- , $HBrO$, BrO^- (tri voľné páry). Ďalej sa pri atómoch halogénov vyskytuje hybridizácia SP^3D , ktorá je však vždy neekvivalentná za účasti jedného ($IO_2F_2^-$), dvoch (ClF_3 , BrF_3), prípadne troch (I_3^- , ICl_2^-) voľných elektrónových párov, ako aj hybridizácia SP^3D^2 , alebo s úplným využitím orbitálov pre väzby (IO_6^{2-}), alebo častejšie s jedným (IF_5 , BrF_5), prípadne dvoma (ICl_4^-) voľnými pármami. Konečne v prípade zlúčeniny IF_7 sa zrejme uplatňuje hybridizácia FSP^3D^2 , pri ktorej sa na kombinácii vlnových funkcií, vedúcich ku vzniku hybridných orbitálov, podieľa okrem orbitálov 5s, 5p a 5d aj jeden orbitál 4f atómu jódu.

Prehľad väzbových možností atómov halogénov s príkladmi typických zlúčenín je uvedený v tab. 12.3.

HALOGENY AKO JEDNODUCHÉ LÁTKY

Všetky halogeny vytvárajú dvojatómové molekuly X_2 . Elektrónovú štruktúru molekuly F_2 možno na základe teórie MO vyjadriť schémou



z ktorej je zjavné, že sa v nej nachádza jedna σ -väzba. Elektrónové štruktúry molekúl ostatných halogénov sú v podstate analogické, avšak σ -väzby sa v nich dopĺňajú väzbami π , tvorenými čiastočným prekryvaním orbitálov p a d (pozri str. 112). Molekuly X_2 sú prítomné vo všetkých troch skupenských stavoch halogénov; napr. v kryštálovej štruktúre jódu sú molekuly I_2 usporiadané vo vrstvách a navzájom sú uložené ako parkety (pozri str. 172).

Niektoré dôležité vlastnosti halogénov ako jednoduchých látok a atómové vlastnosti halogénov sú uvedené v tab. 12.4 a 12.5.

Tabuľka 12.4

ATÓMOVÉ VLASTNOSTI ELEMENTÁRNYCH HALOGENOV

	Fluór	Chlór	Bróm	Jód
Elektrónová afinita $X + e = X^-$ [eV]	3,62	3,82	3,54	3,24
Iónový polomer X^- [nm]	0,136	0,181	0,196	0,216
Kovalentný polomer [nm]	0,072	0,099	0,114	0,133
Medzijadrová vzdialenosť v molekule X_2 [nm]	0,142	0,200	0,229	0,266
Elektronegativita podľa Paulinga	4,0	3,0	2,8	2,5
Hydratačné teplo X^- [kJ · mol ⁻¹]	536	405,4	385,8	358,9

Tabuľka 12.5

VLASTNOSTI HALOGÉNOV AKO JEDNODUCHÝCH LÁTKO

	Fluór	Chlór	Bróm	Jód
Farba	Zeleno- žltá	Žlto- zelená	Červeno- hnedá	Sivočierna, v parách fialová
Bod topenia [°C]	-223	-101	-7	+114
Bod varu [°C]	-187	-34	+59	+184
Kritická teplota [°C]	-129	+144	+310	+512
Kritický tlak [MPa]	5,6	7,8	10,3	11,8
Disociačné teplo $X_2 = 2X$ [kJ · mol ⁻¹]	130	241,8	190,4	149,0
Štandardný potenciál $X_2 X^-$ [V]	+2,87	+1,3595	+1,065	+0,5355

Pretože všetky halogény majú podobnú chemickú štruktúru, ich body topenia a body varu závisia len od hmotnosti ich molekúl a pravidelne stúpajú od fluóru k jódu.

Všetky halogény prejavujú svetelnú absorpciu, ktorá je podmienená elektrónovými prechodmi $(\pi^* 2p_{y,z})^3 (\sigma^* 2p)^1 \leftarrow (\pi^* 2p_{y,z})^4$ (pri zachovaní $S = 0$), a so stúpajúcim atómovým číslom sa posunuje k dlhším vlnovým dĺžkam, v dôsledku čoho halogény nadobúdajú sústavne temnejšie zafarbenie (porovnaj str. 151).

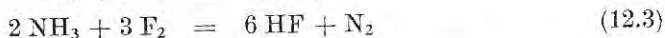
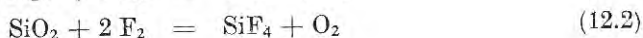
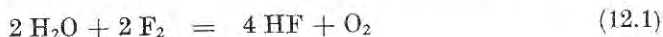
Molekulový fluór má nápadne nízke disociačné teplo, nižšie ako všetky ostatné halogény. Vysvetľujeme to silným odpudzovaním elektrónových párov na π -orbitáloch v molekulách F_2 , ako aj tým, že súdržnosť atómov nemôže byť zosilnená π -väzbami ako v molekulách ostatných halogénov, pretože atóm fluóru nemá vo valenčnej vrstve d-orbitály. Pravidelný pokles disociačného tepla v rade $Cl_2-Br_2-I_2$ je zrozumiteľný vzhľadom na rastúcu medzijadrovú vzdialenosť v molekulách X_2 .

Aj elektrónová afinita sa mení v skupine halogénov nepravidelne, pretože fluór má prekvapivo menšiu elektrónovú afinitu než chlór. Túto skutočnosť možno pochopiť vzhľadom na silné odpudzovanie prístupujúceho elektrónu vplyvom kompaktného elektrónového oblaku vo vonkajšej vrstve malého atómu fluóru (porovnaj str. 86).

Halogény ako látky s nepolárnymi molekulami rozpúšťajú sa dobre v nepolárnych rozpúšťadlách a len málo v rozpúšťadlách polárnych, napr. vo vode. 1 dm³ vody pri 20 °C rozpúšťa 2,3 dm³ chlóru (chlórová voda). Keď sa chlór zavádza do vody ochladenej na 0 °C, vylučujú sa z roztoku zelenožlté kryštály hydrátu chlóru s klatratovou štruktúrou (pozri str. 734). Podobne aj bróm tvorí s vodou kryštalický hydrát. Jód sa rozpúšťa vo vode len nepatrne, lepšie sa rozpúšťa vo vodnom roztoku jodidu draselného v dôsledku tvorby trijodidov (pozri str. 303). Veľmi dobre sa jód rozpúšťa v sírouhlíku a v organických rozpúšťadlách ako v etylalkohole, dietyléteri, chloroforme, chloride uhličitom, benzéne a pod. S niektorými rozpúšťadlami (sírouhlíkom, chloridom uhličitým, chloroformom a i.) poskytuje jód fialové roztoky, v ktorých sa nachádza, podobne ako v plynnom skupenstve, v podobe molekúl I_2 . V iných rozpúšťadlách (vode, alkohole) má však jód hnedú farbu, ktorá sa pripisuje solvátom jódu s molekulami rozpúšťadla.

Jód tvorí so škrobovým mazom intenzívne modrý adsorpčný produkt, ktorého vznik sa využíva v analytickej chémii na dôkaz elementárneho jódu.

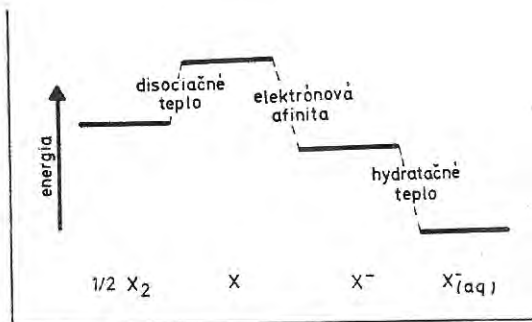
¶ Všetky halogény sú veľmi reaktívne látky. Fluór svojou reaktivitou predstihne všetky ostatné prvky. S vodíkom reaguje za výbuchu už pri teplote -252°C . Za vzniku plameňa sa zlučuje napr. s brómom, jódem, sírou, fosforom, kremíkom, amorfným uhlíkom a s rôznymi kovmi. Niektoré kovy, napr. meď alebo nikel, sú však oproti fluóru pomerne stále, čo súvisí s tým, že sa na ich povrchu vytvára vrstvička fluoridu, ktorá zamedzuje ďalšej reakcii s fluórom. S dusíkom fluór priamo nereaguje; s kyslíkom sa dá priviesť k reakcii účinkom elektrického výboja. Fluór reaguje aj s väčšinou chemických zlúčenín, pričom v nich oxiduje ich elektronegatívnejšie zložky, napr.:



Chlór sa zlučuje priamo takmer so všetkými kovmi i nekovmi. Niektoré látky sa v chlóre spaľujú, napr. fosfor, antimón i mnohé kovy, najmä pri zahriatí. Meď alebo železo v úplne suchom stave s chlórrom nereagujú, avšak stopy vody stačia na hladký priebeh reakcie. S vodíkom sa chlór zlučuje najmä pri zahriatí alebo účinkom svetla (pozri str. 190). Zlučuje sa aj s vodíkom, ktorý je obsiahnutý v uhľovodíkoch, pričom napokon zostáva elementárny uhlík. Nezlučuje sa priamo len s kyslíkom a s dusíkom. S vodou pozvoľna reaguje za vzniku kyseliny chlórnej a chlorovodíkovej (pozri str. 293).

Bróm a jód sa chemickými vlastnosťami podobajú chlóru, sú však menej reaktívne. Priamo sa zlučujú s väčšinou prvkov, niekedy aj za vývinu tepla a svetla. S vodíkom sa badateľne zlučujú len pri zvýšenej teplote; pri jóde sa ustáluje rovnováha medzi zložkami reakcie (pozri str. 194). Oproti vode sa správajú analogicky ako chlór, avšak rovnováha je posunutá stále viac k východiskovým látkam.

Všetky halogény majú oxidačné vlastnosti, ktoré postupne klesajú od fluóru k jódu. Veľmi dobre to môžeme postrehnúť z hodnôt ich oxidačno-redukčných potenciálov (pozri tab. 12.5), ktoré v smere od fluóru k jódu výrazne klesajú. Tieto potenciály sú termodynamickou mierou energie uvoľnenej pri prechode molekúl X_2 v plynnom stave na anióny X^- v roztoku; schematické znázornenie týchto zmien je uvedené na obr. 12.2. Hoci fluór má menšiu elektrónovú afinitu než chlór, pomerne



Obr. 12.2. Schéma energetických zmien pri prechode molekuly X_2 na hydratovaný anión X^-

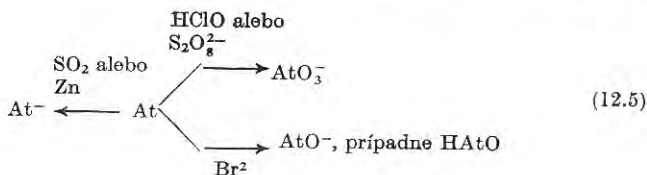
nízke disociačné teplo molekulového fluóru a vysoké hydratačné teplo fluoridového aniónu spôsobujú, že sa pri uvažovanom prechode uvoľní oveľa väčšia energia než v prípade chlóru a samozrejme aj ostatných halogénov. Podobne je to aj pri vzniku kryštalických fluoridov, pri ktorom sa v príslušnom termochemickom cykle (porovnaj str. 190) uplatňuje energia, spojená s tvorbou kryštálu, ktorá je vzhľadom na malý polomer fluoridového aniónu tiež veľmi veľká.

Fluór je tvorený jediným stabilným izotopom ^{19}F . Prírodný chlór je zmesou dvoch izotopov, a to ^{35}Cl (75,4 %) a ^{37}Cl (24,6 %). Bróm sa vyskytuje v prírode ako zmes ^{79}Br (50,5 %) a ^{81}Br (49,5 %). Prírodný jód je čistý izotop ^{127}I . Okrem toho možno pripraviť mnohé rádioaktívne izotopy halogénov, z ktorých sú dôležité najmä ^{36}Cl (polčas rozpadu $4,4 \cdot 10^5$ rokov) a ^{128}I (polčas rozpadu 25 mesiacov), ktoré sa používajú ako rádioaktívne indikátory. Rádioaktívny jód sa používa aj v lekárstve na vnútorné ožarovanie po zavedení do ľudského organizmu.

Najťažší halogén, *astát* At, prvýkrát pripravili r. 1940 jadrovou reakciou, ktorá je založená na ostreľovaní bizmutu α -časticami s vysokou energiou



Získaný izotop $^{211}_{85}\text{At}$ je rádioaktívny a jeho polčas rozpadu je 7,5 hodín. Okrem toho sú známe aj viaceré ďalšie izotopy astátu, ktoré sú všetky rádioaktívne; najstálejší z nich má polčas rozpadu 8,3 hodín. Je teda prirodzené, že chémia astátu sa mohla skúmať len s mikrokvantami tohto prvku. Zistilo sa, že v elementárnom stave je veľmi prehavý a rozpúšťa sa trochu vo vode, odkiaľ sa môže extrahovať benzénom alebo chloridom uhlíčitým. Jeho chemické vlastnosti naznačuje schéma



HALOGENOVODÍKY

Halogenovodíky HX sú bezfarebné, ostro páchnúce plyny, ktoré sa dajú ľahko skvapalniť. Niektoré dôležité fyzikálne vlastnosti halogenovodíkov sú uvedené v tab. 12.6

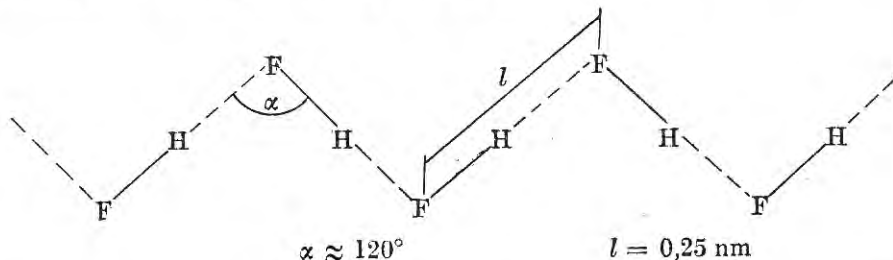
Tabuľka 12.6

FYZIKÁLNE VLASTNOSTI HALOGENOVODÍKOV

	HF	HCl	HBr	HI
Bod topenia [°C]	−83,7	−114	−87	−51
Bod varu [°C]	19,5	−85	−67	−36
Kritická teplota [°C]	+188	+51,4	+90	+150
Kritický tlak [MPa]	6,5	8,4	8,5	8,3
Zlúčovacie teplo [kJ · mol ^{−1}]	−268,6	−92,0	−36,23	+25,9
Medzijadrová vzdialenosť [nm]	0,092	0,128	0,141	0,162
Dipólový moment [D]	1,91	1,03	0,79	0,38
Zloženie (% HX) a bod varu [°C] azeotropnej zmesi	35,4	20,2	47,6	56,7
	120	110	124	127
van't Hoffov koeficient <i>i</i> v roztoku koncentrácie 0,1 M pri 18 °C	1,1	1,926	1,935	1,950

Molekuly HX obsahujú jednu σ -väzbu tvorenú $1s$ -orbitálom atómu vodíka a np_x -orbitálom atómu halogénu (porovnaj str. 122). Polarita väzby v molekulách HX sa v smere od fluorovodíka k jodovodíku výrazne znižuje. V tomto poradí sa postupne znižuje aj pevnosť väzby, takže termická stálosť halogenovodíkov klesá.

Halogenovodíky majú pomerne vysoké body varu vzhľadom na svoje relatívne molekulové hmotnosti, čo spôsobuje polarita ich molekúl. Mimoriadne vysoký bod varu pri fluorovodíku je, podobne ako pri vode (pozri str. 269), podmienený asociáciou molekúl HF v dôsledku tvorby vodíkových mostíkov. V tuhom fluorovodíku sa dokázala prítomnosť nekonečných kľukatých reťazcov

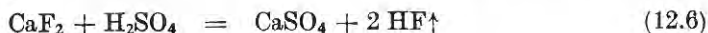


Kratšie reťazce obdobnej štruktúry sa vyskytujú aj v kvapalnom fluorovodíku. V parách pri nižších teplotách sa zistili najmä polymérne molekuly $(HF)_2$ a $(HF)_6$.

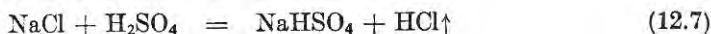
Všetky halogenovodíky sa môžu pripraviť priamou syntézou z prvkov. V súčasnosti je to najdôležitejšia metóda výroby chlorovodíka. Neexplozívny priebeh reakcie sa zaistuje tak, že vodík a chlór sa zlučujú v špeciálnych horákoch.

Pri reakcii vodíka s brómom je pri vyšších teplotách rovnováha posunutá doľava, a preto sa syntéza bromovodíka uskutočňuje pri nižších teplotách použitím katalyzátorov (napr. aktívneho uhlia).

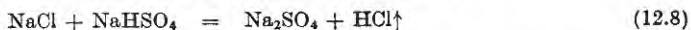
Další spôsob prípravy halogenovodíkov je založený na reakcii silnej neprchavej kyseliny s niektorými halogenidmi kovov za tepla. Je to najdôležitejšia metóda prípravy fluorovodíka



Obdobnou metódou sa pôvodne vyrábal aj chlorovodík

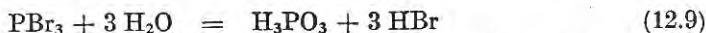


Pri vyššej teplote (až $600^\circ C$) reaguje takto aj hydrogensíran sodný



Na prípravu bromovodíka a jodovodíka je táto metóda nevhodná, pretože koncentrovaná kyselina sírová oxiduje bromovodík a ešte ľahšie jodovodík na bróm, prípadne jód.

Bromovodík a jodovodík sa výhodne pripravujú hydrolýzou príslušných halogenidov fosforu, napr.:



Zriedený roztok kyseliny jodovodíkovej možno pripraviť zavádzaním sírovodíka do suspenzie jódu vo vode



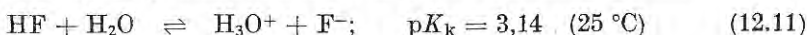
Je zaujímavé, že v plynnom skupenstve reaguje naopak jodovodík so sírou (reakcia (12.10) prebieha opačným smerom).

Halogenovodíky sa výborne rozpúšťajú vo vode. Fluorovodík, chlorovodík, bromovodík a jodovodík tvoria za obvyčajnej teploty a atmosferického tlaku nasýtený roztok s obsahom asi 50 %, 40 %, 65 % a 70 % príslušného halogenovodíka. Vodné roztoky halogenovodíkov sa označujú ako *kyseliny halogenovodíkové*.

Ak destilujeme napr. zriedený roztok kyseliny chlorovodíkovej pri konštantnom tlaku, obsahujú pary vždy viac vody ako vriaca kvapalina, ktorá sa takto obohacuje chlorovodíkom a jej bod varu sa zvyšuje. Pri 110 °C a atmosferickom tlaku dosiahne obsah chlorovodíka v destilovanej kvapaline 20,2 % a pary majú rovnaké zloženie, ktoré sa do konca destilácie už nemení. Pri destilácii koncentrovanejšieho roztoku (vyše 20,2 % HCl) dostaneme opäť ako najvyššie vriaci podiel roztok s obsahom 20,2 % chlorovodíka, lenže v tomto prípade sú pary vždy bohatšie na chlorovodík ako destilovaná kvapalina. Roztoky tohto druhu, ktoré pri danom tlaku destilujú pri konštantnom bode varu, pričom pary majú ustavične rovnaké zloženie ako vriaca kvapalina, nazývajú sa *azeotropné zmesi*¹⁾. Podobné azeotropné zmesi ako chlorovodík vytvárajú s vodou aj ostatné halogenovodíky.

Predajné preparáty halogenovodíkových kyselín obsahujú asi 40 % HF, 36 % HCl, 48 % HBr, prípadne 57 % HI.

Vodný roztok kyseliny fluorovodíkovej sa správa ako slabá kyselina

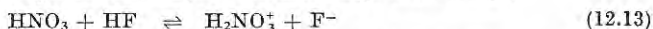


Časť fluoridových aniónov sa viaže vodíkovými mostíkmi na neionizované molekuly fluorovodíka

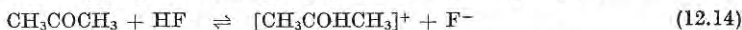


Anión HF_2^- má symetrickú lineárnu štruktúru a obsahuje veľmi pevnú väzbu vodíkovým mostíkom (väzbová energia asi 105 kJ . mol⁻¹). Charakter väzieb v anióne HF_2^- možno najlepšie vyjadriť pomocou teórie MO (pozri str. 249).

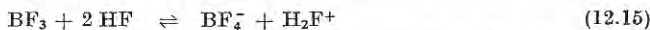
Je pozoruhodné, že v koncentrovaných roztokoch (5 až 15 M) sa sila kyseliny fluorovodíkovej podstatne zvyšuje. Je to spôsobené prítomnosťou polymérnych molekúl $(\text{HF})_2$, $(\text{HF})_3$ atď., ktoré sa pomerne ľahko ionizujú za vzniku stálych aniónov HF_2^- , H_2F_3^- atď. a kationov H_3O^+ . Z tej istej príčiny sa kvapalný fluorovodík vyznačuje veľmi vysokou kyslosťou, ktorá spôsobuje, že mnohé silné kyseliny, ako napr. kyselina dusičná, sa v ňom ionizujú ako zásady²⁾



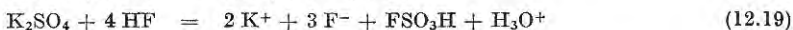
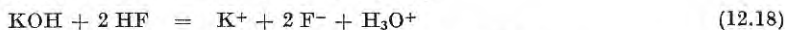
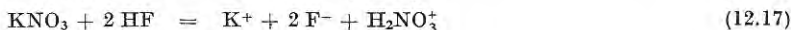
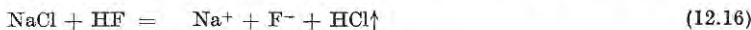
Aj mnohé organické látky, napr. acetón, vystupujú v ňom ako akceptory protónu



Zlúčeniny ako BF_3 , SbF_5 a i., ktoré majú silne vyvinutú schopnosť viazať fluoridové anióny, sa v kvapalnom fluorovodíku správajú ako Lewisove kyseliny



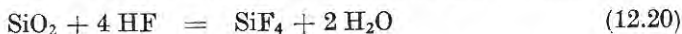
Kvapalný fluorovodík je dobrým rozpúšťadlom mnohých solí. Niektoré sa v ňom len ionizujú ako vo vode (NaF , KClO_4 , KBF_4), iné však podliehajú rôznym chemickým zmenám, napr.:



¹⁾ Existujú azeotropné zmesi s maximálnym aj s minimálnym bodom varu.

²⁾ Pre zjednodušenie v nasledujúcich rovniciach píšeme len vzorec monoméru fluorovodíka.

Kyselina fluorovodíková reaguje s kyslíčkom kremičitým i kremičitanmi



preto ju nemožno uskladňovať v sklených nádobách (používajú sa nádoby z olova, parafínu alebo najčastejšie z polyvinylchloridu).

Kyselina fluorovodíková je mimoriadne jedovatá a nebezpečná látka. Ak sa dostane na pokožku, vznikajú na nej popáleniny, ktoré sa veľmi ťažko hoja.

Kyselina chlorovodíková, bromovodíková a jodovodíková sú veľmi silné kyseliny (pozri str. 219). S rastúcim atómovým číslom halogénu sa ich sila zvyšuje, takže najsilnejšia je kyselina jodovodíková. V zriedenom vodnom roztoku sú všetky úplne ionizované.

Kyselina bromovodíková a najmä jodovodíková pri styku so vzduchom sa postupne oxidujú na bróm, prípadne jód. Napriek veľmi malej rozpustnosti jódu vo vode tento z roztoku nevykryštalizuje, pretože sa v ňom rozpúšťa a vytvára ióny I_3^- (pozri str. 303). V dôsledku toho býva roztok kyseliny jodovodíkovej sfarbený do hnedočervena.

Kyselina chlorovodíková, tzv. *kyselina soľná*, je veľmi dôležitou látkou v chemickom priemysle a má významnú úlohu aj pri trávení ako zložka žalúdočných štiav.

HALOGENIDY

Halogenidy sú zlúčeniny halogénov s menej elektronegatívnymi prvkami. Mnohé halogenidy možno považovať za solí halogenovodíkových kyselín.

Hylogenidy môžeme podľa ich chemickej štruktúry a vlastností rozdeliť v podstate do troch skupín.

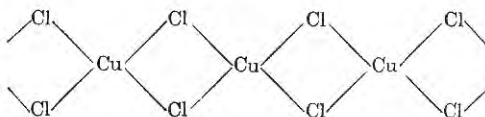
1. Halogenidy iónové, v ktorých sú väzby medzi atómami kovu a halogénu prevažne iónové. Do tejto skupiny patrí prevažná väčšina fluoridov kovov a ostatných halogenidov alkalickej kovov, horčíka a kovov alkalickej zemin, ďalej chloridy, bromidy, prípadne jodidy niektorých prechodných kovov, napr. ScCl_3 , LaBr_3 , ThI_4 a pod. a mnohých lantanoidov. Majú vysoké body topenia i varu a v roztavenom stave dobrú elektrickú vodivosť.

Všeobecne platí, že pri halogenidoch tejto skupiny so stúpajúcou hodnotou pomeru náboja ku polomeru katiónu kovu sa zvyšuje podiel kovalencie vo väzbách. Podľa toho napr. kovalentný charakter pribúda v rade $\text{KCl} - \text{CaCl}_2 - \text{ScCl}_3$, ako to demonštruje pravidelný pokles elektrickej vodivosti v roztavenom stave. Chlorid titaničitý, ktorý by stál na konci tohto radu, je už typicky kovalentná zlúčenina bez elektrickej vodivosti. Okrem toho s rastúcim objemom halogenidového aniónu sa zväčšuje jeho polarizovateľnosť, čo tiež spôsobuje vzrast kovalentného charakteru väzieb. Preto v rade halogenidov s tým istým katiónom kovu vzrastá kovalentnosť spravidla od fluoridu k jodidu. Napríklad fluorid vápenatý má typickú iónovú štruktúru (pozri str. 168), chlorid a bromid vápenatý majú mierne deformovanú štruktúru rutilu, avšak jodid vápenatý má vrstevnatú štruktúru jodidu kademnatého, ktorá poukazuje na veľký podiel kovalentného charakteru väzieb vo vnútri vrstiev.

Halogenidy alkalickej kovov majú štruktúru *chloridu sodného* alebo *chloridu cézneho* (pozri str. 167). Fluoridy kovov v oxidačnom stupni II majú pri väčších katiónoch štruktúru *kazivca* (SrF_2 , BaF_2 , CdF_2 , PbF_2), pri menších katiónoch potom štruktúru *rutilu* (MgF_2 , ZnF_2 , MnF_2 , FeF_2 , CoF_2 , NiF_2). Chlorid a bromid vápenatý a chlorid strontnatý kryštalizujú v mierne deformovanej štruktúre rutilu. Chlorid, bromid a jodid bárnatý majú osobitnú štruktúru, pozorovanú pri *chloride olovnatom*, v ktorej je každý katión kovu obklopený deviatimi halogenidovými aniónmi. Chlorid horečnatý vytvára vrstevnatú štruktúru *chloridu kademnatého* (pozri ďalej), bromid a jodid horečnatý a jodid vápenatý vystupujú vo vrstevnatej štruktúre *jodidu kademnatého*. Fluoridy kovov v oxidačnom stupni III majú štruktúru kyslíčnika réniového. Ako príklad možno uviesť AlF_3 , FeF_3 , RhF_3 , UF_3 a i.

2. Halogenidy s nekonečnou atómovou štruktúrou, v ktorých sú atómy kovu a halogénu spojené prevažne kovalentnými väzbami do nekonečných reťazcov, vrstiev alebo priestorových systémov. Patrí k nim väčšina chloridov, bromidov a jodidov kovov so strednou a vyššou elektronegativitou (asi 1,5 až 2,2), vystupujúcich najmä v oxidačnom stupni II a III, zriedkavo I. V porovnaní s iónovými halogenidmi často majú oveľa nižšie body topenia i varu a v roztavenom stave len slabý elektrický prúd. V plynnom stave obvykle vystupujú v podobe definovaných molekúl, napr. CdCl_2 , ZnI_2 , Al_2Cl_6 , Fe_2Cl_6 a pod.

Chlorid a bromid strieborný majú štruktúru *chloridu sodného*, chlorid, bromid a jodid meďný a jodid strieborný štruktúru *sfleritu*. Chlorid a bromid meďnatý a chlorid paládnatý sa skladajú z *nekonečných planárnych reťazcov*, napr:

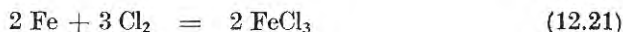


Väčšina atómových halogenidov kovov v oxidačnom stupni II, napr. Zn^{II} , Cd^{II} , Mn^{II} , Fe^{II} , Co^{II} a Ni^{II} však majú vrstevnatú štruktúru, a to chloridy spravidla štruktúru *chloridu kademnatého*, bromidy a jodidy zasa štruktúru *jodidu kademnatého*. Štruktúra vrstiev v kryštále chloridu i jodidu kademnatého je rovnaká (pozri str. 173) a kryštály oboch látok sa líšia len vzájomnou polohou atómov halogénu v susedných vrstvách. *Chlorid chromitý* vytvára vrstevnatú štruktúru príbuznú so štruktúrou chloridu kademnatého, z ktorej vznikne vynechaním 1/3 atómov kovu (obr. 12.3). Štruktúra *jodidu bizmutitého* je v rovnakom vzťahu k štruktúre jodidu kademnatého. Prvú štruktúru má aj chlorid hlinitý, inditý a talitý, druhú štruktúru vytvára aj jodid arzenitý, antimonitý, chlorid železitý a bromid chromitý.

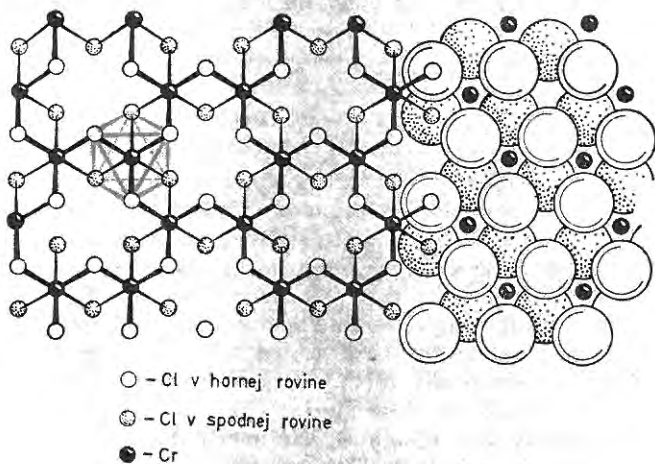
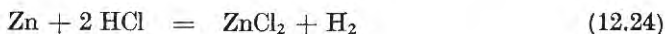
3. Halogenidy molekulové, ktoré sa skladajú z individuálnych molekúl konečnej veľkosti. Molekulová štruktúra si zachováva aj v tuhom stave. Ich mriežkové energie sú však malé, preto bývajú značne prchavé, za obvyklých podmienok sú väčšinou plynné alebo kvapalné a pokiaľ sú tuhé, spravidla ľahko sublimujú. V kvapalnom stave sú elektricky nevodivé alebo len nepatrne vodivé. Patria sem predovšetkým halogenidy kovov vo vysokom oxidačnom stupni (TiCl_4 , SnCl_4 , PbCl_4 , VF_5 , NbCl_5 , MoF_6 , WF_6 , OsF_6 a i.), ako aj všetky halogenidy nekovov a väčšinou aj polokovov, ako bóru, uhlíka, kremíka, dusíka, fosforu, arzenu, antimónu, síry, selénu a telúru. Molekulovú štruktúru majú aj niektoré chloridy, bromidy, prípadne jodidy elektronegatívnejších kovov v nižšom oxidačnom stupni (HgCl_2 , HgBr_2 , Au_2Br_6 a pod.) a niektorých kovov podskupiny IIb (Al_2Br_6 , Al_2I_6 , Ga_2Cl_6 , In_2I_6 a pod.).

Príprava halogenidov. Halogenidy sa obvykle pripravujú takto:

1. Syntézou z prvkov (spravidla pri zvýšenej teplote)

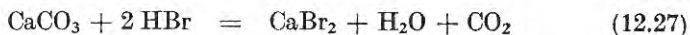
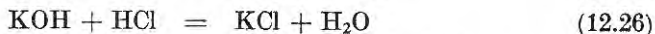
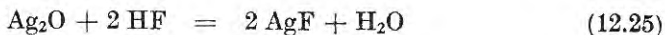


2. Rozpúšťaním neušľachtilých kovov v príslušných halogenovodíkových kyselinách

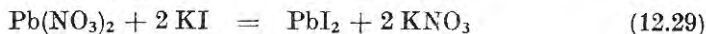
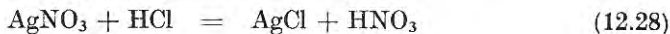


Obr. 12.3. Štruktúra vrstvy chloridu chromitého

3. Reakciou oxidov alebo hydroxidov kovov, prípadne solí slabých kyselín s halogenovodíkovou kyselinou



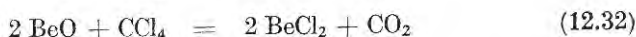
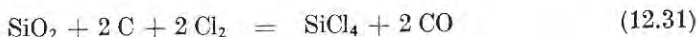
4. Účinkom halogenovodíkových kyselín, prípadne rozpustných halogenidov na roztoky solí kovov, ktorých halogenidy sú málo rozpustné



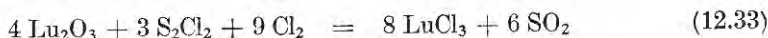
Tieto iónové reakcie možno všeobecne formulovať rovnicou



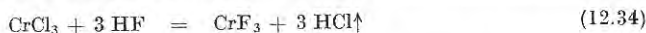
5. Zahrievaním oxidov s uhlíkom v prostredí chlóru alebo s chloridom uhličitým



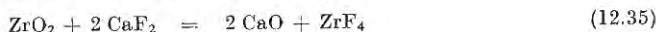
6. Zahrievaním oxidov v zmesi chloridu sírneho a chlóru; touto metódou sa obvykle pripravujú chloridy lantanoidov



Fluoridy sa niekedy pripravujú reakciou príslušných chloridov s bezvodým fluorovodíkom



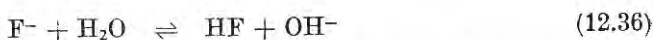
alebo zahrievaním oxidov s fluoridom vápenatým



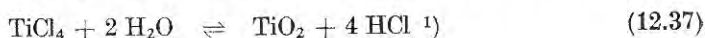
Niektoré vlastnosti halogenidov. Halogenidy kovov sú vo vode väčšinou dobre rozpustné. Málo rozpustné sú chloridy, bromidy a jodidy Cu^{I} , Ag^{I} , Tl^{I} , Hg^{I} a Pb^{II} . Ak sú halogenidy daného kovu v podstate iónové, rozpustnosť klesá so vzrastom mriežkovej energie v smere znižujúceho sa polomeru halogenidového aniónu, to znamená v rade od jodidu k fluoridu. Táto pravidelnosť sa prejavuje pri halogenidoch alkalickej kovov, kovov alkalickej zemin a lantanoidov; v posledných dvoch skupinách sú fluoridy prakticky nerozpustné. Ak sú však väzby v halogenidoch kovov prevažne kovalentné, rozpustnosť sa obvykle znižuje v obrátenom poradí, ako to možno pozorovať napr. pri halogenidoch Ag^{I} a Hg^{II} .

Rozpustné halogenidy sú v roztokoch väčšinou úplne ionizované a produkujú hydratované kationy kovov a halogenidové anióny, v dôsledku čoho tieto roztoky dobre vedú elektrický prúd. Niektoré halogenidy s kovalentnými väzbami, napr. chlorid, bromid a jodid kadmátový, prejavujú však v roztokoch anomálne nízku elektrickú vodivosť, čo je podmienené tvorbou komplexných iónov $[\text{CdX}]^+$, $[\text{CdX}_2]$, $[\text{CdX}_3]^-$, prípadne $[\text{CdX}_4]^{2-}$. Aj iné halogenidy, napr. chlorid, bromid a jodid ortuťnatý, sú v roztokoch len nepatrne elektricky vodivé, pretože ich roztoky obsahujú takmer výlučne elektricky neutrálne molekuly HgX_2 .

Niektoré rozpustné halogenidy kovov nie sú v roztoku poznateľne hydrolyzované, napr. chloridy, bromidy, prípadne jodidy alkalickej kovov a kovov alkalickej zemin. Fluoridy alkalickej kovov však vzhľadom na istú zásaditosť aniónu F^- podliehajú slabšej hydrolyze

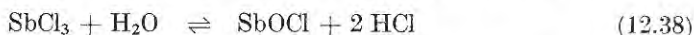


a preto ich roztoky reagujú slabso zásadito. Iné rozpustné halogenidy kovov, ktorých kationy $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x]^{n+}$ majú charakter kyselín, v dôsledku hydrolyzy reagujú v roztoku slabso kyslo. Molekulové halogenidy kovov podliehajú obvykle silnej hydrolyze

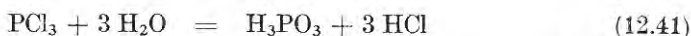
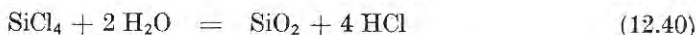


¹⁾ Oxid sa v skutočnosti vylučuje v hydratovanej forme.

V niektorých prípadoch spôsobuje hydrolýza vznik halogenidoxidov



Viaceré molekulové halogenidy nekovov sa pri styku s vodou hydrolyzujú prakticky úplne

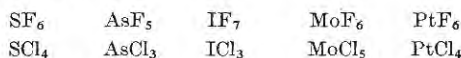


Sú to tie, v molekulách ktorých sú na centrálnom atóme prítomné voľné, energeticky dostatočne nízke orbitály vhodnej symetrie, do ktorých sa môžu prenášať voľné elektrónové páry molekúl vody. Vznikajú tak prechodné medziprodukty, ktoré sa v ďalšom priebehu reakcie rozkladajú na príslušné reakčné produkty. Naopak halogenidy nekovov, ktorých centrálny atóm nemá vhodné orbitály pre vznik medziproduktov s molekulami vody (CCl_4 , SF_6 a pod.), veľmi dobre odolávajú hydrolýze.

Vo vode rozpustné halogenidy získavame často v podobe kryštallohydrátov, napr. $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{LiI} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{KF} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{HgF}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{AlBr}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeF}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{PtCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ a pod. Hydráty niektorých halogenidov možno dehydratovať už samotným zohrievaním. Iné musíme zasa zohrievať v upravených podmienkach, napr. v atmosfére príslušného halogenovodíka, aby sa zamedzil vznik hydroxidosoli alebo oxidosoli. Niektoré bezvodé halogenidy sa z ich hydrátov termickým rozkladom nedajú vôbec pripraviť, napr. chlorid hlinitý alebo železitý (pozri str. 479 a 636).

Väčšina halogenidov je bezfarebná, najmä halogenidy, v ktorých menej elektronegatívne atómy majú osemelektrónovú, prípadne osemnástelektrónovú štruktúru. Halogenidy prechodných kovov, ktorých atómy majú neúplne obsadené (n -l)-orbitály, sú všetky farebné. Niektoré halogenidy, ktoré obsahujú kovalentné väzby s atómom kovu, ktorý nespôsobuje zafarbenie, sú takisto zafarbené, pričom zafarbenie sa obvykle prehlbuje v smere k jodidom. Napríklad chlorid titaničitý je bezfarebný, bromid titaničitý je oranžovožltý a jodid titaničitý je červenohnedý. Veľmi často sa farebnosť hydrátov halogenidov podstatne líši od farebnosti bezvodých solí. Napríklad hydrát $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ je ružový, ale bezvodý CoCl_2 je modrý alebo hydrát $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ je hnedožltý, ale bezvodý FeCl_3 je čiernohnedý.

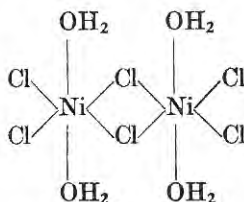
Vo fluoridoch, vzhľadom na malý polomer atómu fluóru a zrejme aj v dôsledku mimoriadne stabilizácie elektrónových systémov, dosahujú menej elektronegatívne atómy často maximálne možnú väzbovosť. Ako príklad možno uviesť nasledujúce fluoridy (pre porovnanie uvádzame aj najvyššie chloridy daného prvku)



Napriek tomu, že fluór je chemicky veľmi reaktívna látka, niektoré fluoridy nekovov sú chemicky veľmi inertné, napr. CF_4 , NF_3 , SF_6 , SeF_6 a pod.

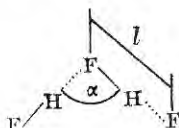
Halogenidové anióny často vystupujú ako donory elektrónových párov a vytvárajú komplexy, napr. $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{AgCl}_2]^-$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$, $[\text{CoBr}_4]^{2-}$, $[\text{SnF}_6]^{2-}$, $[\text{AlF}_6]^{3-}$, $[\text{CuCl}_5]^{3-}$, $[\text{TaF}_7]^{2-}$, $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ a pod. V týchto a podobných komplexoch sa halogenidové anióny uplatňujú vždy ako jednofunkčné ligandy.

Bežne však vytvárajú aj mostíky medzi centrálnymi atómami vo viacjadrových komplexoch (pozri str. 534), keď sú dvojfunkčnými ligandmi



Všetky halogenidové anióny sa môžu spájať vodíkovými mostíkmi s príslušnými halogenovodíkmi za vzniku aniónov HX_2^- . Veľmi stály je anión HF_2^- , ktorý vytvára soli *hydrogendifluoridy* $M^+HF_2^-$, napr. s alkalickými kovmi s vyššími atómovými číslami a s amóniom. Hydrogendifluorid draselný KHF_2 vzniká z fluoridu draselného reakciou s ekvivalentným množstvom kyseliny fluorovodíkovej a je taký stály, že sa nemení ani pri miernom zahrievaní.

Známe sú aj dihydrogentrifluoridy, ktoré obsahujú anión $H_2F_3^-$, ktorý má nasledujúcu zalomenú štruktúru



$$\alpha = 130^\circ$$

$$l = 0,233 \text{ nm}$$

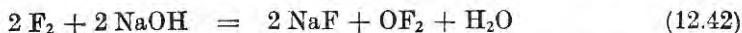
Z ostatných hydrogenhalogenidov sú známe soli s aniónom HCl_2^- , napr. $CsHCl_2$ alebo $[(CH_3)_4N]HCl_2$ a štruktúrny výskum ukázal, že tento anión má obdobnú symetrickú zalomenú štruktúru ako anión HF_2^- . V ostatnom čase sa izolovali aj pomerne stálye soli s aniónmi HBr_2^- a HI_2^- , štruktúrne zrejme obdobné s aniónmi HF_2^- a HCl_2^- .

KYSLÍKATÉ ZLÚČENINY HALOGÉNOV

Fluoridy kyslíka

Fluór tvorí s kyslíkom len malý počet *binárnych zlúčenín*. Pretože fluór má väčšiu elektronegativitu ako kyslík, treba tieto zlúčeniny považovať za *fluoridy kyslíka*.

Difluorid kyslíka OF_2 vzniká zavádzaním fluóru do asi 2 % roztoku hydroxidu sodného



Je to svetlozltý jedovatý plyn (b. v. $-145^\circ C$), pomerne stály a neexplozívny. Je silným oxidačným činidlom. S vodou reaguje len veľmi pomaly, no ľahko reaguje s hydroxidmi alkalických kovov za uvoľňovania kyslíka.

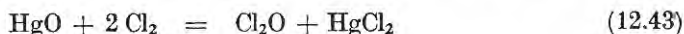
Molekula OF_2 má zalomený tvar; väzbový uhol $F-O-F$ je $103,2^\circ$. Atóm kyslíka vytvára neekvivalentné hybridné orbitály sp^3 , z ktorých dva sa použili na σ -väzby a dva sú obsadené voľnými elektrónovými párami.

Pri veľmi nízkych teplotách a nízkych tlakoch reaguje fluór s kyslíkom pod vplyvom elektrického výboja a vznikajú veľmi nestálye zlúčeniny O_2F_2 , O_3F_2 a O_4F_2 .

Oxidy a kyslíkaté kyseliny chlóru

Chlór tvorí s kyslíkom štyri oxidy: *chlórny* Cl_2O , *chlóričitý* ClO_2 , *chlórový* Cl_2O_6 a *chlolistý* Cl_2O_7 . Všetky sú endotermické zlúčeniny a sú málo stále a explozívne. Známe *kyslíkaté kyseliny* chlóru sú: *chlórna* HClO , *chloritá* HClO_2 , *chlórečná* HClO_3 a *chlolistá* HClO_4 . Len kyselinu chloristú, ktorá je najstálejšia, možno izolovať v bezvodnej forme; ostatné sa dajú pripraviť len vo vodnom roztoku. So stúpajúcim oxidačným stupňom halogénu sa postupne zvyšuje sila týchto kyselín (pozri str. 219), ako aj stabilita ich aniónov a znižuje sa ich oxidačná účinnosť.

Oxid chlórny Cl_2O sa pripravuje účinkom elementárneho chlóru na ochladený oxid ortuťnatý



Je to žltočervený plyn (b. v. 2°C), ktorý sa pri zahriatí rozkladá za výbuchu. Má silné oxidačné vlastnosti. Veľmi dobre sa rozpúšťa vo vode, s ktorou tvorí kyselinu chlórnu, takže je jej anhydridom.

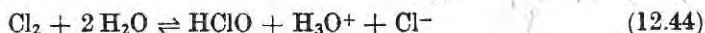
Molekula Cl_2O má zalomenú štruktúru



$$l = 0,171 \text{ nm}$$

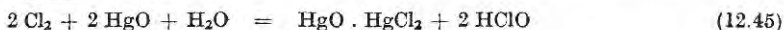
$$\alpha = 111^\circ$$

Kyselina chlórna HClO vzniká v roztoku vedľa kyseliny chlorovodíkovej reakciou chlóru s vodou

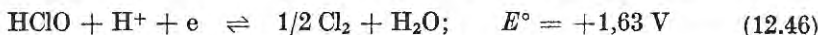


Reakcia sa začína polárnym štiepením kovalentnej väzby v molekule Cl_2 a naviazaním katiónu Cl^+ na kyslíkový atóm molekuly vody (pri súčasnom odštiepení protónu). Súčasne však prebieha aj polárne štiepenie väzby $\text{O}-\text{Cl}$ v molekule HClO , sprevádzané pripojením katiónu Cl^+ na chloridový anión, takže reakcia (12.44) je výslovne vratná.

Ak chceme jej priebeh usmerniť doprava, musíme viazať vznikajúce chloridové anióny, čo je možné pridaním oxidu ortuťnatého, ktorý s nimi poskytuje málo rozpustný chloridoxid ortuťnatý $\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$

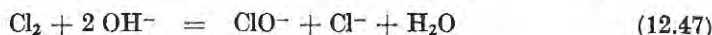


Kyselina chlórna je veľmi nestála. Zahrievaním alebo osvetlením sa rozkladá na kyslík, chlór a kyselinu chlórečnú. Pôsobí ako veľmi silné oxidačné činidlo



Oxiduje napr. kyselinu chlorovodíkovú na chlór, sírouhlík na oxid uhličitý a sírový, sulfidy kovov na sírany kovov, soli chromité na chrómany, olovnaté na oxid olovičitý a pod.

Kyselina chlórna je veľmi slabá kyselina ($\text{p}K_{\text{K}} = 7,47$ pri 25°C). Jej soli sú *chlórnaný* M^+ClO . Vznikajú zavádzaním chlóru do vodných roztokov hydroxidov



Chlórnaný alkalickejých kovov sa obvykle pripravujú elektrolýzou roztokov chloridov alkalickejých kovov (pozri str. 305). Chlórnaný sa správajú ako silné oxidovadlá

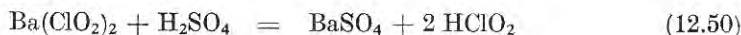


Pri vyššej teplote podliehajú disproportionácii na chlorečnaný a na chloridy

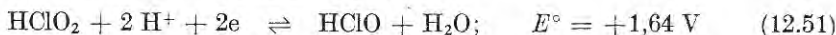


Roztoky chlórnanu sodného a draselného mali význam v textilnom priemysle ako bieliace prostriedky. Chlórnan vápenatý je účinnou zložkou známeho chlórového vápna, ktoré sa technicky vyrába účinkom chlóru na vlhké hasené vápno a vo veľkom meradle sa používa na bielenie a dezinfekciu.

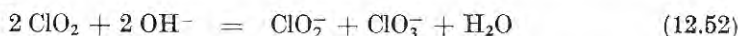
Kyselina chloritá HClO_2 je známa len v zriedenom roztoku, ktorý sa získa napr. z chloritanu bárnateho rozkladom kyselinou sírovou



Je veľmi nestála a má silné oxidačné účinky



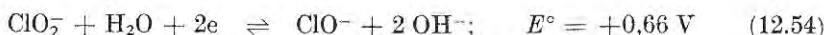
Kyselina chloritá je silnejšia než kyselina chlórna ($\text{p}K_{\text{K}} \approx 2$). Jej soli, chloritany MClO_2 , sa tvoria vedľa chlorečnanov reakciou oxidu chlóričitého (pozri ďalej) s roztokmi hydroxidov



Samotné chloritany možno pripraviť účinkom oxidu chlóričitého na roztoky peroxidov



Chloritany sú silné oxidačné činidlá

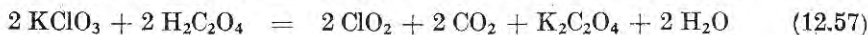
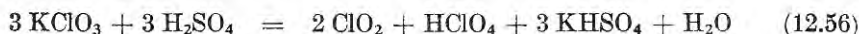


Zahrievaním sa disproportionujú na chlorečnaný a chloridy

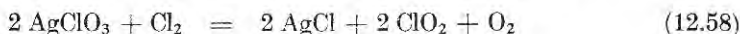


Chloritanový anión ClO_2^- má zalomený tvar (obr. 12.4). Medzijadrová vzdialenosť $\text{Cl}-\text{O}$ je 0,156 nm a väzbový uhol $\text{O}-\text{Cl}-\text{O}$ je $110,5^\circ$. Atóm chlóru podlieha hybridizácii SP^3 (dve σ -väzby a dva voľné elektrónové páry) a jeho väzby majú dvojitý charakter, podmienený prítomnosťou väzieb π .

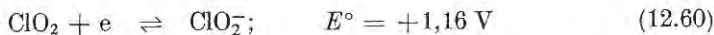
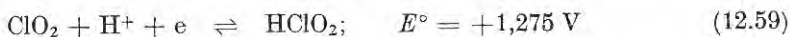
Oxid chlóričitý ClO_2 sa pripravuje reakciou chlorečnanu draselného s koncentrovanou kyselinou sírovou alebo vhodnejšie s kyselinou šťaveľovou



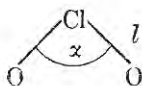
Pohodlne sa dá pripraviť aj pôsobením chlóru pri zvýšenej teplote na chlorečnan strieborný



Je to zelenožltý plyn, ktorý sa ľahko kondenzuje na červenohnedú kvapalinu (b. v. 11 °C). Je veľmi nestály a dá sa ľahko podnieť k silnej explózií. Vo vode sa výborne rozpúšťa a jeho roztoky sú pomerne stále. Vytvára žltý kryštalický hydrát $\text{ClO}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Pôsobí ako silné oxidovadlo v kyslom aj zásaditom prostredí



Oxid chloričitý je molekulový radikál (s nespáreným elektrónom). Molekula ClO_2 má zalomenú štruktúru

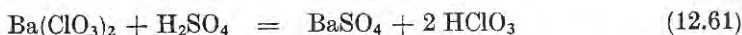


$$l = 0,147 \text{ nm}$$

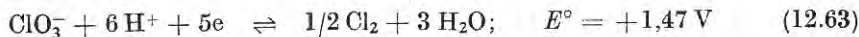
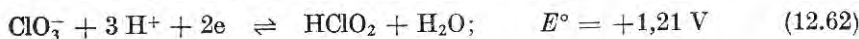
$$\alpha = 117,4^\circ$$

Atómu chlóru možno prisúdiť hybridný stav SP^2 s jedným voľným elektrónovým párom. Okrem toho sú v molekule vytvorené tri molekulové π -orbitály, v podstate podobné molekulovým orbitálom v molekule ozónu (pozri str. 130), lenže so značnou prímiesou 3 d_{z^2} -orbitálu atómu chlóru. Kým väzbový a neväzbový π -orbitál obsahujú po elektrónovom páre, protiväzbový π -orbitál je obsadený jedným nespáreným elektrónom; π -väzbový poriadok väzby $\text{Cl}-\text{O}$ je 1,5. S prítomnosťou nespáreného elektrónu na protiväzbovom π -orbitále zrejme súvisí neochota molekúl ClO_2 spájať sa navzájom za vzniku diméru.

Kyselina chlorečná HClO_3 získa sa v roztoku napr. z chlorečnanu bárnateho účinkom kyseliny sírovej

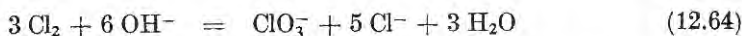


Je nestála a pri zahusťovaní roztoku (vyše 40 % HClO_3) sa rozkladá na chlór, kyselinu chloristú a kyslík. Správa sa ako silné oxidovadlo

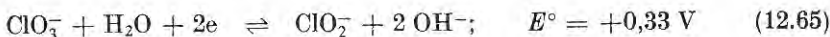


Oxiduje napr. jód na kyselinu jodičnú, síru na kyselinu sírovú, kyselinu chlorovodíkovú na chlór a pod.

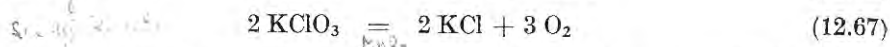
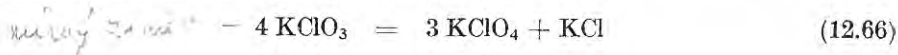
Kyselina chlorečná je silná kyselina, v zriedenom roztoku úplne ionizovaná. Tvorí soli *chlorečnany* MClO_3 , ktoré vznikajú disproporcionáciou chlórnanov za tepla (pozri str. 294). Dajú sa preto získať zavádzaním chlóru do horúcich roztokov hydroxidov



Chlorečnany alkalických kovov sa v praxi pripravujú elektrolýzou horúcich roztokov chloridov alkalických kovov (pozri str. 305). Všetky chlorečnany sú vo vode rozpustné. V roztoku majú oxidačné účinky, avšak slabšie než chlórnaný, prípadne chloritany



Zahrievaním chlorečnanov nastáva disproporcionácia na chloristany a chloridy a súčasne rozklad na chloridy a kyslík, napr.:



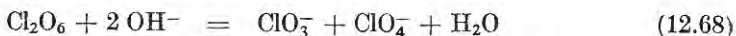
Druhá reakcia sa katalyticky urýchľuje prítomnosťou oxidu manganičitého.

S rôznymi horľavými látkami (sírou, uhlíkom, cukrom a i.) tvoria chlorečnany prudko výbušné zmesi. Chlorečnan draselný sa používa v priemysle zápaliek a traskavín.

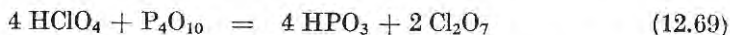
Chlorečnanový anión ClO_3^- má tvar trojbokej pyramídy (obr. 12.4); vzdialenosť $\text{Cl}-\text{O}$ je 0,148 nm a uhol $\text{O}-\text{Cl}-\text{O}$ je 106° .

Atóm chlóru je v hybridnom stave SP^3 (tri σ -väzby a jeden voľný elektrónový pár); všetky tri väzby sú zdvojené pomocou π_d -väzieb.

Oxid chlórový Cl_2O_6 vzniká pôsobením ozónu na oxid chlóričitý ako tmavočervená olejovitá kvapalina (b. t. 4°C). Stanovenie jeho relatívnej molekulovej hmotnosti v chloride uhlíčitom poukazuje na veľkú prevahu diméru Cl_2O_6 . Štruktúra diméru je nejasná a môže napr. byť $\text{O}_3\text{Cl}-\text{ClO}_3$. V plynnom stave ho tvoria jednoduché molekuly ClO_3 s jedným nespáreným elektrónom. Je nestály a už pri bode topenia sa čiastočne rozkladá na oxid chlóričitý a kyslík. S roztokmi hydroxidov alkalickej kovov reaguje za vzniku chlorečnanu a chloristanu

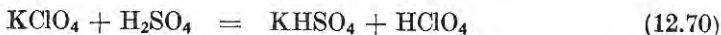


Oxid chloristý Cl_2O_7 možno získať dehydratáciou kyseliny chloristej účinkom oxidu fosforečného pri -10°C



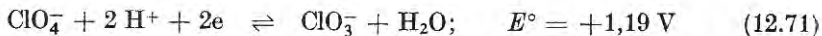
Tvorí bezfarebnú olejovitú kvapalinu (b. v. 83°C). Je síce najstálejší spomedzi oxidov chlóru, napriek tomu pri zahriatí alebo nárazom vybuchuje. S vodou poskytuje kyselinu chloristú a je teda jej anhydridom. Štúdium infračervených spektier oxidu chloristého ukázalo, že jeho molekula má konfiguráciu $\text{O}_3\text{Cl}-\text{O}-\text{ClO}_3$.

Kyselina chloristá HClO_4 sa pripravuje pôsobením koncentrovanej kyseliny sírovej na chloristan draselný



Destiláciou pri zníženom tlaku (1 až 2 MPa) dá sa získať v bezvodom stave ako bezfarebná pohyblivá kvapalina (b. t. -112°C). Do predaja prichádza ako 72 % roztok (azeotropná zmes, b. v. 203°C). Mieša sa s vodou v každom pomere a tvorí s ňou viacero hydrátov. Monohydrát $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ je tuhá kryštalická látka, ktorá obsahuje v kryštálovej štruktúre ióny H_3O^+ a ClO_4^- (chloristan hydroxónia).

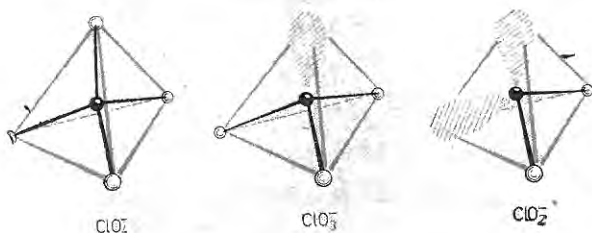
Kyselina chloristá má síce silné oxidačné vlastnosti



predsa však v zriedenom roztoku prebiehajú oxidačné reakcie za jej účasti väčšinou veľmi pomaly. Koncentrovaná, prípadne bezvodá je však silným oxidovadlom organických látok, ktoré s ňou často vybuchujú.

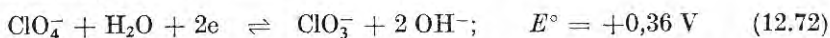
Kyselina chloristá je najsilnejšia zo všetkých známych kyselín ($pK_k \approx -11$). To zrejme súvisí s veľmi malými efektívnymi nábojmi kyslíkových atómov ($-0,08$) v molekule HClO_4 , oslabujúcimi celkovú väzbu protónu, ako aj so zvýšením symetrie pri vzniku aniónu ClO_4^- .

Soli kyseliny chloristej, *chloristany* MClO_4 , vznikajú termickým rozkladom chlorečnanov (pozri str. 296). Obvykle sa pripravujú z chlorečnanov elektrolytickou oxidáciou na anóde. Väčšina chloristanov sa vo vode dobre rozpúšťa, málo rozpustný je chloristan draselný, rubídny, cézny a amónny.



Obr. 12.4. Modely aniónov ClO_4^- , ClO_3^- a ClO_2^-

Hoci chloristany majú oxidačné vlastnosti



ich reaktívnosť je vzhľadom na mimoriadnu stabilitu aniónu ClO_4^- len veľmi malá. Dajú sa redukovať len veľmi silnými redukovadlami, napr. soľou titanitou, chrómatou, ditioničitanom alebo hydroxidom železnatým v zásaditom prostredí. Silným žihaním sa rozkladajú na príslušné chloridy a kyslík



Chloristanový anión ClO_4^- má tvar pravidelného tetraédra, v ktorého strede je atóm chlóru (obr. 12.4); vzdialenosť $\text{Cl}-\text{O}$ je $0,146 \text{ nm}$. O väzbových pomeroch v anióne ClO_4^- pozri str. 278.

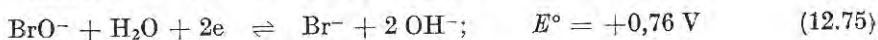
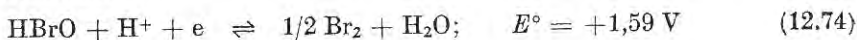
Chloristanový anión má veľmi malú schopnosť vystupovať ako ligand v komplexných zlúčeninách, aspoň pri reakciách vo vodných roztokoch. V nevodných prostrediach sa však dokázala aj existencia komplexov, ktoré obsahujú anión ClO_4^- vo vnútornej koordinačnej sfére.

Oxidy a kyslíkaté kyseliny brómu

Známe sú oxidy brómu zloženia: Br_2O , BrO_2 a Br_2O_3 . Všetky sú stále len pri nízkych teplotách a ich vlastnosti sú málo preskúmané. Ďalej sú známe tri *kyslíkaté kyseliny* brómu: *brómná* HBrO , *bromičná* HBrO_3 a *bromistá* HBrO_4 .

Kyselina brómná HBrO vzniká obdobne ako kyselina chlórna reakciou brómu s vodou, lenže rovnováha je v tomto prípade posunutá viac doľava. Je slabšia ako

kyselina chlórna ($pK_k = 8,69$ pri 25°C). Jej soli, *brómnany* M^+BrO_3 , sa získavajú zasa obdobne ako chlórny, účinkom brómu na vodné roztoky hydroxidov. Podobne ako kyselina chlórna, prípadne chlórny sú aj kyselina brómná, prípadne brómnany silné oxidačné činidlá

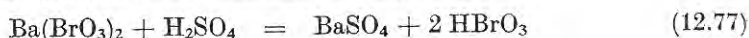


Brómnany sa ešte ľahšie ako chlórny disproportionujú na bromičnany a bromidy.

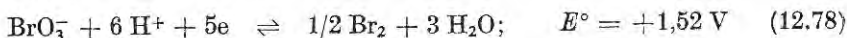
Kyselina bromičná HBrO_3 sa pripraví oxidáciou brómu vo vodnom roztoku napr. kyselinou chlórnu



alebo účinkom kyseliny sírovej na bromičnan bárnatý

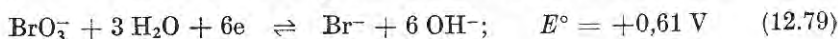


Stálosťou aj kyslosťou sa veľmi podobá kyseline chlorečnej. Je tiež silným oxidačným činidlom

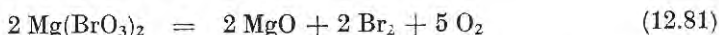
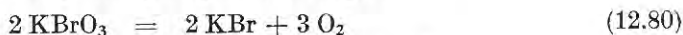


Oxiduje napr. sírovodík na síru, kyslíčnik siričitý na kyselinu sírovú, bromovodík na bróm a pod.

Soli kyseliny bromičnej, *bromičnany* M^+BrO_3 , vznikajú podobne ako chlorečnany reakciou brómu s horúcimi roztokmi hydroxidov. Pôsobia ako oxidovadlá



Zahrievaním sa rozkladajú rôznym spôsobom, napr.:



Bromičnanový anión BrO_3^- má analogickú štruktúru ako chlorečnanový anión; uhol $\text{O}-\text{Br}-\text{O}$ je 108° .

V minulosti sa uskutočnilo veľa pokusov o prípravu *bromistanov*, všetky však boli neúspešné. Neexistencia bromistanov sa donedávna teoreticky odôvodňovala zlou možnosťou prekryvania $4d_{\pi}$ -orbitálov atómov brómu s p_{π} -orbitálmi atómov kyslíka. Napriek tomu bola v r. 1969 uverejnená úspešná príprava bromistanov, a to oxidáciou bromičnanov elektrolyticky, ako aj účinkom fluoridu xenonatého alebo lepšie elementárneho fluóru na bromičnany v zásaditom prostredí. Bromistan sodný, získaný oxidáciou elementárnym fluórom, bol v roztoku pomocou kyslého vymieňača iónov (pozri str. 425) premenený na kyselinu bromistú.

Kyselina bromistá HBrO_4 je silná kyselina, vo vodnom roztoku stála do 55 % obsahu HBrO_4 . V zriedenom roztoku je málo účinným oxidovadlom, ktoré pomerne pomaly oxiduje jodidy a bromidy a vôbec nie chloridy. Koncentrovaná kyselina bromistá pri zvýšenej teplote oxiduje pomerne rýchle soľ mangánatú na oxid manganičitý, soľ chromitú na dvojchróman a i. Neutralizáciou roztoku kyseliny bromistej roztokmi príslušných hydroxidov sa pripravili *bromistany* alkalických kovov M^+BrO_4 .

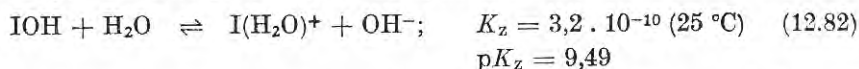
Bromistany majú podobné chemické vlastnosti ako chloristany, sú však menej stále. Bromistany alkalickej kovov sú menej stále než bromičnany, kým pri obdobných zlúčeninách chlóru je to naopak. Bezfarebný bromistan draselný KBrO_4 sa pri 280°C rozkladá a zanecháva bromičnan. Spektroskopicky sa dokázalo, že obsahuje v tuhom stave i v roztoku tetraedrické anióny BrO_4^- . Má slabú oxidačnú schopnosť.

Skutočnosť, že bromistany sa pomerne dlho nepodarilo pripraviť, je pochopiteľná preto, lebo len najsilnejšie oxidačné činidlá umožňujú oxidáciu Br^{V} na Br^{VII} . To zrejme súvisí s veľkou energetickou bariérou, spojenou s tvorbou bromistanov.

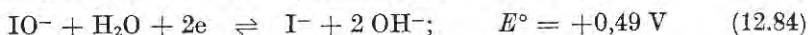
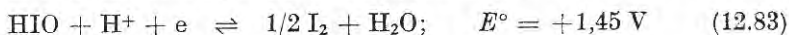
Oxidy a kyslíkaté kyseliny jódu

Najlepšie preskúmaným oxidom jódu je oxid jodičný I_2O_5 . Okrem toho sú známe binárne zlúčeniny jódu s kyslíkom zložená I_2O_4 , I_4O_9 a I_2O_7 . Zlúčenina I_2O_4 má polymérnu štruktúru $(\text{IO} \cdot \text{IO}_3)_x$ a zlúčenine I_4O_9 možno pripísať konštitúciu $\text{I}(\text{IO}_3)_3$. Známe kyslíkaté kyseliny jódu, obdobné kyselinám chlóru a brómu, sú: jódna HIO , jodičná HIO_3 a jodistá HIO_4 . Pri IV^{II} poznáme ešte ďalšie kyslíkaté kyseliny, a to pentahydrogenjodistú H_5IO_6 a tetrahydrogendijodistú $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_9$, ako aj soli kyseliny trihydrogenjodistej H_3IO_5 .

Kyselina jódna HIO vzniká podobne ako kyselina chlórna a brómná, rovnováha reakcie jódu s vodou je však posunutá takmer celkom doľava. Rovnováhu tejto reakcie možno posunúť doprava viazaním vznikajúcich jodidových aniónov, napr. oxidom ortuťnatým. Táto kyselina je v rade kyselín halogénov s oxidačným stupňom I najslabšia ($\text{p}K_{\text{a}} = 10,64$ pri 25°C). Je schopná ionizovať sa aj ako slabá zásada

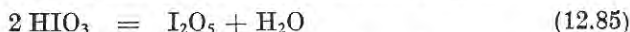


Je veľmi nestála a rýchle sa disproportionuje na kyselinu jodičnú a jód. Jej soli, jódnany M^+HIO , vznikajú obdobne ako chlórny a brómnany rozpúšťaním jódu vo vodných roztokoch hydroxidov. Kyselina jódna aj jódnany pôsobia oxidačne

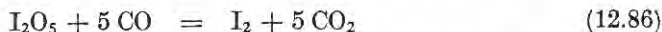


Jódnany už pri izbovej teplote prechádzajú pomerne rýchle disproportionáciou na jodičnany a jodidy.

Oxid jodičný I_2O_5 sa získava dehydratáciou kyseliny jodičnej pri 240°C

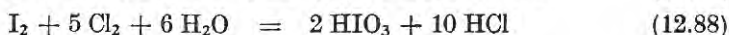
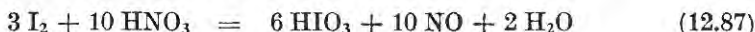


Je to biely kryštalický prášok, ktorý sa už pri vyššej teplote ako 300°C rozkladá na jód a kyslík. Pôsobí ako silné oxidovadlo a oxiduje napr. kvantitatívne oxid uhľnatý na uhlíčitý

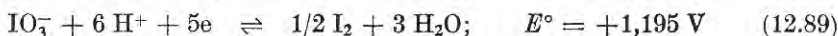


Oxid jodičný je jediná exotermická zlúčenina zo všetkých oxidov halogénov ($\Delta H_{\text{f}}^\circ = -200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Reaguje s vodou za vzniku kyseliny jodičnej, ktorej je anhydridom. Výskum infračervenou spektroskopiou ukázal, že má usporiadanie $\text{O}_2\text{I}-\text{O}-\text{IO}_2$.

Kyselina jodičná HIO_3 sa pripraví oxidáciou jódú vo vodnom prostredí koncentrovanou kyselinou dusičnou alebo chlóróm



Je známa aj v tuhom stave a tvorí bezfarebné, sklovito lesklé kryštály, vo vode veľmi ľahko rozpustné. Je pomerne silnou kyselinou ($\text{p}K_{\text{k}} = 0,77$ pri 25°C). Z kyslíkatých kyselín jódú je najstálejšia a je oveľa stálejšia ako kyselina chlorečná alebo bromičná. Má oxidačné účinky, avšak slabšie než kyselina bromičná

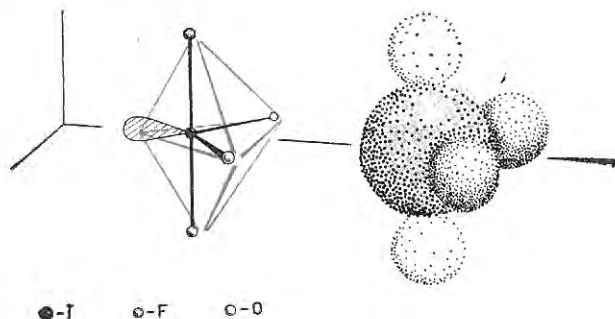


Oxiduje napr. jodovodík na jód, sírovodík na síru, oxid siričitý na kyselinu sírovú a pod. Zahrievaním pri 110°C prechádza na *kyselinu trijodičnú* HI_3O_8 . Tá vzniká aj státím kyseliny jodičnej na suchom vzduchu pri 30 až 40°C .

Soli kyseliny jodičnej, *jodičnany* MIO_3 , sa pripravujú, podobne ako chlorečnany alebo bromičnany, rozpúšťaním jódú v horúciach roztokoch hydroxidov. V porovnaní s bromičnanmi majú slabšie oxidačné účinky



Žiňaním sa jodičnany rozkladajú rôznym spôsobom, niektoré za vzniku jodistanov (pozri str. 301).

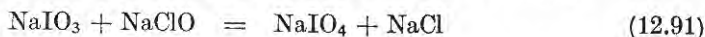


Obr. 12.5. Modely aniónu IO_2F_2^-

Jodičnanový anión IO_3^- má analogickú štruktúru ako chlorečnanový, prípadne bromičnanový anión.

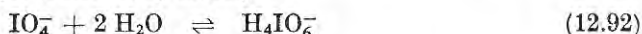
Substitúciou atómu kyslíka v jodičnanoch atómami fluóru vznikajú *fluorjodičnany*, napr. KIO_2F_2 , pripravený rozpúšťaním jodičnanu draselného v koncentrovanej kyseline fluorovodíkovej. Anión IO_2F_2^- má štruktúru trochu deformovanej trigonálnej bipyramídy s voľným elektrónovým párom, smerujúcim do jedného rohu základne (obr. 12.5). Atóm jódú je v hybridnom stave sp^3d pri obsadení jedného planárneho orbitálu voľným elektrónovým párom.

Kyselina hydrogenjodistá (metajodistá) HIO_4 vzniká opatrnou dehydratáciou kyseliny pentahydrogenjodistej H_5IO_6 (pozri ďalej) pri 100°C . Jej sodnú soľ možno pripraviť oxidáciou jodičnanu sodného v zásaditom prostredí chlórnanom



Anión IO_4^- , prítomný v tuhých jodistanoch, má tetraedrickú štruktúru podobne

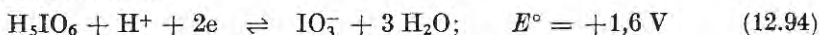
ako anión ClO_4^- ; vzdialenosť $\text{I}-\text{O}$ je 0,179 nm. V roztoku rýchle viaže vodu a prechádza na anión tetrahydrogenjodistanový H_4IO_6^-



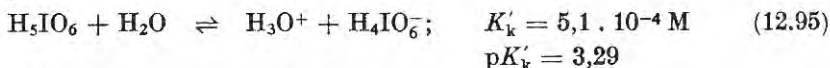
Kyselina pentahydrogenjodistá (ortojodistá) H_5IO_6 sa pripraví v roztoku z bárnatej soli rozkladom kyselinou sírovou



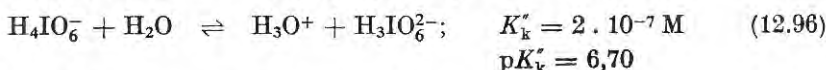
alebo anodickou oxidáciou roztoku kyseliny jodičnej. Tvorí bezfarebné kryštály veľmi rozpustné vo vode. Žiňaním sa rozkladá na oxid jodičný, vodu a kyslík. Je silným oxidačným činidlom



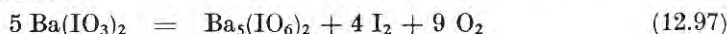
Kyselina pentahydrogenjodistá je pomerne slabá kyselina, ktorá sa ionizuje podľa schémy



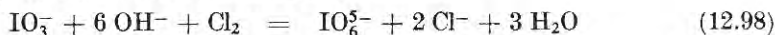
Jej slabá kyslosť, v porovnaní s kyselinou chloristou, je podmienená zväčšením počtu skupín OH viazaných na centrálny atóm, ako aj väčším efektívnym nábojom ($-0,19$) kyslíkového atómu. Anión H_4IO_6^- sa ionizuje ako slabá kyselina



Normálne soli kyseliny pentahydrogenjodistej sa tvoria termickým rozkladom niektorých jodičnanov



alebo oxidáciou jodičnanov v zásaditom roztoku chlóróm



prípadne ich elektrolytickou oxidáciou. Okrem normálnych solí dajú sa získať rôzne hydrogensoli, napr. $\text{NaH}_4\text{IO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ alebo $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$.

Anión IO_6^{5-} má tvar pravidelného oktaédra, v ktorého strede sa nachádza atóm jódu, ktorý podlieha hybridizácii SP^3D^2 ; vzdialenosť $\text{I}-\text{O}$ je 0,185 nm. Jednotlivé väzby sú čiastočne zdvojené väzbami π_d , vytvorenými použitím orbitálov d_{xz} , d_{yz} a d_{xy} atómu jódu (pozri str. 112).

Kyselina tetrahydrogendijodistá $\text{H}_4\text{I}_2\text{O}_9$ vzniká miernou dehydratáciou kyseliny pentahydrogenjodistej pri 80 °C. Poskytuje soli ako $\text{K}_4\text{I}_2\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Známe sú aj soli hypotetickej kyseliny trihydrogenjodistej (mezojodistej) H_3IO_5 , napr. Ag_3IO_5 .

VZÁJOMNÉ ZLÚČENINY HALOGENOV

Poznáme štyri typy neutrálnych binárnych zlúčenín halogénov, ktorých zloženie možno všeobecne vyjadriť vzorcom XY_n , kde Y je halogén s nižším atómovým číslom ako X a n je nepárne číslo od 1 do 7.

Prehľad týchto zlúčenín, ako aj ich fyzikálne vlastnosti a štruktúry sú v tab. 12.7. Zlúčeniny XY sa pripravujú priamym zlučovaním obidvoch prvkov



Aj fluorid chloritý ClF_3 a bromitý BrF_3 a chlorid joditý ICl_3 sa získavajú syntézou zo svojich prvkov. Fluorid bromičný BrF_3 sa tvorí reakciou fluóru s fluoridom bromitým. Fluorid jodičný IF_5 a jodistý IF_7 vznikajú priamym zlučovaním svojich prvkov, prvý pri nadbytku jódu a druhý zasa pri nadbytku fluóru.

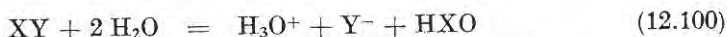
Fyzikálne a chemické vlastnosti interhalogénových zlúčenín sú často na prechode medzi vlastnosťami jednotlivých halogénov, ktoré ich tvoria. Väčšina z nich je pomerne málo stála a veľmi reaktívna. Termická stálosť zlúčenín XY klesá v poradí $ClF > ICl > IBr > BrCl$. Fluorid brómny má snahu disproportionovať sa na fluorid bromitý a elementárny bróm. Stabilita zlúčenín XY_n s vyššími hodnotami n sa všeobecne zväčšuje s rastúcim rozdielom elektronegativít atómov X a Y. Všetky interhalogénové zlúčeniny sa vodou, prípadne hydroxidmi alkalických kovov rozkla-

Tabuľka 12.7

PREHLAD VZÁJOMNÝCH ZLÚČENÍN HALOGÉNOV

Typ	Zlúčenina	Vlastnosti	Štruktúra
XY	ClF	Bezfarebný plyn b. t. $-156^\circ C$, b. v. $-101^\circ C$	lineárna
	BrF	Svetlohnedý plyn b. t. $-33^\circ C$, b. v. $20^\circ C$	
	IF	Za obvyčajnej teploty nestály	
	BrCl	Existuje len v rovnováhe s Cl_2 a Br_2	
	ICl	Rubínovočervené kryštály b. t. $27,2^\circ C$, b. v. $97,4^\circ C$	
	IBr	Hnedočervené kryštály b. t. $36^\circ C$, b. v. $116^\circ C$	
XY ₃	ClF ₃	Bezfarebný plyn b. t. $-83^\circ C$, b. v. $12^\circ C$	tvaru písmena T
	BrF ₃	Žltózelená kvapalina b. t. $8,8^\circ C$, b. v. $126^\circ C$	planárna
	I ₂ Cl ₆	Žlté kryštály b. t. $101^\circ C$ (pod tlakom)	
XY ₅	ClF ₅	Za obvyčajnej teploty plyn	tetragonálne pyramídálna
	BrF ₅	Bezfarebná kvapalina b. t. $-61,3^\circ C$, b. v. $41^\circ C$	
	IF ₅	Bezfarebná kvapalina b. t. $9,6^\circ C$, b. v. $97^\circ C$	
XY ₇	IF ₇	Bezfarebný plyn b. t. $5,5^\circ C$, sublimuje pri $4,5^\circ C$	pentagonálne bipyramídálna

dajú za vzniku aniónov Y^- a kyslíkatých kyselín halogénov X , prípadne ich aniónov, napr.:

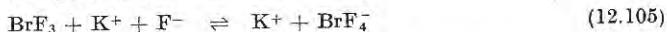
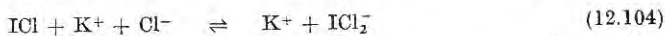


V molekule ClF_3 a BrF_3 je centrálny atóm v hybridnom stave SP^3D , pričom na väzby sa použili obidva axiálne orbitály a jeden planárny orbitál, kým zostávajúce dva planárne orbitály sú obsadené voľnými elektrónovými dvojicami. Preto sú tieto molekuly planárne a majú tvar písmena T. V dôsledku odpudivého účinku voľných elektrónových párov sú vnútorné väzbové uhly trochu menšie než 90° . Chlorid joditý má dimérne molekuly I_2Cl_6 , ktorých štruktúra je planárna. Atómom jódu možno pripísať hybridný stav SP^3D^2 s dvoma voľnými elektrónovými pámi v obidvoch axiálnych orbitáloch. V molekulách ClF_5 , BrF_5 a IF_5 podliehajú centrálné atómy hybridizácii SP^3D^2 za účasti voľného elektrónového páru v jednom axiálnom orbitáli, takže tieto molekuly majú tvar tetragonálnej pyramídy. Molekula IF_7 má štruktúru pentagonálnej bipyramídy a podľa súčasných názorov je atóm jódu v hybridnom stave FSP^3D^2 .

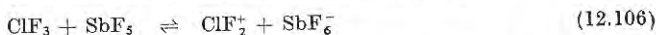
Viacere interhalogénové zlúčeniny v kvapalnom stave vedú elektrický prúd, čo sa pripisuje ich vlastnej ionizácii



Často reagujú aj s halogenidovými aniónmi, ktoré oproti nim vystupujú ako Lewisove zásady

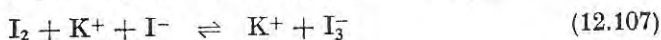


Inokedy zasa s nimi reagujú niektoré halogenidy ako Lewisove kyseliny



Okrem neutrálnych interhalogénových zlúčenín je známa aj rozsiahla skupina *polyhalogenidových aniónov*, z ktorých niektoré príklady sme už poznali pri reakciách 12.101 až 12.105; prehľad dobre preskúmaných polyhalogenidových aniónov je uvedený v tab. 12.8.

Najstálejší a najdôležitejší z polyhalogenidových aniónov je trijodidový anión I_3^- , ktorý vzniká napr. pri rozpúšťaní jódu v roztoku jodidu draselného



Tabuľka 12.8

PREHĽAD POLYHALOGENIDOVÝCH ANIÓNOV

X_n^-	XY_n^-	XYZ_n^-
$Br_3^-; I_3^-$	$ClBr_2^-; BrCl_2^-; ICl_2^-$ IBr_2^-	$IFBr^-; IClBr^-$
I_3^-	$ClF_4^-; BrF_4^-; IF_4^-$ ICl_4^-	$IFCl_3^-$
I_7^-	IF_6^-	
I_9^-		

Vyššie polyhalogenidové anióny sa vyskytujú v kryštalických soliach, zlúčené väčšinou s objemnými kationmi, napr. $[(\text{CH}_3)_4\text{N}] \text{I}_5$, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}] \text{I}_7$, RbI_9 , CsICl_4 alebo RbIFCl_3 .

Trihalogenidové anióny ako I_3^- , Br_3^- , ICl_2^- , IClBr^- a pod. majú lineárnu štruktúru, pričom v prostriedku sa nachádza najťažší atóm, ktorý je v hybridnom stave SP^3D . Axiálne orbitály sa použili na väzby a planárne orbitály sú obsadené voľnými elektrónovými párami. Anión BrF_4^- má štvorcovú štruktúru s atómom brómu v hybridnom stave SP^3D^2 ; v obidvoch axiálnych orbitáloch sa nachádzajú voľné elektrónové páry. Podobnú štruktúru má aj anión ICl_4^- . Vyššie polyjodidové anióny predstavujú pomerne labilné zoskupenia, ktoré vznikajú pravdepodobne napojením molekúl I_2 na anión I^- .

VÝSKYT V PRÍRODE A PRÍPRAVA HALOGÉNOV

Halogény sa pre svoju reaktivitu nevyskytujú v prírode voľné, ale len v zlúčeninách. Fluór a chlór tvoria viac druhov minerálov, kým bróm a jód tvoria minerály len veľmi vzácne a ich zlúčeniny bývajú primiešané v iných nerastoch.

Fluór sa nachádza v zemskej kôre v množstve $2,8 \cdot 10^{-2}$ mólových %. Hlavnými minerálmi fluóru sú *fluorit (kazivec)* CaF_2 , *kryolit* Na_3AlF_6 , *topás* $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{F}_2$ a *apatit* $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$.

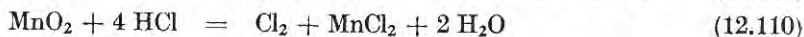
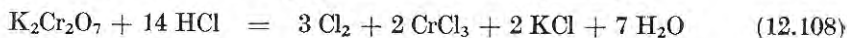
Zlúčeniny fluóru sa nachádzajú aj v organizme stavovcov, kde sa koncentrujú najmä v kostiach a v zubnej sklovine.

Obsah chlóru v zemskej kôre je $0,026$ mólových %. Najdôležitejším minerálom chlóru je *chlorid sodný* NaCl (*kamenná soľ, halit*). Vyskytuje sa aj v podobe iných *chloridov*, a to *draselného* a *horečnatého*, ako aj v *podvojných soliach* (pozri str. 496). Rozpustené chloridy sa nachádzajú vo všetkých prírodných vodách, najmä v morskej vode, prípadne v slaných jazerách a odtiaľ v minulosti vylúčené vytvárajú soľné ložiská. Chlór sa vyskytuje aj v živočíšnych a v rastlinných organizmoch; v ľudskom tele sa nachádza v krvi vo forme chloridu sodného.

Bróm zvyčajne sprevádza v prírode v malom množstve ($4 \cdot 10^{-5}$ mólových %) chlór, a to vo forme *bromidov*, ktoré bývajú primiešané k chloridom a sú rozpustené aj v morskej vode a v slaných jazerách.

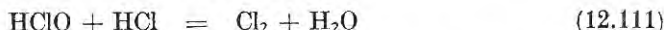
Jód sa vyskytuje takmer vždy v nepatrnom množstve ($4 \cdot 10^{-6}$ mólových %) súčasne s chlórcom a brómom. V morskej vode sa nachádza viazaný v organických zlúčeninách a odtiaľ sa dostáva do tela morských rastlín a živočíchov (riasy, chaluhy, huby, koralý). Vo forme *jodidčanov* je primiešaný v surovom čílskom liadku, ktorý je dôležitým zdrojom tohto prvku. Výdatným zdrojom sú aj ropné vody a jódové pramene, ako aj vodné výluhy niektorých vysokopecných prachov. V ľudskom tele v podobe zložitej organickej látky sa nachádza v štítnej žľaze, kde zastáva dôležitú úlohu pre celkovú životnú funkciu.

Chlór možno pripraviť oxidáciou kyseliny chlorovodíkovej napr. dichrómanom alebo manganistanom draselným, prípadne oxidom manganičitým

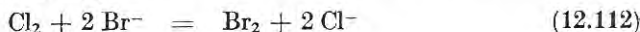


Chlorovodík sa môže oxidovať za tepla na chlór aj vzdušným kyslíkom v prítomnosti chloridu mednatého ako katalyzátora. Táto reakcia je podstatou tzv. Deaconovho procesu, ktorým sa v minulosti priemyselne získaval chlór.

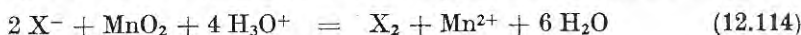
Výhodne sa chlór pripravuje z chlórového vápna (pozri str. 294) účinkom kyseliny chlorovodíkovej. Tá uvoľňuje z prítomného chlórnanu vápenatého kyselinu chlórnu, ktorá ihneď oxiduje ďalšiu kyselinu chlorovodíkovú



Bróm i jód možno pripraviť oxidáciou bromidov, prípadne jodidov halogénom s nižším atómovým číslom, ktorý je silnejším oxidovadlom (pozri hodnoty oxidačno-redukčných potenciálov v tab. 12.5)¹⁾



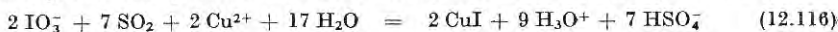
Inak možno bróm alebo jód pripraviť oxidáciou zodpovedajúcich halogenidov zahrievaním s kyslíčnikom manganičitým v kyslom prostredí (kyselina sírová)



Jód sa získava aj z jodičnanov, ktoré sa nachádzajú v kryštalizačnom lúhu z čírskeho liadku. Jodičnany sa alebo redukovujú účinkom hydrogensiričitanu



alebo sa najskôr pôsobením kyslíčnika siričitého a síranu mednatého vyzráža jodid medný



a ten sa zoxидуje na jód zahrievaním s kyslíčnikom manganičitým a kyselinou sírovou.

Jediný možný spôsob prípravy elementárneho fluóru je elektrolytická oxidácia fluoridových aniónov v bezvodom prostredí. To bol dôvod, pre ktorý sa príprava fluóru podarila ako posledná zo všetkých halogénov až r. 1886, kedy ju uskutočnil H. Moissan. V súčasnosti sa pri elektrolytickej príprave fluóru používajú ako elektrolyty hydrogenfluoridy zloženia $\text{KF} \cdot \text{HF}$, $\text{KF} \cdot 2 \text{HF}$ alebo $\text{KF} \cdot 3 \text{HF}$ a elektrolyza sa uskutočňuje v oceľových nádobách, vyložených Monelovým kovom (zliatinou medi s niklom). Katóda je tak isto z ocele a anóda je z uhlíka. Katódový priestor musí byť oddelený od anódového, aby nedošlo k explozívnomu zlúčeniu vodíka s fluórom. Dosahuje sa to priehradkou z Monelovho kovu, ktorá pod povrchom taveniny má otvory, avšak nad taveninou je nepriepustná.

Chlór sa obvykle pripravuje elektrolyzou takmer nasýteného vodného roztoku chloridu sodného. Chlór sa uvoľňuje na grafitovej anóde; na železnej katóde sa vylučuje vodík a v katódovom priestore súčasne vzniká roztok hydroxidu sodného (porovnaj str. 507). Pritom sa musí zabrániť styku uvoľneného chlóru s týmto roztokom, obvykle pôžitou stenou — diafragmou.

Elektrolýzou vodného roztoku chloridu sodného alebo draselného možno pripraviť aj chlórnaný, prípadne chlorečnaný alkalických kovov. V tom prípade sa anódový priestor neoddeľuje od katódového, ale naopak, nechá sa reagovať chlór, vznikajúci na anóde, s roztokom hydroxidu alkalického kovu, ktorý sa tvorí v katódovom priestore. Ak sa táto reakcia uskutočňuje za studena, vzniká roztok chlórnanu, ak reakcia prebieha za horúca, vzniká chlorečnan (pozri str. 293 a 295).

Podobne ako chlór a chlorečnaný, pripravujú sa z bromidov, prípadne jodidov elektrolyticky bróm a bromičnaný, prípadne jód a jodičnaný.

¹⁾ Na tomto princípe by sa mohol pripraviť aj chlór oxidáciou chloridov fluórom, prakticky to však neprichádza do úvahy pre obťažnosť prípravy samotného fluóru.

13. SÍRA

Síra patrí do šiestej skupiny periodickej sústavy. Okrem síry do tejto skupiny zaraďujeme *kyslík, podskupinu chrómu: chróm, molybdén a volfrám* (podskupina VIa) a *podskupinu selénu: selén, telúr a polónium* (podskupina VIb). Kyslík, síra a prvky podskupiny selénu sa označujú spoločným názvom *chalkogény*.¹⁾ Elektrónové konfigurácie prvkov VI. skupiny sú uvedené v tab. 13.1.

Spoločným znakom elektrónovej konfigurácie prvkov podskupiny VIb je, že im chýbajú do elektrónovej konfigurácie najbližšieho vzácneho plynu dva elektróny. Valenčnou vrstvou je n -vrstva s elektrónovou konfiguráciou $(ns)^2 (np)^4$. Valenčnou vrstvou prvkov podskupiny VIa (prechodné kovy) je $(n-1)$ -a n -vrstva s elektrónovou konfiguráciou $((n-1)d)^5 (ns)^1$ (chróm, molybdén), prípadne $((n-1)d)^4 (ns)^2$ (volfrám).

Spôsob väzby

Elektrónová konfigurácia atómu síry v základnom stave je $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p_x)^2 (3p_y)^1 (3p_z)^1$ s dvoma nespárenými elektrónmi v orbitáloch 3p. Hoci atómy kyslíka a síry majú analogické elektrónové konfigurácie valenčnej vrstvy, medzi spôsobom väzby obidvoch atómov sú veľmi podstatné rozdiely.

Atóm síry môže prijatím dvoch elektrónov nadobudnúť elektrónovú konfiguráciu najbližšieho vzácneho plynu argónu $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6$, ale tvorba aniónu S^{2-} je energeticky málo výhodná (celková elektrónová afinita $S \rightarrow S^{2-}$ je $-3,4$ eV). Keďže aj elektronegativita síry ($x = 2,5$) je pomerne malá, s aniónmi S^{2-} , prípadne s jednoväzbovým atómom síry, napr. v anióne $[H-S]^-$, sa stretávame len v spojení s najmenej elektronegatívnymi prvkami, ako sú alkalické kovy. Tieto kovy majú malú ionizačnú energiu, takže energia potrebná na vznik katiónu kovu a aniónu S^{2-} , prípadne HS^- sa môže uhradiť energiou uvoľnenou pri vzniku kryštalického sulfidu (pozri str. 88). Pri vzniku sulfidov kovov vo vodnom roztoku je energia, spojená s tvorbou sulfidových aniónov, zasa kompenzovaná hydratačným teplom (pozri str. 200) týchto aniónov.

Ak je atóm síry viazaný kovalentne, môže vytvárať σ - aj π -väzby. Pretože atóm síry obsahuje vo valenčnej vrstve $n = 3$ popri orbitáloch s a p ešte d -orbitály (v základnom stave voľné), ktoré sa môžu použiť na tvorbu väzieb, je na rozdiel od

¹⁾ Názov chalkogény je odvodený z gréčtiny a znamená rudotvorné.

Tabuľka 13.1

ELEKTRÓNOVÉ KONFIGURÁCIE ATÓMOV PRVKOV ŠIESTEJ SKUPINY

Prvok	Počet elektrónov vo vrstvách						Orbitály použiteľné na väzby a ich obsadenie v atóme		
	K	L	M	N	O	P			
O	2	6						2s	2p
S	2	8	6					3s	3p 3d
Cr	2	8	13	1				3d	4s 4p
Se	2	8	18	6				4s	4p 4d
Mo	2	8	18	13	1			4d	5s 5p
Te	2	8	18	18	6			5s	5p 5d
W	2	8	18	32	12	2		5d	6s 6p
Po	2	8	18	32	18	6		6s	6p 6d

atómu kyslíka schopný vystupovať v zlúčeninách viazaný až šiestimi kovalentnými väzbami.

σ -väzby sa pri atóme síry tvoria pomocou hybridných orbitálov: sp^2 (SO_2 , SO_3), sp^3 (H_2S , R_2SO , SO_3^{2-} , H_2SO_4 , HSO_3Cl , SO_4^{2-} , R_2SO_2), sp^3d (SF_4), prípadne sp^3d^2 (SF_6 , S_2F_{10}). Často sa stáva, že niektoré hybridné orbitály sa nepoužijú na väzby, ale sú obsadené voľnými elektrónovými pármami. V prípade molekuly SO_2 sú napr. len dva sp^2 -orbitály atómu síry použité na väzby s atómami kyslíka a tretí je obsadený voľným elektrónovým párom. Obdobne pri anióne SO_3^{2-} sú zo štyroch sp^3 -orbitálov použité na väzby len tri a zostávajúci obsahuje voľný elektrónový pár, alebo pri molekule H_2S sú len dva sp^3 -orbitály použité na väzby a ďalšie dva sú obsadené voľnými elektrónovými pármami.

Popri σ -väzbách sa pri atóme síry bežne vyskytujú aj väzby π , na ktorých sa však atóm síry spravidla nezúčastňuje orbitálom $p_\pi(p_z)$, ako sme to poznali pri atóme kyslíka, ale obvykle do nich zapájajú orbitály d_π . Tieto orbitály, ktoré sú v atóme síry voľné, prekrývajú sa s p_π -orbitálmi väzbových partnerov, napr. atómov kyslíka, obsadenými dvoma elektrónmi, čím vznikajú väzby typu π_d (porovnaj str. 279). Väzby π_d atómu síry sú všeobecne delokalizované a ich prítomnosť sa prejavuje

značne kratšou medzijadrovou vzdialenosťou obidvoch viazaných atómov, než aká zodpovedá súčtu ich kovalentných polomerov v prípade jednoduchej väzby.

Kovalentné väzby atómu síry môžu byť nepolárne alebo polárne. Nepolárne sú vtedy, ak spájajú priamo dva atómy síry, ako je to napr. v S_8 , $ClS-SCl$, F_3S-SF_5 alebo v $[S-S]^{2-}$. Ak však kovalentné väzby spájajú atómy síry s atómami iných prvkov, ktoré majú odlišnú elektronegativitu, sú vždy viac alebo menej polárne.¹⁾

Atóm síry, na rozdiel od atómu kyslíka, nemá pre svoju nižšiu elektronegativitu schopnosť viazať sa vodíkovými mostíkmi.

Prehľad väzbových možností atómu síry s pripojením príkladov typických zlúčenín je uvedený v tab. 13.2.

Tabuľka 13.2

VÄZBOVÉ MOŽNOSTI ATÓMU SÍRY

Typ hybridizácie	Väzby	Príklady
Atóm síry s oktetovou konfiguráciou		
	iónová väzba	S^{2-} v kryštáloch K_2S ; CaS
1)	$1\sigma + 3\text{ vp}$	HS^- ; S_2^{2-}
SP^3	4σ $3\sigma + 1\text{ vp}$ $2\sigma + 2\text{ vp}$	ZnS tuhý R_3S^+ ; H_3S^+ v kvapalnom H_2S H_2S ; centrálné atómy síry v S_3^{2-} ; S_4^{2-} ; S_5^{2-}
Atóm síry s nadoktetovou konfiguráciou		
SP^2	$3\sigma + 3\pi_d$ delok $2\sigma + 2\pi_d$ delok + 1 vp	SO_3 plynný SO_2
SP^3	$4\sigma + 2\pi_d$ delok $3\sigma + 2\pi_d$ delok + 1 vp $3\sigma + 1\pi_d + 1\text{ vp}$	H_2SO_4 ; SO_4^{2-} ; (SO_3) tuhý SO_3^{2-} $SOCl_2$
SP^3D	$4\sigma + 1\text{ vp}$	SF_4 ; SCl_4
SP^3D^2	6σ	SF_6

¹⁾ Pozri poznámku ¹⁾ v tab. 10.1.

Pretože atóm síry obsahuje vo valenčnej vrstve šesť elektrónov, maximálny kladný oxidačný stupeň síry je VI, ktorý uplatňuje oproti silne elektronegatívnym prvkom, ako je kyslík alebo fluór. Okrem toho síra bežne vystupuje aj v oxidačnom stupni IV. Z toho, že atómu síry chýbajú do elektrónovej konfigurácie nasledujúceho vzácneho plynu (argónu) dva elektróny, vyplýva jeho maximálny záporný oxidačný

¹⁾ Ak chceme byť dôslední, určitou polaritou sa vyznačujú niekedy aj väzby $S-S$. Je to vtedy, ak sú väzboví partneri obidvoch atómov síry rôzni, a teda tieto atómy majú odlišný efektívny náboj, napr. v $ClS-S-SCl$ alebo $[S-SO_3]^{2-}$.

stupeň —II. V ňom síra vystupuje oproti vodíku a málo elektronegatívnym prvkom. Prehľad jednotlivých oxidačných stupňov síry s udaním príkladov zlúčenín, v ktorých sa uplatňujú, je zostavený v tab. 13.3.

Tabuľka 13.3

OXIDAČNÉ STUPNE SÍRY ¹⁾

VI — SO_3 ; H_2SO_4 ; SO_2Cl_2 ; SF_6

V — S_2F_{10}

IV — SO_2 ; K_2SO_3 ; SOCl_2 ; SF_4

III — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

II — S_2Cl_2

I — S_2Cl_2

0 — S_8

—I — H_2S_2

—II — H_2S ; K_2S

Príklady zlúčenín obsahujúcich síru v rôznych oxidačných stupňoch:

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: VI a —II; skupina (S_2): IV

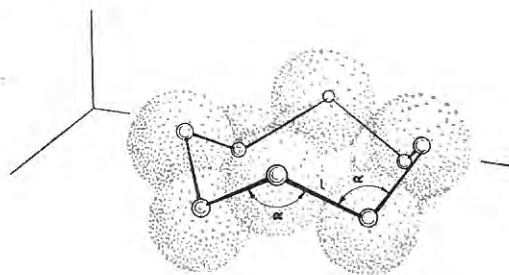
Na_2S_5 : —I (2 atómy) a 0; skupina (S_5): —II

$\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$: V (2 atómy) a 0; skupina (S_4): X

¹⁾ V tabuľkách sa uvádzajú len zlúčeniny s celistvými oxidačnými stupňami atómov.

SÍRA AKO JEDNODUCHÁ LÁTKA

Síra vystupuje vo viacerých alotropických modifikáciách. V tuhom stave poznáme síru *ortorombickú* (síru α) a síru *monoklinickú* (síru β). Obidve modifikácie obsahujú molekuly S_8 , líšia sa však spôsobom uloženia týchto molekúl v kryštálovej štruktúre. V molekule S_8 je každý atóm síry viazaný s ďalšími dvoma atómami jednoduchými kovalentnými väzbami, čím vzniká osemčlenný prstenec prehýbaného tvaru (obr. 13.1). Väzbový uhol S—S—S je asi 107° a predpokladáme, že sa na väzbách zúčastňujú dva sp^3 -orbitály každého atómu síry; zostávajúce dva sp^3 -orbitály sú obsadené voľnými elektrónovými pármami.

Obr. 13.1. Model molekuly S_8

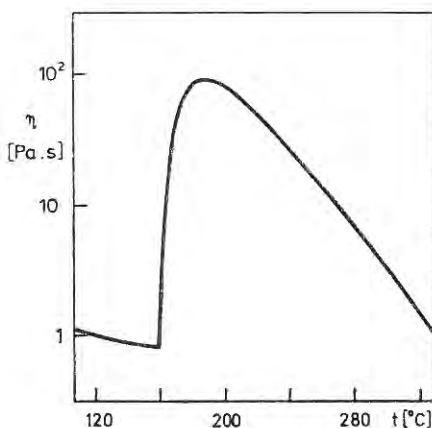
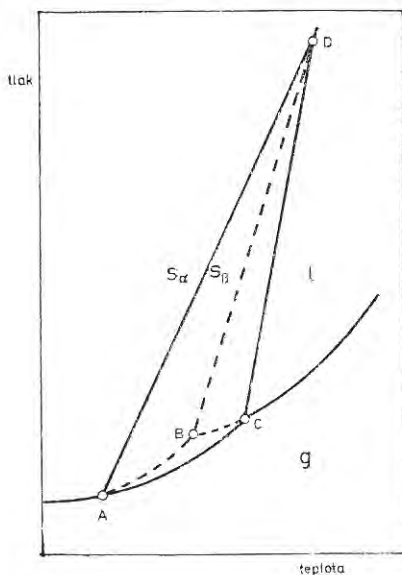
$$\alpha = 107^\circ 54'$$

$$l = 0,2059 \text{ nm}$$

Z fázového diagramu síry (obr. 13.2) je zrejmé, že obidve modifikácie môžu byť v rovnováhe len pri teplotách a tlakoch, ktoré zodpovedajú krivke AD, znázorňujúcej závislosť bodu premeny od vonkajšieho tlaku (krivka premeny). Pri nižších teplotách, než bod premeny pri danom tlaku, je monoklinická síra v stave podchladenom a pri

vyšších teplotách je zasa ortorombická síra v stave prehriatom. To sú metastabilné stavy týchto modifikácií, ktoré postupne prechádzajú na príslušné stabilné modifikácie, len čo sa vytvoria ich kryštálové zárodky.

Čistá síra je žltá látka, ktorá veľmi zle vedie teplo a elektrinu. Vo vode sa prakticky nerozpúšťa, rozpúšťa sa v sírouhlíku, chloride uhličitom a iných nepolárnych rozpúšťadlách.



Obr. 13.3. Dynamická viskozita (η) kvapalnej síry

Obr. 13.2. Fázový diagram síry (kvalitatívna schéma);
AD — krivka premeny, BD — krivka topenia metastabilnej S_α ,
CD — krivka topenia S_β

Monoklinická síra sa topí pri 119 °C,¹⁾ pričom sa jej objem značne zväčšuje (asi o 15 %). Do 160 °C je roztavená síra žltá kvapalina, zložená z osematómových prstencových molekúl; nad 160 °C táto kvapalina hneď a viskozita rastie (obr. 13.3), pretože sa osematómové prstence štiepia a spájajú do dlhých špirálových refazcov. Vyše 190 °C sa viskozita kvapalnej síry začína opäť znižovať, nakoľko sa stredná dĺžka prítomných refazcov znižuje. Pri 400 °C má roztavená síra už pomerne nízku viskozitu a je sfarbená do tmavohneda. Bod varu síry je 444,6 °C.

V parách síry sa ušatuje rovnováha medzi molekulami S_8 , S_6 a S_2 , ktorá je posunutá tým viac doprava, čím je vyššia teplota. Asi pri 900 °C sa pary síry skladajú prakticky len z molekúl S_2 . Pri ešte vyšších teplotách obsahujú pary síry aj voľné atómy S. Molekula S_2 má dva nespárené elektróny, a preto je paramagnetická, podobne ako molekula O_2 (pozri str. 120).

Rýchlym ochladením pár síry sa vytvára tzv. *sírny kvet*. Naliatím roztavenej síry zahriatej vyše 230 °C do vody vzniká tzv. *plastická síra*. Sírny kvet aj plastická síra (*amorfné formy síry*) obsahujú kruhové molekuly S_8 rozpustné v sírouhlíku (cyklo- S_8), aj rôzne vysokomolekulové refazcové útvary v sírouhlíku nerozpustné (S_{∞}), okrem malého množstva refazcových molekúl S_8 (catena- S_8). Tieto jednotlivé

¹⁾ To je tzv. *ideálny bod topenia*, ktorý obvykle býva o niekoľko stupňov znížený v dôsledku prítomnosti iných molekúl ako S_8 .

formy sú v kvapalnej síre navzájom v rovnováhe a ochladením prechádzajú do tuhého skupenstva, pretože rovnováha sa nestačí posunúť v prospech cyklo-S₈. Podobne je to pri ochladení sírnych pár, keď molekuly v nich prítomné sa nemôžu náležite preskupiť, takže vzniká molekulovo nejednotný systém s prevahou S_∞. Sírny kvet i plastická síra sa len čiastočne rozpúšťajú v sírouhlíku, a to v miere zodpovedajúcej prítomnému podielu cyklo-S₈. Státím sa amorfná síra postupne úplne premieňa na stálu modifikáciu, síru α.

Síra je pomerne reaktívna látka. Zlučuje sa takmer so všetkými prvkami; s kovmi reaguje silno exotermicky. Mimoriadne ľahko reaguje s meďou, so striebrom už pri obyčajnej teplote a s ortuťou sa zlučuje aj pri teplote kvapalného vzduchu.

Síra sa používa najmä na výrobu kyseliny sírovej, na prípravu preparátov na ničenie škodcov v poľnohospodárstve, na výrobu zápaliek, sírouhlíka a pod.

Prírodná síra je zmesou štyroch izotopov s hmotnostnými číslami 32, 33, 34 a 36, ktorých pomerné zastúpenie v hm. % je 95,06; 0,74; 4,18 a 0,014. Okrem toho sú známe aj rádioizotopy ³¹S, ³³S a ³⁷S. Najstálejší z nich je ³²S, ktorý sa dá získať pôsobením neutrónov na izotop chlóru ³⁵Cl



ktorý vysiela β-žiarenie a prechádza tak na izotop chlóru ³⁵Cl s polčasom rozpadu 87,1 dňa. Používa sa na štúdium reakčných mechanizmov zlučenia síry. Pomocou neho sa dokázalo, že obidva atómy síry v tiosíranovom anióne sú funkčne celkom odlišné a navzájom nevymeniteľné (pozri str. 334).

SÍROVODÍK, KYSELINA SÍROVODÍKOVÁ, SULFIDY A POLYSULFIDY

Sírovodík (sulfán)

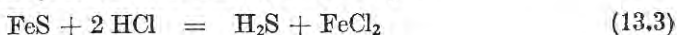
Sírovodík (sulfán) H₂S je bezfarebný plyn (b. t. —85,60 °C, b. v. —60,75 °C), ktorý aj veľmi zriedený nepríjemne zapácha po skazených vajciach; je prudko jedovatý. Ľahko sa kondenzuje na bezfarebnú kvapalinu; kritické parametre sú v tab. 6.1. Molekula H₂S má zalomený tvar; medzijadrová vzdialenosť S—H je 0,1334 nm a väzbový uhol H—S—H je 92,2° (porovnaj str. 111). Pretože väzby H—S sú len slabo polárne, aj pri zalomenej štruktúre je dipólový moment molekuly H₂S pomerne nízky (0,93 D). Medzi molekulami sírovodíka, na rozdiel od vody, ne-nastáva väzba vodíkovým mostíkom, čo sa odráža vo fyzikálnych vlastnostiach sírovodíka (porovnaj str. 247). Vo vode je sírovodík dosť rozpustný (1 dm³ vody rozpúšťa pri 20 °C 2,6 dm³ sírovodíka); nasýtený vodný roztok sírovodíka sa nazýva *sírovodíková voda*.

Sírovodík sa môže pripraviť priamym zlučením síry s vodíkom



Reakčné teplo tejto syntézy je oveľa nižšie než reakčné teplo syntézy vody z vodíka a kyslíka (pozri str. 253) a reakcia (13.2) ľahko prebieha opačným smerom.

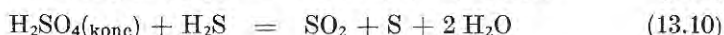
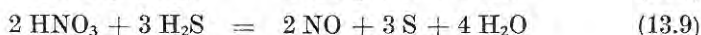
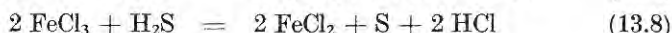
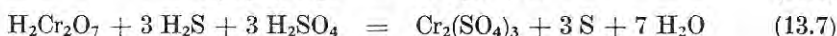
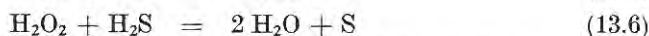
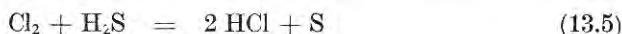
V laboratórnych podmienkach sa sírovodík bežne pripravuje reakciou vodných roztokov silných neoxidujúcich kyselín s niektorými sulfidmi kovov (železnatým, vápenatým, bárnatým), obvykle však so sulfidom železnatým



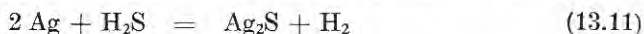
Sírovodík má redukčné vlastnosti, pričom sa oxiduje spravidla na síru



Lahko sa oxiduje napr. halogénmi, kyslíkom, peroxidom vodíka i mnohými inými oxidovadlami

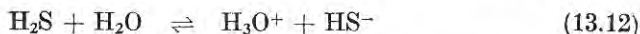


S mnohými kovmi reaguje sírovodík za vzniku príslušných sulfidov, napr.:

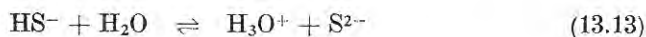


Kyselina sírovodíková

Rozpustením sírovodíka vo vode sa získa roztok *kyseliny sírovodíkovej*, ktorá sa ionizuje podľa schémy



Konjugovaná zásada — hydrogensulfidový ión HS^- je amfotérny a môže sa ionizovať tiež ako kyselina



Kyselina sírovodíková je vo vode slabá kyselina, ktorej protolytická konštanta je určená vzťahom

$$K'_k = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 5,7 \cdot 10^{-8} \text{ M (25 }^\circ\text{C)}; \quad \text{p}K'_k = 7,24 \quad (13.14)$$

Hydrogensulfidový anión je kyselina ešte oveľa slabšia a pre jeho protolytickú konštantu platí:

$$K''_k = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 1,2 \cdot 10^{-15} \text{ M (25}^\circ\text{C)}; \quad \text{p}K''_k = 14,9 \quad (13.15)$$

Súčin protolytických konštánt K'_k a K''_k sa obvykle označuje ako výsledná ionizačná konštanta¹⁾ kyseliny sírovodíkovej K_k

$$K_k = K'_k K''_k = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} \approx 10^{-22} \text{ M}^2; \quad \text{p}K_k \approx 22 \quad (13.16)$$

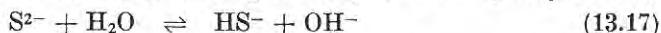
¹⁾ V terminológii Arrheniovej teórie, ktorá sa dosiaľ v literatúre bežne používa, sa protolytická konštanta H_2S označuje ako ionizačná konštanta kyseliny sírovodíkovej do prvého stupňa a protolytická konštanta HS^- ako ionizačná konštanta kyseliny sírovodíkovej do druhého stupňa.

SULFIDY (SÍRNIKY)

Sulfidy sú zlúčeniny síry s prvkami, ktoré majú nižšiu elektronegativitu ako síra. Väčšina sulfidov, najmä sulfidy kovov, považujú sa za solí kyseliny sírovodíkovej. Sú známe hydrogensulfidy M^+HS^- a sulfidy M_2S .

Všetky hydrogensulfidy sú vo vode dobre rozpustné. Zo sulfidov sú vo vode rozpustné len sulfidy alkalických kovov a trochu aj sulfidy kovov alkalických zemín (v podstate sú rozpustné hydrogensulfidy, ktoré vznikajú ich hydrolyzou).

Anión S^{2-} (pozri str. 218) je veľmi silná zásada, preto rozpustné sulfidy podliehajú hlbokaj hydrolyze, ktorou sa menia z prevažnej časti na hydrogensulfidy



V dôsledku toho majú vodné roztoky sulfidov alkalických kovov vysoké pH; výpočtom zistíme, že napr. v roztoku sulfidu sodného s $c = 0,5$ M je $pH = 13,47$.¹⁾

Naproti tomu zásaditosť aniónu HS^- je podstatne menšia, a preto hydrogensulfidy sú hydrolyzované len čiastočne

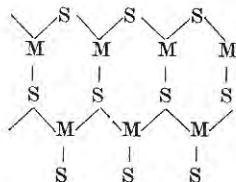


Výpočtom obdobne môžeme zistiť, že napr. v roztoku hydrogensulfidu sodného s $c = 0,5$ M je $pH = 10,47$.¹⁾

Štruktúra sulfidov. Sulfidy málo elektronegatívnych prvkov majú prevažne iónovú štruktúru. Sú to sulfidy alkalických kovov a kovov alkalických zemín, z ktorých prvé (okrem Cs_2S) majú antištruktúru fluoridu vápenatého, to znamená s kationmi v polohách aniónov a opačne, druhé zasa štruktúru chloridu sodného. Sulfidy ostatných kovov tvoria atómové kryštály, v ktorých sú atómy kovu a síry úplne pospájané kovalentnými väzbami, všeobecne s menšou iónovosťou ako väzby v kryštáloch oxidov kovov.

Niektoré sulfidy kovov typu MS majú štruktúru arzenidu niklu $NiAs$, ktorá je znázornená na obr. 13.4. Je zrejmé, že v tejto štruktúre sú atómy niklu usporiadané hexagonálne do rovín, medzi ktoré sú vložené atómy arzenu tak, že každý atóm arzenu je v strede trojbokého hranolu s atómami niklu v rohoch; každý atóm niklu je oktaedricky obklopený šiestimi atómami arzenu: $\{NiAs_6\}$. V tejto štruktúre, istým spôsobom deformovanej, kryštalizujú FeS , CoS a NiS . Vzdialenosť dvoch atómov kovu je pomerne malá: pri spomínaných sulfidoch 0,260 až 0,268 nm. Tým je umožnená väzbová interakcia každého atómu kovu vždy s dvoma susednými atómami kovu, čo sa prejavuje niektorými kovovými vlastnosťami, napr. leskom a polovodivosťou.

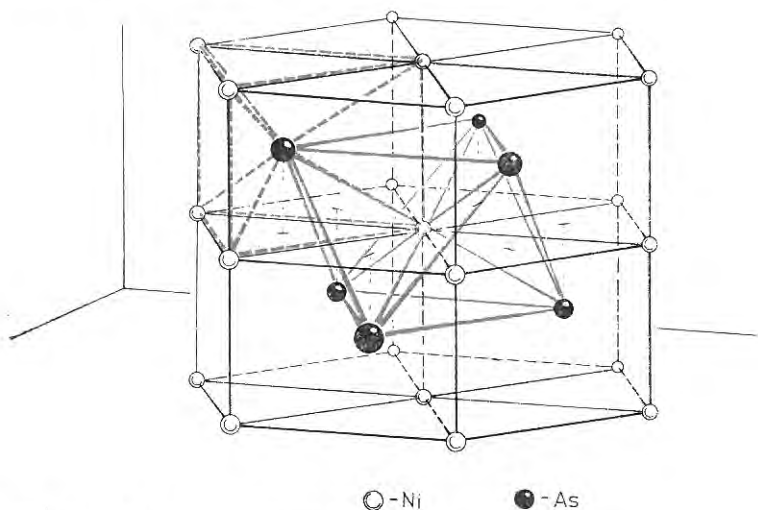
Iné sulfidy kovov typu MS vytvárajú štruktúru sfleritu, napr. BeS , CdS a HgS alebo wurtzitu, napr. CdS a MnS . Sulfidy kovov typu MS_2 vystupujú často vo vrstevnatých štruktúrach, a to typu jodidu kaďemnatého, napr. TiS_2 , ZrS_2 , SnS_2 a PtS_2 . Sulfidy typu M_2S_3 , napr. Sb_2S_3 a Bi_2S_3 , majú retazcové štruktúry, tvorené nekonečnými retazcami, ktoré možno schematicky znázorniť takto:



Tieto retazce sú navzájom pútané len slabými príťažlivými silami.

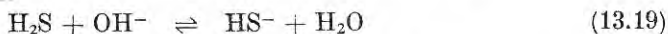
¹⁾ Pozri J. Gažo a kol.: Anorganická chémia — laboratórne cvičenia a výpočty, Alfa, Bratislava 1977.

Sulfidy kovov mávajú často premenlivé zloženie. Príkladom môže byť sulfid železnatý, v ktorého kryštálovej štruktúre existujú kationové vakancie (pozri str. 175) v dôsledku čoho atómový pomer Fe : S je menší ako 1 : 1.

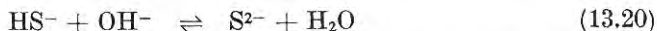


Obr. 13.4. Štruktúra arzenidu niklu

Príprava a rozklad sulfidov. Podobne ako oxidy, aj sulfidy sa môžu väčšinou získať priamym zlúčením prvkov so sírou. Nasýtením roztoku hydroxidu sírovodíkom vznikne hydrogensulfid



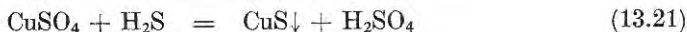
Ak sa však k roztoku hydrogensulfidu pridá ekvivalentné množstvo hydroxidu, je rovnováha reakcie



posunutá v dôsledku veľmi slabej kyslosti aniónu HS^- značne doľava. Preto sa hydrogensulfid premení na sulfid len z pomerne malej časti; ak chceme pripraviť roztok sulfidu, musíme použiť značný nadbytok hydroxidu.

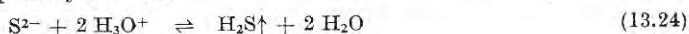
Z rovnice (13.14) ľahko zistíme, že napr. v roztoku hydroxidu sodného s $c = 0,1 \text{ M}$, v ktorom $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-13} \text{ M}$, sa po nasýtení sírovodíkom pomer $[\text{HS}^-]/[\text{H}_2\text{S}]$ približne rovná $6 \cdot 10^5$, to znamená, že prevažná väčšina molekúl H_2S prešla na anióny HS^- . Naproti tomu z rovnice (13.15) zistíme, že v rovnakých podmienkach je pomer $[\text{S}^{2-}]/[\text{HS}^-]$ asi 10^{-2} , čiže len približne stotina aniónov HS^- prešla na anióny S^{2-} .

Vo vode málo rozpustné sulfidy možno získať pôsobením sírovodíka alebo sulfidu amónneho na roztoky rozpustných solí rôznych kovov



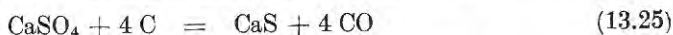
Hodnoty súčinnu rozpustnosti niektorých málo rozpustných sulfidov sú zahrnuté v tab. 8.7. Tieto sulfidy sú väčšinou intenzívne zafarbené, obvykle čierne. Ich vznik sa využíva v analytickej chémii na kvalitatívne dôkazy kationov kovov. Na základe rozdielných hodnôt súčinnu rozpustnosti možno voľbou vhodného rozmedzia pH roztoku dosiahnuť selektívne vyvrážanie jednotlivých sulfidov. Sulfidy, ktorých súčinnu rozpustnosti je dostatočne nízky (Ag_2S , HgS , PbS , Bi_2S_3 , CuS , CdS , As_2S_3 , Sb_2S_3 a SnS), sa zrážajú už v silne kyslom roztoku, pretože aj nepatrná koncentrácia iónu S^{2-} , aká sa v ňom môže vytvoriť, stačí na prekročenie súčinnu rozpustnosti.¹⁾ Ak je však súčinnu rozpustnosti trochu vyšší (MnS , FeS , CoS , NiS a ZnS), zrážajú sa sulfidy až v zásaditom roztoku, v ktorom je koncentrácia iónov S^{2-} vyššia. Na zrážanie takých sulfidov treba namiesto sírovodíka použiť sulfid amónny.

Opačný postup, to znamená rozpúšťanie sulfidu, nastáva vtedy, ak sa v roztoku zníži koncentrácia iónu S^{2-} na takú hodnotu, pri ktorej sa nedosiahne jeho súčinnu rozpustnosti. Ak pôsobíme na málo rozpustný sulfid silnou kyselinou (napr. chlorovodíkovou), zlučujú sa v roztoku ióny S^{2-} (dané rozpustnosťou sulfidu, ktorá vyplýva z jeho súčinnu rozpustnosti) s hydroxóniovými iónmi na málo ionizovaný prehavý sírovodík

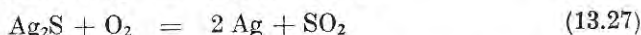
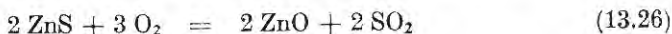


Porušenie rovnováhy, ktoré vzniklo úbytkom iónov S^{2-} , vyvoláva ďalšie rozpúšťanie sulfidu a umožňuje priebeh uvedenej reakcie, čo pokračuje tak dlho, kým sa rovnováha v daných podmienkach neustáli.

Niektoré sulfidy sa pripravujú zo zodpovedajúcich síranov redukciou uhlíkom



Pri zahrievaní na vzduchu (praženie) prechádza väčšina sulfidov na oxidy kovov, prípadne na samotné kovy, ak ide o ušľachtilé kovy, keďže ich oxidy sú pri vyššej teplote nestále



Tieto reakcie majú veľký technologický význam pre získavania kovov, pretože kovy sa vyskytujú v prírode veľmi často práve v podobe sulfidov.

V určitých podmienkach, napr. pražením pri nízkej teplote alebo dlhodobým pôsobením kyslíka na navlhčené sulfidy, môže vzniknúť ako produkt oxidácie až síran.

Polysulfidy

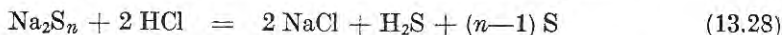
Keď tavíme sulfidy alkalických kovov M_2S so sírou alebo zohrievame roztoky týchto sulfidov so sírou, vznikajú žlté až hnedočervené polysulfidy všeobecného vzorca M_2S_n (n nadobúda hodnoty 2, 3, 4, 5, prípadne aj vyššie).

Polysulfidy alkalických kovov a kovov alkalických zemín sú iónové zlúčeniny, v ktorých polysulfidové anióny majú atómy síry usporiadané reťazcovo (obr. 13.5).

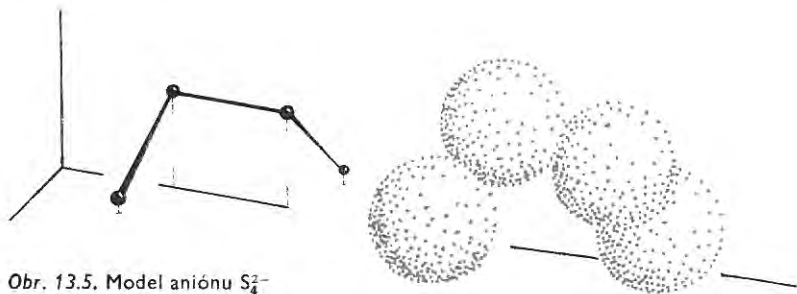
Z polysulfidov ťažkých kovov je najdôležitejší disulfid železnatý FeS_2 , nazvaný pyrit, ktorý je dôležitou surovinou na výrobu kyseliny sírovej. Jeho kryštálovú štruktúru možno odvodiť od štruktúry chloridu sodného tak, že kationy Na^+ sa nahradia kationmi Fe^{2+} a do polôh aniónov Cl^- sa umiestnia ťažiská dvojatómových aniónov S_2^{2-} , ktoré sú orientované spôsobom znázorneným na obr. 13.6. V štruktúre tohto typu kryštalizuje aj CoS_2 a NiS_2 .

¹⁾ Pozri J. Gažo a kol.: Anorganická chémia — laboratórne cvičenia a výpočty, Alfa, Bratislava 1977.

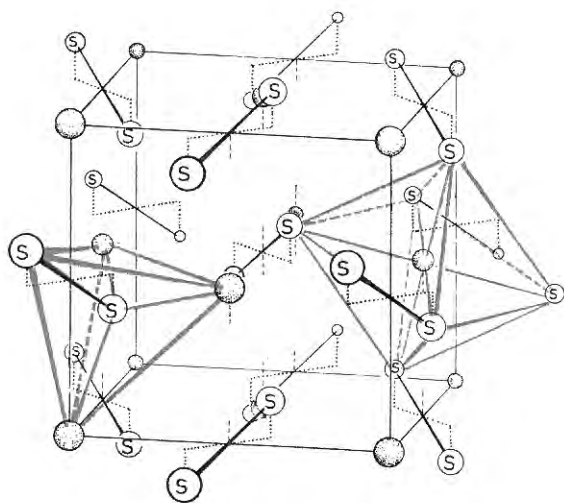
Polysulfidy sa vo vodnom roztoku hydrolyzujú menej než príslušné sulfidy. Účinkom neoxidujúcich kyselín sa polysulfidy vo vodných roztokoch pri bežných podmienkach rozkladajú za vývoja sírovodíka a vylučovania síry



Niektoré polysulfidy vodíka (polysulfány) H_2S_n možno získať v podobe olejovitých kvapalín, keď sa roztoky polysulfidov vlejú za súčasného chladenia do nadbytku koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej.



Obr. 13.5. Model aniónu S_4^{2-}



● - Fe

⊙ - S

Obr. 13.6. Štruktúra pyritu

HALOGENIDY SÍRY

Síra sa zlučuje s halogénmi okrem jódu priamo a vytvára halogenidy síry. Poznáme halogenidy síry typu S_2X_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$), S_nX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), SX_2 , SX_4 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$), ako aj fluoridy SF_6 a S_2F_{10} . Prehľad halogenidov síry a ich fyzikálne vlastností sú uvedené v tab. 13.4.

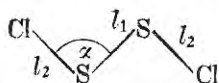
Tabuľka 13.4

PREHĽAD HALOGENIDOV SÍRY

Štruktúrny vzorec	Fluoridy	Chloridy	Bromidy	Jodidy
	SF_6 sublimuje pri $-63,8^\circ\text{C}$ b. t. $-50,5^\circ\text{C}$ bezfarebný plyn			
	S_2F_{10} b. t. -90°C b. v. 29°C bezfarebná kvapalina			
	SF_4 b. t. -124°C b. v. -40°C bezfarebný plyn	SCl_4 b. t. -30°C rozkladá sa už pri teplote -15°C žlté kryštáliky		
	SF_2 nie je s istotou dokázaný	SCl_2 b. t. -78°C rozkladá sa pri teplote 59°C červená kvapalina		
ZALOMENÝ REŤAZEC				
	S_2F_2 b. t. $-120,5^\circ\text{C}$ b. v. $-38,4^\circ\text{C}$ bezfarebný plyn	S_2Cl_2 b. t. -80°C b. v. $135,6^\circ\text{C}$ žltá kvapalina	S_2Br_2 b. t. -40°C b. v. 54°C červená kvapalina	
ZALOMENÝ REŤAZEC				
$\text{X} - (\text{S})_n - \text{X}$		S_nCl_2 kvapaliny dichlórpolsulfány	S_nBr_2 kvapaliny dibrómpoly- sulfány	S_nI_2 dijódpolsulfány
ASI ZALOMENÝ REŤAZEC				

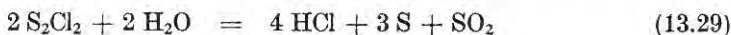
Halogenidy síry možno pripraviť priamou syntézou. Ich vznik ovplyvňujú podmienky, pri ktorých syntéza prebieha. Napríklad chlorid sírny vzniká zavádzaním chlóru do roztavenej síry, chlorid síratý pôsobením plynného a chlorid siričitý kvapalného chlóru na chlorid sírny. Sú to chemicky reaktívne látky. Prevažná väčšina týchto zlúčenín sa vodou rozkladá.

Chlorid sírny S_2Cl_2 má zalomené neplanárne molekuly, ktorých štruktúra sa podobá štruktúre molekúl peroxidu vodíka (pozri str. 274)



$$l_1 = 0,205 \text{ nm}; l_2 = 0,199 \text{ nm}; \\ \alpha = 103^\circ$$

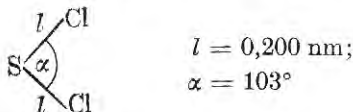
Na vlhkom vzduchu dymí a vodou sa rozkladá na chlorovodík, síru a oxid siričitý



Používa sa ako rozpúšťadlo síry, pri vulkanizácii kaučuku a na prípravu niektorých chloridov (pozri str. 290).

Dichlórpolsulfány S_nCl_2 vznikajú rozpúšťaním síry v chloride sírnom; hodnota n môže dosiahnuť až 100.

Chlorid sírnatý SCl_2 má molekuly zalomeného tvaru



Chlorid sírnatý je menej stály než chlorid sírny a už v bežných podmienkach veľmi disociuje:

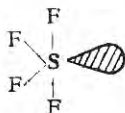


Chlorid siričitý SCl_4 je stály len pri nízkych teplotách. V tuhom stave má charakter soli, ktorú možno formulovať ako SCl_3Cl^- . S chloridmi mnohých prvkov vytvára adičné zlúčeniny, napr. $SCl_4 \cdot AlCl_3$, $SCl_4 \cdot SnCl_4$, $SCl_4 \cdot SbCl_5$, $SCl_4 \cdot 2 ICl_3$ a i.

Fluorid sírový SF_6 vzniká reakciou síry s fluórom pri teplote miestnosti. Jeho molekuly sú oktaedrické s hybridizáciou atómu síry SP^3D^2 (pozri str. 107); vzdialenosť $S-F$ je $0,157 \text{ nm}$. Od ostatných halogenidov síry sa líši chemickou inertnosťou a stálosťou. Vodou sa nerozkladá a je nehorľavý. Jeho nereaktivnosť je podmienená veľkou pevnosťou väzby $S-F$, ako aj tým, že atóm síry tu dosahuje svoju maximálnu väzbovosť (pozri str. 141).

Fluorid siričitý SF_4 sa najlepšie pripravuje účinkom chloridu sírnatého na suspenziu fluoridu sodného v acetonitrile. Chemicky je veľmi reaktívny a vodou sa okamžite rozkladá na oxid siričitý a fluorovodík.

Možno predpokladať, že v molekule fluoridu siričitého je atóm síry v hybridnom stave SP^3D , pričom jeden z hybridných orbitálov je obsadený voľným elektrónovým párom. Podľa toho by tvar tejto molekuly mal byť takýto:



Fyzikálnymi meraniami sa takáto konfigurácia skutočne potvrdila a súčasne sa ukázalo, že axiálne väzby $S-F$ sú podstatne dlhšie ($0,165 \text{ nm}$), než planárne väzby $S-F$ ($0,155 \text{ nm}$). To je v súhlase s teoretickými predstavami o neekvivalentnosti axiálnych a planárnych väzieb pri hybridizácii SP^3D (pozri str. 107).

Fluorid sírny S_2F_2 sa tvorí reakciou síry s fluoridom strieborným AgF . Svojimi vlastnosťami sa vcelku podobá chloridu.

KYSLÍKATÉ ZLÚČENINY SÍRY

Poznáme bezpečne tri oxidy síry: sírny S_2O , siričitý SO_2 a sírový SO_3 , ako aj peroxid síry SO_4 . Známe kyslíkaté kyseliny síry, formálne rozdelené do troch skupín, sú zostavené v tab. 13.5. Pri každej kyseline sa uvádza jej stechiometrický vzorec, názov a forma jej existencie.

Tabuľka 13.5

PREHLAD KYSLÍKATÝCH KYSELÍN SÍRY

Typ H_2SO_n $n = 2 - 5$	Typ $H_2S_2O_n$ $n = 2 - 8$	Typ $H_2S_nO_6^{3)}$ $n = 3 - 6$
H_2SO_2 Kyselina sulfoxylová $CoSO_2$ Organické deriváty	$H_2S_2O_2$ Kyselina tiosiričitá ²⁾	$H_2S_3O_6$ Kyselina tritiónová Roztok Soli
H_2SO_3 Kyselina siričitá Roztok ¹⁾ Soli	$H_2S_2O_3$ Kyselina tiosírová Vofná pri $-78^\circ C$ Soli	$H_2S_4O_6$ Kyselina tetratiónová Roztok Soli
H_2SO_4 Kyselina sírová Vofná	$H_2S_2O_4$ Kyselina ditioničitá Soli	$H_2S_5O_6$ Kyselina pentatiónová Roztok Soli
H_2SO_5 Kyselina peroxosírová Vofná	$H_2S_2O_5$ Kyselina disiričitá Roztok Soli	$H_2S_6O_6$ Kyselina hexatiónová Roztok Soli
	$H_2S_2O_6$ Kyselina ditiónová Roztok Soli	
	$H_2S_2O_7$ Kyselina disírová Vofná	
	$H_2S_2O_8$ Kyselina peroxodisírová Vofná	

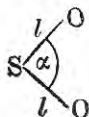
¹⁾ V roztoku jestvuje len v ionizovanej forme²⁾ Vzniká len prechodne v niektorých sústavách³⁾ Súborný názov je kyseliny polytiónové

Oxidy a oxokyseliny síry

Oxid sírny S_2O sa môže získať pôsobením elektrického výboja na oxid siričitý alebo jeho zmes so sírou. Pri obvyčajnej teplote je nestály, ochladený kvapalným vzduchom poskytuje oranžovočervený polymér. Má zalomené molekuly s konfiguráciou SSO.

Oxid siričitý SO_2 je bezfarebný plyn ostrého dráždivého zápachu (b. t. $-72,5^\circ C$, b. v. $-10,0^\circ C$), ľahko skvapalniteľný; kritické parametre sú v tab. 6.1. Vo vode sa dobre rozpúšťa (pri $20^\circ C$ v 1 dm^3 vody asi $40\text{ dm}^3 SO_2$); o jeho vodnom roztoku pozri str. 322.

Molekula SO_2 je polárna ($\mu = 1,61\text{ D}$) a má zalomený tvar

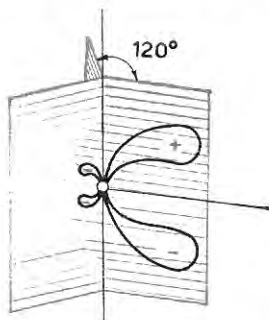


$$l = 0,143\text{ nm}; \alpha = 119,5^\circ$$

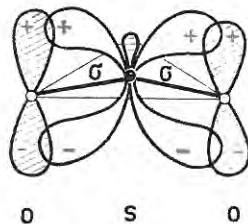
Väzbový uhol O—S—O jasne naznačuje, že σ -väzby sú tvorené hybridnými sp^2 -orbitálmi atómu síry; tretí sp^2 -orbitál je obsadený voľným elektrónovým párom. Krátke medzijadrové vzdialenosti S—O dokazujú, že obidve väzby majú do značného stupňa dvojtypný charakter.

Väzby π v molekule SO_2 možno opísať konštrukciou hybridných π -orbitálov alebo použitím teórie MO.

Ak sa v atóme síry kombinuje $3p_z$ -orbitál s dvoma $3d_{\pi}$ ($3d_{xz}$ a $3d_{yz}$) orbitálmi, vznikajú tri hybridné pd^2 -orbitály typu π , ktoré sú orientované trigonálne nad a pod rovinou xy (rovinu σ -väzieb). Tvar jedného hybridného pd^2 -orbitálu je znázornený na obr. 13.7. Je zrejmé, že dva z týchto hybridných pd^2 -orbitálov sa môžu bočne prekryvať s $2p_{\pi}$ -orbitálmi kyslíkových atómov a poskytovať tak π_d -väzby (obr. 13.8). Tretí pd^2 -orbitál zostáva potom väzbovo nevyužitý.



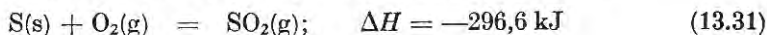
Obr. 13.7. Geometria hybridného pd^2 -orbitálu



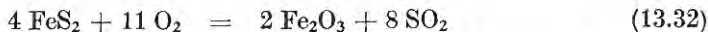
Obr. 13.8. Väzby v molekule SO_2

V zmysle teórie MO sa kombinuje $3p_z$ - a $3d_{xz}$ -orbitál atómu síry s $2p_z$ -orbitálmi atómov kyslíka, čím sa vytvárajú dva väzbové a dva protiväzbové molekulové π -orbitály (obr. 13.9). Dva elektróny z atómu síry a jeden elektrón z každého atómu kyslíka zaplňujú potom obidva väzbové, delokalizované trojcentrové π -orbitály. Pretože atómové orbitály atómu kyslíka sú energeticky nižšie než atómové orbitály atómu síry, je ich príspevok do väzbových π -orbitálov väčší, to znamená, že väčšia časť elektrónovej hustoty na väzbových π -orbitáloch je koncentrovaná v oblasti kyslíkových atómov.

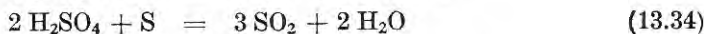
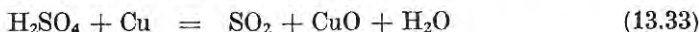
Oxid siričitý sa priemyselne vyrába spaľovaním síry na vzduchu



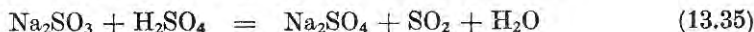
alebo pražením pyritu FeS_2



Inak možno oxid siričitý pripraviť redukciou koncentrovanej kyseliny sírovej zahrievaním s niektorými kovmi alebo nekovmi



alebo rozkladom siričitanov kyselinou sírovou vo vodnom roztoku

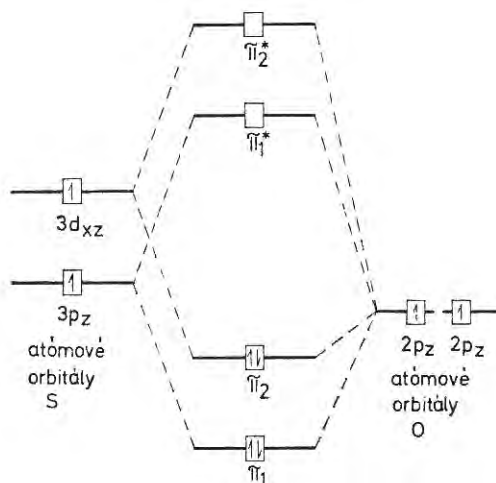
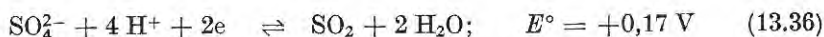


Oxid siričitý je látka chemicky veľmi reaktívna. Jeho charakteristické reakcie možno rozdeliť do troch skupín:

- a) reakcie, pri ktorých sa oxidačný stupeň síry nemení,
 b) reakcie, pri ktorých sa oxidačný stupeň síry zvyšuje,
 c) reakcie, pri ktorých sa oxidačný stupeň síry znižuje.

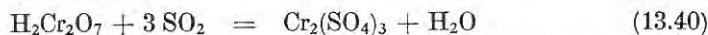
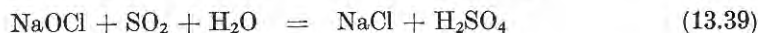
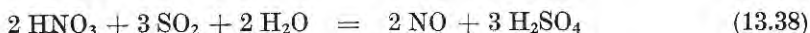
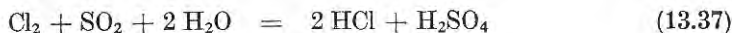
Do prvej skupiny patria časté adičné reakcie oxidu siričitého s rozličnými nenasýtenými organickými zlúčeninami (napr. farbivami).

Najtypickejšie a najpočetnejšie sú reakcie, v ktorých sa prejavujú redukčné vlastnosti oxidu siričitého, oxidujúceho sa v roztoku na kyselinu sírovú, pripadne síran

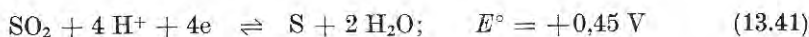


Obr. 13.9. Energetický diagram molekulových π -orbitálov v molekule SO_2

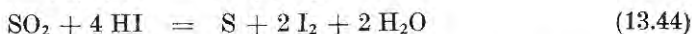
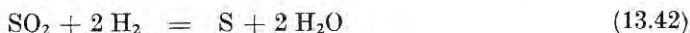
Oxid siričitý ľahko reaguje napr. s chlóróm, kyselinou dusičnou a s inými oxidovadlami



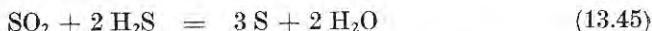
Reakcie, pri ktorých pôsobí oxid siričitý oxidačne, sú málo charakteristické. Oxid siričitý sa redukuje len účinkom silných redukčných činidiel na síru



Reakciu možno uskutočniť napr. zahrievaním oxidu siričitého s vodíkom, uhlíkom alebo bezvodným jodovodíkom



So sírovodíkom v prítomnosti vody poskytuje tiež elementárnu síru. Reakcia je zložitá a zhruba ju možno vyjadriť rovnicou

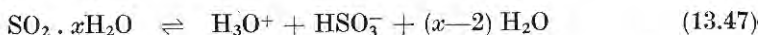


V kvapalnom stave je oxid siričitý výborným rozpúšťadlom pre rôzne anorganické i organické látky. Niektoré anorganické látky vedú v kvapalnom oxide siričitom rovnako dobre elektrický prúd ako vo vodných roztokoch. Samotný je však len málo elektricky vodivý (podobne ako voda). Vodivosť kvapalného oxidu siričitého je podmienená reakciou



Oxid siričitý má veľké uplatnenie v priemysle (výroba kyseliny sírovej, celulóзовý priemysel, konzervovanie ovocia, odfarbovanie látok atď.). Keďže skupenské teplo vyparovania oxidu siričitého je pomerne vysoké (402 J . g⁻¹ pri bode varu), používal sa aj ako náplň do chladničiek.

Kyselina siričitá H_2SO_3 sa predpokladala vo vodnom roztoku oxidu siričitého. Novšie fyzikálno-chemické výskumy však ukázali, že tento roztok obsahuje oxid siričitý prevažne vo voľne hydratovanej forme $\text{SO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, kým molekuly H_2SO_3 sú prítomné len v nepatrnom množstve. Hydratovaný oxid siričitý sa čiastočne ionizuje, pričom sa ušľachťuje rovnováha



Rovnovážna konštanta tejto reakcie, ktorá predstavuje ionizačnú konštantu „kyseliny siričitej“, sa môže vyjadriť rovnicou

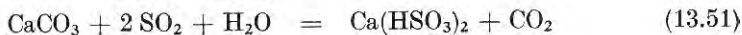
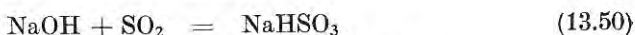
$$K'_k = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}]} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ M (25 } ^\circ\text{C)}; \quad \text{p}K'_k = 1,89 \quad (13.48)$$

Okrem reakcie (13.47) v malom meradle prebieha aj ionizácia hydrogensiričitanového aniónu HSO_3^- , pre ktorú platí protolytická konštanta

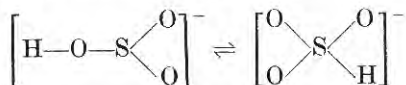
$$K''_k = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ M (25 } ^\circ\text{C)}; \quad \text{p}K''_k = 7,00 \quad (13.49)$$

Od kyseliny siričitej sa odvodzujú dva rady solí: hydrogensiričitany MHSO_3 a siričitany M_2SO_3 .

Hydrogensiričitany vznikajú nasýtením vodného roztoku alebo suspenzie hydroxidov, prípadne uhličitanov kovov oxidom siričitým

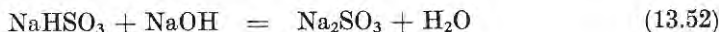


Hydrogensiričitany sú vo vode dobre rozpustné. Hydrogensiričitanový anión HSO_3^- vystupuje v dvoch tautomérnych formách



Prakticky najvýznamnejší je hydrogensiričitan vápenatý $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, ktorého vodné roztoky sa používajú pri získavaní celulózy z dreva (*sulfitový lúh*).

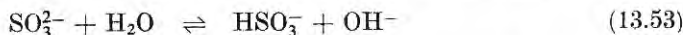
Siričitany alkalických kovov sú vo vode rozpustné a pripravujú sa reakciou hydrogensiričitanov s ekvivalentným množstvom hydroxidu



Siričitany ostatných kovov sú vo vode málo rozpustné.

Siričitanový anión SO_3^{2-} má tvar trojbokej pyramídy s atómom síry vo vrchole; vzdialenosť $\text{S}-\text{O}$ je 0,139 nm. Tri hybridné sp^3 -orbitály atómu síry vytvárajú σ -väzby a štvrtý je obsadený voľným elektrónovým párom; všetky tri väzby $\text{S}-\text{O}$ sú silne zdvojené prítomnosťou π -väzieb.

Siričitany alkalických kovov sú v dôsledku zásaditosti aniónu SO_3^{2-} čiastočne hydrolyzované



a majú preto zásaditú reakciu. Naproti tomu roztoky hydrogensiričitanov reagujú kyslo v dôsledku síce len slabej, ale predsa pozorovateľnej ionizácie hydrogensiričitanového aniónu.

Pri žíhaní siričitanov alkalických kovov na teplotu asi 600 °C vznikajú sirany a sulfidy

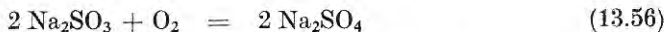


Táto disproporcionácia je obdobná disproporcionácii chlorečnanov na chloristany a chloridy (pozri str. 296).

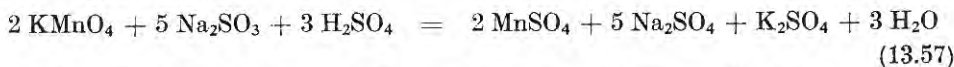
Niektoré siričitany sa teplom rozkladajú na oxidy



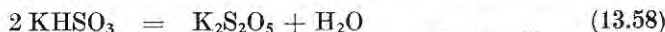
Siričitany, podobne ako oxid siričitý, prípadne kyselina siričitá, majú pomerne silné redukčné vlastnosti. Siričitany sa na vzduchu, najmä v roztoku, oxidujú už pri obvyčajnej teplote na sirany



Aj rôznymi inými oxidovadlami, napr. manganistanmi, sa siričitany oxidujú v roztoku na sirany



Dehydratáciou hydrogensiričitanov vznikajú disiričitany $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_5$



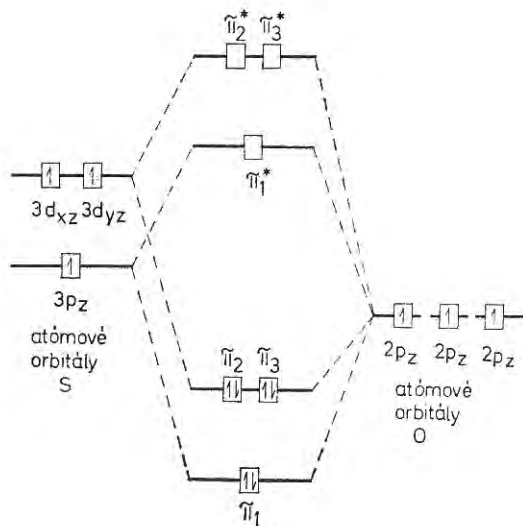
Disiričitanový anión $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ má usporiadanie $\text{O}_2\text{S}-\text{SO}_3$.

Disiričitany majú silné redukčné vlastnosti.

Oxid sírový SO_3 má v plynnom stave jednoduché molekuly, ktoré majú plošnú štruktúru, takže tri atómy kyslíka tvoria rovnostranný trojuholník, v strede ktorého je atóm síry. Vzdialenosť $\text{S}-\text{O}$ je 0,143 nm, teda taká istá ako v molekule oxidu siričitého.

Skelet molekuly SO_3 je tvorený tromi σ -väzbami, ktoré vznikli použitím hybridných sp^2 -orbitálov atómu síry. Všetky väzby majú silne dvojité charakter.

Teória VV vysvetľuje tvorbu väzieb π_d v molekule SO_3 obdobne ako v molekule SO_2 (porovnaj str. 320) prekryvaním hybridných (pd^2)- π -orbitálov atómu síry s $2p_z$ -orbitálmi jednotlivých atómov kyslíka.



Obr. 13.10. Energetický diagram molekulových π -orbitálov v molekule SO_3

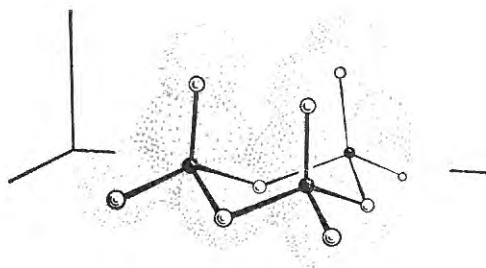
Väzby π v molekule SO_3 možno opísať aj pomocou teórie MO, pričom sa kombinujú $3p_z$, $3d_{xz}$ a $3d_{yz}$ -orbitály atómu síry s $2p_z$ -orbitálmi troch kyslíkových atómov za vzniku troch väzbových a troch protiväzbových molekulových π -orbitálov (obr. 13.10). Tri elektróny z atómu síry a jeden elektrón z každého atómu kyslíka obsadzujú tri väzbové štvorcentrové π -orbitály, ktoré javia prevahu elektrónovej hustoty pri kyslíkových atómoch.

Plynný oxid sírový sa ochladením kondenzuje na priehľadnú látku podobnú ľadu (b. t. 16,8 °C), ktorá sa skladá z trimérnych molekúl $(\text{SO}_3)_3$ cyklickej štruktúry (obr. 13.11). Časom samovoľne prechádza na inú, stálejšiu modifikáciu, ktorá sa skladá z bielych, hodvábne lesklých, plstovitých ihličiek a má vyšší bod topenia. Táto modifikácia obsahuje polymérne molekuly $(\text{SO}_3)_x$, tvorené nekonečnými lomenými refazami (obr. 13.12). Okrem toho je známa aj tretia, najstálejšia modifikácia, ktorá sa topí pri ešte vyššej teplote.

V polymérnom oxide sírovom je centrálny atóm síry tetraedricky obklopený štyrmi atómami kyslíka, z ktorých dva majú úlohu mostíka. Väzby atómu síry

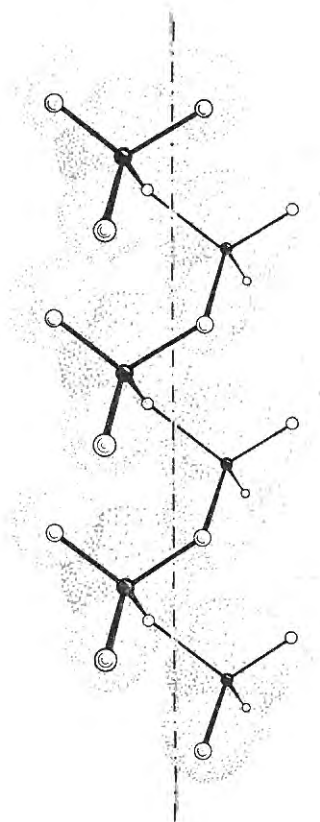
s týmito atómami kyslíka sú zväčša jednoduché, no väzby s vonkajšími atómami kyslíka sú zdvojené prítomnosťou väzieb π_d .

Oxid sirový vzniká priamym zlučovaním oxidu siričitého s kyslíkom



Obr. 13.11. Model molekuly $(\text{SO}_3)_3$

● - S ○ - O



Obr. 13.12. Model molekuly $(\text{SO}_3)_n$

Táto reakcia je vratná, a pretože sa pri nej uvoľňuje teplo, posúva sa rovnováha zvyšovaním teploty v smere rozkladu oxidu sírového. Pri nízkej teplote je však rýchlosť reakcie veľmi malá, ale dá sa účinne zvýšiť, ak sa použijú niektoré katalyzátory, ktoré majú schopnosť vystupovať ako prenášače kyslíka. V týchto podmienkach prebieha reakcia s dostatočnou rýchlosťou už pri 400 až 500 °C.

Na rozdiel od teploty má zvýšenie tlaku podľa princípu pohyblivej rovnováhy priaznivý účinok na tvorbu oxidu sírového.

Rovnováha reakcie (13.59) je pri danej teplote určená rovnovážnou konštantou

$$K_p = \frac{\{p(\text{SO}_3)\}^2}{\{p(\text{SO}_2)\}^2 p(\text{O}_2)} \quad (13.60)$$

z ktorej priamo vyplýva vzťah

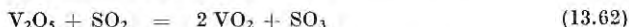
$$\frac{p(\text{SO}_3)}{p(\text{SO}_2)} = K_p \sqrt{p(\text{O}_2)} \quad (13.61)$$

Pomer $p(\text{SO}_3)/p(\text{SO}_2)$, udávajúci výťažok oxidu sírového, je podľa toho úmerný odmocnине z parciálneho tlaku kyslíka a možno ho teda zvýšiť prímiešaním vzduchu k rovnovážnej sústave.

Reakcia (13.59) je technicky veľmi dôležitá, pretože je základom priemyselnej výroby kyseliny sírovej.

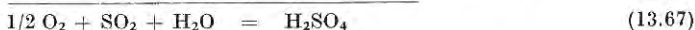
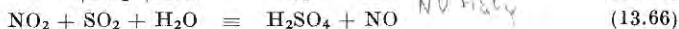
Priemyselne sa vyvinuli dva postupy výroby kyseliny sírovej z oxidu siričitého, tzv. kontaktná a nitrózová metóda. V súčasnosti sa síce používajú obidva postupy, no častejšie metóda kontaktná.

Pri kontaktnnej metóde sú katalyzátormi tuhé látky, uložené v tzv. kontaktných telesách. Pôvodne sa ako katalyzátor používala platina, v súčasnosti sa bežne používa oxid vanadičný. Oxidácia oxidu siričitého na oxid sírový účinkom oxidu vanadičného sa môže zjednodušené vysvetliť vznikom oxidu vanadičitého ako medziproduktu



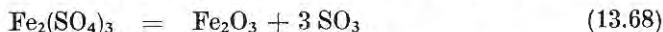
Rýchlosť reakcie (13.62) a (13.63) je podstatne vyššia než rýchlosť priamej reakcie (13.64).

Pri nitrózovej metóde ako homogénne katalyzátory sa používajú oxidy dusíka. Oxidáciu oxidu siričitého možno schematicky vyjadriť rovnicami



Starší postup pri nitrózovej metóde bol tzv. komorový; novší postup je vežový.

Oxid sírový možno pripraviť aj termickým rozkladom niektorých síranov



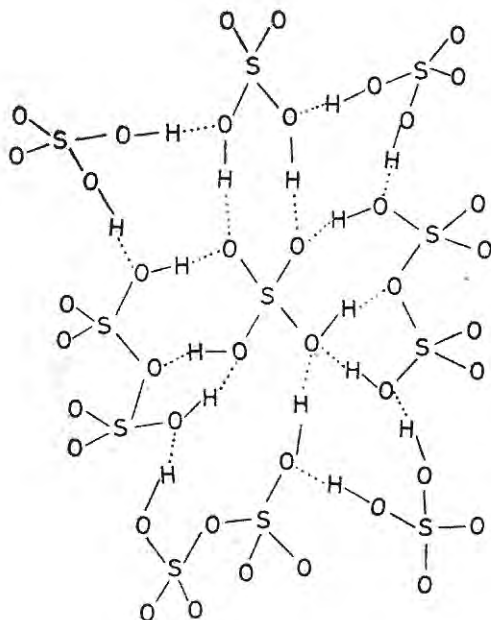
Táto reakcia sa v minulosti používala na výrobu kyseliny sírovej, no dnes už nemá technický význam.

Kyselina sírová H_2SO_4 vzniká reakciou oxidu sírového s vodou



Oxid sírový sa energicky zlučuje s vodou (má silné dehydratačné vlastnosti), preto je reakcia (13.69) veľmi prudká a niekedy môže mať až explozívny charakter.

Technologické uskutočnenie reakcie oxidu sírového s vodou je pomerne komplikované, keďže pritom vzniká hmľa kyseliny sírovej a disírovej, ktorá sa ťažko usadzuje. Obťažnosť tohto procesu súvisí s takým usporiadaním molekúl kyseliny sírovej, prípadne disírovej v hmle, pri ktorom povrch kvapôčok tvoria negatívne nabité atómy kyslíka, ktoré sa navzájom odpudzujú (obr. 13.13). Okrem toho plynňý oxid sírový pri styku s vodou čiastočne prechádza na polymérnu modifikáciu, ktorá reaguje s vodou len pozvoľna. Z týchto príčin sa pri kontaktnej metóde oxid sírový neabsorbuje vo vode, ale v koncentrovanej kyseline sírovej, pričom vzniká tzv. *oleum*, t. j. roztok oxidu sírového v kyseline sírovej.



Obr. 13.13. Usporiadanie molekúl v kvapôčke hmly $\text{SO}_3\text{—H}_2\text{O}$

Celú výrobu kyseliny sírovej možno rozdeliť na niekoľko etáp:

- a) príprava zmesi oxidu siričitého a vzduchu,
- b) čistenie tejto plynnej zmesi,
- c) oxidácia oxidu siričitého na oxid sírový za použitia katalyzátorov,
- d) príprava kyseliny sírovej, prípadne olea.

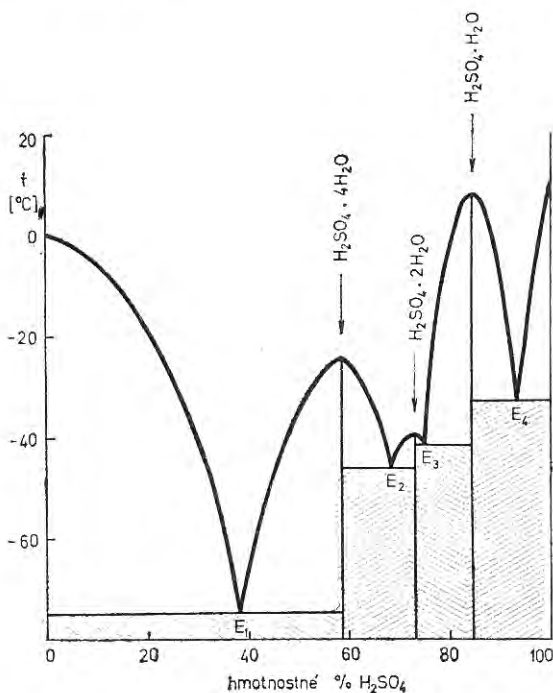
Pri nitrozovej metóde je oxidácia oxidu siričitého na oxid sírový spojená so vznikom kyseliny sírovej (pozri str. 326). Takto pripravená kyselina sírová je menej čistá, než kyselina získaná kontaktným spôsobom a musí sa ešte koncentrovať.

Čistá kyselina sírová je bezfarebná olejovitá kvapalina (b. t. $10,36^\circ\text{C}$, $\rho = 1,836 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ pri 15°C). Malým množstvom vody sa bod topenia pozorovateľne znižuje; napr. 96% kyselina sírová má bod topenia len $3,0^\circ\text{C}$. Pri odparovaní čistej kyseliny sírovej zo začiatku unikajú pary oxidu sírového a potom pri 338°C 98,3% kyselina sírová dosahuje konštantný bod varu (azeotropická zmes $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$,

porovnaj str. 286). Kyselina tejto koncentrácie sa získa aj pri destilácii zriedenej kyseliny, lenže v tomto prípade najskôr uniká vodná para. Takáto kyselina sírová sa obvykle označuje ako *koncentrovaná*.

Kyselina sírová sa s vodou mieša v každom pomere. Pri rozpúšťaní vo vode nastáva objemová kontrakcia a uvoľňuje sa veľké množstvo tepla (85,4 kJ na mól H_2SO_4 v nadbytku vody pri 20 °C). Pohlcuje vodnú paru aj zo vzduchu, a preto sa v laboratóriu používa ako vysušovadlo.

Na obr. 13.14 je znázornený *diagram tuhnutia* sústavy kyseliny sírovej a vody, ktorý udáva body tuhnutia tejto sústavy v závislosti od jej zloženia (podrobnejšie pozri str. 461).

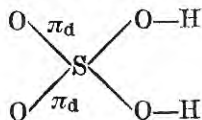


Obr. 13.14. Diagram tuhnutia sústavy $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$;

E_1 až E_4 — eutektické body (porov. str. 461)

Maximá na krivke tuhnutia udávajú zloženie rôznych hydrátov, existujúcich vo vodnom roztoku kyseliny sírovej, ako napr. $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (b. t. 8,5 °C), $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (b. t. —38 °C) a $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (b. t. —27 °C).

Molekula kyseliny sírovej má takúto štruktúru

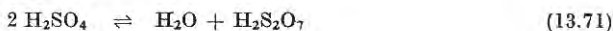


σ -väzby S—O sú tvorené hybridnými sp^3 -orbitálmi atómu síry. Väzby atómu síry s kyslíkovými atómami skupín OH sú prevažne jednoduché, kým väzby s koncovými atómami kyslíka sú silne zdvojené pomocou väzieb π_d .

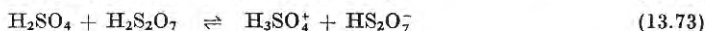
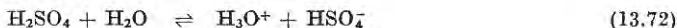
V čistej kyseline sírovej sa ušľachťujú rôzne chemické rovnováhy, v dôsledku ktorých okrem molekúl H_2SO_4 sú tam prítomné aj rôzne iné molekuly alebo ióny. Vždy nastáva autoprotolýza kyseliny sírovej



a takisto kondenzácia kyseliny sírovej na kyselinu disírovú

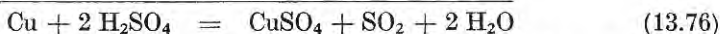
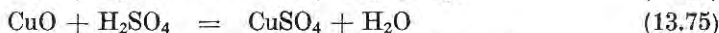
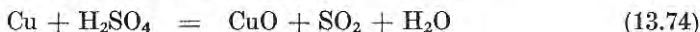


Produkty reakcie (13.71) potom reagujú s kyselinou sírovou



Kyselina sírová vystupuje ako silná kyselina už oproti veľmi slabým zásadám, ktorým úplne odovzdáva protóny. Preto je vo vodných roztokoch aj pri koncentrácii napr. $c = 1 \text{ M}$ prakticky stopercentne ionizovaná. Anión HSO_4^- sa správa ako stredne silná kyselina a jeho protolytická konštanta pri 18°C je $1,29 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

Koncentrovaná kyselina sírová má silné oxidačné vlastnosti. Oxiduje za horúca niektoré ušľachťilé kovy (s kladným štandardným potenciálom)



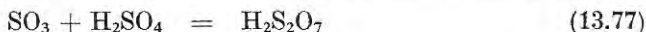
Ďalej oxiduje sírovodík na síru, jodovodík a bromovodík na jód a bróm (nie však chlorovodík) a za horúca aj uhlík na oxid uhličitý.

Okrem oxidačných vlastností má koncentrovaná kyselina sírová aj silne dehydratačné vlastnosti a mnohým organickým látkam odoberá vodu, takže spôsobuje ich zuhoľnatenie.

Zriedená kyselina sírová nemá na rozdiel od koncentrovanej kyseliny schopnosť podliehať redukcii z S^{VI} na S^{IV} , a preto rozpúšťa len kovy so záporným štandardným potenciálom.

Z technického hľadiska je dôležité správanie sa kyseliny sírovej k železu. Kým v zriedenej, prípadne nie príliš koncentrovanej kyseline sírovej sa železo ľahko rozpúšťa, veľmi koncentrovanou kyselinou sa pasivuje (pozri str. 530), a preto je oproti nej veľmi odolné. To umožňuje transportovať koncentrovanú kyselinu sírovú (više 93%) v ocelových cisternách.

Ak kyselina sírová obsahuje rozpustený oxid sírový v pomere látkových množstiev 1 : 1, hlavnou zložkou sústavy je kyselina disírová $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, ktorá vzniká reakciou

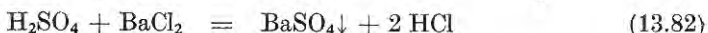
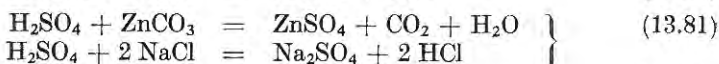
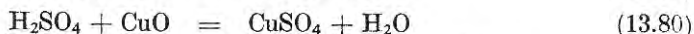
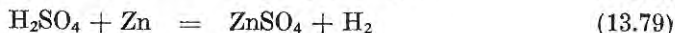
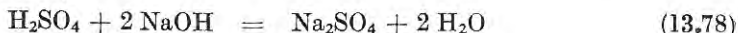


Ak je obsah kyslíčnika sírového väčší, tvorí sa zrejme aj kyselina trisírová $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ a tetrasírová $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$. Tieto kyseliny sa však už stopami vody rozkladajú na kyselinu sírovú.

Kyselina sírová a óleum majú veľké použitie v priemysle a v chemických laboratóriách. Veľké množstvo kyseliny sírovej sa spotrebuje najmä na výrobu priemyselných hnojív, ďalej v organickej výrobe, v petrolejárskom priemysle, v papierenstve a v textilnom priemysle. Vo všeobecnosti možno povedať, že nieto takmer odvetvia chemickej technológie, v ktorom by sa kyselina sírová nepoužívala. Preto sa jej výroba neustále zvyšuje a jej spotreba môže byť meradlom vyspelosti v mnohých chemických priemyselných oblastiach.

Kyselina sírová je dvojsýtna kyselina a tvorí dva rady solí: *hydrogensírany* MHSO_4 a *sírany* M_2SO_4 .

Sírany sa najčastejšie pripravujú neutralizáciou hydroxidov kyselinou sírovou (13.78), pôsobením kyseliny sírovej na neušľachtilé kovy (13.79) a oxidy kovov (13.80), rozkladom solí slabších, prípadne prechavejších kyselín kyselinou sírovou (13.81) a zrážaním (13.82)



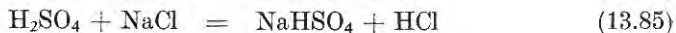
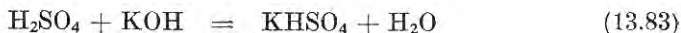
Ako sme už uviedli (pozri str. 315 a 323), *sírany* môžu vznikáť aj oxidáciou sulfidov a siričitanov.

Väčšina *síranov* je vo vode dobre rozpustná. Málo rozpustné sú *sírany* kovov podskupiny vápnika a *síran olovnatý*.

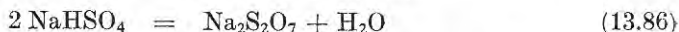
Sírany *alkalických kovov* sa topia bez rozkladu. Niektoré *sírany* sa však pri vyššej teplote rozkladajú, pričom vzniká oxid kovu a oxid sírový, prípadne produkty jeho rozkladu (oxid siričitý a kyslík). Lahko sa rozkladajú *sírany* kovov v oxidačnom stupni III. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

Síranový anión SO_4^{2-} má štruktúru tetraédra, v ktorého strede sa nachádza atóm síry. Vzdialenosť $\text{S}-\text{O}$ je 0,149 nm, takže je o 0,020 nm kratšia ako vypočítaná vzdialenosť $\text{S}-\text{O}$ pre jednoduchú väzbu, ktorá je 0,169 nm. Väzbové pomery sú celkom podobné tým, ktoré sme vysvetlili pri anióne ClO_4^- (pozri str. 279). Podľa toho tvorí atóm síry hybridnými sp^3 -orbitálmi štyri σ -väzby a dvoma 3d_π -($3\text{d}_{x^2-y^2}$ - a 3d_{z^2} -) orbitálmi π -väzby so štyrmi atómami kyslíka; π -väzbový poriadok je 1/2.

Tuhé *hydrosírany* sú známe len pri *alkalických kovoch*. Vo vode sú dobre rozpustné a pripravujú sa reakciou kyseliny sírovej s hydroxidmi, *síranmi* alebo *chloridmi alkalických kovov*

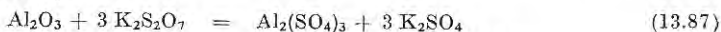


Zahrievaním *hydrogensíranov* vznikajú *disírany* $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_7$



Štruktúra *disíranového aniónu* $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ je znázornená na obr. 13.15. V súhlase s medzijadrovými vzdialenosťami sú väzby atómov síry s mostíkovým atómom kyslíka skôr jednoduché, kým väzby s vonkajšími atómami kyslíka sú silne zdvojené prostredníctvom π -väzieb (pre π -väzbový poriadok vychádza 0,6).

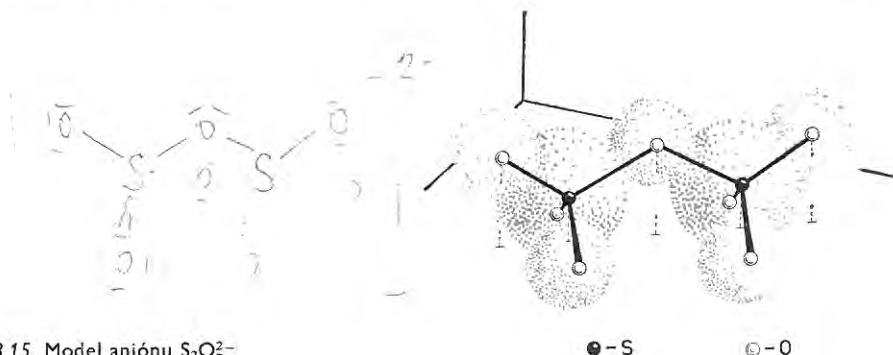
Najdôležitejší je *disíran draselný* $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, ktorý sa používa na rozklad ťažkorozpustných oxidov (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2). Tavením týchto oxidov s *disíranom* draselným vznikajú vo vode dobre rozpustné *sírany*



Sú známe aj *trisírany* s aniónom $\text{S}_3\text{O}_{10}^{3-}$, napr. *trisíran* *nitrylu* $(\text{NO}_2)_2\text{S}_3\text{O}_{10}$.

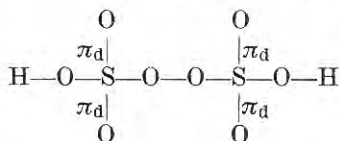
Peroxidy a peroxokyseliny síry

Peroxid síry SO_4 sa pripravuje účinkom tichého elektrického výboja na zmes suchého oxidu siričitého a kyslíka v ozonizátore. Je to biela tuhá látka. Pri 3°C sa rozkladá a vzniká oranžová kvapalina stechiometrického zloženia S_2O_7 . S vodou sa nezlúčuje na kyselinu peroxosírovú, ale v styku s ňou sa rozkladá a uvoľňuje sa kyslík. Má silné oxidačné vlastnosti, napr. manganaté soli oxiduje na manganistany.

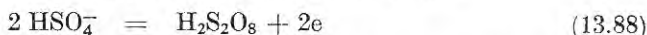


Obr. 13.15. Model aniónu $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$

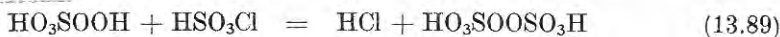
Kyselina peroxodisírová $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ je tuhá kryštalická látka (b. t. 60°C), veľmi hygroskopická. Okrem väzieb $\text{S}-\text{O}$ a $\text{S}-\text{OH}$ obsahuje peroxidovú väzbu $-\text{O}-\text{O}-$



Pripravuje sa elektrolyzou stredne koncentrovaných roztokov kyseliny sírovej pri nízkej teplote za použitia vysokej prúdovej hustoty na anóde



Môže sa pripraviť aj reakciou kyseliny peroxosírovej (pozri ďalej) s kyselinou chlorosírovou

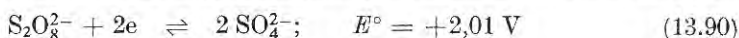


Kyselina peroxodisírová je silná dvojsýtna kyselina. Z jej solí, *peroxodisíranov* $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_8$, je dobre známy peroxodisíran amónny $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ a peroxodisíran draselný $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

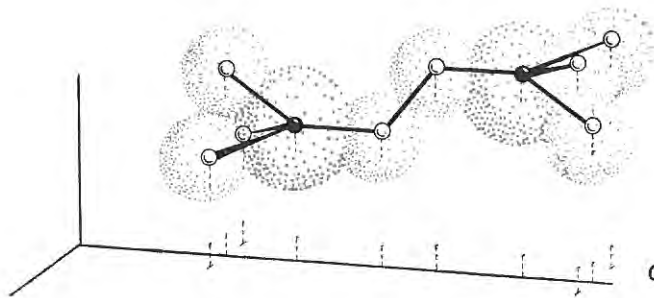
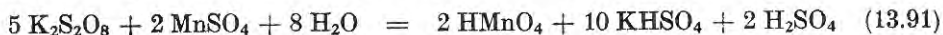
Peroxodisíranový anión vzniká anodickou oxidáciou síranového aniónu v podobných podmienkach, ako sa pripravuje kyselina peroxodisírová. Štruktúra peroxodisíranového aniónu $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ je znázornená na obr. 13.16. Vzdialenosť $\text{S}-\text{O}$ je $0,150 \text{ nm}$, vzdialenosť $\text{O}-\text{O}$ je $0,131 \text{ nm}$ a uhol $\text{S}-\text{O}-\text{O}$ je 128° .

Takmer všetky peroxodisírany, okrem draselnej soli, sú dobre rozpustné vo vode a ich roztoky sú pomerne stále.

Kyselina peroxodisírová a peroxodisírany majú silné oxidačné vlastnosti

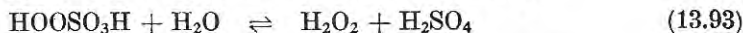
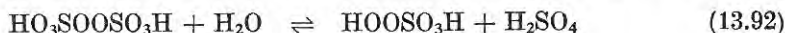


Oxidujú mangánaté soli na manganičité, prípadne až na kyselinu manganistú, železnaté soli na železité, strieborné soli na peroxid strieborný Ag_2O_2 a pod.



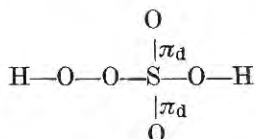
Obr. 13.16. Model aniónu $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

Voľná kyselina peroxodisírová sa vo vodných roztokoch ľahko rozkladá, pričom popri kyseline sírovej vzniká najskôr kyselina peroxosírová a potom peroxid vodíka

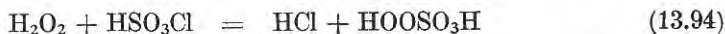


Tieto reakcie sa v technickom meradle používajú pri príprave peroxidu vodíka (pozri str. 273).

Kyselina peroxosírová (kyselina Caroova) H_2SO_5 je tuhá kryštalická látka (b. t. 45°C). Obdobne ako kyselina peroxodisírová vedľa väzieb $\text{S}-\text{O}$ a $\text{S}-\text{OH}$ obsahuje peroxidovú väzbu $-\text{O}-\text{O}-$



Okrem uvedenej reakcie kyseliny peroxodisírovej s vodou možno kyselinu peroxosírovú pripraviť aj účinkom peroxidu vodíka na koncentrovanú kyselinu sírovú za studena (spätná reakcia jej rozkladu vodou) alebo na kyselinu chlorosírovú



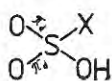
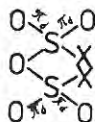
Kyselina peroxosírová je silná jednosýtna kyselina. Jej soli M^+HSO_5 sú nestále. Má oxidačné vlastnosti podobne ako kyselina peroxodisírová.

Halogenidy kyslíkatých kyselín síry

Nahradením jednej alebo oboch hydroxylových skupín v kyslíkatých kyselinách síry atómami halogénu sa odvodzujú halogenidy týchto kyselín. Poznáme halogenidy kyseliny siričitej, sírovej a disírovej typu SOX_2 , SO_2X_2 , HSO_3X a $\text{S}_2\text{O}_5\text{X}_2$, ktoré sú aj so svojimi fyzikálnymi vlastnosťami uvedené v tab. 13.6.

Tabuľka 13.6

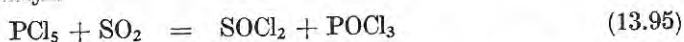
PREHĽAD HALOGENIDOV KYSELÍN SÍRY

Východisková kyselina	Štruktúrny vzorec	Fluoridy	Chloridy	Bromidy
H_2SO_3		SOF_2 b. t. $-110,5\text{ }^{\circ}C$ b. v. $-43,8\text{ }^{\circ}C$ bezfarebný plyn	$SOCl_2$ b. t. $-105\text{ }^{\circ}C$ b. v. $78,8\text{ }^{\circ}C$ bezfarebná kvapalina	$SOBr_2$ b. t. $-52\text{ }^{\circ}C$ rozkladá sa, červená kvapalina
		SO_2F_2 b. t. $-136\text{ }^{\circ}C$ b. v. $-55,4\text{ }^{\circ}C$ bezfarebný plyn	SO_2Cl_2 b. t. $-51,4\text{ }^{\circ}$ b. v. $69,1\text{ }^{\circ}C$ bezfarebná kvapalina	
H_2SO_4		HSO_3F b. t. $-87,3\text{ }^{\circ}C$ b. v. $165,5\text{ }^{\circ}C$ bezfarebná kvapalina	HSO_3Cl b. t. $-80\text{ }^{\circ}C$ b. v. $158\text{ }^{\circ}C$ bezfarebná kvapalina	
$H_2S_2O_7$		$S_2O_5F_2$	$S_2O_5Cl_2$ b. t. $39-37\text{ }^{\circ}C$ b. v. $152,5\text{ }^{\circ}C$ bezfarebná kvapalina	

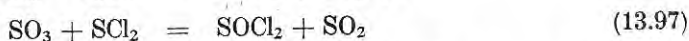
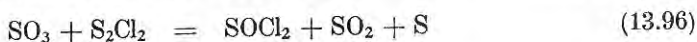
Zo všetkých halogenidov kyslíkatých kyselín síry sú najdôležitejšie chloro-deriváty kyseliny siričitej a kyseliny sírovej.

Molekuly SOX_2 majú tvar trojbokej pyramídy s atómom síry vo vrchole; vzdialenosť $S-O$ je asi $0,145\text{ nm}$. Tri neekvivalentné hybridné sp^3 -orbitály atómu síry sa používajú na σ -väzby a vo štvrtom sa nachádza voľný elektrónový pár. Väzba $S-O$ je zdvojená pomocou väzby π_d , a to tým silnejšie, čím je elektronegativita halogénu väčšia.

Dichlorid tionylu (dichlorid-oxid siričitý) $SOCl_2$ sa pripravuje účinkom chloridu fosforečného na oxid siričitý



Technicky sa vyrába reakciou oxidu sírového s chloridom sírnym, prípadne sírnatým

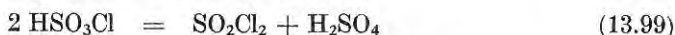


Molekuly SO_2X_2 majú tvar deformovaného tetraédra s atómom síry v jeho strede. σ -väzby atómu síry sú tvorené jeho neekvivalentnými hybridnými sp^3 -orbitálmi. Väzby $S-O$ sú zdvojené prostredníctvom väzieb π_d .

Dichlorid sulfurylu (dichlorid-oxid sírový) SO_2Cl_2 sa pripravuje priamou syntézou oxidu siričitého a chlóru v prítomnosti katalyzátora (napr. gáfru)



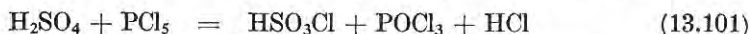
alebo termickým rozkladom kyseliny chlorosírovej



Kyselina chlorosírová (kyselina chlór-sulfónová) HSO_3Cl sa pripravuje (aj technicky) priamou syntézou oxidu sírového a chlorovodíka

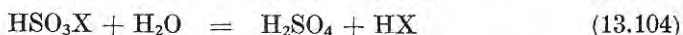
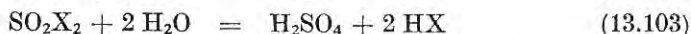
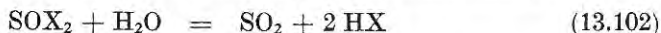


Získa sa aj reakciou koncentrovanej kyseliny sírovej s chloridom fosforečným



Používa sa často v organických syntézach a ako dymotvorná látka.

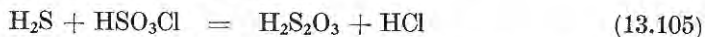
Všeobecnou vlastnosťou halogenidov kyslíkatých kyselín je, že sa vodou rozkladajú. Rozkladom halogenidov kyselín síry a halogenokyselín síry vodou vzniká okrem halogenovodíkovej kyseliny kyselina sírová, prípadne oxid siričitý



Kým kyselina chlorosírová reaguje s vodou búrlivo až explozívne, fluoroderiváty sa vodou rozkladajú len veľmi pomaly.

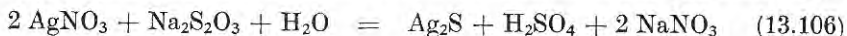
Tiokyseliny síry

Kyselina tiosírová $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ je veľmi nestála. Voľná sa nedávno pripravila reakciou sírovodíka s oxidom sírovým pri -78°C . Môže sa pripraviť aj reakciou sírovodíka s kyselinou chlorosírovou pri takej istej teplote

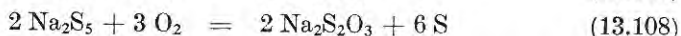
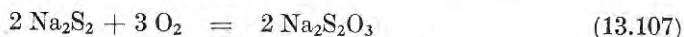


Solí kyseliny tiosírovej sú *tiosírany* $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Štruktúra tiosíranového aniónu $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ je podobná štruktúre síranového aniónu (pozri str. 330), len jeden atóm kyslíka je nahradený atómom síry. Vzdialenosť S—S je 0,199 nm a vzdialenosť S—O je 0,148 nm. Tieto vzdialenosti naznačujú pomerne slabé zdvojenie väzby S—S, avšak značné zdvojenie väzieb S—O (ako v síranovom anióne).

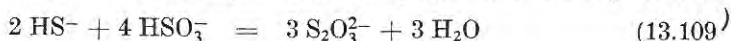
Na rozdielny charakter atómov síry v tiosíranovom anióne poukazuje napr. reakcia dusičnanu strieborného s tiosíranom sodným vo vodnom roztoku za tepla



Prakticky najvýznamnejší je tiosíran sodný $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Technicky sa obvykle získava oxidáciou polysulfidov vzdušným kyslíkom



Tiosírany môžeme pripraviť aj zavádzaním plynnej zmesi oxidu siričitého a sírovodíka v správnom pomere do vodných roztokov hydroxidov alkalických kovov



ďalej zohrievaním suspenzie síry v roztoku siričitanu

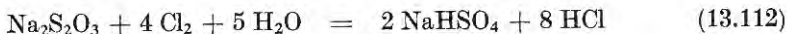


a inými spôsobmi.

Pôsobením kyselín sa tiosíran vo vodných roztokoch rozkladajú na oxid siričitý, síru a vodu

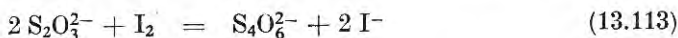


Pôsobením silnejších oxidačných činidiel (chlór, bróm a i.) sa tiosíran menia na síran



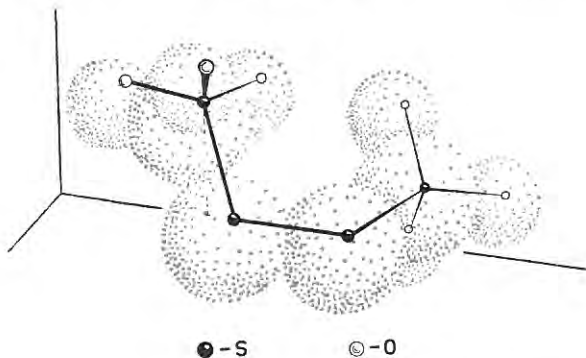
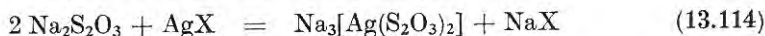
Táto reakcia umožňuje používať tiosíran ako tzv. antichlór.

Pôsobením slabších oxidačných činidiel, napr. jódu, sa tiosíran oxidujú na tetratiónan



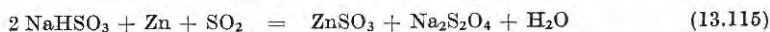
Táto reakcia sa často využíva v odmernej analytickej chémii (jodometria).

Významné je použitie tiosíranu sodného vo fotografii. Tiosíran sodný je podstatnou súčasťou ustaľovača, ktorý má po vyvolaní negatívu alebo pozitívu odstrániť z filmu halogenidy striebra. Ide v podstate o vznik rozpustnej komplexnej zlúčeniny bis(tiosulfáto)striebornanu trojsodného $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$

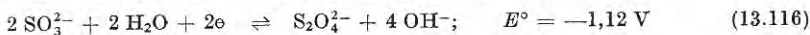


Obr. 13.17. Model aniónu $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

Kyselina ditioničitá $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ nie je vo voľnom stave známa. Jej soli, ditióničitany $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_4$, sa môžu pripraviť redukciou vodných roztokov hydrogensiričitanov zinkom v prítomnosti oxidu siričitého



Ditióničitanový anión $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ má konfiguráciu $\text{O}_2\text{S}-\text{SO}_2$ s veľkou vzdialenosťou $\text{S}-\text{S}$ 0,239 nm. Ditióničitany majú vysoký negatívny oxidačno-redukčný potenciál



a preto účinkujú v zásaditom prostredí ako silné redukčné činidlá.

Kyselina ditiónová $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ je známa len v roztoku. Jej mangánatá soľ (popri sírane mangánatom) sa získava zavádzaním oxidu siričitého do vodnej suspenzie oxidu manganičitého



Ditiónanový anión $S_2O_4^{2-}$ má usporiadanie O_3S-SO_3 . Vzdialenosť $S-O$ je 0,143 nm, takže tieto väzby sú prevažne dvojité. Ditiónaný sú veľmi stálie a odolné proti oxidácii aj redukcii.

Kyseliny polytiónové $H_2S_nO_6$ ($n = 3$ až 6) sú prítomné v roztoku, ktorý vzniká zavádzaním sírovodíka do vodného roztoku oxidu siričitého. Pri odparovaní tohto roztoku sa polytiónové kyseliny rozkladajú na kyselinu sírovú, oxid siričitý a síru. Stálejšie než voľné kyseliny sú ich soli, *polytiónany* $M_2S_nO_6$, najmä polytiónany alkalickej kovov. Polytiónanové anióny majú dve skupiny SO_3 viazané na atóm síry, prípadne na reťazce tvorené dvoma alebo viacerými atómami síry (obr. 13.17).

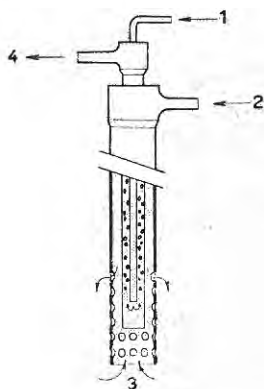
VÝSKYT V PRÍRODE A ZÍSKAVANIE SÍRY

Síra sa nachádza v zemskej kôre (0,03 mólových %). Vychádzajúc z poznatku, že meteority vždy obsahujú sulfid železnatý, prišlo sa k záveru, že aj jadro Zeme obsahuje síru.

V dôsledku oxidačných a lúžiacich procesov značné množstvo síry sa dostalo z litosféry do hydrosféry, kde sa síra nachádza v podobe rozpustných síranov.

V atmosfére sa síra trvalo nevyskytuje, lebo jej prechavé zlúčeniny, napr. sírovodík, sírouhľik a pod., sú v bežných podmienkach nestále, postupne sa oxidujú a v konečnej fáze vznikajú neprchavé zlúčeniny síry. V oblasti niektorých priemyselných závodov sú však v atmosfére prítomné také množstvá prechavých zlúčenín síry, ktoré sú zdraviu škodlivé.

V prírode sa síra vyskytuje v troch formách: ako *elementárna síra*, v podobe *sulfidov* a *síranov*. V hĺbke zeme sú stále len sulfidy, a to až do rozhrania pásma



Obr. 13.18. Schéma Fraschovej metódy;

1 — Prívod stlačeného horúceho vzduchu, 2 — Prívod horúcej vody, 3 — Tok kvapalnej síry, 4 — Odtok spenenej zmesi kvapalnej síry a vody

zvetrávania (oxidačné pásmo). V tomto pásme sú potom stále len sírany. Touto skutočnosťou možno vysvetliť, že v prírode sa vyskytujú takmer v rovnakom množstve sulfidy a sírany. V podobe síranov je síra zlúčená najmä s alkalicjnými kovmi

a kovmi alkalických zemín. V podobe sulfidov je zlúčená takmer výlučne s ťažkými kovmi, najmä železom, meďou, olovom a ortuťou.

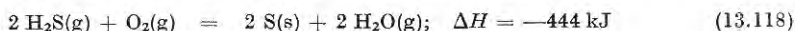
Najdôležitejšie zlúčeniny síry, ktoré sa vyskytujú v prírode, sú *Glauberova soľ* $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, *sadrovec* $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, *baryt* BaSO_4 , *pyrit* FeS_2 , *sfalerit* ZnS , *rumelka (cinabarit)* HgS , *galenit* PbS , *chalkozin* Cu_2S a *chalkopyrit* CuFeS_2 .

Z ekonomického hľadiska sú sulfidy hodnotné najmä ako surovina na získavanie kovov; výnimkou je pyrit, ktorý sa ťaží predovšetkým pre obsah síry (pozri str. 320).

Väčšina síry sa nepripravuje, ale len ťaží, keďže sa v prírode nachádza voľná vo veľkých ložiskách. Starší spôsob baníckeho dobývania síry je už dnes prakticky úplne opustený. V súčasnosti sa síra najčastejšie získava *Frashovou metódou*, podľa ktorej sa síra pod zemou roztápa prehriatou vodnou parou, vŕhanou sondami, a skvapalnená síra sa vytláča na povrch teplým stlačeným vzduchom (obr. 13.18). Takto získaná síra je veľmi čistá (99,6 %) a obvykle sa ďalej ani nerafinuje.

Keď sa pary síry vedú do komôr zohriatych vyše 120°C , získava sa kvapalná síra, ktorá sa odlieva do foriem (tzv. kolíková síra). *Kolíková síra* a *sírny kvet* sú bežnými predajnými formami elementárnej síry.

Síra sa získava aj z rôznych technických plynov (koksárenský plyn, sviatiplyn, vodný plyn a pod.), v ktorých sa nachádza najmä v podobe sírovodíka. Neúplným spaľovaním sírovodíka pomocou kyslíka za prítomnosti katalyzátorov v tzv. *Clausových peciach (Clausov proces)* vzniká elementárna síra.



Podľa iného spôsobu sa technický plyn, ktorý obsahuje sírovodík, vedie nad hydroxidom železitým, čím vzniká sulfid železitý, ktorý sa vzdušným kyslíkom mení na hydroxid a elementárnu síru.

Elementárnu síru možno získať z technických plynov aj vtedy, ak je v nich prítomná v podobe oxidu siričitého. Keď sa napr. konvertorový plyn (pozri str. 641), ktorý obsahuje oxid siričitý, vedie nad zohriatym uhlím, vzniká síra a oxid uhličitý



Takto pripravená technická síra sa čistí destiláciou.

14. DUSÍK

Dusík patrí do piatej skupiny periodickej sústavy. Okrem dusíka sa do tejto skupiny zaraďuje fosfor, podskupina vanádu: vanád, niób a tantal (podskupina Va) a podskupina arzénu: arzén, antimón a bizmut (podskupina Vb). Elektrónové konfigurácie atómov prvkov V. skupiny sú uvedené v tab. 14.1.

Spoločným znakom elektrónovej konfigurácie prvkov podskupiny Vb je, že im chýbajú do elektrónovej konfigurácie najbližšieho vzácneho plynu tri elektróny. Valenčnou vrstvou je n -vrstva s elektrónovou konfiguráciou $(ns)^2 (np)^3$. Valenčnou vrstvou prvkov podskupiny Va (prechodné kovy) je $(n-1)$ - a n -vrstva s elektrónovou konfiguráciou $((n-1)d)^3 (ns)^2$ (vanád, tantal), prípadne $((n-1)d)^4 (ns)^1$ (niób).

Spôsob väzby

Elektrónová konfigurácia atómu dusíka v základnom stave je $(1s)^2 (2s)^2 (2p_x)^1 (2p_y)^1 (2p_z)^1$ s tromi nespárenými elektrónmi v orbitáloch $2p$. Atóm dusíka by prijať troch elektrónov mohol nadobudnúť elektrónovú konfiguráciu najbližšieho vzácneho plynu neónu $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6$



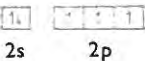
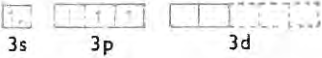
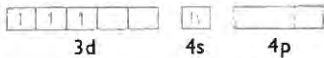
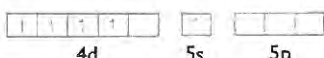
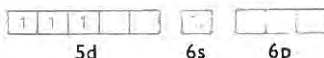
Napriek tomu sa v zlúčeninách s aniónom N^{3-} v skutočnosti nestretávame. Súvisí to s tým, že vznik záporne nabitých jednoduchých iónov s mocnstvom -2 a tým skôr -3 je energeticky nevýhodný (pozri str. 92). Napríklad v nitríde horečnatom Mg_3N_2 , v ktorom sa pôvodne predpokladala iónová väzba, sa na atóme dusíka namiesto náboja -3 experimentálne zistil efektívny náboj len $-0,9$. Okrem amidov $\text{M}^{\text{II}}\text{NH}_2$ a prípadne niektorých imidov $\text{M}^{\text{II}}\text{NH}$ majú väzby atómu dusíka v zlúčeninách prevažujúci kovalentný charakter.

Nepolárnou kovalentnou väzbou je atóm dusíka viazaný spravidla v zlúčeninách s väzbou $\text{N}-\text{N}$, a to jednoduchou aj násobnou, napr. $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$, $\text{FN}=\text{NF}$ alebo $\text{N}\equiv\text{N}$. Kovalentné väzby atómu dusíka s atómami iných prvkov sú však vždy do istej miery polárne.¹⁾

¹⁾ Väzby $\text{N}-\text{Cl}$ sú prakticky nepolárne vzhľadom na rovnakú elektronegativitu dusíka a chlóru.

Tabuľka 14.1

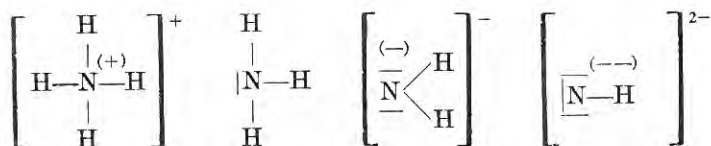
ELEKTRÓNOVÉ KONFIGURÁCIE ATÓMOV PRVKOV PIATEJ SKUPINY

Prvok	Počet elektrónov vo vrstvách						Orbitály použiteľné na väzby a ich obsadenie v atóme		
	K	L	M	N	O	P			
N	2	5							
P	2	8	5						
V	2	8	11	2					
As	2	8	18	5					
Nb	2	8	18	12	1				
Sb	2	8	18	18	5				
Ta	2	8	18	32	11	2			
Bi	2	8	18	32	18	5			

Ak má atóm dusíka v zlúčenine voľné elektrónové páry, môže sa viazať koordinátnou väzbou s inými atómami, najmä atómami kovov za vzniku komplexov. Poznáme veľa komplexov kovov s dusíkatými ligandmi, napr. amoniakom, pyridínom, rôznymi amínmi, hydrazínom, hydroxylamínom, prípadne ich derivátmi a pod.

Vzhľadom na to, že atóm dusíka má značne vysokú elektronegativitu a v zlúčeninách spravidla voľné elektrónové páry, je schopný viazať sa aj vodíkovými mostíkmi.

Pretože vo valenčnej vrstve atómu dusíka sú prítomné len orbitály s a p, vystupuje atóm dusíka v zlúčeninách najviac ako štvorväzbový. Okrem toho sa atóm dusíka bežne vyskytuje trojväzbový a niekedy aj dvojväzbový, prípadne jednoväzbový, ako napr.:



Tabuľka 14.2

CHARAKTERISTIKA NIEKTORÝCH TYPICKÝCH VÄZIEB N—O A N—N

Zlúčenina	Väzbový poriadok	Medzijadrová vzdialenosť [nm]	Väzbová energia [kJ . mol ⁻¹]
H ₂ N—OH	1	0,146	193
O ₂ N—OH	1	0,141	239
NO ₃	1,33	...	381
NO ₃ ⁻ (NaNO ₃)	1,33	0,121	...
CH ₃ NO ₂	1,5	0,122	431
NO ₂	1,75	0,119	469
FN=O	2	0,113	586
NO ₂ ⁺	2	0,115	665 ¹⁾
NO	2,5	0,115	632
NO ⁺	3	0,106	1105 ¹⁾
H ₂ N—NH ₂	1	0,147	159
FN=NF (cis)	2	0,125	477
N ₂ ⁺	2,5	0,112	845
N ₂	3	0,110	946

¹⁾ Hodnota vypočítaná za predpokladu, že po rozštiepení väzieb sa iónový náboj rozdelí rovnomerne medzi jednotlivé atómy.

Atóm dusíka vytvára okrem σ -väzieb veľmi často aj π -väzby a väzbový poriadok jeho väzieb môže mať hodnoty od 1 do 3. V tab. 14. 2. sú uvedené väzbové poriadky niektorých typických väzieb N—O a N—N, príslušné medzijadrové vzdialenosti a väzbové energie. Je zrejmé, že s rastúcim väzbovým poriadkom sa pravidelne znižuje medzijadrová vzdialenosť a zvyšuje väzbová energia.

Atóm dusíka vystupuje v zlúčeninách bežne v hybridnom stave SP³, pričom vytvára alebo štyri σ -väzby (NH₄⁺, R₄N⁺, R₃N—O), alebo tri, prípadne dve σ -väzby a má jeden, prípadne dva voľné elektrónové páry (NH₃, NH₂⁻). Vzhľadom na častý násobný charakter väzieb atómu dusíka stretávame sa pri ňom často aj s hybridizáciou SP² alebo SP. V prípade hybridizácie SP² sú prítomné alebo tri σ -väzby (HNO₃, NO₃⁻, CH₃NO₂, NO₂Cl), alebo dve σ -väzby a jeden voľný pár (NOF, NO₂⁻). Pri hybridizácii SP sa vyskytujú dve väzby σ (NO₂⁺), prípadne jedna väzba σ a jeden voľný elektrónový pár (NNO). Ak je atóm dusíka v hybridnom stave SP² alebo SP, zostávajú mu nezmenené jeden alebo dva orbitály 2p (2p_z, prípadne 2p_x a 2p_y) a tie sa využívajú na tvorbu π -väzieb. Tieto väzby sú najčastejšie delokalizované, a to trojcentrové, prípadne viaccentrové a možno ich najlepšie objasniť pomocou teórie MO.

Niektoré zlúčeniny dusíka (NO, NO₂) obsahujú nepárny počet elektrónov, takže pri niektorom atóme je porušená oktetová konfigurácia valenčnej vrstvy. Nepárny elektrón je, pravda, obťažné priradiť jednému určitému atómu molekuly a adekvátny opis elektrónovej štruktúry je tu možný len na základe teórie MO.

Prehľad väzbových možností atómu dusíka s pripojením príkladov typických zlúčenín nájdeme v tab. 14.3.

Z prítomnosti piatich elektrónov vo valenčnej vrstve atómu dusíka vyplýva, že maximálny kladný oxidačný stupeň dusíka je V a záporný —III. Kladný oxidačný stupeň uplatňuje dusík len v zlúčeninách s kyslíkom a fluórom, ktoré majú väčšiu elektronegativitu. Prehľad jednotlivých oxidačných stupňov dusíka s uvedením príkladov zlúčenín, v ktorých sa vyskytujú, je zostavený v tab. 14.4.

Tabuľka 14.3

VÄZBOVÉ MOŽNOSTI ATÓMU DUSÍKA

Typ hybridizácie	Väzby	Príklady
Atóm dusíka s oktetovou konfiguráciou		
¹⁾	$1\sigma + 3\text{ vp}$	NH_2^-
SP³	4σ $3\sigma + 1\text{ vp}$ $2\sigma + 2\text{ vp}$	NH_4^+ ; $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ NH_3 ; N_2H_4 ; NF_3 ; NCl_3 ; NH_2Cl NH_2^-
SP²	$3\sigma + 1\pi\text{ delok}$ $2\sigma + 1\pi\text{ delok} + 1\text{ vp}$	HNO_3 ; NO_3^- ; NO_2Cl NO_2^- ; NOF
SP	$2\sigma + 2\pi\text{ delok}$ $1\sigma + 2\pi + 1\text{ vp}$	NO_2^+ NNO (koncový atóm N)

Príklady látok, ktoré vysvetľujeme len teóriou MO:

NO (pozri str. 123).
 NO_2 (pozri str. 361).¹⁾ Pozri poznámku ¹⁾ v tab. 10.1.

Tabuľka 14.4

OXIDAČNÉ STUPNE DUSÍKA

- V** — N_2O_5 ; HNO_3 ; NO_3^-
IV — NO_2
III — HNO_2 ; NO_2^-
II — NO
I — $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$
0 — N_2
—I — NH_2OH
—II — N_2H_4
—III — NH_3

Príklady zlúčenín obsahujúcich dusík v rôznych oxidačných stupňoch

HN_3 : —I (jeden atóm) a 0; skupina (N_3): —I
 N_2O : II a 0; skupina (N_2): II

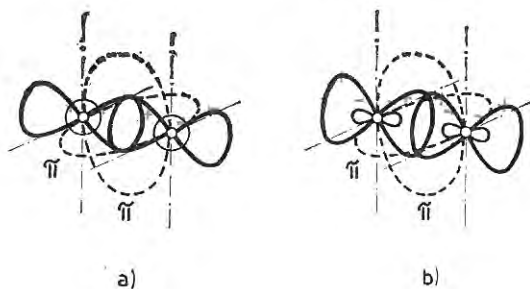
Oxidačný stupeň dusíka v intersticiálnych nitridoch sa neurčuje

DUSÍK AKO JEDNODUCHÁ LÁTKA

Dusík tvorí vo všetkých skupenstvách dvojatómové molekuly N_2 ; b. t. -210°C , b. v. $-195,80^\circ\text{C}$, kritické parametre sú v tab. 6.1. Vo vode sa rozpúšťa menej než kyslík (1 dm³ vody rozpúšťa pri 0°C 23 cm³ dusíka).

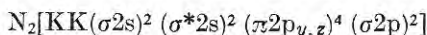
V zmysle Lewisovej oktetovej teórie sú v molekule N_2 obidva atómy dusíka viazané trojitou väzbou a okrem toho je na každom z nich prítomný voľný elektrónový pár: $|\text{N} \equiv \text{N}|$. Možno uvažovať, že prekrytím $2p_x$ -orbitálov dvoch atómov dusíka sa tvorí σ -väzba a prekrytím ich $2p_y$ - a $2p_z$ -orbitálov vznikajú dve π -väzby (obr. 14.1a). Podľa novších názorov je pravdepodobnejšie, že v atómoch dusíka nastáva miešanie orbitálov $2s$ a $2p_x$ za tvorby hybridných orbitálov

približne charakteru sp. Jeden z týchto orbitálov jedného atómu sa prekrýva s obdobným orbitálom druhého atómu a poskytuje tak σ -väzbu; zostávajúce $2p_{\pi}$ -orbitály sa prekrývajú ako prv a produkujú dve π -väzby (obr. 14.1b). V nepoužitom sp-orbitáli je na každom atóme dusíka umiestená voľná elektrónová dvojica.



Obr. 14.1. Schéma väzieb v molekule N_2

Molekulu N_2 pomocou teórie MO (pozri str. 119) možno znázorniť schémou



Elektróny na väzbovom $\sigma 2s$ a protiväzbovom $\sigma^* 2s$ molekulovom orbitáli sú vo svojom účinku ekvivalentné voľným (neväzbovým) elektrónovým dvojiciam. Elektróny na väzbovom $\sigma 2p$ -orbitáli uskutočňujú σ -väzbu a elektróny na degenerovaných väzbových $\pi 2p_{\pi}$ -orbitáloch sprostredkujú dve π -väzby. Väzbový poriadok v molekule N_2 sa rovná 3 a medzijadrová vzdialenosť N—N je 0,110 nm.

Energia trojitej väzby $N \equiv N$ je mimoriadne veľká ($946 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) a spôsobuje známu chemickú inertnosť molekulového dusíka, ako aj nestálosť väčšiny jednoduchých dusíkatých zlúčenín, ktoré majú tendenciu rozkladať sa za uvoľňovania najstálejšieho útvaru — molekul N_2 . Preto sa aj najväčšia časť dusíka na zeme guľi vyskytuje práve v podobe jednoduchéj látky N_2 . Pri izbovej i zvýšenej teplote, ktoré sú bežné pri chemických reakciách, je molekulový dusík len nepatrne disociovaný na voľné atómy (ešte aj pri $3\,000^\circ\text{C}$). Z toho dôvodu chemické premeny elementárneho dusíka, ktoré sú základom niektorých dôležitých priemyselných výrob (pozri str. 344), vyžadujú veľmi vysoké teploty alebo prítomnosť katalyzátorov. Výnimku tvoria reakcie dusíka s niektorými málo elektronegatívnymi prvkami, napr. lítium, horčíkom alebo vápnikom, ktoré sa zlučujú s dusíkom aj pri nižších teplotách za vzniku nitridov (pozri str. 350).

Je zaujímavé porovnať energie jednoduchéj a trojitej väzby medzi atómami dusíka s energiami analogických väzieb medzi atómami uhlíka ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

N—N	159	C—C	343
N≡N	946	C≡C	803

Z toho vyplýva, že kým pri dusíku je trojitá väzba asi šesťkrát pevnejšia než jednoduchá väzba, v prípade uhlíka je pevnosť trojitej väzby len trochu väčšia než dvojnásobok pevnosti jednoduchéj väzby. Tým je podmienené, že molekulový dusík je podstatne menej reaktívny než zlúčeniny s väzbami $\text{—C}\equiv\text{C—}$ a nemá napr. sklon k adičným reakciám, aké sa prejavujú pri acetyléne a jeho derivátoch.

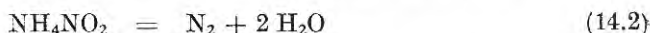
Vzhľadom na chemickú inertnosť molekulového dusíka je pozoruhodná schopnosť niektorých mikroorganizmov, napr. *azotobacteru*, ktorý sa vyskytuje na koreňoch motýľokvetých rastlín (hrach a i.), chemicky viazať molekulový dusík priamo z ovzdušia v bežných podmienkach a meniť ho na deriváty amoniaku. Mechanizmus tohto významného procesu je zatiaľ nejasný, sú však

isté náznaky toho, že fixácia molekulového dusíka je podmienená koordinačnou väzbou molekúl N_2 na atómy prechodných kovov (Fe, Mo). Z toho dôvodu patrí v súčasnosti výskum vzniku a charakteru takej väzby medzi najpríťažlivejšie problémy koordinačnej chémie.

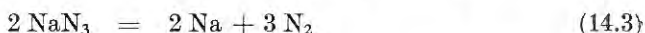
Atómový dusík, ktorý vzniká rozštiepením väzieb v molekulách dusíka pôsobením elektrického výboja, je chemicky veľmi reaktívny. Už pri izbovej teplote reaguje so sírou, fosforom, ortuťou a s mnohými ďalšími prvkami.

Technicky sa dusík získava frakčnou destiláciou kvapalného vzduchu (pozri str. 254). Takto získaný dusík obvykle obsahuje zvyšky kyslíka a argónu. Kyslík možno z technického dusíka odstrániť prepieraním v roztoku ditioničitanu alebo viazaním na meď v špeciálnych medených kolónach. *(Friedrich Kolbe)*

Laboratórne sa dusík získava najčastejšie termickým rozkladom dusitanu amónneho



Veľmi čistý dusík možno pripraviť termickým rozkladom azidu sodného



Ako chemická surovina sa dusík používa najmä na výrobu amoniaku, kyseliny dusičnej a dusíkatého vápna. V priemysle i v laboratóriách sa často používa ako ochranný plyn pred oxidáciou látok vzdušným kyslíkom.

ZLÚČENINY DUSÍKA S VODÍKOM

Sú známe tri molekulové zlúčeniny dusíka s vodíkom: *amoniak* NH_3 , *hydrazín* N_2H_4 a *azoimid* HN_3 . K nim možno priradiť ešte iónové zlúčeniny *azid amónny* $NH_4^+N_3^-$ a *azid hydrazínia* $N_2H_5^+N_3^-$.

Amoniak

Amoniak NH_3 je bezfarebný plyn s charakteristickým štiplavým zápachom.

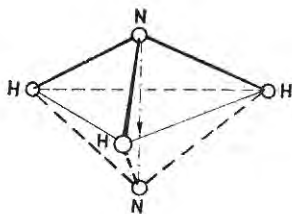
Vzhľadom na relatívnu molekulovú hmotnosť má neočakávane vysoký bod topenia ($-77,7^\circ C$) a bod varu ($-33,4^\circ C$). Podmienené je to tým, že sa molekuly amoniaku, podobne ako molekuly vody a fluorovodíka, navzájom viažu vodíkovými mostíkmi.

Amoniak je vo vode mimoriadne dobre rozpustný (1 dm³ vody rozpúšťa pri $0^\circ C$ asi 1 200 a pri $20^\circ C$ asi 700 dm³ amoniaku). To je spôsobené tvorbou vodíkových mostíkov medzi molekulami amoniaku a vody (pozri ďalej).

Amoniak možno ľahko skvapalniť; kritické parametre sú v tab. 6.1. Kvapalný amoniak má vysokú hodnotu relatívnej permitivity (asi 22 pri b. v.) a ako taký je dobrým rozpúšťadlom iónových zlúčenín.

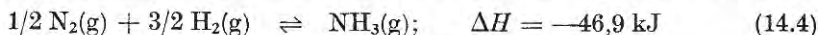
O chemickej štruktúre molekuly amoniaku pozri str. 109; medzijadrová vzdialenosť $N-H$ je 0,1014 nm. Touto štruktúrou je pri polarite väzieb $N-H$ podmienený veľký dipólový moment (1,46 D).

Dusíkový atóm molekuly amoniaku môže zaujímať dve rovnovážne polohy na každej strane roviny troch vodíkových atómov, takže molekula amoniaku môže oscilovať medzi dvoma formami (obr. 14.2). Táto tzv. inverzia molekuly amoniaku vedie k existencii dvoch energetických hladín, ktoré sa zreteľne prejavujú vo vibračnom spektre amoniaku. Môžu sa použiť aj na vysielanie mikrovlnných signálov s vysokou spektrálnou čistotou.



Obr. 14.2. Dve možné formy molekuly NH_3

Amoniak možno pripraviť viacerými spôsobmi. V súčasnosti je technicky najvýznamnejšia syntéza amoniaku z dusíka a vodíka (Haberova — Boschova syntéza)



Vzhľadom na to, že reakcia (14.4) je exotermická a že sa pri nej zmenšuje celkové látkové množstvo, rovnováha sa posúva doprava v súhlase s princípom pohyblivej rovnováhy znižovaním teploty a zvyšovaním tlaku. Keďže sa však pri nízkych teplotách ušľachťuje rovnováha veľmi pomaly a tým aj výťažky amoniaku sú malé, v praxi sa pracuje za použitia katalyzátorov pri teplotách 400 až 500 °C. Dobrým katalyzátorom je kovové železo, ktorého katalytický účinok sa zvyšuje vhodnými prísadami, napr. oxidom hlinitým.

Rovnovážny stav reakcie (14.4) je pri danej teplote určený rovnovážnou konštantou

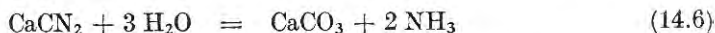
$$K_p = \frac{p(\text{NH}_3)}{\{p(\text{N}_2)\}^{1/2} \{p(\text{H}_2)\}^{3/2}} \quad (14.5)$$

Pomocou vzťahu (14.5) môžeme, ak poznáme hodnotu K_p pre určitú teplotu, vypočítať výťažok amoniaku pri tejto teplote a ľubovoľnom celkovom tlaku sústavy.¹⁾ Na obr. 14.3 je graficky znázornená závislosť výťažku amoniaku v závislosti od celkového tlaku pri rôznych teplotách. Je zrejmé, že pri teplote 500 °C, pri ktorej syntéza amoniaku v prevádzke bežne prebieha, dosahuje sa použitím tlaku 20 až 100 MPa výťažku 20 až 60 obj. % amoniaku.

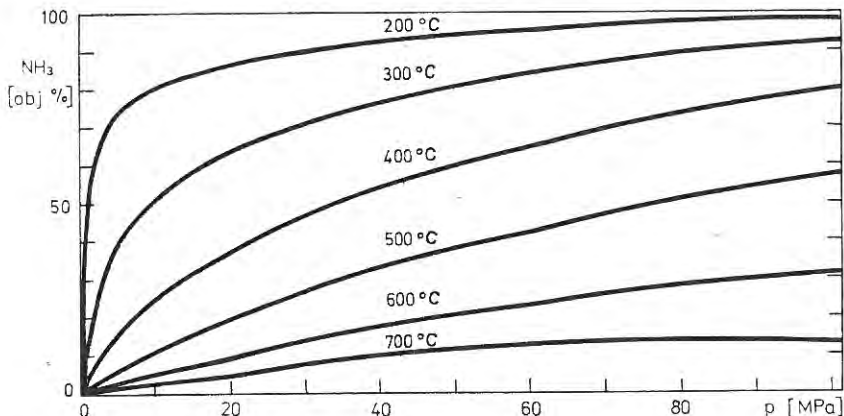
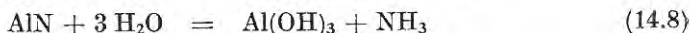
Iný technicky významný spôsob prípravy amoniaku je v jeho izolácii z tzv. čpavkových vôd, ktoré sú odpadným produktom výroby v plynárňach a v koksovniach. Podstatná časť amoniaku sa z týchto vôd vypudí varom (voľný amoniak a amoniak viazaný v soliach slabých kyselín). Amoniak zo solí silných kyselín sa uvoľňuje varom s vápenným mliekom.

¹⁾ Pozri J. Gažo a kol.: Anorganická chémia — laboratórne cvičenia a výpočty, Alfa, Bratislava 1977.

Amoniak možno získať aj z kyánamidu vápenatého CaCN_2 (pozri str. 515) rozkladom prehriatou vodnou parou

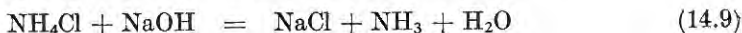


Amoniak možno pripraviť aj hydrolyzou niektorých nitridov



Obr. 14.3. Výťažok amoniaku v závislosti od tlaku pri rôznych teplotách

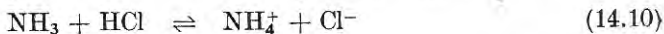
alebo z amónnych solí reakciou s hydroxidmi alkalických kovov



Reakcia (14.9) má význam pre laboratórnu prípravu amoniaku.

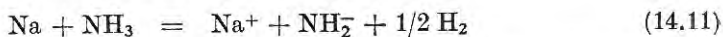
Okrem uvedených reakcií prípravy amoniaku časté sú reakcie rozkladu dusíkatých organických látok, pri ktorých vzniká amoniak.

Amoniak sa najčastejšie správa ako zásada, keďže voľným elektrónovým párom svojej molekuly ochotne prijíma protón z iných látok. Hladko reaguje so silnými kyselinami, ako napr.:



a vytvára tak amónne soli.

S niektorými kovmi, ako napr. alkalickými, poskytuje plynný amoniak pri zvýšenej teplote za uvoľňovania vodíka amidy



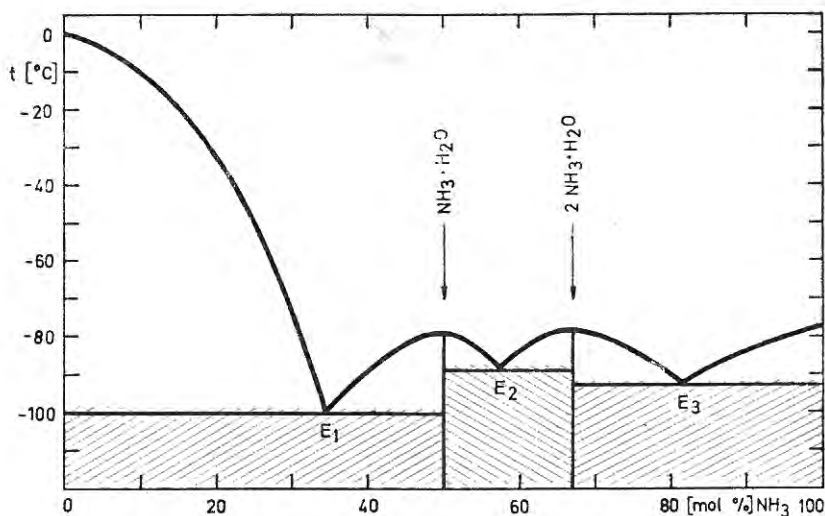
Amoniak rozpustený vo vode reaguje s ňou adične a vytvára niektoré hydráty amoniaku. Z diagramu tuhnutia sústavy amoniaku a vody (obr. 14.4) je zrejma existencia dvoch hydrátov, a to $2 \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (b. t. $-78,8^\circ\text{C}$) a $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (b. t. $-79,0^\circ\text{C}$). V týchto hydrátoch sú molekuly amoniaku viazané s molekulami vody vodíkovými mostíkmi.

Pri bežných koncentráciách podlieha vo vodnom roztoku malá časť rozpusteného amoniaku protolytickej reakcii s vodou



Preto sa amoniak správa oproti vode ako slabá zásada, ktorej protolytickú konštantu určuje vzťah

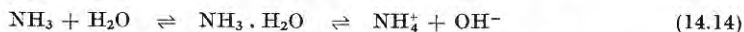
$$K_z = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ M (18 °C); } \quad pK_z = 4,76 \quad (14.13)$$



Obr. 14.4. Diagram tuhnutia sústavy $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O}$;

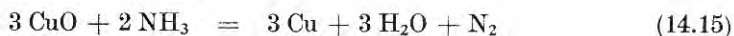
E_1 až E_3 — eutektické body (porov. str. 461)

Fyzikálno-chemické merania ukázali, že neionizovaný amoniak vo vodnom roztoku jestvuje v dvoch formách, ako hydratovaný a nehydratovaný. Predpokladá sa, že sa v tomto roztoku ustalujú nasledujúce rovnováhy



Naproti tomu tu nie sú vôbec prítomné neionizované molekuly „hydroxidu amónneho“ NH_4OH . Rozborom vibračného spektra plynného a vodného amoniaku sa odvodilo, že konfigurácia hydratovanej formy je $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{H--OH}$.

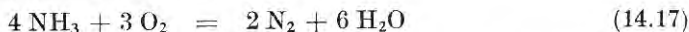
Amoniak je pri izbovej teplote stály, ale pri vysokých teplotách, najmä v prítomnosti katalyzátorov, sa rozkladá na dusík a vodík. Týmto rozkladom sa vysvetľujú redukčné vlastnosti amoniaku pri zvýšenej teplote. Redukujú sa ním oxidy ušľachtilých kovov



Halogény sa amoniakom redukujú už pri izbovej teplote



Zapálený amoniak horí v kyslíku žltým plameňom



Zmes amoniaku so vzduchom, ktorá obsahuje 16 až 27 % amoniaku, je výbušná.

Priemyselne má mimoriadny význam spaľovanie amoniaku kyslíkom v prítomnosti katalyzátorov na oxid dusnatý (pozri str. 358).

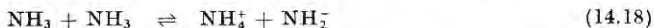
Vzhľadom na prítomnosť voľného elektrónového páru v molekule, môže sa amoniak koordinovať k mnohým centrálnym atómom v úlohe liganda a vytvárať *amminkomplexy*, napr. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ a i. Mnohé z týchto reakcií majú praktický význam, najmä v analytickej chémii, ale aj pri niektorých výrobných postupoch. V niektorých komplexných zlúčeninách sa amoniak viaže na kovy tak pevne, že sa hydroxidmi alkalických kovov vôbec nemôže uvoľniť, prípadne uvoľňuje sa len čiastočne.

Amoniak má rozsiahle použitie. Služi najmä na výrobu kyseliny dusičnej a priemyselných dusíkatých hnojív, na výrobu uhličitanu sodného Solvayovou metódou, v chladiarenstve ako cirkulačná kvapalina do chladiacich zariadení (vysoké skupenské teplo vyparovania amoniaku 1 264 J · g⁻¹ pri 0 °C súvisí s depolymerizáciou amoniaku pri prechode z kvapalného skupenstva do skupenstva plynného).

Amoniak sa predáva alebo v oceľových bombách alebo ako 25 % vodný roztok. Vodný roztok amoniaku je jedným z najdôležitejších reagenčných činidiel.

Chémia kvapalného amoniaku

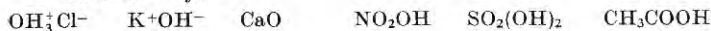
Kvapalný amoniak je jedným z najvýznamnejších anorganických rozpúšťadiel, ktoré sa svojimi vlastnosťami istým spôsobom podobá vode. Podobne ako voda podlieha vo veľmi malom meradle autoprotolyze



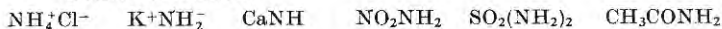
a jeho autoprotolytická konštanta $[\text{NH}_4^+][\text{NH}_2^-]$ je pri -33 °C asi 10⁻³⁰ M². Stupnica pH má teda pre zriedené roztoky v kvapalnom amoniaku rozsah 0 až 30; pH = 0 javí roztok chloridu amónneho, ktorého $c = 1$ M a pH = 30 roztok amidu draselného s $c = 1$ M.

Ako možno mnohé kyslíkaté zlúčeniny formálne odvodzovať od vody, tak možno mnohé dusíkaté zlúčeniny považovať za podobné deriváty amoniaku. Názorne to vidieť z uvedeného prehľadu

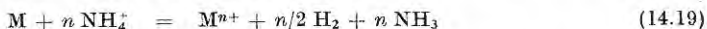
Derivát vody:



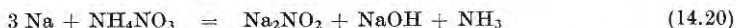
Derivát amoniaku:



Roztoky amónnych solí v kvapalnom amoniaku rozpúšťajú mnohé neušľachtilé kovy za uvoľňovania vodíka. Vo všeobecnosti ide o reakciu



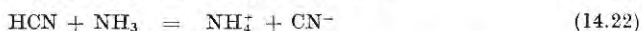
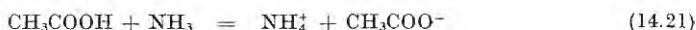
obdobnú rozpúšťaniu neušľachtilých kovov vo vodných roztokoch silných kyselín. Roztok dusičnanu amónneho poskytuje však so sodíkom alebo draslíkom dusatan (nitroxylan)



Kvapalný amoniak rozpúšťa elektropozitívne kovy (alkalické, alkalických zemín a i.) a vytvára s nimi pekné modré roztoky s vysokou elektrickou vodivosťou. Fyzikálne vlastnosti zriedených a stredne koncentrovaných roztokov kovov v amoniaku sa dajú objasniť predpokladom, že sú v nich prítomné solvatované katióny kovov $\text{M}(\text{NH}_3)_x^{n+}$ a voľné elektróny, obklopené oriento-

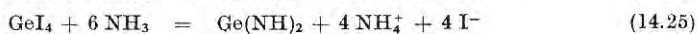
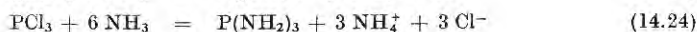
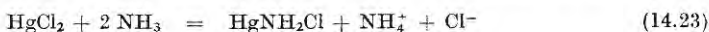
vanými molekulami amoniaku. Postupom času sa tieto roztoky rozkladajú za uvoľňovania vodíka a prechádzajú na roztoky amidov kovov.

Kvapalný amoniak je zásaditejšie rozpúšťadlo než voda, a preto zvyšuje ionizáciu slabých kyselín, napr.:



Kyseliny s pK_K asi 5 (vo vodnom roztoku) sú v kvapalnom amoniaku ešte prakticky úplne ionizované. Kyseliny sa teda v amoniaku čo do sily vyrovnávajú (nivelizačný efekt). Naproti tomu kyslý charakter amoniaku je veľmi slabý, takže aj silné zásady sú v ňom len málo ionizované.

Niektoré zlúčeniny, napr. halogenidy elektronegatívnejších prvkov, podliehajú v kvapalnom amoniaku *amolyze* (obdoba hydrolyzy), ktorou vznikajú amónne ióny a amidy, imidy, prípadne nitridy

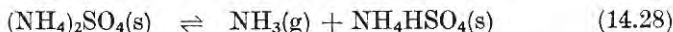


Amónne soli

Amónne soli NH_4X sú tuhé kryštalické látky, zložené z amónneho katiónu NH_4^+ a kyselinového aniónu X^- . Katión NH_4^+ má pri hybridizácii SP^3 tvar pravidelného tetraédra. Svojimi vlastnosťami (kryštalovým tvarom, rozpustnosťou, farbou a pod.) sa amónne soli veľmi podobajú draselným a rubídnym soliam. Súvisí to s blízkymi rozmermi príslušných iónov (polomer NH_4^+ je 0,143 nm, K^+ je 0,133 nm a Rb^+ je 0,148 nm).

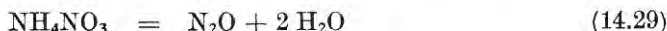
Amónne soli s chloridovými, bromidovými a jodidovými aniónmi vytvárajú v závislosti od teploty kryštalovú štruktúru *chloridu cézneho* (nižšie 184,4; 137,8 a $-17,6^\circ\text{C}$) alebo *chloridu sodného* (nad uvedenými teplotami). Naproti tomu fluorid amónny NH_4F kryštalizuje v štruktúre *wurtzitu*, kde každý dusíkový atóm katiónu NH_4^+ je tetraedricky obklopený štyrmi aniónmi F^- , s ktorými je viazaný prostredníctvom vodíkových mostíkov $\text{N}-\text{H} \cdots \text{F}$. Táto štruktúra sa veľmi podobá štruktúre ľadu a s tým súvisí veľká rozpustnosť fluoridu amónneho v ľade (10 hm. %). Aj azid amónny NH_4N_3 a hydrogendifluorid amónny NH_4HF_2 majú kryštalové štruktúry podmienené vodíkovými mostíkmi.

Pri zvýšenej teplote sa amónne soli rozkladajú väčšinou na plynný amoniak a zodpovedajúcu kyselinu, napr.:



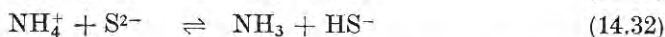
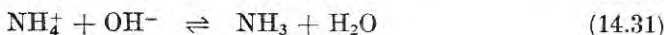
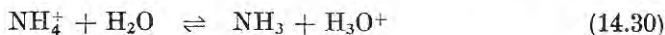
Najstálejšie sú amónne soli, ktoré obsahujú objemné jednomocné anióny. Malé alebo viacmocné anióny deformujú amónny katión a takáto soľ je náchylnejšia k rozkladu na voľný amoniak a voľnú kyselinu.

Ak má anión oxidačné vlastnosti, amoniak sa oxiduje na dusík (reakcia (14.2)) alebo jeho oxid



Takmer všetky amónne soli sú vo vode dobre rozpustné a sú úplne ionizované; málo rozpustné sú hexachloroplatičitan $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ a hexanitrokobaltitan $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

Katión NH_4^+ má kyslý charakter, čo sa prejavuje protolytickou reakciou s vodou i silnými zásadami



Pomocou hydrolytickej konštanty — protolytickej konštanty katiónu NH_4^+ môžeme vypočítať, že napr. roztok chloridu amónneho s $c = 0,1 \text{ M}$ má $\text{pH} = 5,13$.¹⁾

Amónne soli sa pripravujú najčastejšie zavádzaním amoniaku do vodného roztoku príslušnej kyseliny alebo reakciou vodného roztoku kyseliny s vodným roztokom amoniaku, prípadne uhličitanu amónneho.

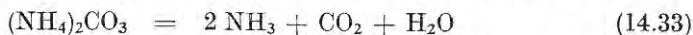
Najvýznamnejšie amónne soli sú chlorid, dusičnan, síran, uhličitan a sulfid amónny.

Chlorid amónny (*salmiak*) NH_4Cl je látka horkoslanej chuti, ktorá ľahko sublimuje. Používa sa pri spájaní kovov, ako elektrolyt v Leclancheových a suchých článkoch. V laboratóriu je dôležitou chemikáliou.

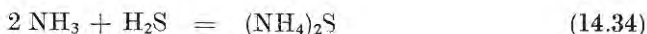
Dusičnan amónny NH_4NO_3 je na vlhkom vzduchu rozplývavá látka (b. t. $169,5^\circ\text{C}$). Je známy v šiestich modifikáciách. Používa sa na prípravu oxidu dusného, prevažne však na výrobu bezpečnostných výbušnín (hliníkový amonal — zmes dusičnanu amónneho a práškového hliníka) a priemyselného hnojiva (vápenato-amónny liadok — zmes dusičnanu amónneho a uhličitanu vápenatého).

Síran amónny $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sa používa vo veľkom množstve ako priemyselné hnojivo.

Uhličitan amónny $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ je nestály, stáťím na vzduchu odštiepuje amoniak a vzniká hydrogenuhličitan amónny NH_4HCO_3 . Asi pri 60°C sa rozkladá úplne



Sulfid amónny $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ vzniká pri -18°C priamou syntézou amoniaku a sírovodíka

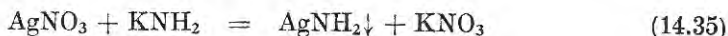


Jeho roztok je dôležitá reagentia v analytickej chémii.

Amidy, imidy a nitridy

Tieto zlúčeniny možno považovať za produkty substitúcie atómov vodíka v amoniaku atómami kovu.

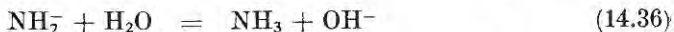
Amidy M^+NH_2 vznikajú, ako sme už uviedli, reakciou zahriatych alkalických kovov s plynným amoniakom alebo rozpúšťaním kovov v kvapalnom amoniaku (v prítomnosti katalyzátora, napr. chloridu železnatého). Amidy kovov alkalických zemín, Ag, Zn, Cd, Mn a Ni možno pripraviť zrážaním roztokov solí týchto kovov v kvapalnom amoniaku účinkom amidu alkalického kovu



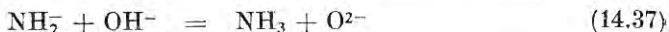
¹⁾ Pozri J. Gažo a kol.: Anorganická chémia — laboratórne cvičenia a výpočty, Alfa, Bratislava 1977.

Amidy alkalických kovov sú typické soli s aniónom NH_2^- . Sú to bezfarebné kryštalické látky, ktoré možno sublimovať alebo destilovať pri zvýšených teplotách; v matne červenom žiari sa rozkladajú. Amid sodný NaNH_2 a draselný KNH_2 pôsobia v roztavenom stave ako redukčné činidlá. Amid sodný sa vo veľkom množstve používa na prípravu kyanidu sodného (pozri str. 406) a pri organických syntézach. Amid strieborný AgNH_2 je explozívny.

Amidový anión NH_2^- je veľmi silná zásada a reaguje s vodou za uvoľňovania amoniaku



V určitých podmienkach je to zásada ešte silnejšia než anión OH^- , čo sa prejavuje reakciou



Imidy M_2NH sa tvoria termickým rozkladom niektorých amidov

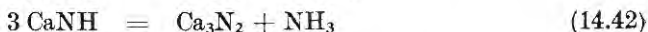
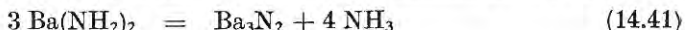


alebo zrážaním roztokov solí kovov v kvapalnom amoniaku amidom alkalického kovu

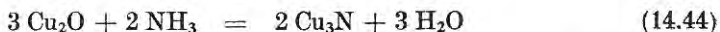
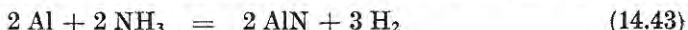


Imidy sú známe len pri malom množstve kovov (Li, Ca, Ge, Sn a Pb).

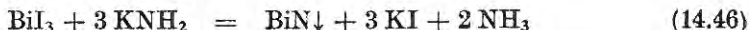
Nitridy M_3N možno pripraviť reakciou dusíka s kovmi, väčšinou pri pomerne vysokých teplotách (Li, Mg a Ca reagujú už za obvyčajnej, prípadne mierne zvýšenej teploty), ďalej rozkladom amidov, prípadne imidov lítia a kovov alkalických zemin



ako aj zahrievaním kovov, ich oxidov alebo chloridov v prúde amoniaku

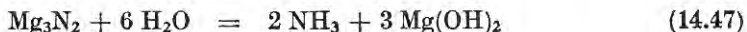


Niektoré nitridy vznikajú aj zrážaním roztoku vhodnej soli kovu v kvapalnom amoniaku amidom alkalického kovu



Nitridy ako zlúčeniny dusíka s menej elektronegatívnymi prvkami možno rozdeliť v podstate do troch skupín.

1. Nitridy s nekonečným atómovým zoskupením, v ktorom sú zlúčené atómy viazané kovalentnými väzbami s väčším alebo menším podielom iónovosti (porovnaj str. 92). Patrí sem Li_3N , Be_3N_2 , Mg_3N_2 , Ca_3N_2 , Sr_3N_2 , Ba_3N_2 , Zn_3N_2 , Cd_3N_2 , BN , AlN , GaN , InN , Si_3N_4 , Ge_3N_4 , Sn_3N_4 a Th_3N_4 . Tieto nitridy tvoria bezfarebné kryštály, majú vysoké body topenia a vodou sa rozkladajú za uvoľňovania amoniaku



Nitridy M_3N_2 majú antištruktúru oxidov M_2O_3 typu C (atómy M nitridu v polohách atómov kyslíka a atómy dusíka na miestach atómov M oxidu), nitrid BN vytvára *vrstevnatú* štruktúru typu *tuhy* a ostatné nitridy MN vystupujú vo *wurtzitovej* štruktúre.

2. Nitridy nedostatočne charakterizované, ako Hg_3N_2 , SbN a BiN . Nitrid ortuť Hg_3N_2 je explozívny.

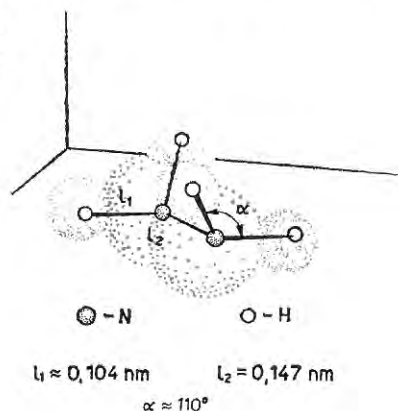
3. Nitridy intersticiálne, ktorých štruktúra je tvorená najtesnejším zoskupením atómov kovov (pozri str. 457), medzi ktorými sú v medzerách umiestnené atómy dusíka. Sem patria ScN , YN , LaN , TiN , ZrN , HfN , VN , NbN , TaN , Mo_2N , W_2N , UN , Mn_4N , Fe_4N a i. Tieto nitridy majú premenlivé a často nevalenčné zloženie. Vyznačujú sa mimoriadne vysokými bodmi topenia, nezvyčajnou tvrdosťou, kovovou vodivosťou a veľkou chemickou odolnosťou.

Poznáme v ojedinelých prípadoch aj nitridy molekulové, napr. S_4N_4 (pozri str. 367).

Hydrazín

Hydrazín N_2H_4 možno považovať za produkt substitúcie atómu vodíka v amoniaku aminoskupinou — NH_2 . Formálne je to dusikátý analóg peroxidu vodíka H_2O_2 .

Hydrazín je bezfarebná, na vzduchu dymiaci kvapalina (b. t. $1,4^\circ C$, b. v. $113,5^\circ C$). S vodou sa mieša v každom pomere. Známy je aj ako hydrát $N_2H_4 \cdot H_2O$. Štruktúru molekuly hydrazínu možno vidieť na obr. 14.5.

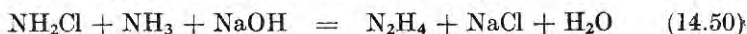
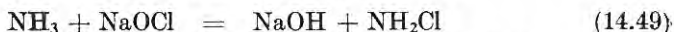


Obr. 14.5. Model molekuly N_2H_4

Hydrazín sa pripravuje oxidáciou amoniaku chlórnanom alkalického kovu vo vodnom roztoku

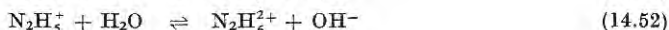
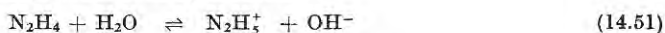


Syntéza prebieha v dvoch stupňoch a vznik hydrazínu je podmienený reakciou chlóraminu, ktorý vzniká ako medziprodukt, s amoniakom



Keďže molekula hydrazínu obsahuje dva atómy dusíka s voľnými elektrónovými pármí, môže hydrazín vystupovať ako dvojsýtna zásada, poznateľne slabšia než amoniak.

Vo vode sa hydrazín ionizuje podľa uvedených schém:

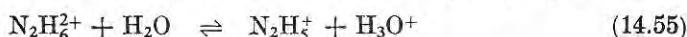


Pre príslušné protolytické konštanty platí:

$$K'_z = \frac{[\text{N}_2\text{H}_5^+][\text{OH}^-]}{[\text{N}_2\text{H}_4]} = 8,5 \cdot 10^{-7} \text{ M (25 }^\circ\text{C)}; \quad \text{p}K'_z = 6,07 \quad (14.53)$$

$$K''_z = \frac{[\text{N}_2\text{H}_6^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{N}_2\text{H}_5^+]} \approx 9 \cdot 10^{-16} \text{ M (25 }^\circ\text{C)}; \quad \text{p}K''_z \approx 15 \quad (14.54)$$

Hydrazín tvorí s kyselinami dva rady *solí hydrazínia*: $\text{N}_2\text{H}_5^+\text{X}^-$ a $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}(\text{X}^-)_2$. Prvé sú vo vodnom roztoku stále, kým druhé sa veľmi silne hydrolyzujú

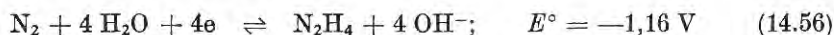


Najznámejší je hydrogensíran hydrazínia $\text{N}_2\text{H}_5^+\text{HSO}_4^-$, biela, vo vode málo rozpustná zlúčenina.

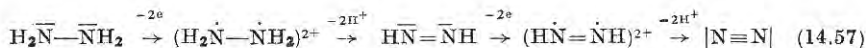
Podobne ako amoniak má aj hydrazín schopnosť koordinovať sa ako ligand k centrálnym atómom za vzniku komplexov, napr. $[\text{ZnCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2]$.

Rozpúšťaním alkalických kovov v hydrazíne sa uvoľňuje vodík a vzniká *hydrazid* alkalického kovu $\text{M}^+\text{N}_2\text{H}_3^-$.

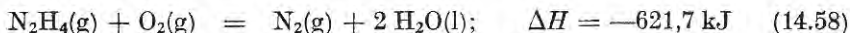
Hydrazín pôsobí ako silné redukčné činidlo, najmä v zásaditom prostredí. Mechanizmy oxidačno-redukčných reakcií s hydrazínom sú komplikované a obvyklým produktom oxidácie hydrazínu je molekulový dusík. Termodynamicky možno tieto reakcie charakterizovať schémou



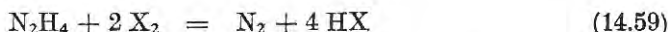
Uvedená oxidácia hydrazínu prebieha napr. účinkom jodičnanu v zásaditom roztoku a jej štúdium pomocou rádioizotopov dokázalo nasledujúci mechanizmus



Už v obvyklých podmienkach sa hydrazín na vzduchu pomaly oxiduje. Pary hydrazínu reagujú s kyslíkom za značného vývinu tepla



S halogénmi hydrazín energicky reaguje za vzniku molekulového dusíka a príslušných halogenovodíkov



Zásaditý vodný roztok hydrazínu zráža z roztokov meďnatých solí oxid meďný a z roztokov solí strieborných, prípadne ortuťnatých striebro, prípadne ortuť, pričom sa hydrazín oxiduje na molekulový dusík.

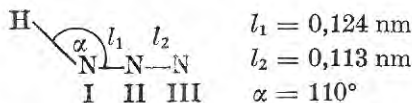
Vo vodnom roztoku sa hydrazín pomaly disproportionuje na amoniak a dusík



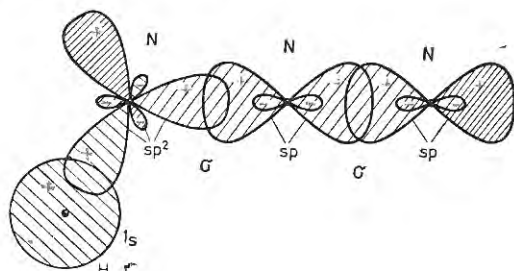
Táto reakcia je katalyzovaná vplyvom niektorých kovov, napr. platiny.

Azoimid

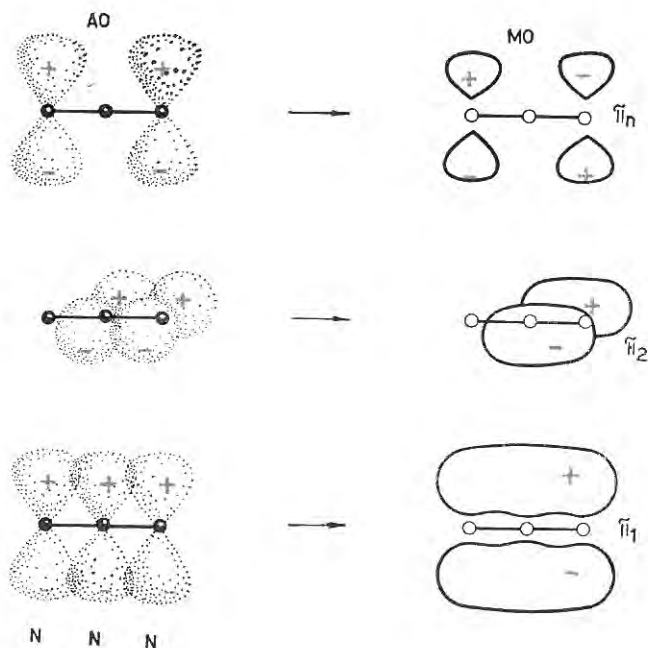
Azoimid (kyselina dusíkovodíková) HN_3 je bezfarebná, ľahko pohyblivá, jedovatá kvapalina (b. t. -80°C , b. v. 37°C), ktorá prenikavo zapácha. Azoimid má v molekule všetky tri atómy dusíka navzájom viazané a usporiadané lineárne



Skelet molekuly HN_3 tvoria σ -väzby, ktoré vznikli použitím hybridných sp^2 -orbitálov dusíkového atómu I, viazaného s atómom vodíka a hybridných sp -orbitálov zvyšných dvoch dusíkových atómov II a III (obr. 14.6).



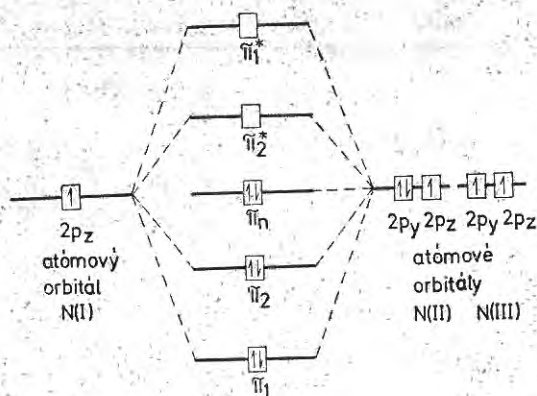
Obr. 14.6. Vznik σ -väzieb v molekule HN_3



Obr. 14.7. Vznik molekulových π -orbitálov v molekule HN_3 ;

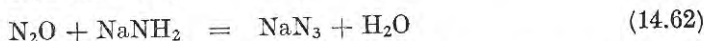
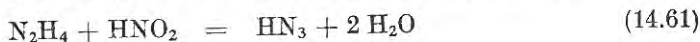
π_1 — Väzbový trojcentrový orbitál,
 π_2 — Väzbový dvojcentrový orbitál,
 π_3 — Neväzbový orbitál

Podľa teórie MO kombinujú sa $2p_z$ -orbitály všetkých troch atómov dusíka za vzniku delokalizovaných, trojcentrových π -orbitálov (π_1 a π_1^*). Ďalej, $2p_y$ -orbitály dusíkových atómov II a III sa kombinujú na lokalizované, dvojcentrové π -orbitály (π_2 a π_2^*), otočené vzhľadom na predchádzajúce orbitály o 90° okolo osi molekuly. Konečne kombináciou $2p_z$ -orbitálov dusíkových atómov I a III tvorí sa v dôsledku celkom nepatrného prekryvania slabo protiväzbový π -orbitál, ktorý možno považovať za prakticky neväzbový (π_n). Vznik molekulových π -orbitálov v molekule HN_3 je znázornený na obr. 14.7. Jeden elektrón z $2p_z$ -orbitálu dusíkového atómu I, dva elektróny z $2p_z$ -orbitálu a jeden elektrón z $2p_y$ -orbitálu dusíkového atómu II a po jednom elektróne z $2p_z$ - a $2p_y$ -orbitálu dusíkového atómu III obsadzujú obidva väzbové π -orbitály (π_1 a π_2) a neväzbový orbitál π_n . Energetický diagram molekulových π -orbitálov v molekule HN_3 je vyznačený na obr. 14.8.

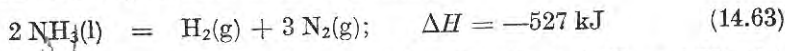


Obr. 14.8. Energetický diagram molekulových π -orbitálov v molekule HN_3

Pri syntéze azoimidu a jeho solí sa vzhľadom na ich štruktúru vychádza z tých látok, v ktorých sú už dva atómy dusíka navzájom viazané (hydrazín, oxid dusný)



Z azidu sodného sa azoimid získava destiláciou z vodného roztoku so zriedenou kyselinou sírovou. Bezvodý azoimid ľahko vybuchuje



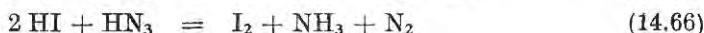
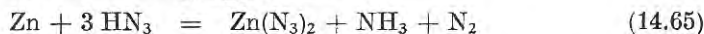
Vo vodnom roztoku je azoimid stály. Je slabou kyselinou ($\text{p}K_{\text{a}} = 4,75$). Jej soli, *azidy* M^+N_3^- , sa vonkajším vzhľadom a rozpustnosťou podobajú chloridom. Napríklad azid strieborný AgN_3 sa zráža z vodného roztoku azoimidu dusičnanom strieborným



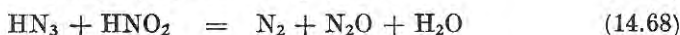
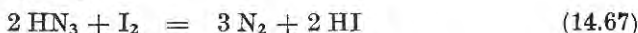
Azidový anión N_3^- má symetrickú lineárnu štruktúru; obidve vzdialenosti $\text{N}-\text{N}$ sú rovnaké (0,116 nm). Obidve väzby $\text{N}-\text{N}$ teda majú (na rozdiel od azoimidu) rovnaký väzbový poriadok. Elektrónová štruktúra aniónu N_3^- je (až na polaritu väzieb) úplne analogická ako v prípade oxidu uhličitého (pozri str. 400).

Azidy alkalických kovov a kovov alkalických zemín sa tavia bez rozkladu. Až pri vyšších teplotách nastáva rozklad, pričom vzniká príslušný kov a molekulový dusík (pozri str. 343). Azidy, ktoré majú kovalentnejší charakter, napr. strieborný AgN_3 , olovnatý $\text{Pb(N}_3)_2$ alebo ortuťný $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$, sú silno explozívne. Keďže sa ich explózia ľahko prenáša na iné výbušniny, používajú sa ako náplň do rozbušiek.

Azoimid sa môže redukovať i oxidovať. Ak pôsobí oxidačne, napr. pri rozpúšťaní kovov alebo pri reakcii s jodovodíkom, vzniká dusík i amoniak



ak pôsobí redukčne, vzniká najmä dusík



Halogéns substitučné deriváty dusíkovodíkov

Substitúciou atómov vodíka v molekule amoniaku, hydrazínu alebo azoimidu atómami halogénu sa odvodzujú halogéns substitučné deriváty. Ich prehľad podáva tab. 14.5.

Tabuľka 14.5

PREHĽAD HALOGÉNSUBSTITUČNÝCH DERIVÁTOV DUSÍKOVODÍKOV

NH_3	NH_2F NHF_2 NF_3	NH_2Cl NHCl_2 ¹⁾ NCl_3	NH_2Br ¹⁾ NHBr_2 ¹⁾ NBr_3 . 6 NH_3	NH_2I ¹⁾ ... NI_3 . NH_3
N_2H_4	N_2F_4	...	...	...
HN_3	FN_3	ClN_3	BrN_3	IN_3

¹⁾ Je známy len v roztoku, nebol však izolovaný v čistom stave

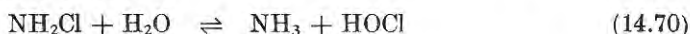
Fluoroderiváty amoniaku. Mono-, di- a trifluóramín NH_2F , NHF_2 a NF_3 (fluorodusík) sa tvoria elektrolýzou roztopeného hydrogendifluoridu amónneho.

Fluorodusík NF_3 je bezfarebný plyn (b. t. $-206,8^\circ\text{C}$, b. v. $-129,0^\circ\text{C}$). Je termicky veľmi stály ($\Delta H_{f1}^\circ = -124,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) a nie je explozívny. Chemicky je veľmi inertný. Energicky však reaguje s vodíkom

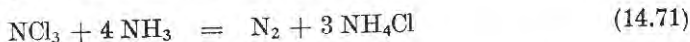


O chemickej štruktúre fluorodusíka pozri str. 144.

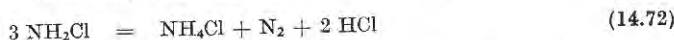
Chloroderiváty amoniaku. Mono-, di- a trichlóramín NH_2Cl , NHCl_2 a NCl_3 (chlorodusík) vznikajú zavádzaním chlóru do roztoku chloridu amónneho pri vhodnom rozmedzí pH (NH_2Cl — pH > 8,5; NHCl_2 — pH = 4,5 až 5,0; NCl_3 — pH < 4,5). Sú to endotermické zlúčeniny, a preto sú nestále a výbušné. Všetky sa vodou rozkladajú na amoniak a kyselinu chlórnu



S amoniakom reagujú za vzniku molekulového dusíka

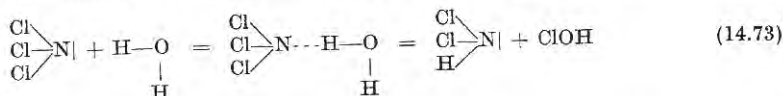


Monochlóramín NH_2Cl tvorí žltú olejovitú kvapalinu (b. t. -66°C). Veľmi ľahko sa rozkladá:



Za obvyčajnej teploty môže existovať len v roztoku. Vzniká ako medziprodukt pri syntéze hydrazínu (pozri str. 351).

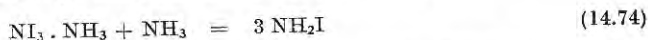
Chlorodusík NCl_3 je žltá olejovitá kvapalina (b. t. -27°C , b. v. 71°C). Vo vode je nerozpustný, rozpúšťa sa v organických rozpúšťadlách (tetrachlórméthane, benzéne). Jeho vlastnosti sú ovplyvnené kladným zlučovacím teplom ($\Delta H_{21}^\circ = 230 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). V styku s vodou sa rozkladá a reakcia je zrejme podmienená spojením jeho molekuly s molekulami vody vodíkovými mostíkmi



Ten istý proces sa potom opakuje ešte dvakrát a výsledkom je substitúcia všetkých troch atómov chlóru na atóme dusíka atómami vodíka, to znamená vznik amoniaku.

Bromoderiváty amoniaku. Mono- a dibróramín NH_2Br a NBr_2 vznikajú reakciou brómu a amoniaku v roztoku éteru pri nízkych teplotách, nedajú sa však z roztoku izolovať. Účinkom brómu na kvapalný amoniak a odparením roztoku vzniká červenofialová látka zloženia $\text{NBr}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$, ktorá sa pri teplote miestnosti explozívne rozkladá.

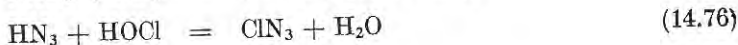
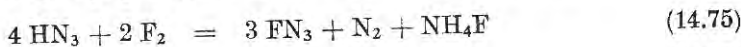
Jododeriváty amoniaku. Pôsobením nadbytku jódu na vodný roztok amoniaku sa tvorí tmavá zrazenina zloženia $\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$. Je to veľmi nestála látka, ktorá pri najmenej iniciácii (mechanickej, svetelnej) prudko vybuchuje. Rozpúšťa sa v nadbytku amoniaku



Sú známe aj zmiešané halogénsubstitučné deriváty amoniaku: NF_2Cl a NFC_2 ; obidve zlúčeniny sú veľmi reaktívne.

Tetrafluórhydrazín N_2F_4 možno pripraviť zahrievaním fluorodusíka s elementárnou medou, ktorá viaže fluór. Je to plyn (b. t. -168°C , b. v. -73°C). Má podobnú štruktúru ako hydrazín (pozri str. 351). Veľmi ľahko sa disociuje, preto sa zúčastňuje rôznych radikálových reakcií.

Halogénazidy. XN_3 sa pripravujú z azoimidu alebo azidov kovov



Fluórazid FN_3 a **chlorazid** ClN_3 sú plyny, **brómazid** BrN_3 je oranžová kvapalina a **jódazid** IN_3 je žltá tuhá látka. Všetky sú veľmi explozívne.

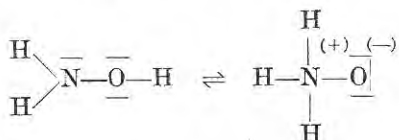
Ako vedľajší produkt pri elektrolyze roztaveného hydrogendifluoridu amónneho vzniká **difluórdiazén** N_2F_2 , ktorý je známy v podobe dvoch izomérov: *cis* (b. t. $< -195^\circ\text{C}$, b. v. $-105,7^\circ\text{C}$) a *trans* (b. t. -172°C , b. v. $-111,4^\circ\text{C}$)



cis-izomér je síce termodynamicky stálejší, napriek tomu je však reaktívnejší než *trans*-izomér.

Hydroxylamín

Hydroxylamín NH_2OH je bezfarebná kryštalická látka (b. t. 33°C), vo vode veľmi dobre rozpustná. Je mimoriadne nestály a už nad 15°C sa rozkladá na amoniak, oxid dusný, dusík a vodu. Môže vystupovať v dvoch tautomérnych formách



Pripravuje sa redukciou rôznych kyslíkatých zlúčenín dusíka, napr. katodickou redukciou roztoku kyseliny dusičnej v 50 % kyseline sírovej alebo redukciou dusitanu alkalického kovu (v slabo kyslom roztoku) hydrogensiričitanom alkalického kovu.

Hydroxylamín je veľmi slabá zásada ($\text{p}K_z = 8,18$). S kyselinami tvorí soli hydroxylamónne $\text{NH}_3\text{OH}^+\text{X}^-$. Má redukčné i oxidačné vlastnosti, skôr sa však uplatňuje ako redukovadlo. Má schopnosť vystupovať aj ako ligand v komplexoch.

OXIDY A KYSLÍKATÉ KYSELINY DUSÍKA

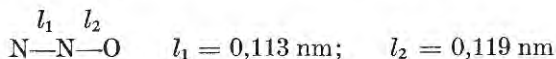
Atóm dusíka sa v oxidoch vyskytuje v piatich oxidačných stupňoch: oxid dusný N_2O (pozri tab. 14.4), dusnatý NO , dusitý N_2O_3 , dusičitý NO_2 (aj ako dimér) a dusičný N_2O_5 . Ako prechodný medziprodukt sa zistil aj radikál NO_3 .

Kyslíkaté kyseliny dusíka poznáme v troch oxidačných stupňoch: kyselina didusná $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$, dusitá HNO_2 a dusičná HNO_3 a pripravená bola aj kyselina peroxodusitá HOONO a peroxodusičná HOONO_2 . S kyselinou didusnou je izomérny nitramid NH_2NO_2 .

Okrem predchádzajúcich kyselín, v podobe solí je známa ešte kyselina dusnatá (nitroxylová) H_2NO_2 a didusnatá (nitrohydroxylaminová) $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$.

Oxid dusný N_2O je bezfarebný plyn sladkastej chuti (b. t. $-102,4^\circ\text{C}$, b. v. $-88,5^\circ\text{C}$).

V plynnom i tuhom skupenstve má lineárnu štruktúru



Podľa teórie VV sú obidva atómy dusíka a atóm kyslíka v hybridnom stave SP .

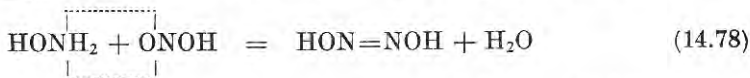
Molekulovo-orbitálový opis π -väzieb v molekule N_2O je podobný ako pri molekule CO_2 (pozri str. 401). Po dvoch elektrónoch je umiestené vo väzbových, delokalizovaných trojcentrových orbitáloch π_1 a π_2 , a v neväzbových orbitáloch π_n a π'_n , lokalizovaných na krajnom atóme dusíka a atóme kyslíka.

Oxid dusný vo všeobecnosti vzniká termickým rozkladom látok stechiometrického zloženia $\text{N}_2\text{O} \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Najčastejšie sa používa dusičnan amónny, ktorý sa zahrieva na 170 až 200°C (reakcia (14.29)).

Oxid dusný sa trocha rozpúšťa vo vode na roztok s úplne neutrálnou reakciou. Pri vyšších teplotách sa rozkladá na dusík a kyslík, takže v ňom niektoré látky horia. Používa sa v lekárstve na ľahké narkózy („rajský plyn“).

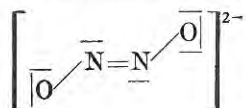
Kyselina didusná $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ tvorí biele kryštály, v suchom stave veľmi výbušné. Postupne sa rozkladá aj vo vodnom roztoku.

Kyselina didusná vzniká účinkom kyseliny dusitej na hydroxylamín



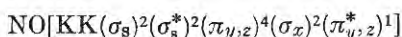
Soli kyseliny didusnej s alkalickými kovmi vznikajú redukciou vodných roztokov dusitanov alebo dusičnanov sodíkovým amalgámom. Z vodných roztokov didusnanov alkalických kovov sa voľná kyselina didusná získava pôsobením dusičnanu strieborného a rozkladom vyžrážaného didusnanu strieborného chlorovodíkom.

Kyselina didusná je slabá dvojsýtna kyselina ($\text{pK}'_{\text{k}} = 7,0$; $\text{pK}''_{\text{k}} = 11,0$). Didusnanový anión $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ v tuhých didusnanoch má *trans*-konfiguráciu

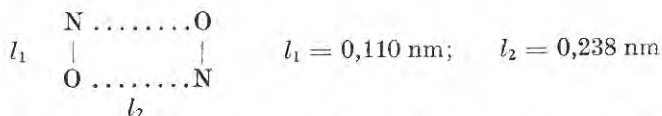


Oxid dusnatý NO je bezfarebný plyn (b. t. $-163,6^\circ\text{C}$, b. v. $-151,8^\circ\text{C}$).

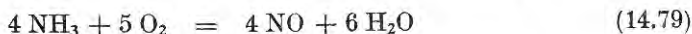
Molekula NO má nepárny počet elektrónov, a je preto paramagnetická. Jej chemickú štruktúru možno úspešne objasniť len na základe teórie MO (pozri str. 123) a znázorniť schémou



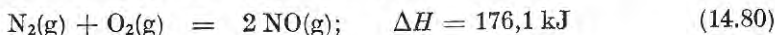
z ktorej pre väzbový poriadok vyplýva 2,5 a v súhlase s tým je medzijadrová vzdialenosť $\text{N}=\text{O}$ 0,114 nm. Nespárený elektrón na protiväzbovom orbitáli je rozložený po celej molekule NO a tým je zrejme zmenšené jeho úsilie po spárení. Preto má oxid dusnatý len malú schopnosť dimerizovať sa. Až v kvapalnom stave dochádza k čiastočnej dimerizácii; tuhý oxid dusnatý sa skladá z voľne spojených dimérov takejto štruktúry:



Oxid dusnatý sa priemyselne vyrába oxidáciou amoniaku vzdušným kyslíkom v prítomnosti katalyzátora (platina alebo zliatina platiny a ródia) pri teplote asi 500°C

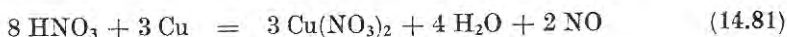


Oxid dusnatý možno pripraviť aj priamou syntézou z prvkov



Rovnováha tejto reakcie nezávisí od tlaku, zato však veľmi od teploty. Pretože reakcia je silne endotermická, dobrý výťažok oxidu dusnatého sa získa len pri veľmi vysokých teplotách, napr. v elektrickom oblúku (asi $5\,000^\circ\text{C}$). Pritom treba reakčnú zmes rýchle ochladiť, aby sa vzniknutý oxid dusnatý nestačil rozložiť. Táto metóda výroby oxidu dusnatého zo vzduchu nenašla trvalé uplatnenie pre prílišnú nákladnosť.

V laboratóriu sa oxid dusnatý pripravuje zo zriedenej kyseliny dusičnej (1 : 4 objemove) reakciou s meďou



Oxid dusnatý sa vzdušným kyslíkom ľahko oxiduje a sfarbuje sa do hneďa vznikajúcim oxidom dusičitým (o mechanizme tejto reakcie pozri str. 186).



Oxid dusnatý vystupuje ako ligand v rôznych komplexoch kovov, ako $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{-2}$, $[\text{Co}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ a i.

Skupina NO podľa doterajších názorov môže v takýchto komplexoch vystupovať s kladným alebo aj so záporným nábojom. Táto otázka je v súčasnosti predmetom intenzívneho skúmania.

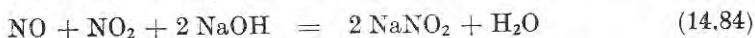
Ionizačná energia $\text{NO} = \text{NO}^+ + e$ je 9,25 eV. Táto nie príliš vysoká hodnota je v súlade s prítomnosťou nespáreného elektrónu v protiväzbovom orbitáli a vysvetľuje existenciu zlúčenín nitrozylu s kationóm NO^+ (pozri str. 366). Infračervené spektrá ukázali, že v katióne NO^+ je väzba $\text{N}=\text{O}$ pevnejšia než v molekule NO, čo súhlasí so zvýšením väzbového poriadku na 3.

Sú známe aj zlúčeniny s aniónom NO^- , ktorý vzniká z molekuly NO prijatím jedného elektrónu do protiväzbového orbitálu. Napríklad účinkom oxidu dusnatého na roztok sodíka, draslíka alebo bária v kvapalnom amoniaku sa získajú soli Na^+NO^- , K^+NO^- alebo $\text{Ba}^{2+}(\text{NO}^-)_2$.

Oxid dusitý N_2O_3 je pri teplote nižšej než b. t. -102°C svetlomodrá tuhá látka. Získa sa reakciou oxidu dusnatého s kyslíkom alebo oxidom dusičitým v stochiometrickom pomere pod -100°C . Pri vyšších teplotách sa čiastočne rozkladá na nižší a vyšší oxid v zmysle rovnováhy



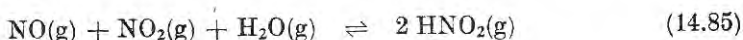
Pretože ide o vratnú reakciu, zmes obsahujúca rovnaké objemové diely oxidu dusnatého a oxidu dusičitého sa správa ako oxid dusitý. S vodnými roztokmi hydroxidov alkalických kovov napr. reaguje za vzniku dusitanov



S vodou dáva kyselinu dusitú a môže sa teda považovať za anhydrid tejto kyseliny.

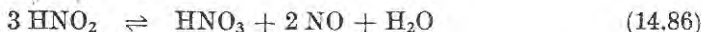
Spektroskopické údaje ukazujú, že oxid dusitý má usporiadanie $\text{ON}-\text{NO}_2$ s mimoriadne dlhou vzdialenosťou $\text{N}-\text{N}$, ktorá je 0,208 nm (porovnaj so vzdialenosťou $\text{N}-\text{N}$ v hydrazíne). Skupiny NO a NO_2 sú teda spojené len veľmi voľne a vyslovil sa predpoklad, že tu ide o čistú π -väzbu $\text{N}-\text{N}$.

Kyselina dusitá HNO_2 v plynnej fáze sa môže získať reakciou oxidu dusitého (stechiometrickej zmesi oxidu dusnatého a dusičitého) s vodnou parou, pri ktorej sa ušľachťuje rovnováha

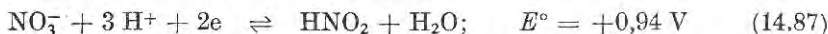


Jej vodný roztok sa pripravuje reakciou dusitanov s neoxidujúcimi silnými

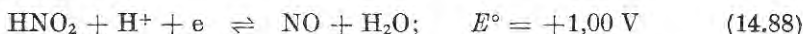
kyselinami. Je to stredne silná kyselina ($pK_k = 3,35$ pri 25°C). V roztoku je nestála a ľahko sa rozkladá



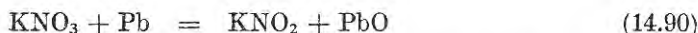
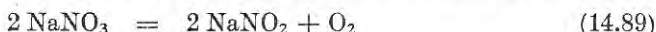
Kyselina dusitá vystupuje ako redukčné i oxidačné činidlo. Oxidačnými činidlami, napr. manganistanom draselným alebo peroxidom vodíka, sa oxiduje na kyselinu dusičnú, prípadne dusičnanový anión



Silné redukčné činidlá pôsobia na kyselinu dusitú tak, že ju redukujú na zlúčeniny s nižším oxidačným stupňom dusíka (oxid dusnatý, dusný, molekulový dusík, hydroxylamín, amoniak)



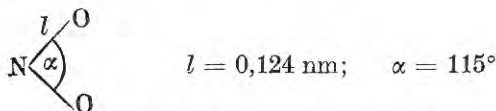
Soli kyseliny dusitej sú *dusitany* MNO_2 . Pripravujú sa spravidla termickým rozkladom dusičnanov alkalicých kovov alebo redukciou ich taveniny napr. olovom



Všetky dusitany sú dobre rozpustné vo vode s výnimkou žltého dusitanu strieborného AgNO_2 . Dusitany alkalicých kovov sa topia bez rozkladu, ale dusitany elektronegatívnejších kovov sa pri topení rozkladajú. Vo vodných roztokoch sa dusitany hydrolyzujú a v dôsledku nestálosti kyseliny dusitej prebieha ďalší rozklad



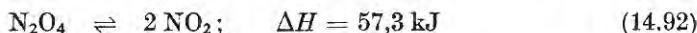
Dusitanový anión NO_2^- má zalomený tvar



Väzbové pomery v anióne NO_2^- sú podobné ako pri molekule ozónu (pozri str. 130). Atóm dusíka vytvára dvoma hybridnými sp^2 -orbitálmi σ -väzby a v trefom je umiestnený voľný elektrónový pár. Po dvoch elektrónoch sa nachádza vo väzbovom trojcentrovom π -orbitáli a v neväzbovom π_n -orbitáli, lokalizovanom na obidvoch kyslíkových atómoch. Energetický diagram molekulových π -orbitálov v anióne NO_2^- je znázornený na obr. 14.9.

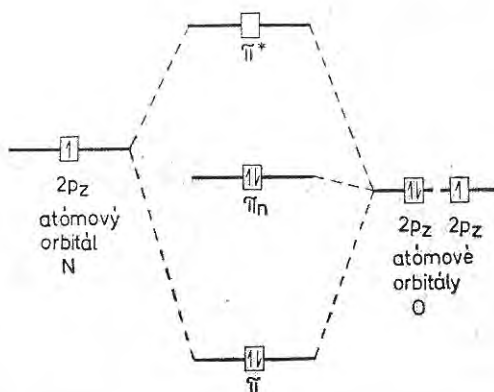
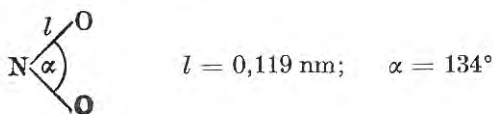
Sú známe mnohé organické deriváty obsahujúce skupinu NO_2 , ktorá môže byť viazaná buď atómom kyslíka: $\text{R}-\text{ONO}$, alebo atómom dusíka: $\text{R}-\text{NO}_2$. Obdobná izoméria sa prejavuje aj pri komplexných zlúčeninách obsahujúcich anión NO_2^- ako ligand. Jestvujú *nitritozlúčeniny* s väzbou $\text{M}-\text{ONO}$ a *nitrozlúčeniny* s väzbou $\text{M}-\text{NO}_2$.

Oxid dusičitý jestvuje v podobe bezfarebného diméru N_2O_4 a hnedočerveného monoméru NO_2 . V tuhom stave (b. t. $-9,3^\circ\text{C}$) je tvorený výlučne dimérom N_2O_4 . V kvapalnom a plynnom stave sa uštaluje rovnováha medzi obidvoma formami



So stúpajúcou teplotou sa rovnováha posunuje doprava a dimér sa postupne rozpadá na monomér. Za atmosferického tlaku obsahuje látka pri teplote b. v. ($21,2^{\circ}\text{C}$) asi 0,1 % NO_2 , pri 100°C asi 90 % NO_2 a disociácia je úplná pri teplote asi 150°C .

Molekula NO_2 má zalomený tvar

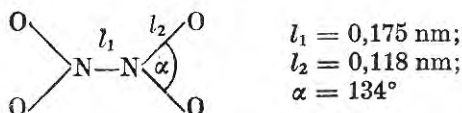


Obr. 14.9. Energetický diagram molekulových π -orbitálov v anióne NO_2^-

Obsahuje nepárny počet elektrónov, takže je paramagnetická. Výskum elektrónovou paramagnetickou rezonanciou ukázal, že nespárený elektrón sa nachádza na σ -orbitáli. Elektrónovú štruktúru NO_2 možno vysvetliť asi tak, že atóm dusíka je v hybridnom stave SP^2 , pričom dva hybridné sp^2 -orbitály sa použijú na tvorbu σ -väzieb, a v trefom sa nachádza nespárený elektrón. Štyri elektróny zaplňajú podobný systém π -orbitálov, aký sme poznali pri anióne NO_2^- (pozri str. 360).

Podrobná interpretácia elektrónovej štruktúry molekuly NO_2 na základe teórie MO je zložitá a možno ju nájsť v špecializovanejšej literatúre.¹⁾

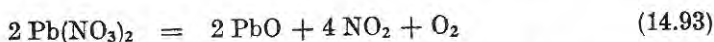
Spárením nespárených elektrónov dvoch molekúl NO_2 vzniká molekula diméru N_2O_4 , pre ktorú sa zistila planárna štruktúra



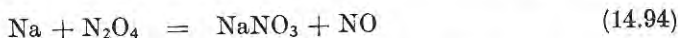
¹⁾ Pozri napr. H. B. Gray: *Electrons and Chemical Bonding*, ruský preklad: Izd. Mir, Moskva 1967, kap. VII.

Vzdialenosť N—N je o 0,028 nm dlhšia než pri jednoduchej väzbe N—N, čo s rovnakou hodnotou väzbového uhla O—N—O ako v molekule NO₂ nasvedčuje, že ide o dve molekuly NO₂, spojené len veľmi voľnou väzbou. Napriek tomu voľná rotácia skupín NO₂ okolo osi N—N je takmer úplne zamedzená. Niektorí autori predpokladajú, že väzba N—N je čiste typu π , iní však dávajú prednosť typu σ . Otázka tejto väzby je teda v podstate nevyriešená. Okrem toho sú náznaky, že pri nízkych teplotách sú prítomné ešte útvary s dvoma skupinami NO₂ v rovinách zvierajúcich navzájom pravý uhol, ako aj útvary s konfiguráciou ON—O—NO₂. Nie je nelogická domnienka, že malá časť posledných molekúl ovplyvňuje ľahkú ionizáciu molekúl N₂O₄ na NO⁺ a NO₃⁻ (pozri ďalej).

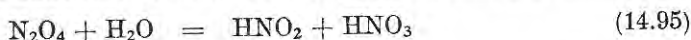
Oxid dusičitý sa priemyselne pripravuje syntézou oxidu dusnatého so vzdušným kyslíkom (pozri str. 359). Laboratórne sa získava termickým rozkladom dusičnanov ťažkých kovov



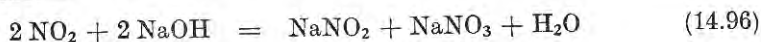
Oxid dusičitý je silné oxidačné činidlo. Oxiduje napr. niektoré kovy za vzniku dusičnanov



Rozpúšťaním oxidu dusičitého vo vode sa tvorí kyselina dusitá a dusičná



reakcia oxidu dusičitého s vodou má mimoriadny technický význam, keďže je jednou zo základných reakcií výroby kyseliny dusičnej (následujúci text). Rozpúšťaním oxidu dusičitého vo vodných roztokoch hydroxidov alkalickejých kovov vzniká zmes dusičnanu a dusitanu



Oxid dusičitý nad 150 °C podlieha disociácii

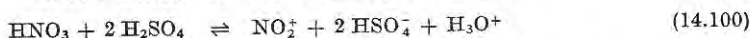
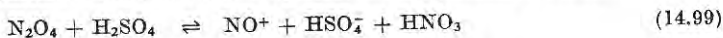


ktorá je úplná asi pri 650 °C.

Reakcie kvapalného oxidu dusičitého sú podmienené jeho vlastnou ionizáciou



Napríklad pri rozpúšťaní oxidu dusičitého v kyseline sírovej prebiehajú reakcie



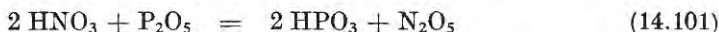
V zriedenejších roztokoch je rovnováha posunutá úplne doprava a oxid dusičitý je úplne ionizovaný na NO⁺.

Ionizačná energia NO₂ = NO₂⁺ + e je 9,91 eV, teda pomerne nízka. Tým je umožnená existencia mnohých zlúčenín *nitrylu* obsahujúcich katión NO₂⁺ (pozri str. 366).

Oxid dusičný N₂O₅ je bezfarebná tuhá látka (b. t. 30 °C). Je nestály a ľahko sa rozkladá na oxid dusičitý a kyslík, niekedy za výbuchu.

V plynnej fáze je oxid dusičný zložený z molekúl s usporiadaním O₂N—O—NO₂, ale v kryštalickom stave má iónovú štruktúru NO₂⁺NO₃⁻.

Oxid dusičný nemožno pripraviť priamou oxidáciou nižších oxidov dusíka, ale len dehydratáciou kyseliny dusičnej, napr. oxidom fosforečným

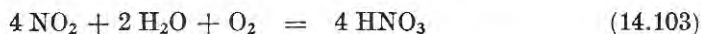


Rýchle sa znovu zlučuje s vodou na kyselinu dusičnú.

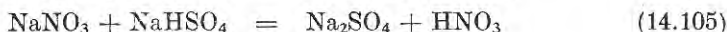
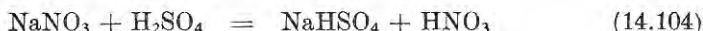
V kyselinách, napr. kyseline sírovej, sa oxid dusičný ionizuje a poskytuje kationy NO_2^+ (porovnaj s ionizáciou oxidu dusičitého)



Kyselina dusičná HNO_3 sa v súčasnosti priemyselne vyrába výlučne metódou spaľovania amoniaku, oxidáciou vzniknutého oxidu dusnatého vzdušným kyslíkom na oxid dusičitý a jeho absorpciou so vzduchom vo vode

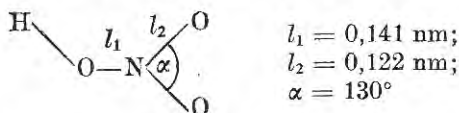


V laboratóriu možno kyselinu dusičnú pripraviť rozkladom dusičnanu sodného zahrievaním s koncentrovanou kyselinou sírovou



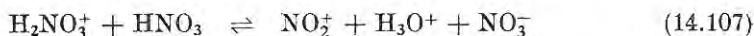
Kyselina dusičná je v čistom stave bezfarebná kvapalina (b. t. —41,6 °C, b. v. 84 °C s čiastočným rozkladom, $\rho = 1,524 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ pri 15 °C). S vodou sa neobmedzene mieša a vytvára s ňou azcotropnú zmes s obsahom 68,4 % HNO_3 (b. v. 121,9 °C), ktorá sa označuje ako *koncentrovaná* kyselina dusičná. Z diagramu tuhnutia sústavy kyseliny dusičnej a vody vyplýva existencia dvoch hydrátov: $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (b. t. —37,7 °C) a $\text{HNO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (b. t. —18,5 °C). Aj roztoky čistej kyseliny dusičnej sú sfarbené spravidla do žltá až červená, pretože sa svetlom čiastočne rozkladá, pričom vzniká oxid dusičitý NO_2 , ktorý v nej ostáva rozpustený. Bezvodú kyselinu dusičnú možno získať vákuovou destiláciou zmesi kyseliny dusičnej a koncentrovanej kyseliny sírovej (kyselina sírová tu vystupuje ako dehydratačné činidlo).

Štruktúra molekuly HNO_3 v plynnom stave je planárna



Atóm dusíka je v hybridnom stave sp^2 . Väzba N—OH je jednoduchá, kým väzby N—O sú zdvojené obdobným systémom π -orbitálov, aký sme opísali pri anióne NO_5^- (pozri str. 360).

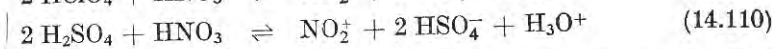
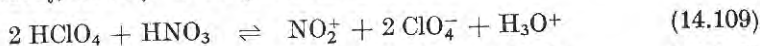
² V čistej kyseline dusičnej nastáva čiastočná autoprotolýza, ktorá vedie k rovnováham



Zriedňovaním vodou nastáva posun rovnováhy doľava a prebieha ionizácia za účasti vody

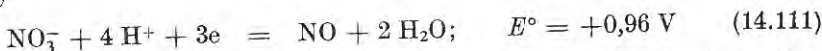


Kyselina dusičná je silná kyselina, ktorá je vo vodnom roztoku s $c = 0,1 \text{ M}$ ionizovaná približne na 93 %. V rozpúšťadlách menej zásaditých ako voda, napr. v kyseline octovej, je však ionizovaná oveľa menej ako iné „silné“ kyseliny, napr. HClO_4 , HBr , H_2SO_4 alebo HCl . V silne kyslých rozpúšťadlách, napr. v kyseline chloristej alebo sírovej, ionizuje sa naopak ako zásada



Prítomnosťou iónov NO_2^+ v zmesi kyseliny dusičnej a sírovej sa vysvetľuje silný nitrizačný účinok tejto zmesi (tzv. *nitrizačná zmes*) na aromatické zlúčeniny.

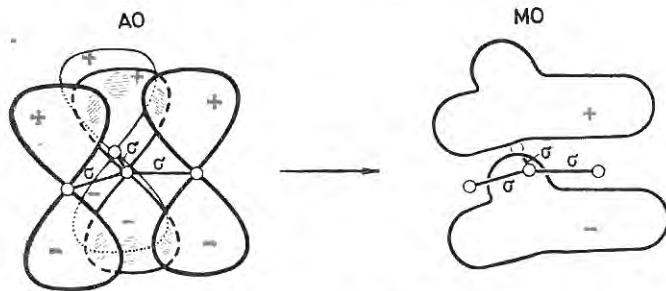
Kyselina dusičná má silné oxidačné účinky. Oxiduje celý rad látok, napr. sírovodík, síru alebo oxid siričitý na kyselinu sírovú, fosfor na kyselinu trihydrogenfosforečnú, soli železnaté na železité a pod. Sama sa pritom redukuje spravidla na oxid dusnatý



Kyselina dusičná rozpúšťa prakticky všetky kovy okrem zlata, platiny, ródia, irídia, nióbu a tantalu. Tieto reakcie, spojené s redukciou kyseliny dusičnej na produkty nižšieho oxidačného stupňa, podstatne závisia od koncentrácie kyseliny, od elektrochemického charakteru kovov i od teploty. Čím je kyselina zriedenejšia a čím je kov menej ušľachtilý, tým hlbšie sa kyselina dusičná redukuje. Pri rozpúšťaní ušľachtilejších kovov (Pb, Cu, Ag, Hg) v koncentrovanejšej kyseline redukuje sa kyselina dusičná na oxidy dusíka. V prípade neušľachtilých kovov (Zn, Cd, Fe, Mg) a dostatočne zriedenej kyseliny sa pravdepodobne uvoľňuje vodík v stave zrodu, ktorý môže redukovať kyselinu dusičnú až na amoniak (prípadne dusičnan amónny).

Niektoré kovy, ktoré so zriedenou kyselinou dusičnou energicky reagujú (Fe, Cr, Al), sa v koncentrovanej kyseline dusičnej nerozpúšťajú, ale sa *pasivujú*. Tento jav sa vysvetľuje v podstate tým, že sa tieto kovy pokrývajú kompaktnou vrstvou oxidu, ktorý ich chráni pred ďalším účinkom kyseliny (pozri str. 530).

Kyselina dusičná je ako v laboratóriu, tak aj v chemickom priemysle mimoriadne dôležitou chemikáliou. Veľké množstvá kyseliny dusičnej sa spotrebujú v priemysle organických farbív, výbušnín, liečiv, ďalej na prípravu dusičnanov, celulóзовých lakov, kinofilmov a v celom rade iných odvetví.



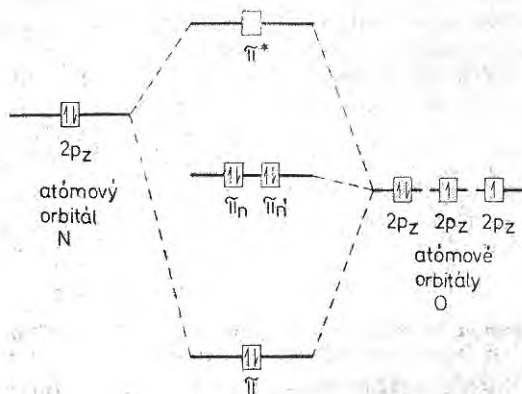
Obr. 14.10. Vznik molekulových π -orbitálov v anióne NO_2^- ;

Šrafovaním sú znázornené oblasti prekriatia atómových orbitálov

Soli kyseliny dusičnej sú *dusičnany* MNO_3 . Pripravujú sa rozpúšťaním kovov v kyseline dusičnej alebo reakciou kyseliny dusičnej s hydroxidmi, oxidmi a uhličitými kovov. Dusičnany sú celkovo vo vode dobre rozpustné. Pri vyšších teplotách

pôsobia ako silné oxidačné činidlá. Vo vodných roztokoch sa však redukujú len látkami s výraznými redukčnými vlastnosťami, napr. vodíkom v stave zrodu. Preto sa varom s hliníkom alebo zinkovým práškom v zásaditom prostredí dajú zredukovať až na amoniak. Termicky sa dusičnany alkalických kovov rozkladajú na dusitany (reakcia (14.89)), dusičnany iných kovov až na oxidy (reakcia (14.93)).

Dusičnanový anión NO_3^- má tvar rovnostranného trojuholníka, v ktorého strede je atóm dusíka a v rohoch sú atómy kyslíka; vzdialenosť $\text{N}-\text{O}$ je 0,122 nm. Atóm dusíka je v hybridnom stave SP^2 a σ -väzby sú doplnené jednou π -väzbou, rozdelenou rovnomerne na všetky tri atómy kyslíka (π -väzbový poriadok je 1/3). Prehĺbenie tejto predstavy umožňuje teória MO.



Obr. 14.11. Energetický diagram molekulových π -orbitálov v anióne NO_3^-

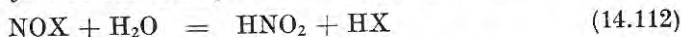
Nepoužitý $2p_z$ -orbitál atómu dusíka sa kombinuje s $2p_z$ -orbitálmi všetkých troch kyslíkových atómov, čím vznikajú delokalizované, štvorcentrové orbitály π a π^* ; vznik väzbového π -orbitálu je znázornený na obr. 14.10. Okrem toho kombináciou $2p_z$ -orbitálov troch atómov kyslíka tvoria sa dva degenerované, v podstate neväzbové π -orbitály (π_n a π_n'), lokalizované na jednotlivých kyslíkových atómoch. Dva elektróny z $2p_z$ -orbitálu dusíkového atómu a štyri elektróny z $2p_z$ -orbitálov jednotlivých atómov kyslíka zaplňajú väzbový π -orbitál a obidva neväzbové π_n - a π_n' -orbitály. Energetický diagram molekulových π -orbitálov v anióne NO_3^- je vyznačený na obr. 14.11.

Aniónu NO_3^- sa predtým pripisovala len malá spôsobilosť viazať sa ako ligand v komplexných zlúčeninách. Najnovšie výskumy však ukázali, že s atómami kovov má schopnosť vytvárať mnohé pevné komplexy, v ktorých sa uplatňuje buď jednofunkčne, alebo aj dvojfunkčne.

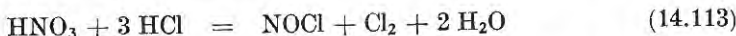
ZLÚČENINY NITROZYLU A NITRYLU

Halogenidy nitrozylu NOX možno považovať za halogénderiváty kyseliny dusitej. Majú zalomenú štruktúru, v ktorej atóm dusíka vytvára dvoma hybridnými sp^2 -orbitálmi σ -väzby a v treťom má voľný elektrónový pár. Zvyšný $2p_z$ -orbitál atómu dusíka sa používa na π -väzbu s atómom kyslíka.

Je známy **fluorid, chlorid a bromid nitrozylu** NOF, NOCl a NOBr. Fluorid nitrozylu je bezfarebný, chlorid nitrozylu oranžovo žltý a bromid nitrozylu červený plyn. Pripravujú sa priamou syntézou oxidu dusnatého s halogénom. Ich stálosť silne klesá od fluoridu k bromidu. Sú značne reaktívne a prejavujú silné oxidačné vlastnosti. Vodou sa rozkladajú na kyselinu dusitú a kyselinu halogenovodíkovú

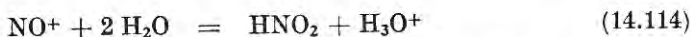


Chlorid nitrozylu vzniká aj v zmesi koncentrovanej kyseliny dusičnej a chlorovodíkovej

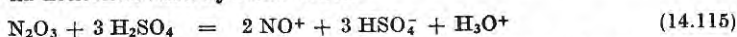


Zmes koncentrovaných roztokov uvedených kyselín v objemovom pomere 1 : 3 sa označuje ako *lúčavka kráľovská*. Používa sa na rozpúšťanie zlata a platiny, pri ktorom vzniká kyselina chlorozlatitá $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, prípadne chloroplaticitá $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$.

Okrem halogenidov nitrozylu, ktoré majú kovalentnú molekulovú štruktúru, sú známe viaceré *solí nitrozylu*, ktoré obsahujú kation NO^+ (pozri str. 359) zlúčený s aniónmi kyslíkatých kyselín alebo komplexných fluoro-, prípadne chlorokyselín. Ako príklady možno uviesť $\text{NO}^+\text{ClO}_4^-$, $\text{NO}^+\text{HSO}_4^-$, $(\text{NO}^+)_2\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$, $(\text{NO}^+)_2\text{SeO}_4^{2-}$, NO^+BF_4^- , $(\text{NO}^+)_2\text{TiF}_6^{2-}$, $(\text{NO}^+)_2\text{SnCl}_6^{2-}$, $\text{NO}^+\text{SbCl}_6^-$, $(\text{NO}^+)_2\text{PtCl}_6^{2-}$ a i. Chloristan a fluorboritan nitrozylu NOClO_4 a NOBF_4 sú izomorfne so zodpovedajúcimi soľami amónnymi, čo potvrdzuje predstavu o ich iónovej štruktúre. Všetky soli nitrozylu sa vodou ihneď rozkladajú



Hydrogensíran nitrozylu NOHSO_4 vzniká pôsobením oxidu dusitého, prípadne zmesi oxidu dusnatého a dusičitého na koncentrovanú kyselinu sírovú

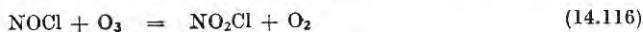


Namiesto oxidu dusitého možno použiť aj oxid dusičitý, vzniká však ešte kation NO_2^+ (pozri str. 362).

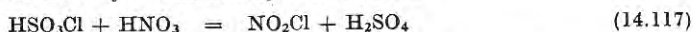
Hydrogensíran nitrozylu sa tvorí ako medziprodukt pri výrobe kyseliny sírovej metódou nitrozovou (pozri str. 326). Dá sa izolovať z roztoku kyseliny sírovej vo forme bezfarebných kryštálov.

Halogenidy nitrylu NO_2X možno považovať za halogénderiváty kyseliny dusičnej. Ich štruktúra je planárna a zodpovedá zrejme štruktúre kyseliny dusičnej, v ktorej je skupina OH nahradená atómom X.

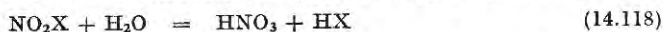
Poznáme **fluorid a chlorid nitrylu** NO_2F a NO_2Cl . Sú to bezfarebné plyny. Fluorid nitrylu vzniká reakciou oxidu dusičitého s fluórom, chlorid nitrylu sa získa účinkom ozónu na chlorid nitrozylu



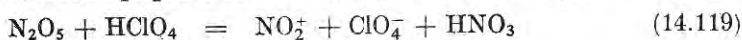
alebo pôsobením kyseliny chlorosírovej na bezvodú kyselinu dusičnú



Obidva sú veľmi reaktívne a vodou sa rozkladajú na kyselinu dusičnú a halogenovodíkovú



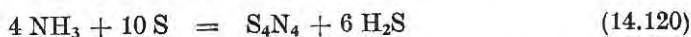
Sú známe aj *solí nitrylu* s kationom NO_2^+ (pozri str. 362), ako $\text{NO}_2^+\text{ClO}_4^-$, $\text{NO}_2^+\text{HSO}_4^-$, $\text{NO}_2^+\text{SO}_3\text{F}^-$, $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ a i. Kation NO_2^+ je lineárny a jeho elektrónová štruktúra sa úplne podobá štruktúre oxidu uhličitého (pozri str. 400). Napríklad chloristan nitrylu NO_2ClO_4 sa pripraví účinkom oxidu dusičného na kyselinu chloristú



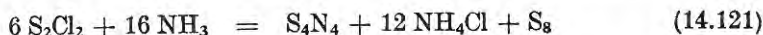
Soli nitrylu sú veľmi reaktívne. Vodou sa rýchle rozkladajú.

ZLÚČENINY DUSÍKA SO SÍROU

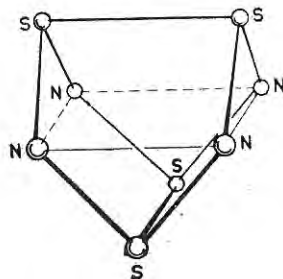
Väzba medzi atómom dusíka a síry je veľmi pevná, v dôsledku čoho existuje veľa rozmanitých zlúčenín s väzbami S—N. Najznámejší a najlepšie preskúmaný je **tetranitrid tetrasíry** S_4N_4 . Vzniká rozpúšťaním síry v kvapalnom amoniaku



Môže sa pripraviť aj zavádzaním suchého amoniaku do roztoku chloridu sírneho v éteri



Vytvára oranžové kryštály (b. t. 178°C). Vo vode je nerozpustný, rozpúšťa sa však v mnohých organických rozpúšťadlách. Pôsobením roztoku hydroxidu alkalickeho kovu sa rozkladá, pričom vzniká amoniak a príslušné soli kyslíkatých kyselín síry. Z toho vyplýva, že dusík je v tejto zlúčenine elektronegatívnejšou zložkou, a ide teda o nitrid síry.

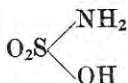


Obr. 14.12. Model molekuly S_4N_4

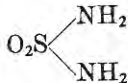
Röntgenová štruktúrna analýza ukázala, že molekula S_4N_4 má tvar slabo deformovaného disfenoidu (obr. 14.12). Jej elektrónová štruktúra je zložitá a možno ju vyjadriť delokalizovaným systémom molekulových orbitálov za účasti p_z -orbitálov atómov dusíka, d -orbitálov atómov síry a so slabou interakciou S—S.

Zahrievaním tetranitridu S_4N_4 s roztokom síry v sírouhlíku vzniká dinitrid tetrasíry S_4N_2 , tmavočervená prchavá látka.

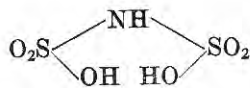
Zlúčeniny, v ktorých sa dusík viaže na síru, sú aj *amidy a imidy kyseliny sírovej*. Preštudované boli najmä tieto deriváty:



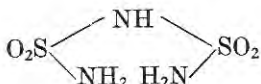
Kyselina amidosírová
(aminosulfónová)



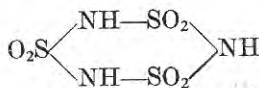
Diamid kyseliny sírovej
(sulfamid)



Kyselina imidobis(sírová)
(iminosulfónová)



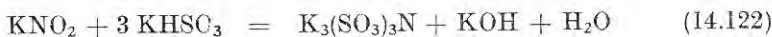
Diamid kyseliny imidobis(sírovej) (imidosulfamid)



Sulfimid

Sú to bezfarebné kryštalické látky, vo vode veľmi rozpustné. Kyselina imidobis(sírová) je známa len v roztoku a sulfimid v podobe solí a alkylderivátov. Vznikajú vo všeobecnosti pôsobením amoniaku na oxid sírový, chlorid sulfurylu, prípadne kyselinu chlorosírovú. Majú zreteľne kyslý charakter. Vo vode sa postupne rozkladajú až na amoniak (vo forme amónnej soli) a kyselinu sírovú (vo forme hydrogensíranu).

V podobe solí je známa aj kyselina nitridotris(sírová) (nitrilosulfónová) $(\text{HSO}_3)_3\text{N}$. Nitridotris(síraný) alkalických kovov vznikajú reakciou dusitanov s hydrogensiričitanmi alkalických kovov



Tieto soli sú stále len v zásaditom roztoku, kým v kyslom roztoku sa rozkladajú na kyselinu sírovú a imidobis(sírovú) a tá potom ďalej až na kyselinu amidosírovú.

VÝSKYT DUSÍKA V PRÍRODE

Obsah dusíka v zemskej kôre je 0,025 mólových %. Podstatná časť dusíka sa nachádza v atmosfére (79 obj. %). Na niektorých miestach, a to na čílskom pobreží, sa vyskytujú veľké náleziská dusičnanu sodného NaNO_3 , tzv. *čílsky liadok*. Inak anorganické látky, ktoré obsahujú dusík, sa vyskytujú v zemskej kôre len zriedkavo.

Dusík je prvok nevyhnutný pre živé organizmy, lebo je pravidelnou zložkou bielkovín. Z analýzy kolobehu dusíka v prírode vidieť, že biosféra je kumulátorom dusíka. V živočíšnych a rastlinných bielkovinách je obsah dusíka asi 15 %. Pre dopĺňovanie obsahu dusíka v pôde pridávajú sa do nej priemyselné dusíkaté hnojivá.

15. FOSFOR

Spôsob väzby

Atóm fosforu v základnom stave má elektrónovú konfiguráciu $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p_x)^1 (2p_y)^1 (3p_z)^1$, s tromi nespárenými elektrónmi v orbitáloch 3p. Hoci atóm fosforu by prijatím troch elektrónov mohol nadobudnúť elektrónovú konfiguráciu najbližšieho vzácneho plynu argónu $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6$, tvorba aniónu P^{3-} je energeticky natoľko nevýhodná, že sa s ním v zlúčeninách nestretávame. V dôsledku nevelkej hodnoty elektronegativity atómu fosforu ($x = 2,1$) majú jeho väzby s atómami nekovov aj kovov (vrátane alkalických kovov) prevažne kovalentný charakter.

Kovalentnými nepolárnymi väzbami je atóm fosforu viazaný v P_4 , H_2P-PH_2 , X_2P-PX_2 ($X = Cl$ alebo I), $(HO)_2OP-PO(OH)_2$ a blízke nepolárnym sú aj väzby v PH_3 . Inak sú kovalentné väzby atómu fosforu vždy polárne; väzby s atómami silne elektronegatívnych nekovov podstatne viac ako obdobné väzby atómu dusíka.

Napriek tomu, že atóm fosforu má analogickú elektrónovú konfiguráciu valenčnej vrstvy ako atóm dusíka, v spôsobe väzby sa od atómu dusíka veľmi podstatne líši. Tieto rozdiely sú podobného charakteru ako rozdiely medzi spôsobom väzby atómu kyslíka a síry.

Atóm fosforu nie je schopný tvoriť π -väzby prekryvaním $p_\pi-p_\pi$, ako to robí atóm dusíka, ale vytvára π_d -väzby, to znamená prekryvaním $d_\pi-p_\pi$ (pozri str. 279). Táto okolnosť, pravda, spôsobuje významné rozdiely medzi chémiou kyslíkatých zlúčenín oboch prvkov. Napríklad pri fosfore nejstávajú jednoduché oxidy P_2O_3 , P_2O_5 alebo PO_2 , ale vyskytujú sa oxidy dimérnej, prípadne polymérnej štruktúry P_4O_6 , P_4O_{10} a $(PO_2)_x$; namiesto kyseliny, prípadne aniónu, ktoré by štruktúrne zodpovedali molekule HNO_3 , prípadne aniónu NO_3^- , nachádzame polymérne útvary $(HPO_3)_x$ a $(PO_3)_x^{2-}$ a pod.

Atóm fosforu obsahuje vo valenčnej vrstve ($n=3$) voľné d-orbitály, takže sa môže, na rozdiel od atómu dusíka, viazať aj viac ako štyrmi kovalentnými väzbami, a to piatimi až šiestimi. Pretože orbitály 3d sú energeticky značne vyššie než orbitály 3s a 3p, nie je ich účasť na σ -väzbách výhodná. Napriek tomu štruktúry zlúčenín, obsahujúcich päť, prípadne šesť σ -väzieb, jestvujú a sú stabilizované väzbou prvkov s vysokou elektronegativitou, napr. fluóru, chlóru alebo kyslíka.

Atóm fosforu vytvára v zlúčeninách najčastejšie štyri σ -väzby použitím hybridných orbitálov sp^3 (H_3PO_2 , H_3PO_3 , H_3PO_4 , PO_4^{3-} , P_4O_{10} , R_3PO , POF_3 , PH_4^+ , PCl_4^+). V mnohých prípadoch vytvára len tri σ -väzby prostredníctvom orbitálov, ktorých charakter možno približne vyjadriť ako sp^3 (PH_3 , R_3P , PF_3 , PCl_3 , P_4O_6). Okrem toho poznáme aj niekoľko málo prípadov, keď atóm fosforu vytvára päť alebo šesť

σ -väzieb za účasti hybridných orbitálov sp^3d , prípadne sp^3d^2 (PF_5 , PCl_5 , $P(OR)_5$, PF_6^-). K σ -väzbám atómu fosforu sa často pripájajú väzby π_d , najmä v zlúčeninách, kde je atóm fosforu viazaný so štyrmi väzbovými partnermi.

Vodíkovými mostíkmi sa atóm fosforu, na rozdiel od atómu dusíka, neviazne.

V zlúčeninách, v ktorých je atóm fosforu trojväzbový, má ešte voľnú elektrónovú dvojicu a môže vystupovať ako donor elektrónov, takže takéto zlúčeniny sa môžu uplatňovať ako ligandy v komplexných zlúčeninách, napr. $[NiCl_2(PR_3)_2]$, $[PtCl_2(PCl_3)_2]$ a i.

Atómy fosforu majú určitú schopnosť vytvárať kruhy, ako to dokazuje napr. štruktúra aniónov $P_3O_9^{3-}$, $P_4O_{12}^{4-}$ alebo molekuly $(PNC l_2)_3$. Pri poslednej zlúčenine sú v kruhu prítomné delokalizované π -väzby, podobné tým, aké jestvujú v benzénovom kruhu.

Prehľad väzbových možností atómu fosforu s príkladmi typických zlúčenín je uvedený v tab. 15.1.

Tabuľka 15.1

VÄZBOVÉ MOŽNOSTI ATÓMU FOSFORU

Typ hybridizácie	Väzby	Príklady
Atóm fosforu s oktetovou konfiguráciou		
SP³	4 σ 3 σ + 1 νp	PH_4^+ ; $[PCl_4]^+$ PH_3 ; PCl_3 ; P_4O_6
Atóm fosforu s nadoktetovou konfiguráciou		
SP³	4 σ + 2 π_d delok 4 σ + 1 π_d	PO_4^{3-} ; $P_2O_7^{4-}$ H_3PO_4 ; H_3PO_3 ; P_4O_{10}
SP³D	5 σ	PF_5 ; PCl_5 plynny
SP³D²	6 σ	$K[PF_6]$; $[PCl_6]^-$ v tuhom PCl_5

Päť elektrónov vo valenčnej vrstve atómu fosforu spôsobuje, že podobne ako pri dusíku je maximálny kladný oxidačný stupeň fosforu V a záporný —III. V kladnom oxidačnom stupni vystupuje fosfor oproti elektronegatívnejším prvkom, napr. kyslíku, halogénom alebo síre. Okrem oxidačného stupňa V sa tu výrazne uplatňuje aj oxidačný stupeň III. Oxidačný stupeň —III možno pripísať fosforu v niektorých fosfidoch kovov, napr. Na_3P , Ca_3P_2 alebo AlP . Naproti tomu priradenie záporného oxidačného stupňa fosforu v jeho vodíkatých zlúčeninách je čiste formálne vzhľadom na prakticky rovnakú elektronegativitu oboch prvkov. Prehľad známych oxidačných stupňov fosforu s príkladmi zlúčenín, v ktorých sa vyskytujú, je daný v tab. 15.2.

OXIDAČNÉ STUPNE FOSFORU

V	— P_4O_{10} ; H_3PO_4 ; PCl_5
IV	— $(PO)_x$; $H_4P_2O_6$
III	— P_4O_6 ; H_3PO_3 ; PCl_3
II	— P_2Cl_4
I	— H_3PO_2
0	— P_4
—I	—
—II	— P_2H_4
—III	— PH_3

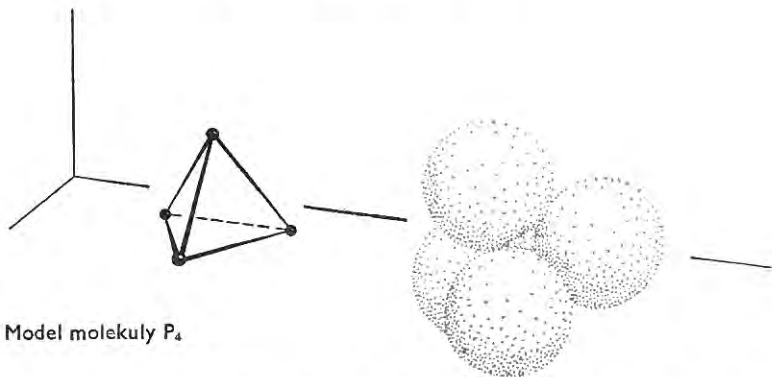
Oxidačný stupeň fosforu vo fosfidoch intermetalického typu sa neurčuje

FOSFOR AKO JEDNODUCHÁ LÁTKA

Fosfor je známy v troch hlavných modifikáciách, ako *biely fosfor*, *červený fosfor* a *čierny fosfor*. Každá z týchto hlavných modifikácií jestvuje ešte v niekoľkých rôznych formách.

Biely fosfor je v čistom stave bezfarebná alebo biela látka charakteristickej vône, mäkká a kráateľná ($\rho = 1,828 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, b. t. $44,1^\circ\text{C}$, b. v. $280,5^\circ\text{C}$). Vo vode sa rozpúšťa len nepatrne. Dobré sa rozpúšťa v sírouhlíku, chloride sírnem a chloride fosforitom. Je mimoriadne jedovatý; smrteľná dávka pre človeka je 0,15 g.

Biely fosfor je tvorený z molekúl P_4 tvaru pravidelného tetraédra (obr. 15.1). Väzbové uhly $P-P-P$ sú neobvykle malé, len 60° .



Obr. 15.1. Model molekuly P_4

Otázka väzbových pomerov v molekule P_4 je dodnes diskutabilná. Tieto pomery sú zrejme príčinou veľkej chemickej reaktivity bieleho fosforu. Veľmi ľahko sa zlučuje s kyslíkom, takže sa na vzduchu aj samovoľne zapáľuje, a preto sa uschováva pod vodou. Okrem kyslíka reaguje energicky aj s halogénmi, sírou a mnohými kovmi. Kyselinou dusičnou sa oxiduje na kyselinu trihydrogenfosforečnú, v roztoku silných hydroxidov podlieha disproportionácii (pozri str. 377).

Biely fosfor svetielkuje. Tento jav je podmienený neustálym nepatrným odparovaním (sublimáciou) fosforu, ktorý sa na vzduchu oxiduje najskôr na oxid fosforitý a v ďalšom za súčasného vysielania svetla na oxid fosforečný. Svetielkovanie fosforu sa používa na kvalitatívny dôkaz bieleho fosforu (*Mitscherlichova skúška*).

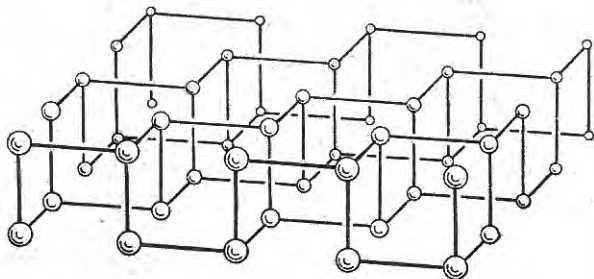
Sú známe dve formy bieleho fosforu, a to vysokoteplotná forma, tzv. α -biely fosfor, a nízko-teplotná forma, β -biely fosfor. Bod premeny oboch foriem je $-76,9^\circ\text{C}$ pri tlaku 101,325 kPa. α -biely fosfor má kubičnú štruktúru s veľmi veľkou základnou bunkou, ktorá obsahuje až 56 molekúl P_4 .

Zohrievaním bieleho fosforu v inertnej atmosfére vzniká **červený fosfor**. Proces premeny bieleho fosforu na červený je katalyzovaný prídavkom malého množstva jódu alebo síry a tiež ultrafialovým žiarením. Preparáty červeného fosforu, získané rozličnými metódami, majú rôznu farbu od tmavočervenej do hnedej až fialovej. Ich hustota sa pohybuje v rozmedzí 2,0 až 2,4 g . cm⁻³ a bod topenia v rozmedzí 585 až 600 °C. Obchodný preparát červeného fosforu je prakticky úplne amorfný. Amorfný červený fosfor má pravdepodobne štruktúru tvorenú neusporiadane orientovanými reťazcovými zoskupeniami atómov fosforu. Okrem amorfnej formy je známych ešte šesť iných foriem červeného fosforu, ktoré väčšinou nie sú dostatočne preskúmané.

Červený fosfor je podstatne menej reaktívny než biely a nie je jedovatý. Je prakticky nerozpustný vo všetkých rozpúšťadlách a zapáľuje sa až pri pomerne vysokej teplote (asi 400 °C).

Zahrievaním bieleho fosforu pod vysokým tlakom 1 200 MPa sa tvorí **čierny fosfor**. Dá sa pripraviť aj dlhodobým zahrievaním (8 dní) bieleho fosforu bez zvýšeného tlaku pri teplote 370 °C v prítomnosti ortuti ako katalyzátora. Je to kryštalická, tmavo sivá látka ($\rho = 2,69 \text{ g . cm}^{-3}$), kovového lesku, s dobrou tepelnou i elektrickou vodivosťou.

Kryštalický čierny fosfor má štruktúru tvorenú zvlnenými vrstvami atómov fosforu, zloženými vždy z dvoch rovín. Každý atóm fosforu je viazaný s tromi susednými atómami, z ktorých dva patria do jednej a tretí do druhej roviny (obr. 15.2). Okrem kryštalického čierneho fosforu je známy ešte amorfný čierny fosfor ($\rho = 2,25 \text{ g . cm}^{-3}$).



Obr. 15.2. Schéma štruktúry čierneho fosforu

Kryštalický čierny fosfor je z termodynamického hľadiska najstálejšia modifikácia tohto prvku. Je chemicky najmenej reaktívny, na vzduchu je stály a len ťažko sa zapáľuje.

Kvapaliny získané roztavením bieleho, červeného a čierneho fosforu majú prakticky také isté zloženie a výsledky röntgenografického výskumu ukázali, že ich tvoria v podstate molekuly P_4 . V plynnom stave je fosfor zložený do teploty 800°C tak isto z molekúl P_4 , ktoré sa nad 800°C disociujú na molekuly P_2 .

Prírodný fosfor tvorí jediný izotop s hmotnostným číslom 31; existujú však aj rádioizotopy $^{32}_{15}\text{P}$ a $^{34}_{15}\text{P}$. Významný je najmä izotop $^{32}_{15}\text{P}$, ktorý vzniká napr. z obyčajného fosforu ostreľovaním deuterónmi alebo neutrónmi



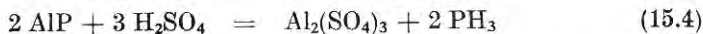
Vysielaním β -žiarenia (s polčasom rozpadu 14,29 dní) prechádza na izotop síry $^{32}_{16}\text{S}$. Používa sa pri výskume metabolizmu fosforu v živočíšnom organizme, v lekárstve na vnútrotelové ožarovania a na sledovanie mechanizmov chemických reakcií.

ZLÚČENINY FOSFORU S VODÍKOM

Bezpečne sú známe dve zlúčeniny fosforu s vodíkom: *fosfán* PH_3 , obdoba amoniaku, a *difosfán* P_2H_4 , obdoba hydrazínu. Väzba $\text{P}-\text{H}$ je však slabšia než väzba $\text{N}-\text{H}$ ($E_{\text{N}-\text{H}} = 389 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_{\text{P}-\text{H}} = 322 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), čo sa prejavuje všeobecne menšou stálosťou vodíkatých zlúčenín fosforu v porovnaní s dusíkatými analógmi. Pre neschopnosť fosforu vytvárať vodíkové mostíky sú obidve zlúčeniny podstatne prehavejšie než obdobné zlúčeniny dusíka.

Fosfán (fosfín) PH_3 je bezfarebný, jedovatý, odporne páchnuci plyn (b. t. $-133,8^\circ\text{C}$, b. v. $-87,8^\circ\text{C}$). Molekula PH_3 má tvar trojbokej pyramídy s atómom dusíka v jej vrchole; medzijadrová vzdialenosť $\text{P}-\text{H}$ je $0,142 \text{ nm}$ a väzbový uhol $\text{H}-\text{P}-\text{H}$ je $93,3^\circ$ (porovnaj str. 111). Malá polarita väzieb $\text{P}-\text{H}$ spôsobuje napriek pyramídálnej štruktúre nízky dipólový moment ($0,55 \text{ D}$).

Fosfán sa nedá pripraviť priamou syntézou fosforu s vodíkom. Pripravuje sa rozkladom niektorých fosfidov kovov vodou, prípadne zriedenými kyselinami

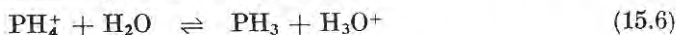


alebo rozkladom fosfóniových solí účinkom hydroxidov alkalických kovov

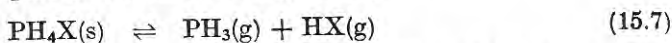


Fosfán vzniká aj disproporcionáciou látok obsahujúcich P^0 , P^{I} alebo P^{III} , ako sa o tom zmienime na iných miestach.

Fosfán sa nepatrne rozpušťa vo vode a je oveľa slabšou zásadou ako amoniak (nevytvára PH_4^+OH^-). So silnými kyselinami dáva *fosfóniové soli* PH_4X , podobné amónnym soliam, napr. PH_4Cl , PH_4Br , PH_4I , PH_4ClO_4 . Tieto soli sa však vodou veľmi ľahko hydrolyzujú na príslušnú kyselinu a fosfán



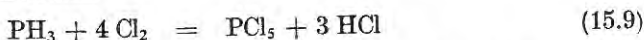
a v parách sú prakticky úplne disociované na svoje zložky



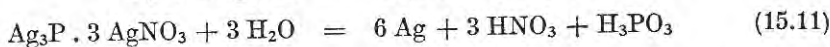
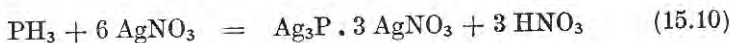
Fosfán má silne redukčné vlastnosti. Zapálený s kyslíkom zhorí na hmlu kyseliny trihydrogenfosforečnej



Energicky reaguje aj s chlóróm



Z roztokov solí strieborných alebo meďnatých vylučuje fosfidy súčasne s elementárnymi kovmi

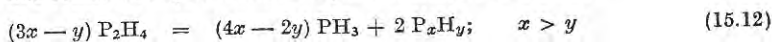


Niektorými reakciami možno dosiahnuť substitúciu atómu vodíka v molekule fosfánu atómom kovu. Napríklad účinkom fosfánu na éterický roztok trifenylmetylsodíka $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CNa}$ sa tvorí *dihydrogenfosfid sodný* NaPH_2 ako biela zrazenina, ktorá sa na vzduchu samovoľne zapáľuje.

Difosfán P_2H_4 je bezfarebná kvapalina (b. t. -99°C , b. v. 56°C). Vzniká spolu s fosfánom ako vedľajší produkt pri rozklade fosfidov vodou a od fosfánu ho možno oddeliť ochladením.

Štruktúra difosfánu je s najväčšou pravdepodobnosťou podobná štruktúre hydrazínu (pozri str. 351). Na rozdiel od hydrazínu však nemá vôbec zásadité vlastnosti. Jeho pary sa na vzduchu samovoľne zapáľujú.

Difosfán sa ľahko rozkladá, najmä účinkom tepla a svetla, podľa schémy



Vznikajú pritom tuhé, amorfne, žlté produkty, ktorým možno pripísať priemerné zloženie P_2H . Predstavujú zrejme vysokomolekulové zlúčeniny, podobné organickým plastickým látkam alebo fosforovému sklu (pozri str. 385). Na vzduchu sú pomerne stále a nerozpúšťajú sa v nijakom bežnom rozpúšťadle.

FOSFIDY

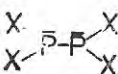
Fosfidy sú zlúčeniny fosforu s menej elektronegatívnymi prvkami. Pripravujú sa obvykle priamym zlučovaním fosforu s príslušnými prvkami. Zo štruktúrneho hľadiska sa rozdeľujú na *fosfidy s polymérnou štruktúrou*, v ktorých sú atómy fosforu spojené s druhými atómami na priestorové alebo sieťové zoskupenia, napr. Li_3P , Na_3P , Na_2P_5 , K_2P_5 , Mg_3P_2 , Ca_3P_2 , Zn_3P_2 , AlP , LaP , AsP a i., a *fosfidy kovového charakteru*, blízke sa štruktúrou a vlastnosťami intermetalickým zlúčeninám (pozri str. 468), napr. TiP_2 , MnP_2 , MnP , FeP , Fe_3P , NiP_3 , CuP_2 , Cu_3P a i. Fosfidy prvej skupiny sa vodou väčšinou rýchle rozkladajú za uvoľňovania vodíkatých zlúčenín fosforu (väčšinou fosfánu, pozri str. 373). Fosfidy prechodných kovov sú podstatne menej reaktívne a niektoré z nich patria k najinertnejším chemickým látkam.

ZLÚČENINY FOSFORU S HALOGÉNMI

Fosfor tvorí s halogénmi zlúčeniny typu PX_3 , PX_5 a niekedy P_2X_4 . Okrem toho sú známe zmiešané halogenidy fosforu typu PX_2Y a PX_3Y_2 . Prehľad jednoduchých halogenidov fosforu je v tab. 15.3.

Tabuľka 15.3

PREHĽAD HALOGENIDOV FOSFORU

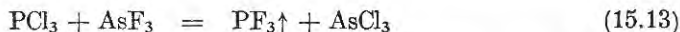
Štruktúrny vzorec	Fluoridy	Chloridy	Bromidy	Jodidy
 trigonálna bipyramída	PF_5 b. t. $-93,8^\circ\text{C}$ b. v. $-84,5^\circ\text{C}$ bezfarebný	PCl_5 b. t. $166,8^\circ\text{C}$ sublimuje pri 162°C biele kryštáliky	PBr_5 rozkl. 100°C žlté kryštáliky	
 trigonálna pyramída	PF_3 b. t. $-151,5^\circ\text{C}$ b. v. $-101,5^\circ\text{C}$ bezfarebný	PCl_3 b. t. -112°C b. v. $75,5^\circ\text{C}$ bezfarebný	PBr_3 b. t. -40°C b. v. $172,9^\circ\text{C}$ bezfarebný	PI_3 b. t. 61°C b. v. rozkl. červený
		P_2Cl_4 b. t. -28°C b. v. 180°C bezfarebný		P_2I_4 b. t. 124°C b. v. rozkl. jasnooranžový

Sú známe tieto zmiešané halogenidy fosforu: PF_2Cl , PF_2Br , $PFCl_2$, PF_3Cl_2 a PF_3Br_2 .

Halogenidy fosforité PX_3 majú molekuly so štruktúrou trojbokej pyramídy s atómom fosforu v jej vrchole; väzbové uhly $X-P-X$ sú v rozmedzí 101 až 104° .

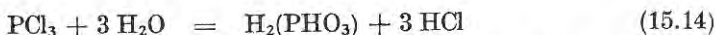
Medzijadrová vzdialenosť $P-F$ v molekule PF_3 je $0,155\text{ nm}$ a táto hodnota naznačuje, že väzby v molekule PF_3 sú do určitej miery zdvojené π -väzbami, vzniknutými čiastočným prenosom elektrónov z $2p_\pi$ -orbitálov atómov fluóru do $3d_\pi$ -orbitálov atómu fosforu. Takto sa čiastočne kompenzujú značné zlomkové náboje na atómoch fosforu a fluóru, ktoré vznikli v dôsledku veľkého rozdielu elektronegativít oboch prvkov. V molekulách PX_3 s ostatnými menej elektronegatívnymi halogénmi sú medzijadrové vzdialenosti $P-X$ ($0,200$; $0,233$, prípadne $0,252\text{ nm}$ pre $X = Cl, Br$, prípadne I) úplne v súhlase s čiste jednoduchým charakterom príslušných väzieb.

Chlorid, bromid a jodid fosforitý sa pripravujú priamym zlučovaním príslušných halogénov s fosforom. Fluorid fosforitý sa pripravuje napr. účinkom fluoridu arzenitného na chlorid fosforitý

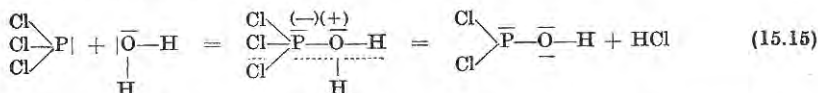


Halogenidy fosforité sa v porovnaní s podobnými halogenidmi duska vyznačujú veľkou stálosťou, ktorú možno vysvetliť podstatne nižšou elektronegativitou fosforu, v dôsledku ktorej sú väzby $P-X$ silno polarizované smerom k atómu halogénu.

Všetky halogenidy fosforité sa vodou energicky rozkladajú za tvorby kyseliny fosforitej a halogenovodíkovej



Reakcia sa pravdepodobne začína pripojením molekuly vody na molekulu PCl_3 za použitia voľného 3d-orbitálu atómu fosforu



a obdobne pokračuje ďalej, takže konečným výsledkom reakcie je popri kyseline chlorovodíkovej kyselina fosforitá.

Halogenidy fosforité poskytujú s kyslíkom a so sírou halogenid-oxidy, prípadne halogenid-sulfidy fosforečné, napr.:



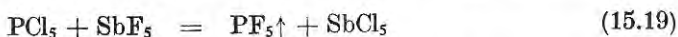
Pretože ich molekuly obsahujú voľný elektrónový pár, môžu vystupovať ako ligandy v komplexoch, napr. $[\text{Ni}(\text{PCl}_3)_4]$.

Halogenidy fosforečné PX_5 sa v plynnom stave skladajú z molekúl s konfiguráciou trigonálnej bipyramídy (pozri str. 107). Naproti tomu v kryštalickom stave má chlorid fosforečný iónovú štruktúru, zloženú z katiónov PCl_4^+ (hybridizácia SP^3) a aniónov PCl_6^- (hybridizácia SP^3D^2). Iónovú štruktúru chloridu fosforečného potvrdzuje aj elektrická vodivosť jeho roztokov, napr. v nitrobenzéne. Bromid fosforečný je tiež v kryštalickom stave iónový, skladá sa však z iónov PBr_4^+ a Br^- , takže sa netvoria anióny PBr_6^- .

Halogenidy fosforečné vznikajú zlučovaním halogenidov fosforitých so zodpovedajúcimi halogénmi



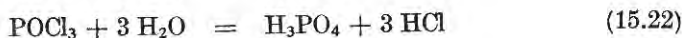
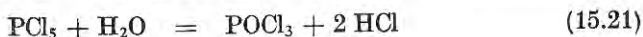
Fluorid fosforečný sa často pripravuje reakciou chloridu fosforečného s fluoridom antimoničným



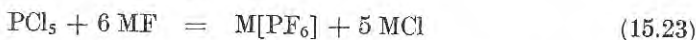
Stabilita halogenidov fosforečných sa výrazne znižuje v smere od fluoridu k bromidu. To súvisí s rastúcim objemom atómov halogénov, ako aj s poklesom ich elektronegativity, ktorým sa stáva väzbový systém za účasti 3d-orbitálov atómu fosforu menej stály. Už chlorid fosforečný je v párach značne disociovaný na chlorid fosforitý a chlór



Halogenidy fosforečné sa vodou rozkladajú, pričom vzniká najprv trichlorid-oxid fosforečný, ktorý sa nadbytkom vody mení na kyselinu trihydrogenfosforečnú



Fluorid fosforečný vytvára s fluorovodíkom kyselinu hexafluorofosforečnú $\text{H}[\text{PF}_6]$. Je to silná kyselina. Jej soli, *hexafluorofosforečnany* $\text{M}^I[\text{PF}_6]$, vznikajú reakciou chloridu fosforečného s mnohými fluoridmi kovov



Halogenidy fosforitáté P_2X_4 majú zrejme konfiguráciu $\text{X}_2\text{P}-\text{PX}_2$. Chlorid fosforitátý P_2Cl_4 sa tvorí účinkom elektrického výboja na zmes pár chloridu fosforitého s vodíkom, jodid fosforitátý P_2I_4 možno pripraviť reakciou jódu s bielym fosforom v sírouhlíku alebo chloride uhličitom a nasledujúcou kryštalizáciou. Zahrievaním sa disproportionujú na halogenidy fosforité a fosfor, vodou sa rozkladajú za vzniku viacerých produktov.

OXIDY A KYSLÍKATÉ KYSELINY FOSFORU

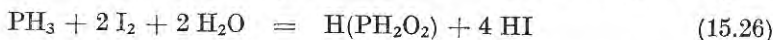
Poznáme tri *oxidy* fosforu: *fosforitý* P_4O_6 , *fosforičitý* $(\text{PO}_2)_x$ a *fosforečný* P_4O_{10} . Známe a dobre preskúmané sú *kyslíkaté kyseliny*, v ktorých má fosfor oxidačný stupeň I, III, IV a V. Okrem toho sa izolovali aj niektoré *peroxokyseliny* fosforu.

Kyselina fosforná (kyselina dihydrido-dioxofosforečná) $\text{H}(\text{PH}_2\text{O}_2)^1$ sa pripravuje zo svojich solí, ktoré vznikajú pôsobením vodných roztokov silných hydroxidov na biely fosfor. Hlavné reakcie sú pri tom tieto:

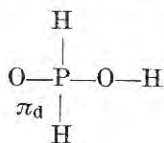


Zo získaného fosfornanu sa kyselina fosforná uvoľní účinkom kyseliny sírovej.

Kyselinu fosfornú možno pripraviť aj oxidáciou fosfánu vodnou suspenziou jódu



Z koncentrovaných roztokov táto kyselina kryštalizuje vo forme bielych kryštálov (b. t. $26,5^\circ\text{C}$). Jej štruktúra je nasledujúca:



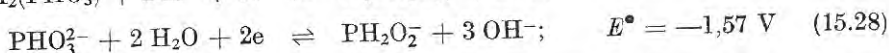
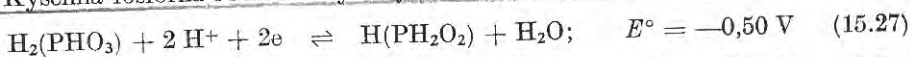
H₂PO₂ je kyselina

Dva atómy vodíka, ktoré sa viažu priamo na atóm fosforu, sa pri reakcii s hydroxidmi nenahradzujú atómom kovu. Preto kyselina fosforná vystupuje len ako jednosýtna. Aj vo vodných roztokoch je ionizovaná len do prvého stupňa ($\text{p}K_{\text{K}} = 1,1$). Dáva teda len jeden typ solí, *fosfornany* $\text{M}^I(\text{PH}_2\text{O}_2)$. Takmer všetky fosfornany sú vo vode dobre rozpustné.

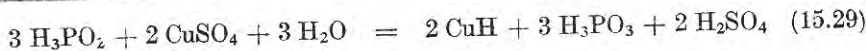
Fosfornanový anión PH_2O_2^- má podľa röntgenovej štruktúrnej analýzy tvar deformovaného tetraédra, ktorého dva vrcholy sú obsadené atómami kyslíka a v zostávajúcich dvoch sa nachádzajú atómy vodíka, kým atóm fosforu je uložený v jeho strede. Zistené vzdialenosti $\text{P}-\text{O}$ $0,152 \text{ nm}$ ukazujú na čiastočne násobný charakter týchto väzieb, podmienený účasťou π_d -väzieb.

¹⁾ Takto napísaný vzorec znázorňuje, že len jeden atóm vodíka má „kyslý“ charakter; pozri ďalší text.

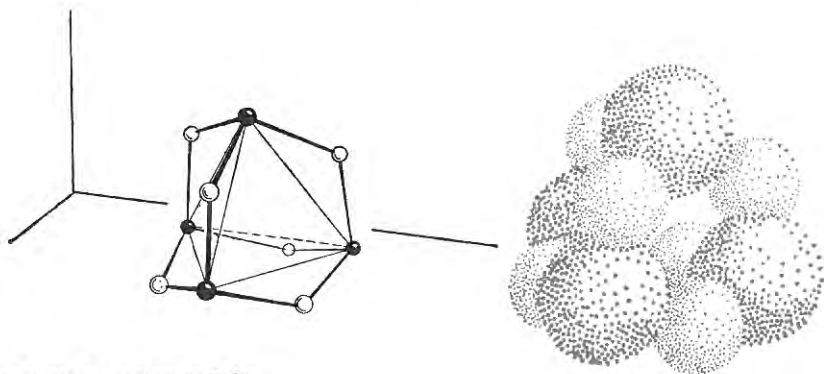
Kyselina fosforná i fosfornany majú silné redukčné vlastnosti



Z roztokov mednatých solí sa napr. pôsobením kyseliny fosforej vylučuje okrem medi aj hydrid medi CuH



Zahrievaním na vyššiu teplotu ako 130°C sa kyselina fosforná rozkladá; produktmi tohto rozkladu sú v podstate fosfán, fosfor, kyselina fosforitá a vodík.

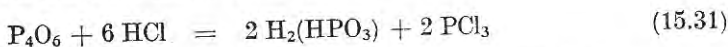


Obr. 15.3. Model molekuly P_4O_6

Oxid fosforitý P_4O_6 sa dá pripraviť spaľovaním fosforu pri regulovaných podmienkach. Vo všetkých troch skupenstvách sa skladá z molekúl P_4O_6 . Základom ich štruktúry sú štyri tetraedricky usporiadané atómy fosforu, aké tvoria molekuly P_4 , pričom medzi každým párom atómov fosforu je atóm kyslíka (obr. 15.3). Každý atóm fosforu používa na väzby s atómami kyslíka tri hybridné sp^3 -orbitály a štvrtý má obsadený voľným elektrónovým párom. Je to biela kryštalická látka (b. t. $23,8^\circ\text{C}$, b. v. $175,4^\circ\text{C}$), veľmi jedovatá. Zahrievaním sa pri teplotách vyše 210°C rozkladá na oxid $(\text{PO}_2)_x$ a červený fosfor

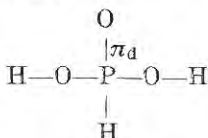


V studenej vode sa pomaly rozpúšťa za vzniku kyseliny fosforitej $\text{H}_2(\text{PHO}_3)$, ktorej je anhydridom. Rozpúšťaním v horúcej vode vzniká najmä fosfán, kyselina trihydrogenfosforečná a červený fosfor. Reakciou s plynným chlorovodíkom sa tvorí kyselina fosforitá a chlorid fosforitý



Kyselina fosforitá (kyselina hydrido-trioxofosforečná) $\text{H}_2(\text{PHO}_3)$ sa pripravuje hydrolýzou chloridu fosforitého (pozri str. 376). Tvorí bezfarebnú hygroskopickú látku (b. t. $70,1^\circ\text{C}$), vo vode veľmi rozpustnú. Je len dvojsýtna kyselina ($\text{p}K'_\text{k} = 1,3$;

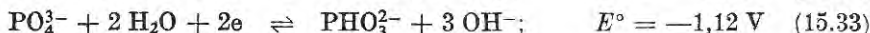
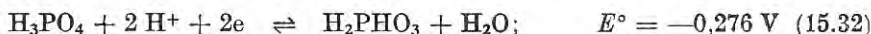
$pK'_k = 6,7$), čo sa vysvetľuje tým, že jeden atóm vodíka je priamo viazaný na atóm fosforu. To je v súhlase s jej štruktúrou



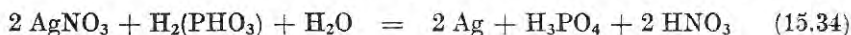
Vzhľadom na dvojsýtnosť tvorí kyselina fosforitá len dva rady solí: *hydrogen-fosforitany* $\text{M}^{\text{I}}\text{H}(\text{PHO}_3)$ a *fosforitany* $\text{M}_2^{\text{I}}(\text{PHO}_3)$. Organické estery, odvodené od kyseliny fosforitej majú však štruktúru $\text{P}(\text{OR})_3$ i $\text{OPR}(\text{OR})_2$ ($\text{R} = \text{alkyl}$). Fosforitany kovov alkalických zemín a ťažkých kovov sú pomerne málo rozpustné.

Molekula kyseliny fosforitej i jej anióny majú štruktúru deformovaného tetraédra, v ktorom je atóm fosforu viazaný s jedným atómom vodíka a s tromi atómami kyslíka. Vzdialenosti $\text{P}-\text{O}$ v anióne PHO_3^{2-} sú 0,151 nm, čo opäť nasvedčuje určitej násobnosti týchto väzieb.

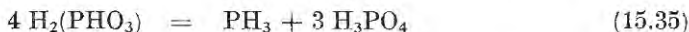
Kyselina fosforitá i fosforitany sú silné redukčné činidlá, hoci slabšie než kyselina fosforná, prípadne fosfornany



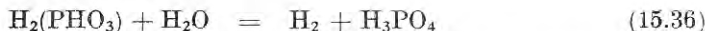
Z roztokov solí ušľachtilých kovov sa kyselinou fosforitou vyredukuje kovy



Pri zahrievaní sa kyselina fosforitá rozkladá, pričom bez prítomnosti vody prebieha reakcia



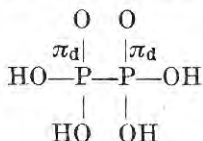
kým v prítomnosti vody prebieha reakcia



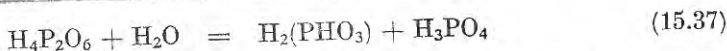
Oxid fosforičitý $(\text{PO}_2)_x$ vzniká, ako sme už uviedli, zahrievaním oxidu fosforitého a to najlepšie v zatavenej evakuovanej rúrke, na 200 až 250 °C niekoľko dní.

Tvorí lesklé priehľadné kryštály, ktoré sa na vzduchu rozplývajú a dobre sa rozpúšťajú vo vode. Zloženie týchto vodných roztokov v podstate nie je známe; niekedy sa predpokladá tvorba zmesi kyseliny fosforitej a fosforečnej. Stanovenie hustoty pár oxidu fosforičitého poskytlo rôzne výsledky. Má zrejme molekuly komórkovitej štruktúry, oveľa väčšie než pri oxide fosforitom.

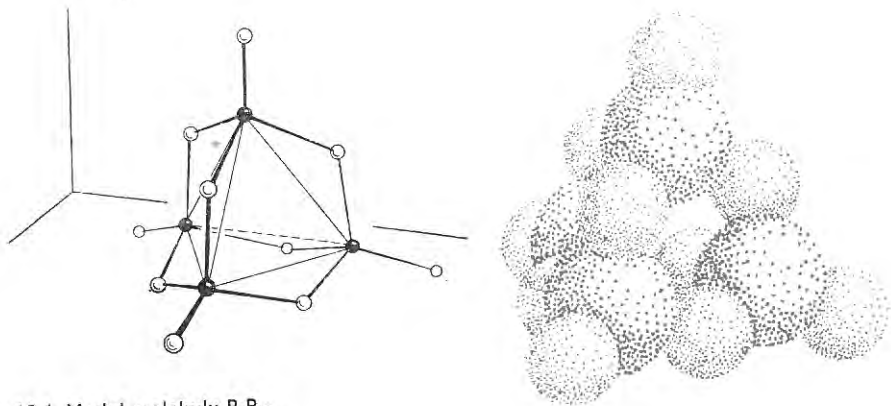
Kyselina tetrahydrogendifosforičitá $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ je obsiahnutá v zmesi kyslíkatých kyselín fosforu, ktoré vznikajú pomalou oxidáciou vlhkého bieleho fosforu vzdušným kyslíkom. Jej disodnú soľ možno pripraviť oxidáciou červeného fosforu roztokom chloritanu sodného. Výsledky, ktoré sa získali jadrovou magnetickou rezonanciou i röntgenovou štruktúrou dokazujú, že táto kyselina má symetrickú štruktúru s priamou väzbou medzi dvoma atómami fosforu



Kyselina tetrahydrogendifosforičitá sa získala ako v bezvodnej forme, tak aj vo forme mono- a dihydrátu. Je to štvorsýtna kyselina. Je značne stála oproti oxidačným činidlám. Pri vyššej teplote a v prítomnosti silných kyselín sa v roztoku rozkladá na kyselinu fosforitú a trihydrogenfosforečnú



Oxid fosforečný P_4O_{10} sa pripravuje spaľovaním fosforu v nadbytku suchého vzduchu a ochladením pár vo veľkých komorách. Oxid fosforečný je známy v troch kryštalických, dvoch amorfných (práškovej a sklovitej) a dvoch kvapalných formách.



Obr. 15.4. Model molekuly P_4P_{10}

Pary oxidu fosforečného sa skladajú z molekúl P_4O_{10} , ktorých štruktúra sa odvodí zo štruktúry molekúl P_4O_6 tak, že sa ku každému atómu fosforu smerom navonok pripojí jeden atóm kyslíka (obr. 15.4). Každý atóm fosforu (hybridizácia SP^3) je v strede deformovaného tetraédra, v ktorého vrcholoch sú atómy kyslíka, pričom tri z nich sú spoločné s tromi susednými tetraédrami. Dlhá vzdialenosť medzi atómom fosforu a mostíkovým atómom kyslíka ukazuje, že táto väzba je v podstate jednoduchá, kým veľmi krátka vzdialenosť medzi atómom fosforu a vonkajším atómom kyslíka naznačuje silnú násobnosť tejto väzby v dôsledku prítomnosti väzby π (π -väzbový poriadok sa rovná jednej).

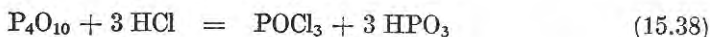
Z tých istých molekúl P_4O_{10} , aké sa nachádzajú v parách oxidu fosforečného, skladá sa aj hexagonálna modifikácia tejto látky, ktorá sa obvykle označuje ako H-forma. Okrem toho poznáme dve ortorombické modifikácie oxidu fosforečného, a to stálu, označovanú ako O'-formu a metastabilnú, označovanú ako O-formu. Obidve tieto modifikácie majú štruktúru tvorenú nekonečnými vrstvami, v ktorých sú atómy fosforu, podobne ako v molekulách P_4O_{10} , tetraedricky obklopené atómami kyslíka, z ktorých tri sú vždy spoločné s inými atómami fosforu. Roztavením hexagonálnej formy vzniká priezračná prchavá kvapalina, zatiaľ čo roztavením O'- alebo O-formy sa tvorí iná, viskóznejšia a menej prchavá kvapalina. Rýchlym ochladením tejto kvapaliny sa získa sklovitá modifikácia oxidu fosforečného.

Obchodný preparát oxidu fosforečného predstavuje v podstate hexagonálnu kryštalickú modifikáciu. Je to biela kyprá látka, ktorá pri 360°C sublimuje. Sublimácia je výborná metóda na prečistenie tejto látky.

Jednou z najtypickejších vlastností oxidu fosforečného je jeho mimoriadna de-

hydratačná schopnosť. Dehydratuje napr. aj tak pevne vodu pútajúce látky, ako je kyselina dusičná alebo sírová, a mení ich na príslušné anhydridy. V laboratóriu sa preto často používa pri sušení plynov a kvapalín, z ktorých treba odstrániť posledné zvyšky vlhkosti.

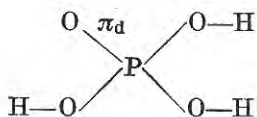
Oxid fosforečný sa s vodou veľmi energicky zlučuje; sústava oxidu fosforečného a vody je zložitá (pozri ďalej). S bezvodými halogenovodíkmi reaguje za vzniku halogenid-oxidu fosforečného a kyseliny hydrogenfosforečnej



Kyseliny fosforečné vznikajú reakciou oxidu fosforečného s vodou, pričom v závislosti od stupňa hydratácie môžu vzniknúť tieto základné kyseliny: *hydrogenfosforečná* (HPO_3), *tetrahydrogendifosforečná* $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ a *trihydrogenfosforečná* H_3PO_4 . Vznik jednotlivých kyselín sa dosahuje rozdielnym stupňom dehydratácie kyseliny trihydrogenfosforečnej alebo rozdielnym pomerom pridanej vody k oxidu fosforečnému. Vznik kyselín s nižším pomerom vody k oxidu je podmienený tým, že kyselina trihydrogenfosforečná má značnú tendenciu ku kondenzačným reakciám. *Kondenzačnými reakciami* rozumieme také reakcie, pri ktorých z viacerých molekúl za súčasnej straty malých molekúl, napr. vody, vznikajú útvary s väčšou molekulovou váhou. Vo vodných roztokoch je jedinou stálou formou kyseliny fosforečnej kyselina trihydrogenfosforečná.

Kyselina trihydrogenfosforečná (ortofosforečná) H_3PO_4 sa pripravuje rozkladom fosforečnanových minerálov kyselinou sírovou alebo spaľovaním bieleho fosforu a hydratáciou vzniknutého oxidu fosforečného. V kryštalickej forme tvorí bezfarebné hranolčeky (b. t. $42,35^\circ\text{C}$), veľmi rozpustné vo vode. Do predaja prichádza najčastejšie ako sirupovitý 85 až 90% vodný roztok. Vytvára aj kryštalický hemihydrát $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ (b. t. $29,32^\circ\text{C}$).

V molekule kyseliny trihydrogenfosforečnej je atóm fosforu (hybridizácia SP^3) viazaný σ -väzbami so štyrmi atómami kyslíka, z ktorých tri sú viazané s atómami vodíka. Ide o nasledujúcu štruktúru



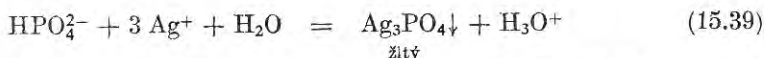
Vzdialenosť P—O koncového atómu kyslíka je kratšia a z toho vyplýva, že táto väzba je silnejšie zdvojená pomocou π_d -väzby, ako väzby atómu fosforu s kyslíkovými atómami skupín OH. V kryštalickej kyseline trihydrogenfosforečnej sú vodíkové atómy každej molekuly H_3PO_4 spojené vodíkovými mostíkmi s kyslíkovými atómami iných molekúl H_3PO_4 . Toto spojenie zostáva čiastočne zachované aj v koncentrovaných roztokoch a podmieňuje ich sirupovitosť; v zriedenejších roztokoch sú však molekuly H_3PO_4 , prípadne anióny H_2PO_4^- a HPO_4^{2-} pevnejšie viazané vodíkovými mostíkmi s molekulami vody ako navzájom.

Kyselina trihydrogenfosforečná je (s výnimkou tvorby solí a esterov) pri obyčajnej teplote málo reaktívna. Pri zvýšenej teplote však ľahko reaguje s väčšinou kovov, ako aj s ich oxidmi a pôsobí dokonca aj na kremeň. Je to trojsýtna, stredne silná kyselina ($\text{p}K'_k = 2,12$). Anión H_2PO_4^- je slabou kyselinou ($\text{p}K'_k = 7,21$) a anión HPO_4^{2-} kyselinou veľmi slabou ($\text{p}K''_k = 12,3$).

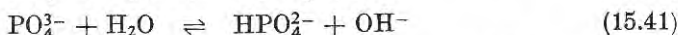
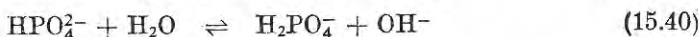
Od kyseliny trihydrogenfosforečnej sa v súhlase s jej trojsýtnosťou odvodzujú

tri rady solí: *dihydrogenfosforečnany* $M^I H_2 PO_4$, *hydrogenfosforečnany* $M^I_2 HPO_4$ a *fosforečnany* $M^I_3 PO_4$.

Fosforečnany alkalických kovov sa najčastejšie pripravujú neutralizáciou kyseliny trihydrogenfosforečnej roztokmi hydroxidov alebo uhličitanov alkalických kovov v príslušných pomeroch. Nerozpustné fosforečnany sa obvykle získavajú zrážaním rozpustných fosforečnanov, prípadne hydrogenfosforečnanov roztokom soli príslušného kovu



Dihydrogenfosforečnany sa všetky rozpúšťajú vo vode a v dôsledku kyslej funkcie aniónu $H_2PO_4^-$ majú v roztoku kyslú reakciu. Z hydrogenfosforečnanov a fosforečnanov sú vo vode rozpustné len soli alkalických kovov, ktoré v dôsledku zásaditého charakteru aniónu HPO_4^{2-} , prípadne PO_4^{3-} podliehajú v roztoku hydrolyze



Pre túto hydrolyzu majú roztoky hydrogenfosforečnanov alkalických kovov slabo zásaditú a roztoky fosforečnanov silno zásaditú reakciu.

Nerozpustné fosforečnany sa dajú účinkom silných kyselín, napr. kyseliny sírovej, premeniť na rozpustné dihydrogenfosforečnany. Keďže základné suroviny pre výrobu fosforečných hnojív, apatit a fosforit, sú vo vode nerozpustné, premieňa sa v nich obsiahnutý fosforečnan vápenatý reakciou s kyselinou sírovou na rozpustný dihydrogenfosforečnan vápenatý

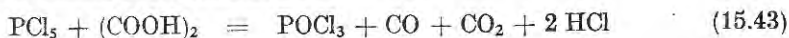


Táto reakcia je podstatou výroby dôležitého priemyselného hnojiva *superfosátu*, ktorý je zmesou dihydrogenfosforečnanu a síranu vápenatého.

Fosforečnanový anión PO_4^{3-} má tvar tetraédra, v ktorého strede je umiestený atóm fosforu (hybridizácia SP^3). Vzdialenosť $P-O$ je 0,155 nm, čo znamená, že tieto väzby majú analogicky ako v izoštruktúrnych aniónoch ClO_4^- , prípadne SO_4^{2-} z jednej polovice dvojité charakter.

Substitúciou skupín OH v molekule kyseliny trihydrogenfosforečnej atómami halogénu sa odvodzujú halogenidy kyseliny trihydrogenfosforečnej, tzv. *halogenid-oxidy fosforečné* alebo *halogenidy fosforylu* POX_3 . Známy je fluorid-oxid POF_3 , chlorid-oxid $POCl_3$, bromid-oxid $POBr_3$, ako aj zmiešané halogenid-oxidy POF_2Cl , $POFCl_2$, POF_2Br a $POFBr_2$. Všetky majú molekuly s atómom fosforu (hybridizácia SP^3) v strede tetraédra, tvoreného atómom kyslíka a tromi atómami halogénu.

Za obvyčajnej teploty je fluorid-oxid plyn, chlorid-oxid kvapalina a bromid-oxid tuhá látka. Najväčší význam má chlorid-oxid, ktorý sa pripravuje pôsobením chloridu fosforečného na kyselinu šťaveľovú



alebo reakciou chloridu fosforečného s oxidom fosforečným



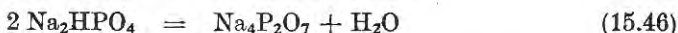
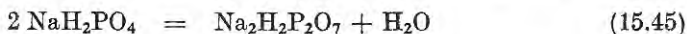
Rozpúšťa sa pomaly vo vode, pričom sa rozkladá na kyselinu trihydrogenfosforečnú a chlorovodíkovú (pozri str. 376). Pri zahrievaní je stály.

Kyselina tetrahydrogendifosforečná $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ vzniká dehydratáciou kyseliny trihydrogenfosforečnej pri 220°C . Kryštalizuje pomaly zo sústavy oxidu fosforečného a vody, v ktorej sa pomer látkových množstiev obidvoch zložiek pohybuje približne pri hodnote 0,5. Je to bezfarebná kryštalická látka (b. t. 61°C), vo vode ľahko rozpustná. V roztoku však nie je stála a jeho varom alebo státím sa zlučuje s vodou na kyselinu trihydrogenfosforečnú.

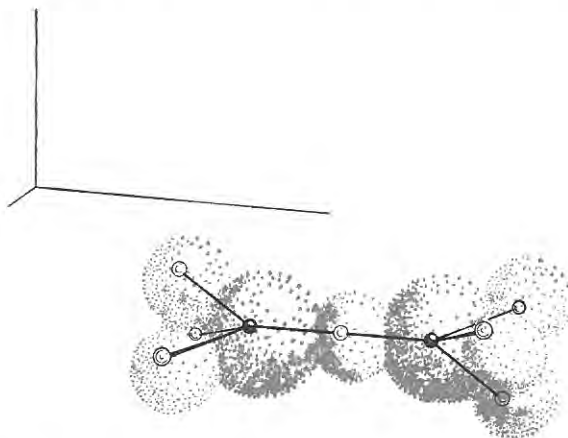
Kyselina tetrahydrogendifosforečná je štvorsýtna kyselina, oveľa silnejšia než kyselina trihydrogenfosforečná ($\text{p}K'_\text{k} = 1,0$). Anión $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$ je stredne silnou kyselinou ($\text{p}K''_\text{k} = 2,0$), anióny $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ a $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ sú slabými kyselinami ($\text{p}K'''_\text{k} = 6,6$; $\text{p}K''''_\text{k} = 9,6$). Všeobecne sa zistilo, že kondenzované kyseliny sú oveľa silnejšie, než príslušné východiskové kyseliny.

Hoci je kyselina tetrahydrogendifosforečná štvorsýtna kyselina, poznáme len dva druhy jej solí: *dihydrogendifosforečnany* $\text{M}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ a *difosforečnany* $\text{M}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Súvisí to zrejme s tým, že hodnoty $\text{p}K'_\text{k}$ a $\text{p}K''_\text{k}$ sú si veľmi blízke, a to isté platí pre hodnoty $\text{p}K''_\text{k}$ a $\text{p}K'''_\text{k}$, kým medzi hodnotami $\text{p}K''_\text{k}$ a $\text{p}K''''_\text{k}$ je veľký skok. V dôsledku toho sa pri neutralizácii kyseliny tetrahydrogendifosforečnej dajú nahradiť alebo len dva atómy vodíka, alebo všetky štyri.

Dihydrogendifosforečnany i difosforečnany alkalických kovov možno pripraviť termickou dehydratáciou zodpovedajúcich dihydrogen-, prípadne hydrogenfosforečnanov, napr.:



Dihydrogendifosforečnany sa vo väčšine prípadov rozpúšťajú vo vode a poskytujú slabé kyslé roztoky. Z difosforečnanov sú vo vode rozpustné len soli alkalických kovov a ich roztoky reagujú v dôsledku hydrolýzy slabé zásadito. Málo rozpustný difosforečnan tetrastrieborný $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ je biely na rozdiel od málo rozpustného žltého fosforečnanu tristrieborného Ag_3PO_4 .



Obr. 15.5. Model aniónu $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$

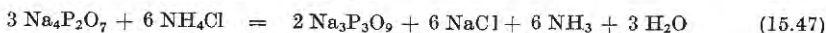
Difosforečnanový anión $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ má štruktúru dvoch tetraedrických aniónov PO_4^{3-} , spojených pomocou spoločného atómu kyslíka (obr. 15.5). Medzijadrové vzdialenosti naznačujú, že vnútorné väzby P—O sú takmer jednoduché, kým von-

kajšie väzby P—O majú výrazne dvojité charakter, pretože π -väzbový poriadok dosahuje hodnotu 0,7.

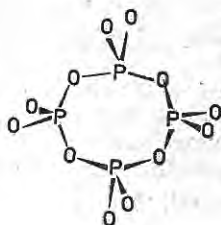
Kyselina hydrofosforečná (metafosforečná) $(\text{HPO}_3)_x$ vzniká ako konečný produkt dehydratácie kyseliny trihydrogenfosforečnej. Tvorí sklovitú tvrdú látku, ktorá sa vo vode ľahko rozpúšťa na roztok silne kyslého charakteru, v ktorom státím postupne prechádza až na kyselinu trihydrogenfosforečnú. O jej štruktúre nemáme priame informácie.

Pomerne dobre preskúmané sú soli kyseliny *cyklo*-trihydrogentrifosforečnej (tris(hydrogenfosforečnej), trimetafosforečnej) $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$ a kyseliny *cyklo*-tetrahydrogentetrafosforečnej (tetrakis(hydrogenfosforečnej), tetrametafosforečnej) $\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$.

Cyklo-trifosforečnan trisodný (trimetafosforečnan sodný) $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ vzniká napr. reakciou difosforečnanu tetrasodného s chloridom amónnym



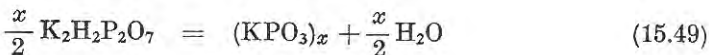
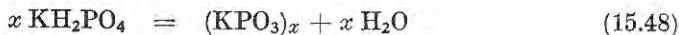
Cyklo-tetrafosforečnan tetrasodný (tetrametafosforečnan sodný) $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$ sa obvykle získava reakciou dusičnanu meďnatého s kyselinou trihydrogenfosforečnou a podvojným rozkladom vzniknutého difosforečnanu dimeďnatého sulfidom sodným.



Obr. 15.6. Schéma väzieb v anióne $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$

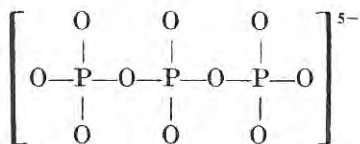
Anión $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$, ktorý je súčasťou soli $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$, má cyklickú štruktúru a skladá sa z troch tetraédrov PO_4 , spojených prostredníctvom kyslíkových atómov; anión $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$, ktorý sa nachádza v soli $\text{Na}_4\text{P}_4\text{O}_{12}$, je tvorený analogicky štyrmi tetraédrami PO_4 (obr. 15.6). Väzby P—O v kruhoch sú prevažne jednoduché, vonkajšie väzby P—O sú však značne zdvojené.

Niektoré *metafosforečnany* $(\text{MPO}_3)_x$ obsahujú polymérne anióny refazcovej štruktúry, podobnej tej, aká sa zistila pri pyroxénach (pozri str. 419). Do tejto skupiny patrí napr. metafosforečnan draselný $(\text{KPO}_3)_x$, ktorý vzniká zahrievaním dihydrogenfosforečnanu, prípadne dihydrogendifosforečnanu draselného



Difosforečnany sú začiatočným členom skupiny *polyfosforečnanov* typu $\text{M}_{n+2}^{I}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$. Ďalšími členmi tejto skupiny sú *trifosforečnany*, napr. trifosforečnan pentasodný $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, *tetrafosforečnany*, napr. tetrafosforečnan tribárnatý $\text{Ba}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$,

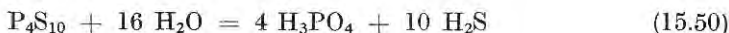
prípadne aj vyššie polyfosforečnany. Tieto soli obsahujú anióny, v ktorých je príslušný počet skupín PO_4 spojený spoločnými atómami kyslíka, napr.:



Tavením dihydrogenfosforečnanu sodného vzniká úplnou dehydratáciou amorfna látka zloženia metafosforečnanu¹⁾, ktorá má vlastnosti skla. Vytvárajú ju reťazce obsahujúce určitý násobok skupín PO_3 , ktoré sú usporiadané viac alebo menej nepravidelne (pozri str. 417). Zvyčajne sa tak získajú látky so strednou dĺžkou reťazca, pohybujúcou sa v rozmedzí 20 až 50 skupín PO_3 , ale získali sa aj vzorky s 250 až 500 skupinami v reťazci. Tieto sklá sa ľahko rozpúšťajú vo vode na roztoky koloidného typu, ktoré obsahujú vysokomolekulové metafosforečnanové anióny v podstate bez zmeny. Tieto anióny majú schopnosť viazať z roztoku katióny Ca^{2+} za vzniku koloidných chelátov (pozri str. 536), a preto sa metafosforečnan sodný používa ako prostriedok na zmäkčovanie vody.

ZLÚČENINY FOSFORU SO SÍROU

Fosfor vytvára so sírou *sulfidy* zloženia P_4S_3 , P_4S_5 , P_4S_7 a P_4S_{10} . Vznikajú priamym zlučováním jednotlivých zložiek v stechiometrických pomeroch pri zvýšenej teplote. Všetky tvoria žlté kryštalické látky. Sulfid fosforečný sa rozkladá v kyslom aj v zásaditom roztoku

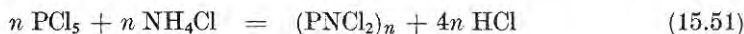


Trisulfid tetrafosforu sa používal do hlavičiek zápalkiek.

Sulfid P_4S_{10} má analogickú štruktúru ako oxid P_4O_{10} , s atómami síry namiesto atómov kyslíka. Aj sulfidy P_4S_3 , P_4S_5 a P_4S_7 majú ako základ štruktúry tetraedricky usporiadané atómy fosforu, pričom atómy síry alebo spájajú ako mostíky vždy dva atómy fosforu, alebo sa viažu smerom navonok na jednotlivé atómy fosforu.

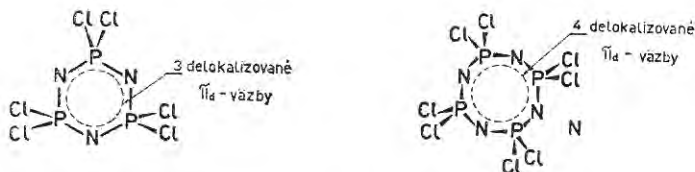
ZLÚČENINY FOSFORU S DUSÍKOM

Najlepšie preskúmanými zlúčeninami fosforu s dusíkom sú *chlorid-nitridy fosforečné* $(\text{PNCl}_2)_n$. Tieto zlúčeniny vznikajú zahrievaním chloridu fosforečného s chloridom amónnym na 150 až 200 °C



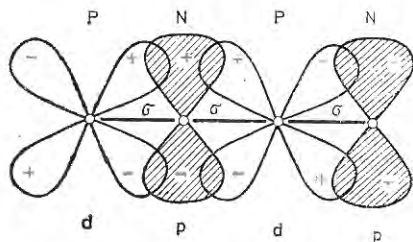
¹⁾ V literatúre alebo v technickej praxi niekedy sa používa nesprávny názov „hexametafosfát“.

Zo vzniknutej zmesi chlorid-nitridov možno extrakciou benzénom a frakčnou kryštalizáciou izolovať zlúčeniny $(\text{PNCl}_2)_3$, $(\text{PNCl}_2)_4$, $(\text{PNCl}_2)_5$, prípadne aj vyššie polyméry. Trimér $(\text{PNCl}_2)_3$ má podľa röntgenovej štruktúrnej analýzy molekuly tvorené šesťuholníkmi rovinnými kruhmi, v ktorých sa striedajú atómy fosforu a dusíka, pričom na každý atóm fosforu sú viazané dva atómy chlóru. Tetramér $(\text{PNCl}_2)_4$ má podobné osemčlenné kruhové molekuly, ktoré však nie sú rovinné, ale poprehýbané na spôsob vaničky (obr. 15.7).



Obr. 15.7. Schéma väzieb v molekulách $(\text{PNCl}_2)_3$ a $(\text{PNCl}_2)_4$

Možno predpokladať, že σ -väzby sú v týchto molekulách tvorené hybridnými sp^3 -orbitálmi atómov fosforu a hybridnými sp^2 -orbitálmi atómov dusíka; jeden z sp^2 -orbitálov dusíkových atómov je obsadený voľným elektrónovým párom. Prekrytím $3d_{xz}$ -orbitálov každého atómu fosforu s $2p_z$ -orbitálmi obidvoch susedných atómov dusíka (obr. 15.8) vzniká systém delokalizovaných molekulových orbitálov benzénového typu (porovnaj str. 129).



Obr. 15.8. Vznik delokalizovaných π_d -väzieb

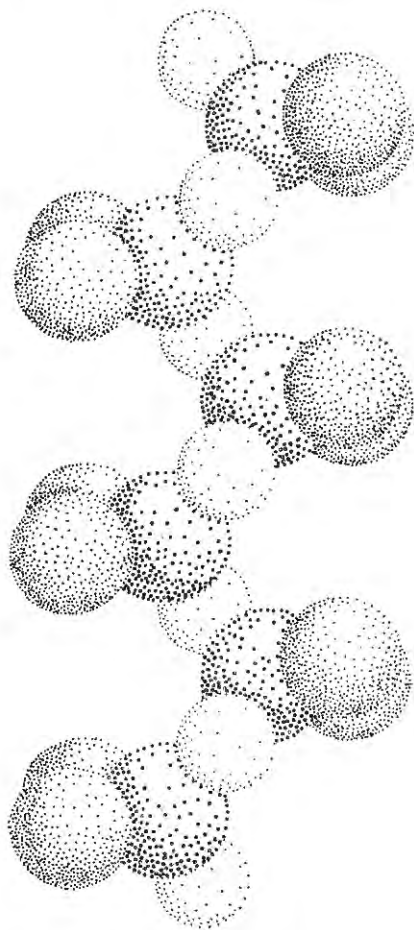
Hydrolýzou chlorid-nitridov fosforečných vznikajú *kyseliny nitridofosforečné* $[\text{PN}(\text{OH})_2]_n$. Napríklad z tetraméru $(\text{PNCl}_2)_4$ možno hydrolýzou získať dihydrát tetramérnej kyseliny nitridofosforečnej $[\text{PN}(\text{OH})_2]_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Jej anión má cyklickú štruktúru obdobnú štruktúre východiskového chlorid-nitridu.

Ak sa zahrieva zmes chlorid-nitridov na teplotu 250 až 350 °C, získa sa produkt podobný kaučuku („anorganický kaučuk“), ktorý predstavuje vysokopolymérnu látku $(\text{PNCl}_2)_x$ s retazovou štruktúrou (obr. 15.9), podmienujúcou jeho elastickeť.

VÝSKYT V PRÍRODE A PRÍPRAVA FOSFORU

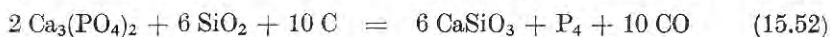
Fosfor nie je veľmi rozšírený prvok (0,05 mólových %). V prírode sa nachádza prakticky len v podobe fosforečnanov, ako je *apatit* $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$, *hydroxylapatit* $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ a *fosforit* (v podstate skryté kryštalický, jemne vláknitý až celistvý

apatit). Fosfor je pravidelnou súčasťou živočíšneho i rastlinného tela. V podobe fosforečnanu vápenatého sa nachádza v kostiach a viazaný v zložitých organických zlúčeninách sa nachádza v látke mozgovej, svalovej, nervovej a i.



Obr. 15.9. Model časti molekuly $(\text{PCl}_2)_x$

Priemyselne sa fosfor vyrába z fosforečnanu vápenatého v elektrických peciach pôsobením uhlíka ako redukčného činidla a oxidu kremičitého ako látky, ktorá viaže oxid vápenatý. Reakciu, ktorá pri tom prebieha, možno zjednodušene vyjadriť takto:



Vznikajúci biely fosfor sa najčastejšie ihneď spaľuje na oxid fosforečný, ktorý je surovinou na výrobu kyseliny fosforečnej, prípadne fosforečnanov.

16. UHLÍK

Uhlík patrí do štvrtej skupiny periodickej sústavy. Okrem uhlíka sa v tejto skupine nachádza *kremík*, *podskupina titánu*: *titán*, *zirkónium*, *hafnium* a *kurčatovium*¹⁾ (podskupina IVa) a *podskupina germánia*: *germánium*, *cín* a *olovo* (podskupina IVb). Elektronové konfigurácie atómov prvkov IV. skupiny sú uvedené v tab. 16.1.

Spoločným znakom elektrónovej konfigurácie prvkov podskupiny IVb je, že im chýbajú do elektrónovej konfigurácie najbližšieho vzácneho plynu štyri elektróny. Valenčnou vrstvou je n -vrstva s elektrónovou konfiguráciou $(ns)^2 (np)^2$. Valenčnou vrstvou prvkov podskupiny IVa (prechodné kovy) je $(n-1)$ - a n -vrstva s elektrónovou konfiguráciou $((n-1)d)^2 (ns)^2$.

Spôsob väzby

Elektrónová konfigurácia atómu uhlíka v základnom stave je $(1s)^2 (2s)^2 (p_x)^1 (2p_y)^1$ s dvoma nespárenými elektrónmi v orbitáloch $2p$. Pri zlučovaní môže uplatňovať tetraedrickú hybridizáciu SP^3 , v dôsledku ktorej sa vytvárajú štyri σ -väzby (CH_4 , CCl_4 , $CHCl_3$, C_2H_6 a i.), trigonálnu hybridizáciu SP^2 , pri ktorej sa vytvárajú tri σ -väzby a jedna π -väzba (C_2H_4 , CO_3^{2-} , $(CH_3)_2CO$ a i.), alebo diagonálnu hybridizáciu SP , pri ktorej vznikajú dve σ -väzby a dve π -väzby (C_2H_2 , CO_2 , HCN a i.). Preto atóm uhlíka vystupuje vo väčšine zlúčenín ako štvorväzbový. No sú známe aj prípady, keď je atóm uhlíka menej než štvorväzbový, napr. v iónoch C_2^{2-} , CN^- , $(C_6H_5)_3C^+$, $(C_6H_5)_3C^-$, v molekule CO alebo v rozličných radikáloch ako $(C_6H_5)_3C\cdot$.

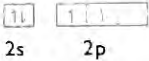
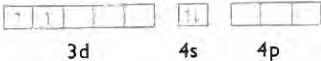
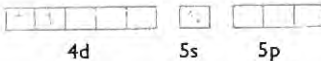
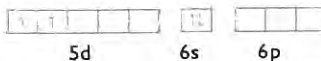
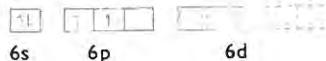
Atóm uhlíka má veľmi vysoké hodnoty ionizačných energií (pozri tab. 4.1), preto prakticky nevytvára jednoduché kladne nabité ióny, ale iba kovalentné väzby. Tieto väzby môžu byť nepolárne alebo polárne, podľa toho, či zlúčený atóm má rovnakú, väčšiu alebo menšiu elektronegativitu ako uhlík ($x = 2,5$). Pre svoju nie príliš vysokú elektronegativitu sa atóm uhlíka neviaže vodíkovými mostíkmi.

Charakteristickou vlastnosťou atómov uhlíka je schopnosť vytvárať navzájom refazce, podmienená mimoriadnou pevnosťou jednoduchej i násobnej väzby uhlík—uhlík.

¹⁾ Niekedy sa tórium, ktoré patrí do skupiny aktinoidov, zaraďuje tiež do IVa podskupiny (pozri str. 581).

Tabuľka 16.1

ELEKTRÓNOVÉ KONFIGURÁCIE ATÓMOV PRVKOV ŠTVRTEJ SKUPINY

Prvok	Počet elektrónov vo vrstvách							Orbitály použiteľné na väzby a ich obsadenie v atóme		
	K	L	M	N	O	P	Q			
C	2	4								
Si	2	8	4							
Ti	2	8	10	2						
Ge	2	8	18	4						
Zr	2	8	18	10	2					
Sn	2	8	18	18	4					
Hf	2	8	18	32	10	2				
Pb	2	8	18	32	18	4				
Ku	2	8	18	32	32	10	2			

Medzijadrové vzdialenosti atómov uhlíka a energie týchto väzieb sú takéto:

	Medzijadrová vzdialenosť [nm]	Energia väzby [kJ . mol ⁻¹]
C—C	0,1542	341,4
C=C	0,1326	611,3
C≡C	0,1204	803,7

Veľmi veľká je aj energia väzby C—H (414 kJ . mol⁻¹), C—O (352 kJ . mol⁻¹) i väzieb s ďalšími nekovmi, čo spolu so spomínanou schopnosťou atómov uhlíka reťaziť sa je príčinou veľkej rozmanitosti a pomernej stálosti zlúčenín uhlíka.

V mnohých „nenasýtených“ zlúčeninách, najmä aromatických a heterocyklických, napr. v benzéne C_6H_6 , pyridíne C_5H_5N , tioféne C_4H_4S a pod., vytvárajú atómy uhlíka delokalizované systémy π -väzieb (pozri str. 129). Prehľad väzbových možností atómu uhlíka s vhodnými príkladmi je zostavený v tab. 16.2.

VÄZBOVÉ MOŽNOSTI ATÓMU UHLÍKA

Tabuľka 16.2

Typ hybridizácie	Väzby	Príklady
Atóm uhlíka s oktetovou konfiguráciou		
SP³	4 σ	CH ₄ ; C ₂ H ₆ ; diamant
SP²	3 σ + 1 π 3 σ + 1 π delok	C ₂ H ₄ C ₆ H ₆ (benzén); tuha
SP	2 σ + 2 π 2 σ + 2 π delok 1 σ + 2 π + 1 vp	C ₂ H ₂ ; HCN CO ₂ C ₂ ²⁻ ; CN ⁻

Atóm uhlíka so septetovou konfiguráciou

(C₆H₅)₃C· a iné radikály

Ak má atóm uhlíka v zlúčenine voľný elektrónový pár, môže vystupovať ako donor a viazať sa koordinačnou väzbou. Sú známe mnohé koordinačné zlúčeniny s väzbou kov—uhlík, napr. karbonyly a kyanokomplexy prechodných kovov, ako Fe(CO)₅, Ni(CO)₄, [Fe(CN)₆]⁴⁻, [Fe(CN)₆]³⁻, [Pt(CN)₄]²⁻, [Ag(CN)₂]⁻ a i. V týchto komplexoch sú okrem koordinačných σ -väzieb obvykle aj datívne π -väzby, ktoré vznikajú prenosom elektrónov z obsadených d π -orbitálov atómov kovu do voľných protiväzbových π^* -orbitálov uhlíkového ligandu (bližšie pozri str. 547).

Vzhľadom na prítomnosť štyroch elektrónov vo valenčnej vrstve atómu vystupuje uhlík maximálne v oxidačnom stupni IV v zlúčeninách s elektronegatívnejšími prvkami, napr. s kyslíkom alebo halogénmi, a v oxidačnom stupni —IV v zlúčeninách s prvkami s menšou elektronegativitou, napr. s vodíkom v metáne CH₄ alebo s niektorými kovmi, napr. v karbide hlinitom Al₄C₃. Okrem toho môže uhlík v niektorých prípadoch mať aj oxidačný stupeň II, napr. v oxide uhoľnatom CO. Treba však poznamenať, že uhlík môže v zlúčeninách v dôsledku ich veľkej štruktúrnej rozmanitosti nadobúdať najrôznejšie hodnoty oxidačných stupňov medzi IV a —IV, vrátane necelistvých oxidačných stupňov.

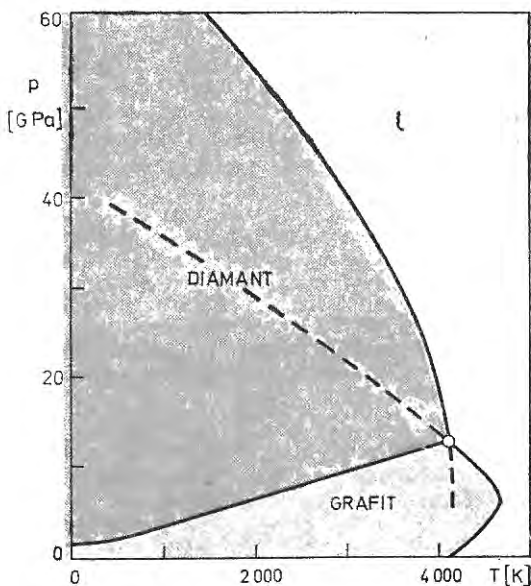
Počet zlúčenín uhlíka s vodíkom a inými nekovmi viacnásobne prevyšuje počet všetkých ostatných anorganických zlúčenín. Vzhľadom na to sa prevažnou väčšinou zlúčenín uhlíka zaoberá osobitný odbor chémie — *organická chémia*. Medzi anorganické zlúčeniny sa konvenčne zaraďujú oxidy a halogenidy uhlíka, kyselina uhličitá a uhličitany, sírouhlík, karbidy a karbonyly kovov, ako aj niektoré zlúčeniny, ktoré obsahujú skupiny CN, NCO a NCS. Rozsiahlou skupinou zlúčenín, ktoré obsahujú väzbu kov—uhlík, sa zaoberá chémia *organokovových zlúčenín*.

UHLÍK AKO JEDNODUCHÁ LÁTKA

Čistý uhlík poznáme v dvoch alotropických modifikáciách, ako *diamant* a *tuhu* (grafit).

Diamant kryštalizuje v kubickej sústave, najčastejšie v osemstenoch. Jeho kryštály sú alebo bezfarebné a priehľadné, alebo rôzne zafarbené, dobre lámú svetlo a majú hustotu $3,51 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Štruktúra diamantu (pozri str. 170) a veľká pevnosť väzieb spôsobuje mimoriadnu tvrdosť (najtvrdšia prírodná látka, 10. člen Mohsovej stupnice tvrdosti), vysoký bod topenia (asi $3\,500\text{ }^{\circ}\text{C}$), a nízku chemickú reaktivitu. Diamant je elektricky nevodivý. Zahriaty na teplotu vyššiu ako $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ v atmosfére kyslíka zhorí jasným bezplamenným žiarom na oxid uhličitý. Rôznymi oxidovadlami možno diamant spáliť na oxid uhličitý, napr. tavením s dusičnanmi alkalických kovov alebo varom s kyselinou sírovou a s dichrómanom draselným.

Číre bezfarebné diamanty sa používajú ako drahokamy. Obvykle sa brúšia do tvaru briantov, ktoré pre vysoký index lomu (asi 2,42) majú nádherný lesk. Nepriesvitné prírodné diamanty (*karbonádo*) sa vsadzujú do nástrojov na rezanie kovov a kameňov. Diamantový prášok sa používa ako brúsidlo diamantov alebo iných tvrdých drahokamov. Diamanty sa vážia na karáty; 1 karát zodpovedá 200 mg.



Obr. 16.1. Fázový diagram uhlíka

Diamant je metastabilná alotropická modifikácia uhlíka, avšak jeho premena na termodynamicky stabilnú modifikáciu tuhu je nesmierne pomalý proces. Na obr. 16.1 je uvedený fázový diagram uhlíka. Prena tuhy na diamant sa uskutočňuje pri teplotách asi $2\,000$ až $3\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ a tlaku asi $6,5$ až $9,0\text{ GPa}$. Naproti tomu premenu diamantu na tuhu možno uskutočniť jeho púhym zahriatím na $1\,800$ až $2\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ bez prístupu vzduchu

$$C(\text{diamant}) = C(\text{grafit}); \quad \Delta H = 1,88 \text{ kJ} \quad (16.1)$$

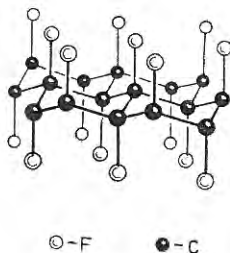
Napriek tomu pri bežnej teplote diamanty pretrvávajú veľmi dlhý čas bez pozorovateľnej zmeny.

Pri premene tuhy na diamant sa používajú ako katalyzátory malé množstvá niektorých prechodných kovov (chróm, mangán, železo, kobalt, nikel, platínové kovy), ktorých účinok je pravdepodobne v tom, že rozpúšťajú grafitický uhlík a umožňujú jeho vykryštalizovanie v podobe diamantu. Takto sa vyrábajú aj priemyselné diamanty pre technické účely.

Tuha (grafit) má vrstevnatú štruktúru (pozri str. 173), ktorá spôsobuje výraznú anizotropiu jej fyzikálnych vlastností. Kryštály tuhy sú mäkké (tvrdosť v Mohsovej stupnici 0,5 až 1), šupinkovité a ľahko štiepatelne pozdĺž vrstiev. Elektróny, obsadzujúce systém delokalizovaných π -orbitálov, podmieňujú čierne sfarbenie, nepriehľadnosť a kovový lesk tuhy, ako aj jej elektrickú a tepelnú vodivosť, ktorá je oveľa väčšia v smere vrstiev, než v smere kolmo na ne. Keďže atómy uhlíka sú v tuhe usporiadané menej tesne než v diamante, hustota tuhy ($2,25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) je v porovnaní s hustotou diamantu menšia.

Tuha sa vyskytuje v dvoch formách: hexagonálnej, termodynamicky najstálejšej, kde sú atómy uhlíka každej druhej vrstvy uložené nad sebou (obr. 6.19), a ortorombickej, kde sú nad sebou uložené atómy uhlíka každej tretej vrstvy¹⁾. Obe formy sa vyskytujú v prirodzenej tuhe.

Vrstevnatá štruktúra tuhy ovplyvňuje aj jej chemické vlastnosti. Reakciou tuhy s roztopenými alkalickými kovmi s vyšším atómovým číslom (draslík, rubídium, cézium) vznikajú zlúčeniny MC_8 , ktoré obsahujú atómy alkalického kovu vložené medzi každými dvoma vrstvami atómov uhlíka. Silnejším zahrievaním týchto produktov odstraňuje sa časť vložených atómov a vytvárajú sa zlúčeniny MC_{16} , s atómami alkalického kovu medzi každou druhou dvojicou vrstiev uhlíkových atómov. Prítomnosť atómov alkalického kovu v kryštálovej štruktúre tuhy zvyšuje elektrickú vodivosť látky, ktorá dosahuje vodivosť práškovej medi. To nasvedčuje tomu, že tieto látky majú kovovú vodivosť (pozri str. 454), ktorá je zrejme podmienená zapojením valenčných elektrónov časti atómov alkalického kovu do vodivostného pásu (pozri str. 455) tuhy.



Obr. 16.2. Štruktúra vrstvy fluoridu grafitu

Nasýtením tuhy parami brómu sa tvorí tuhá zlúčenina C_8Br , v ktorej atómy brómu zaujímajú tie isté polohy ako atómy alkalického kovu v zlúčenine MC_8 . Prítomnosť atómov brómu v kryštálovej štruktúre tuhy vyvoláva obdobnú zmenu jej elektrickej vodivosti ako prítomnosť atómov alkalického kovu. Predpokladá sa, že časť elektrónov z vodivostného pásu tuhy prechádza k atómom brómu a elektrická vodivosť sa zvyšuje pohybom pozitívnych „dier“.

Účinkom fluóru pri 450°C na tuhu vznikajú nestechiometrické zlúčeniny C_xF_y , kde pomer $x : y$ môže byť až 1 : 1. Tieto zlúčeniny obsahujú atómy fluóru medzi vrstvami uhlíkových atómov a konečný produkt, *fluorid grafitu* $(\text{CF})_x$, má každý atóm uhlíka viazaný s jedným atómom fluóru a tromi inými atómami uhlíka prostredníctvom hybridných sp^3 -orbitálov (obr. 16.2). Keďže všetky

¹⁾ Tento jav sa nazýva *polytypia*.

elektróny v pôvodných nehybridizovaných p_z -orbitáloch, ktoré spôsobovali elektrickú vodivosť tuhy, sa zúčastnili tvorby σ -väzieb s atómami fluóru, fluorid grafitu už nevedie elektrický prúd.

Pôsobením silných oxidačných činidiel (chlorečnanu alebo manganistanu draselného, kyseliny dusičnej) na tuhu vzniká tzv. *oxid grafitu* („kyselina grafitová“) všeobecného zloženia C_xO_y , kde pomer $x : y$ sa blíži medzní hodnoty 2 : 1 a zlúčenina obsahuje aj vodík. Podľa zloženia má žlté až tmavohnedé sfarbenie a nevedie elektrický prúd. V oxide grafitu ostávajú ešte vrstvy zložené z atómov uhlíka, vytvárajú sa tu však i väzby C—OH, C=O a C—O—C. V dôsledku toho sa môžu medzi vrstvy absorbovať molekuly vody, pričom medzivrstvová vzdialenosť vzrastie z asi 0,6 nm pri suchom oxide grafitu na asi 1,1 nm pri oxide grafitu nasiaknutom vodou.

Sú známe aj tzv. *solí grafitu*, ktoré v hraničnom prípade majú zloženie $C_{24}X$ ($X = HSO_4^-$, $HSeO_4^-$, ClO_4^- , NO_3^- , $H_2PO_4^-$ a i.).

Zahriatím na 690 °C v atmosfére kyslíka tuha zhorí jasným bezplamenným žiarom na oxid uhličitý. Pri vysokých teplotách sa tuha zlučuje priamo s vodíkom (vzniká acetylén), s chlóróm (vzniká hexachlóretán C_2Cl_6 a hexachlórbenzén C_6Cl_6), s dusíkom (vzniká dikián $(CN)_2$), so sírou (vzniká sírouhlík CS_2), s kremíkom (vzniká karbid kremičitý SiC) a s viacerými kovmi (vznikajú karbidy).

Tuha má rozsiahle praktické upotrebenie, vyrába sa preto aj priemyselne, a to zahrievaním rozpráškovaného koksu a kremeňa v elektrickej peci asi jeden deň na 2 500 °C (Achesonov spôsob). Podstatou tohto procesu je narastanie kryštálikov tuhy, vytvorených pôvodne už v kokse; vy-redukovaný kremík pritom pôsobí ako katalyzátor.

Tuha sa používa na výrobu elektród (elektrická vodivosť), žiaruvzdorných materiálov (vysoký bod sublimácie, zlepšovanie mechanických vlastností s rastúcou teplotou), ceruziek, mazadiel a pigmentov (mäkkosť, ľahký oter, tmavosivé sfarbenie), náterov chrániacich železo pred koróziou (veľká chemická odolnosť), jadrových moderátorov pre atómové reaktory (spomaľovanie rýchlych neutrónov) a i.

Rozkladom rôznych organických zlúčenín pri zahrievaní za neprístupu vzduchu alebo za jeho obmedzeného prístupu vznikajú rôzne produkty, ktoré sa predtým považovali za „amorfný“ uhlík. K nim patrí najmä koks, drevné uhlie, kostné uhlie, živočíšne uhlie, sadze, retortové uhlie a lesklý uhlík. Röntgenoštruktúrnym výskumom sa ukázalo, že tieto „amorfné“ formy uhlíka majú v skutočnosti grafitovú štruktúru a sú tvorené veľmi malými individuálnymi kryštálkami tuhy, ktoré sú viac alebo menej náhodne orientované. Niektoré formy uhlíka s mimoriadne nepravidel-nou štruktúrou sa vyznačujú veľkou adsorpčnou schopnosťou (aktívne uhlie) a používajú sa na zachytávanie rôznych plynov, prípadne pár zo vzduchu, na čistenie plynov alebo kvapalín a do filtrov ochranných masiek. Ich adsorpčná schopnosť môže byť ešte zosilnená špeciálnym spô-sobom prípravy („karborafín“).

Prirodný uhlík sa skladá z 98,89 % izotopu ^{12}C a 1,11 % izotopu ^{13}C ; okrem toho obsahuje stopy rádioizotopu ^{14}C . Ten sa vytvára v horných vrstvách atmosféry účinkom neutrónov v kozmickom žiarení jadrovou reakciou



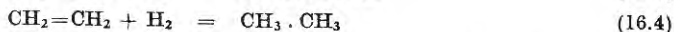
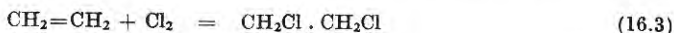
Rozpadá sa vyžarovaním β -lúčov s polčasom rozpadu 5 570 rokov. Na tom sa zakladá určo-vanie jeho obsahu v pravekých organizmoch, ktoré boli za života v rovnováhe s atmosferickým oxidom uhličitým, čím možno zistiť ich približný vek.

ZLÚČENINY UHLÍKA S VODÍKOM (UHĽOVODÍKY)

Uhľovodíky sú binárne zlúčeniny uhlíka s vodíkom. Poznáme veľké množstvo uhľovodíkov, štúdiom ktorých sa zaoberá organická chémia. V tejto učebnici preto uvedieme len niekoľko naj-všeobecnejších poznámok.

Väzbové pomery v metáne CH_4 , etyléne C_2H_4 , acetyléne C_2H_2 a benzéne C_6H_6 sme už vysvetlili (pozri str. 106 až 130). Uhľovodíky s menším počtom atómov uhlíka v molekule, napr. CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_2H_4 , C_2H_2 a i. sú plyny, kým uhľovodíky s väčším počtom atómov uhlíka („vyššie uhľovodíky“) sú kvapalné alebo aj tuhé. Uhľovodíky sú veľmi odolné proti kysle-

linám i hydroxidom. Neprejavujú výrazne ani kyslé, ani zásadité vlastnosti. Nenasýtené uhľovodíky (C_2H_4 , C_2H_2 a pod.) sú značne reaktívne a prejavujú množstvo adičných reakcií, napr. s halogénmi, halogenovodíkmi, vodíkom a i.

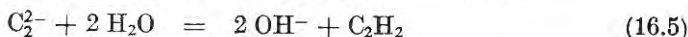


Hlavným prírodným zdrojom nasýtených uhľovodíkov je ropa a zemný plyn, zdrojom aromatických uhľovodíkov je zasa čiernouhoľný decht. Plynne uhľovodíky majú význam ako palivá a svietivá, kvapalné uhľovodíky ako pohonné látky do výbušných motorov.

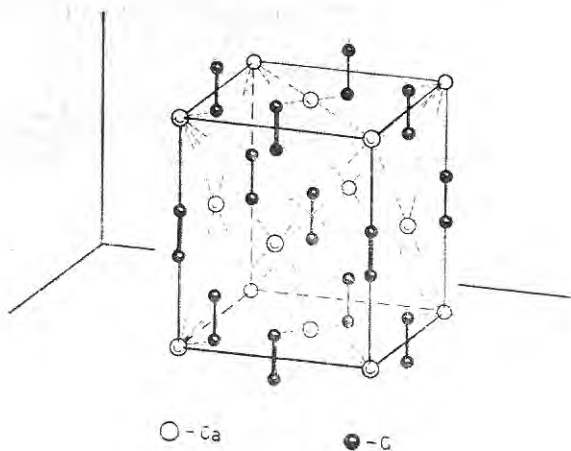
KARBIDY

Karbidy sú binárne zlúčeniny uhlíka s menej elektronegatívnymi prvkami. Môžeme ich rozdeliť na niekoľko skupín.

1. **Karbidy iónové**, ktoré obsahujú v kryštálovej štruktúre dvojmočné anióny acetylidové $[C \equiv C]^{2-}$. Karbidy tejto skupiny možno teda považovať za soli acetylénu (*acetylidy*). Sú známe acetylidy typu M_2C_2 (M^I — atóm alkalického kovu), $M^{II}C_2$ (M^{II} — atóm skupiny kovov alkalických zemín) a $M^{III}(C_2)_3$ (M^{III} — Al^{III} , Ce^{III}). Pri alkalických kovoch jestvujú aj hydrogenacetylidy M^IHC_2 . Acetylidy sa obvykle pripravujú reakciou kovov alebo ich oxidov s uhlíkom alebo acetylénom. Vodou sa rozkladajú a uvoľňuje sa acetylén ako produkt hydrolýzy aniónu C_2^{2-}



Acetylidy typu $M^{II}C_2$ majú vo väčšine prípadov štruktúru zistenú pri acetylide vápenatom CaC_2 , ktorá sa veľmi podobá štruktúre chloridu sodného. V tejto štruktúre kationy Ca^{2+} zaujímajú polohy kationov Na^+ a anióny $[C \equiv C]^{2-}$ sa zasa nachádzajú na miestach aniónov Cl^- (obr. 16.3). Anióny $[C \equiv C]^{2-}$ sú pretiahnuté pozdĺž vertikálnej osi, v dôsledku čoho výsledná symetria nie je kubická, ale tetragónálna.

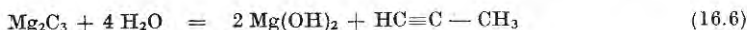


Obr. 16.3. Základná bunka štruktúry acetylidu vápenatého

K acetylidom formálne patria aj karbidy Cu_2C_2 , Ag_2C_2 , Au_2C_2 , ZnC_2 , CdC_2 a HgC_2 . Vznikajú zavádzaním acetylénu do roztoku vhodnej zlúčeniny príslušného kovu. Vodou sa väčšinou nerozkladajú a ich štruktúra zrejme nie je prevažne iónová. Karbidy medi a striebra sú explozívne.

Okrem spomenutých acetylidov sú známe aj zlúčeniny typu MC_2 , kde M môže byť Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, U a i. Experimentálne sa dokázalo, že atóm M má oxidačný stupeň III a predpokladá sa, že jeho tretí elektrón je premiestnený do protiväzbového π^* -orbitálu aniónu C_2^{2-} , čomu nasvedčuje predĺženie medzijadrovej vzdialenosti C—C. Väzby medzi M^{3+} a C_2^{2-} v týchto karbidoch nemožno považovať za úplne iónové a zdá sa, že sa tu uplatňuje aj kovová interakcia. Pri rozklade vodou sa uvoľňuje nielen acetylén, ale aj metán, etylén a vodík.

Do skupiny iónových karbidov patrí aj trikarbid dihorčíka Mg_2C_3 , v ktorého kryštálovej štruktúre sú lineárne štvormocné anióny $[\text{C}=\text{C}=\text{C}]^{4-}$, ktorých elektrónová štruktúra je podobná štruktúre molekuly oxidu uhličitého (pozri str. 400). Rozkladom vodou poskytuje homológ acetylénu, tzv. alylén



2. Karbidy kovalentné, v ktorých atómy uhlíka a atómy druhého prvku navzájom viazané kovalentnými väzbami tvoria trojrozmerné atómové zoskupenie. Patrí sem Be_2C , Al_4C_3 , SiC a B_4C . Pripravujú sa reakciou prvku alebo jeho oxidu s uhlíkom. Karbid berylnatý Be_2C a hlinitý Al_4C_3 sa vodou rozkladajú za vzniku metánu. Naproti tomu karbid kremičitý SiC a karbid tetrabóru B_4C sú chemicky veľmi odolné, majú vysoké body topenia a sú mimoriadne tvrdé.

3. Karbidy intersticiálne, ktorých kryštálová štruktúra obsahuje atómy uhlíka vsunuté do medzier medzi najtesnejšie zoskupenými atómami kovu. Aby sa taká štruktúra mohla vytvoriť, polomer atómu zúčastneného kovu nesmie byť menší než 0,13 nm. Patrí sem TiC , ZrC , VC , NbC , TaC , V_2C , MoC , Mo_2C , WC a W_2C . Vznikajú zahrievaním práškovitého kovu s uhlíkom na vysokú teplotu. Zachovávajú si kovové vlastnosti, napr. vysokú elektrickú vodivosť. Vstup uhlíkových atómov spôsobuje zvýšenie súdržnosti kryštálovej štruktúry, čo sa prejavuje veľmi vysokými bodmi topenia a neobyčajnou tvrdosťou (pozri str. 531).

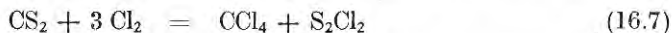
4. Karbidy skupiny železa, ktoré sú na prechode medzi karbidmi iónovými a intersticiálnymi. Patrí k nim Cr_3C_2 , Mn_3C , Fe_3C , Co_3C a Ni_3C . Vzhľadom na malé polomery atómov príslušných kovov, ktoré neumožňujú tvorbu intersticiálnych štruktúr, je kryštálová štruktúra kovu silne deformovaná a prestúpená reťazcami uhlíkových atómov. Vodou a zriedenými kyselinami sa rozkladajú za vzniku zmesi rôznych uhlovodíkov, ktoré sa tvoria z uhlíkových reťazcov v ich štruktúre.

ZLÚČENINY UHLÍKA S HALOGENMI

Binárne zlúčeniny uhlíka s halogénmi možno považovať za halogénderiváty uhlovodíkov. Známe sú vo veľkom množstve a ich štúdiom sa zaoberá organická chémia. V tejto stati budeme písať len o najjednoduchších halogenidoch typu CX_4 a o niektorých zmiešaných halogenidoch typu $\text{CX}_n\text{Y}_{4-n}$. Molekuly týchto zlúčenín majú atóm uhlíka v hybridnom stave SP^3 , a majú teda tetraedrickú štruktúru.

Fluorid uhličitý (tetrafluórmetán) CF_4 je bezfarebný plyn (b. t. -185°C , b. v. -128°C), asi trikrát ťažší než vzduch. Pripravuje sa napr. účinkom fluóru na karbid kremičitý; súčasne vznikajúci fluorid kremičitý sa absorbuje premývaním roztokom hydroxidu sodného. Je to mimoriadne stála a chemicky inertná látka.

Chlorid uhličitý (tetrachlórmetán) CCl_4 je bezfarebná kvapalina sladkastého zápachu, s narkotickými účinkami, nehorľavá (b. t. -23°C , b. v. 76°C). Pripravuje sa reakciou chlóru so sírouhlíkom v prítomnosti katalyzátorov (napr. chloridu mangánatého)



Vo vode je nerozpustný. Účinkom svetla sa rozkladá a pri zvýšenej teplote má schopnosť odštiepovať atómy chlóru (pozri str. 290). Používa sa ako výborné rozpúšťadlo nepolárnych, najmä organických látok. Používa sa aj ako hasiaci prostriedok.

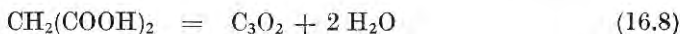
Bromid uhličitý (tetrabrommetán) CBr_4 je svetložltá a **jodid uhličitý (tetrajódmetán)** CI_4 tmavočervená kryštalická látka.

Zmiešané fluorchlóruhlíkové deriváty fluórtrichlórmetan CFCl_3 , difluórdichlórmetan CF_2Cl_2 a trifluorchlórmetan CF_3Cl sa pripravujú pôsobením fluorovodíka na chlorid uhličitý v prítomnosti fluoridu antimonitého. Majú značné skupenské teplo vyparovania, nie sú jedovaté a nepôsobia korozívne; preto sa používajú ako náplň do chladiacich strojov (*freóny*).

OXIDY A KYSLÍKATÉ KYSELINY UHLÍKA

Poznáme suboxid uhlíka C_3O_2 a oxidy: uhľnatý CO a uhličitý CO_2 . Z veľkého množstva kyslíkatých kyselín uhlíka opíšeme len kyselinu uhličitú H_2CO_3 a niektoré peroxokyseliny uhlíka.

Suboxid uhlíka C_3O_2 je bezfarebný plyn dusivého zápachu. Vzniká dehydratáciou kyseliny malónovej $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ oxidom fosforečným

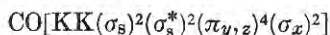


Jeho zmes s kyslíkom je výbušná. S vodou sa zlučuje späť na kyselinu malónovú. Má lineárnu štruktúru s koncovými atómami kyslíka, ktorá obsahuje systém delokalizovaných π -väzieb.

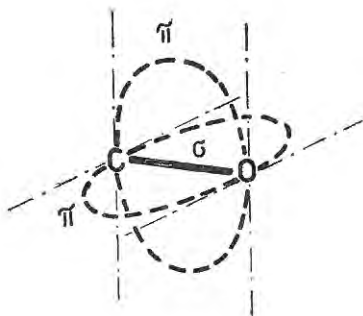
Oxid uhľnatý CO je bezfarebný plyn bez zápachu (b. t. $-204,0^\circ\text{C}$, b. v. $-191,5^\circ\text{C}$). Ťažko sa skvapalňuje; kritické parametre sú v tab. 6.1. Vo vode je veľmi málo rozpustný.

Podľa teórie VV sa predpokladá, že v molekule CO je atóm uhlíka i atóm kyslíka v hybridnom stave SP a σ -väzba medzi nimi vzniká prekryvaním sp -hybridného orbitálu atómu uhlíka s obdobným orbitálom atómu kyslíka; druhý hybridný orbitál sp je pri obidvoch atómoch obsadený voľným elektrónovým párom. Zostávajúce dva 2p -orbitály atómu uhlíka sa používajú na tvorbu dvoch π -väzieb so zostávajúcimi dvoma 2p -orbitálmi atómu kyslíka (obr. 16.4). Malý dipólový moment molekuly CO (0,10 D) sa vysvetľuje silným posunom väzbových elektrónov smerom k oveľa elektronegatívnejšiemu atómu kyslíka, čím sa skoro kompenzujú formálne náboje dané trojitou väzbou medzi obidvoma atómami $\overset{(-)}{\text{C}} \equiv \overset{(+)}{\text{O}}$.

Elektrónová štruktúra molekuly CO na základe teórie MO je opísaná na str. 123; dá sa vyjadriť schémou



Oxid uhoľnatý vzniká horením uhlíka v sústave s nedostatkom kyslíka. Podstatou reakcie jeho vzniku je redukcia oxidu uhličitého, vytvoreného spálením časti uhlíka celým prítomným kyslíkom, ešte nespotrebovaným rozžeraveným uhlíkom



Obr. 16.4. Schéma väzieb v molekule CO

Táto reakcia vedie pri danom tlaku pri každej teplote k určitej rovnováhe, ktorá sa označuje ako *Boudouardova rovnováha*. Príslušná rovnovážna konštanta má tvar

$$K_p = \frac{\{p(\text{CO})\}^2}{p(\text{CO}_2)} \quad (16.10)$$

Keďže reakcia (16.9) je endotermická, bude v súhlase s princípom pohyblivej rovnováhy v zmesi oxidu uhličitého a uhoľnatého nad uhlíkom so zvyšujúcou sa teplotou rásť obsah oxidu uhoľnatého. Toto je graficky znázornené na obr. 16.5, z ktorého vidieť, že pri 400 °C je rovnováha posunutá prakticky úplne na stranu oxidu uhličitého a pri 1 000 °C úplne na stranu oxidu uhoľnatého. To znamená, že v sústave s nadbytkom uhlíka je vznik oxidu uhličitého alebo uhoľnatého v rozhodujúcej miere ovplyvnený teplotou. Ak teda ide o prípravu oxidu uhoľnatého, musí sa uhlík spaľovať kyslíkom tak, aby spalné plyny prichádzali do styku s rozžeraveným uhlíkom pri čo možno najvyššej teplote.

Boudouardova rovnováha sa uplatňuje vo všetkých prípadoch, keď sa uskutočňuje redukcia kyslíkatej zlúčeniny nadbytkom uhlíka.

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

Generátorový plyn sa vyrába v šachtových peciach, nazvaných generátory, v ktorých sa cez niekoľkometrovú vrstvu koksu zospodu vháňa vzduch. V týchto peciach sa proces reakcie vedie tak, aby bol v odchádzajúcej plynnej zmesi obsah oxidu uhličitého minimálny. Obvyklé zloženie generátorového plynu je asi 25 % CO, 70 % N₂, 4 % CO₂ a malé množstvo iných plynov.

Ak sa do generátorov s rozžeraveným koksom vháňa vodná para, vzniká zmes oxidu uhoľnatého a vodíka



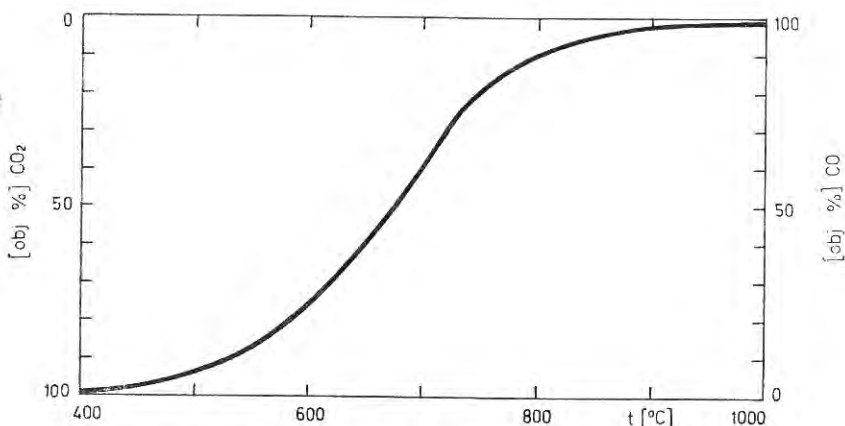
a táto zmes sa označuje ako *vodný plyn*. Vznikajúci oxid uhoľnatý reaguje čiastočne s vodnou parou za vzniku oxidu uhličitého



pri vysokých teplotách je však rovnováha reakcie (16.12) posunutá veľmi doľava.

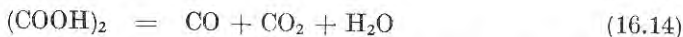
Pretože pri vzniku vodného plynu sa teplo pohlcuje, palivo sa pozvoľna ochladzuje a na jeho udržanie v rozžeravenom stave treba vháňanie vodnej pary striedať s vháňaním vzduchu do generátorov. Vodný plyn preto obsahuje spravidla 44 % CO, 45 % H₂, 5 % CO₂ a 6 % N₂.

Vodný plyn má význam nielen ako plynné palivo, ale najmä ako tzv. *syntézny plyn* v organickej chémii. Ak sa vedie zmes oxidu uhoľnatého a vodíka cez vhodné kontaktné katalyzátory, dajú sa pripraviť rôzne alkoholy, kvapalné uhľovodíky a pod.



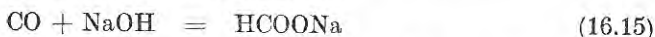
Obr. 16.5. Rovnováha v sústave uhlíka, oxidu uhličitého a uhoľnatého

V laboratóriu sa oxid uhoľnatý získava rozkladom kyseliny mravčej HCOOH alebo kyseliny šťaveľovej $(\text{COOH})_2$ koncentrovanou kyselinou sírovou



Pri reakcii (16.14) sa súčasne vznikajúci oxid uhličitý odstráni premývaním roztokom hydroxidu bárnateho.

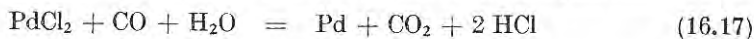
Oxid uhoľnatý nie je anhydridom nijakej kyseliny. Pri zvýšených teplotách však s hydroxidmi alkalických kovov dáva mravčany



Oxid uhoľnatý je reaktívna látka. Typické sú najmä jeho redukčné a adičné vlastnosti. Na vzduchu sa zapáľuje asi pri 700 °C a zhorí na oxid uhličitý

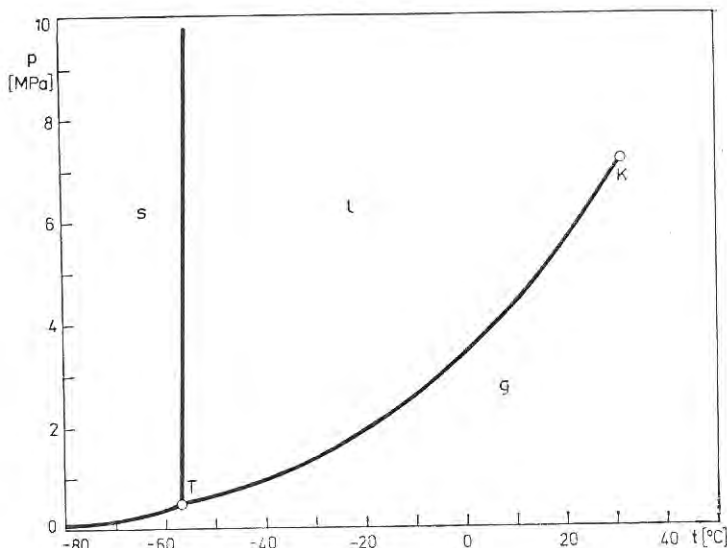


Pri zvýšenej teplote redukuje mnohé oxidy kovov (Fe_2O_3 , MnO_2 a i.) na elementárne kovy. Paládium sa ním redukuje aj z vodných roztokov svojich solí



Uvedená reakcia sa využíva na analytický dôkaz oxidu uhoľnatého (roztok sa vy-lúčeným kovom sfarbí na čierne).

Oxid uhoľnatý má schopnosť viazať sa ako ligand na atómy prechodných kovov za vzniku mnohých karbonylov kovov, napr. $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ a i. (pozri str. 650). Okrem toho oxid uhoľnatý vytvára komplexy aj s niektorými soľami kovov. Pohlcuje sa napr. v chlorovodíkovom roztoku chloridu meďnatého, pričom vzniká produkt $\text{CuCl} \cdot \text{CO} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Obdobne sa pohlcuje aj v amoniakovom roztoku chloridu meďného, čo sa využíva na jeho odstraňovanie z plynných zmesí.



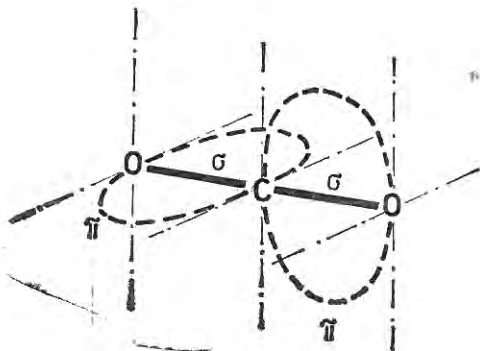
Obr. 16.6. Fázový diagram oxidu uhličitého

Oxid uhoľnatý je jedným z najsilnejších jedov pôsobiacich na človeka a na všetky živočíchy, ktoré majú v krvi hemoglobín. Súvisí to s tým, že sa oxid uhoľnatý viaže pevnejšie s hemoglobínom ako kyslík, ktorý sa v organizme prenáša práve pomocou hemoglobínu. Už dýchanie vzduchu, ktorý obsahuje asi 0,1 obj. % CO , je životu nebezpečné. Oxid uhoľnatý je zákerný najmä preto, lebo nezapácha, a tým sa ťažko postrehne jeho prítomnosť. Pri záchrane otráveného oxidom uhoľnatým pôsobí ako prvá pomoc vdychovanie vzduchu obohateného kyslíkom a umelé zo-hrievanie tela.

Oxid uhličitý CO_2 je bezfarebný plyn slabo kyslého zápachu a chuti, ktorý pri atmosferickom tlaku pri $-78,5^\circ\text{C}$ sublimuje. V plynnom stave má hustotu asi 1,5-krát vyššiu než vzduch. Dá sa ľahko skvapalniť; kritické parametre sú v tab. 6.1 a na obr. 16.6. Dodáva sa v oceľových fľašiach, v ktorých sa nachádza v kvapalnom stave.

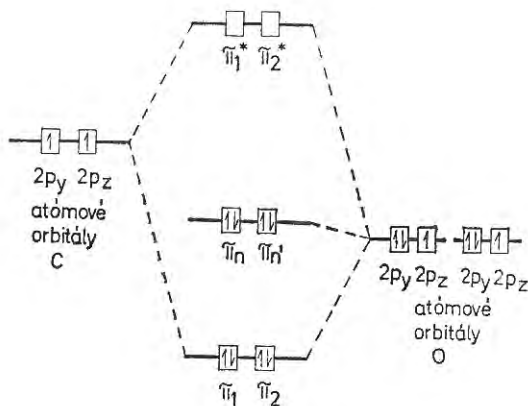
Na obr. 16.6 je znázornený fázový diagram oxidu uhličitého. Z neho vidíme, že tlak nasýtenej pary oxidu uhličitého už pri teplote 0°C je 3,37 MPa, čo spôsobuje jeho rýchle vyparovanie. Pritom sa spotrebovaným teplom silne ochladzuje, až pri $-56,6^\circ\text{C}$ tuhne na kypnú látku podobnú snehu. Pri tejto teplote je tlak pary ešte 0,53 MPa, preto tuhý oxid uhličitý intenzívne sublimuje, čím sa ďalej ochladzuje, a to až do $-78,5^\circ\text{C}$, keď tlak pary klesne na 0,10 MPa. V súhlase s tým pri teplote vyššie $-78,5^\circ\text{C}$ tuhý oxid uhličitý sa pri atmosferickom tlaku netopí, ale priamo sublimuje. Často sa pod názvom „suchý ľad“ používa ako chladiaci prostriedok.

Oxid uhličitý sa rozpúšťa vo vode (1 dm³ vody rozpúšťa pri 0 °C a 101 kPa 1,71 dm³ oxidu uhličitého); roztok má slabú kyslú reakciu (pozri str. 402). Varom dá sa z roztoku celkom vypudif.



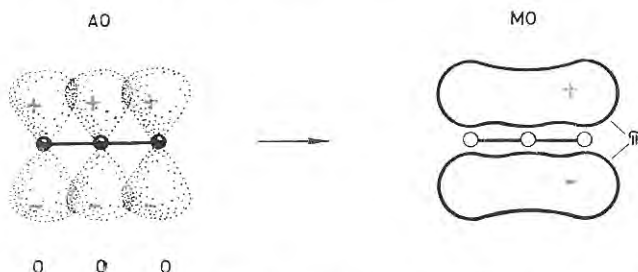
Obr. 16.7. Schéma väzieb v molekule CO₂

Oxid uhličitý má lineárne symetrické molekuly; medzijadrová vzdialenosť C—O v plynnom stave je 0,115 nm. Pre túto štruktúru sú molekuly CO₂ nepolárne. Atóm uhlíka je v hybridnom stave SP a vytvára s 2p_x-orbitálmi atómov kyslíka dve σ-väzby. Okrem toho prekryvaním 2p_π-orbitálov atómu uhlíka s 2p_π-orbitálmi kyslíkových atómov vznikajú dve π-väzby, ktoré sú navzájom orientované kolmo (obr. 16.7).



Obr. 16.8. Energetický diagram molekulových π-orbitálov v molekule CO₂

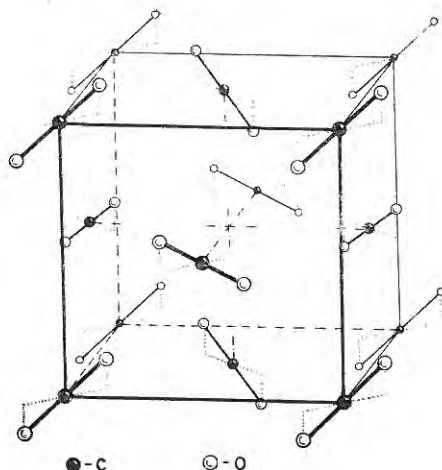
Zistená medzijadrová vzdialenosť C—O je oveľa kratšia než vzdialenosť zodpovedajúca dvojitej väzba (0,112 nm), takže uvedený opis π -väzieb nie je úplne korektný. Lepšiu charakteristiku π -väzieb v molekule CO_2 umožňuje použitie teórie MO. Kombináciou $2p_\pi$ -orbitálov atómu uhlíka a obidvoch kyslíkových atómov tvoria sa delokalizované trojcentrové π -orbitály a okrem toho kombináciou dvoch $2p_\pi$ -orbitálov kyslíkových atómov vznikajú takmer neväzbové π -orbitály. Ako vidieť z energetického diagramu molekulových π -orbitálov na obr. 16.8, z celkového počtu elektrónov, pôvodne prítomných v atómových p_π -orbitáloch, obsadzujú štyri elektróny väzbové orbitály π_1 a π_2 a ďalšie štyri zaplňajú neväzbové orbitály π_n a π_n' . Na obr. 16.9 je znázornený vznik jedného väzbového trojcentrového π -orbitálu. Jeho elektrónový oblak je v dôsledku vyššej elektronegativity kyslíka v porovnaní s uhlíkom rozložený nerovnomerne a javí vyššiu hustotu v oblasti kyslíkových atómov.



Obr. 16.9. Vznik väzbového trojcentrového π -orbitálu v molekule CO_2

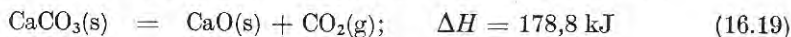
V tuhom stave má oxid uhličitý molekulovú štruktúru, v ktorej sú lineárne molekuly CO_2 usporiadané do kubickej plošne centrovanej mriežky (obr. 16.10). Medzijadrová vzdialenosť C—O je tu 0,105 nm, to znamená o 0,01 nm kratšia ako v plynnej molekule CO_2 , čo sa pripisuje vplyvu kryštálových síl.

Oxid uhličitý sa pripravuje technicky alebo spaľovaním uhlíka (uhlia, koksu),



Obr. 16.10. Základná bunka kryštálovej štruktúry tuhého oxidu uhličitého

alebo termickým rozkladom uhličitanov, najmä uhličitanu vápenatého

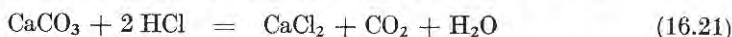


V obidvoch prípadoch sa získa oxid uhličitý zmiešaný s dusíkom. V čistom stave ho možno izolovať z tejto zmesi tak, že sa absorbuje vo vodnom roztoku uhličitanu draselného



a varom sa potom z neho opäť uvoľňuje (spätná reakcia).

V laboratórnych podmienkach sa oxid uhličitý najčastejšie získava rozkladom uhličitanu vápenatého kyselinami, zvyčajne kyselinou chlorovodíkovou

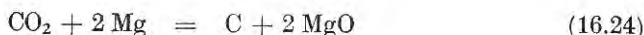
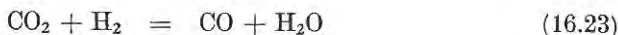


Oxid uhličitý je za obyčajných podmienok najstálejším oxidom uhlíka. Zahrievaním sa termicky disociuje



ale rovnováha je poznateľne posunutá doprava až pri veľmi vysokých teplotách (pri 1 200 °C dosahuje disociácia 0,03 %, pri 2 500 °C asi 50 %).

Oxid uhličitý je veľmi slabé oxidačné činidlo. Iba veľmi silné redukovadlá, ako vodík, uhlík, horčík, sodík a pod., sú schopné oxid uhličitý pri vyšších teplotách redukovať na oxid uhoľnatý alebo uhlík



Oxid uhličitý je anhydridom kyseliny uhličitej H_2CO_3 .

Kyselina uhličitá H_2CO_3 vzniká v malom množstve vo vodnom roztoku oxidu uhličitého jeho zlúčením s vodou. Z roztoku sa nedá izolovať, pretože sa pri zahrievaní i pri vymrazovaní úplne rozkladá späť na vodu a oxid uhličitý.

Kyselina uhličitá sa ionizuje ako stredne silná kyselina ($\text{p}K'_\text{k} = 3,58$). Vodný roztok oxidu uhličitého obsahuje v skutočnosti prevažnú časť rozpusteného plynu vo voľne hydratovanej forme $\text{CO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ a len malú časť vo forme monohydrátu H_2CO_3 . Pretože sa do menovateľa výrazu pre ionizačnú konštantu kyseliny uhličitej obvykle dosadzuje celková koncentrácia $[\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}]$ a nie skutočná koncentrácia $[\text{H}_2\text{CO}_3]$, vychádza pre túto konštantu hodnota asi tisíckrát menšia ($(\text{p}K'_\text{k})_\text{celk} = 6,37$). Anión hydrogenuhličitanový sa správa ako veľmi slabá kyselina ($\text{p}K'_\text{k} = 10,3$).

Stanovenie podielu oxidu uhličitého, prítomného vo vodnom roztoku ako monohydrát, je založené na skutočnosti, že pridaním hydroxidu alkalického kovu sa neutralizujú len prítomné molekuly H_2CO_3 a kationy H_3O^+ , kým ďalšia neutralizácia prebieha pomalšie, pretože opätovné ustálenie porušenej rovnováhy



vyžaduje dlhší čas.

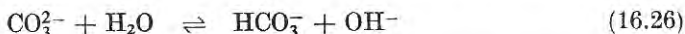
Nedávno bola kyselina uhličitá izolovaná reakciou kyseliny chlorovodíkovej s uhličitanom sodným v prostredí dimetyléteru pri nízkych teplotách ako kryštalický éterát $\text{H}_2\text{CO}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{O}$.

Od kyseliny uhličitej sa odvodzujú dva rady solí: *hydrogenuhličitan* M^+HCO_3 a *uhličitan* $\text{M}_2^{2+}\text{CO}_3$.

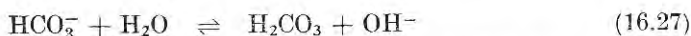
Hydrogenuhlíčitany sú dobre známe pri alkalických kovoch a kovoch alkalických zemín, ako aj niektorých ďalších kovoch v oxidačnom stupni II. Vo vode sú rozpustné (menej rozpustné sú sodná a vápenatá soľ). V tuhom stave sa dajú izolovať len pri alkalických kovoch.

Uhlíčitany tvoria väčšinou kovy v oxidačnom stupni I a II. Vo vode sú dobre rozpustné len uhlíčitany alkalických kovov (okrem lítneho), uhlíčitany ostatných kovov sú málo rozpustné.

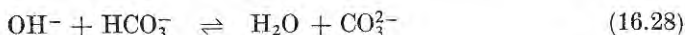
Keďže anión CO_3^{2-} je silnou zásadou, podliehajú uhlíčitany vo vodnom roztoku silnej hydrolyze



a preto reagujú silne zásadito. Roztoky hydrogenuhlíčanov reagujú slabo zásadito, lebo anión HCO_3^- sa správa ako slabá zásada



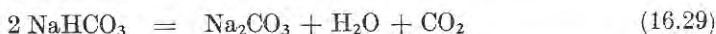
Zahrievaním roztoku hydrogenuhlíčitanu uniká zo sústavy oxid uhličitý, ktorý vzniká rozkladom kyseliny uhličitej. Tým sa poruší rovnováha reakcie (16.27), takže sa hydrolyzuje nový podiel hydrogenuhlíčitanových iónov. Vznikajúce hydroxidové ióny vstupujú ihneď do reakcie



a tým sa hydrogenuhlíčan postupne premieňa na uhlíčan.

Všetky uhlíčitany, prípadne hydrogenuhlíčitany sa rozkladajú pôsobením kyselín, a to aj takých, ktoré sú slabšie než kyselina uhličitá vzhľadom na $\text{p}K'_\text{k}$, ale silnejšie vzhľadom na $(\text{p}K'_\text{k})_\text{celk}$. Príčina je tá, že vznikajúca kyselina uhličitá sa rozkladá na oxid uhličitý, ktorý z roztoku uniká, čím sa rovnováha neustále posúva až do úplného rozloženia uhlíčitanu. Táto skutočnosť sa využíva pri príprave rôznych solí reakciou uhlíčanov a príslušných kyselín.

Termickým rozkladom tuhých hydrogenuhlíčanov alkalických kovov vznikajú uhlíčitany a uvoľňuje sa oxid uhličitý



Z uhlíčanov sa len uhlíčitany alkalických kovov tavia bez rozkladu. Ostatné uhlíčitany sa termicky rozkladajú za vzniku oxidu príslušného kovu a oxidu uhličitého

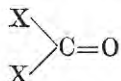


Termická stabilita uhlíčanov je podmienená veľkosťou polarizačného účinku kationu kovu (bližšie pozri str. 519).

Uhlíčanový anión CO_3^{2-} má štruktúru rovnostranného trojuholníka s atómom uhlíka v jeho strede; vzdialenosť C—O je 0,123 nm. Elektrónová štruktúra aniónu CO_3^{2-} je podobná ako pri anióne NO_3^- (pozri str. 365)

Halogenderivátmi kyseliny uhličitej sú tzv. *halogenid-oxidy uhličitú* alebo *halogenidy karbonylu* COX_2 . Je známy fluorid-oxid COF_2 , chlorid-oxid COCl_2 , bromid-oxid COBr_2 a zmiešaný derivát COFCl . Všetky majú trojuholníkovú štruktúru,

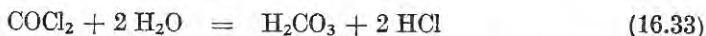
v ktorej je väzbový uhol $X-C-X$ asi 110° (neekvivalentná hybridizácia SP^2)



Prakticky najvýznamnejší je **chlorid karbonylu** čiže **fosgén** $COCl_2$, bezfarebný plyn dusivého zápachu, veľmi jedovatý (b. t. $-118,8^\circ C$, b. v. $7,56^\circ C$). Pripravuje sa priamym zlučovaním oxidu uhľnatého s chlóróm na slnečnom svetle alebo v prítomnosti katalyzátora (aktívne uhlie)

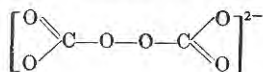


Vo vode je málo rozpustný, ale pomaly s ňou reaguje za vzniku kyseliny uhličitej a chlorovodíkovej



Často slúži ako východisková látka pri rôznych organických syntézach. Vzniká pri hasení chloridom uhľitým, na čo treba pamätať vzhľadom na jeho jedovatosť.

Poznáme soli kyseliny peroxiduhličitej $H_2C_2O_6$ a kyseliny peroxouhličitej H_2CO_4 . Peroxiduhličitany sa tvoria elektrolyzou koncentrovaných roztokov uhličitánov alkalických kovov pri nízkej teplote. Štruktúra ich aniónu je nasledujúca



pričom obidve π -väzby sú delokalizované.

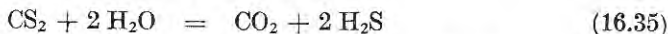
Peroxouhličitany vznikajú reakciou peroxidu vodíka s uhličitými alkalických kovov, nie je však isté, či ide o pravé soli kyseliny peroxouhličitej, alebo o solváty, ktoré obsahujú kryštálový peroxid vodíka.

ZLÚČENINY UHLÍKA SO SÍROU

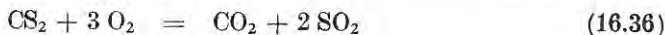
Zo zlúčenín uhlíka so sírou má najväčší význam **sírouhlík** CS_2 . V čistom stave tvorí bezfarebnú kvapalinu aromatickej vône, silne lomiacu svetlo (b. t. $-111,6^\circ C$, b. v. $46,2^\circ C$). Zvyčajne obsahuje rôzne primiešanie, od ktorých je sfarbený do žltá a nepríjemne zapácha. Pripravuje sa priamou syntézou uhlíka so sírou, a to tak, že sírne pary prúdia na rozžeravené uhlie



Vo vode sa sírouhlík nerozpúšťa, rozpúšťa sa však v alkohole, éteri a v benzéne. Vodnou parou sa rozkladá už pri teplote vyššej než $150^\circ C$



Na vzduchu sa veľmi ľahko zapáľuje a zhorí za vzniku oxidu uhličitého a siričitého



Dobre rozpúšťa tuky, živice, síru, fosfor, kaučuk a pod., preto sa používa ako rozpúšadlo a extrakčné činidlo. Veľa sírouhlíka sa spotrebuje vo vláknařskom priemysle pri výrobe tzv. viskóзовých vlákien.

Sírouhlík má podobne ako oxid uhličitý lineárne nepolárne molekuly, v ktorých medzijadrová vzdialenosť C—S je 0,154 nm. Ich elektrónová štruktúra pravdepodobne zodpovedá štruktúre molekúl oxidu uhličitého.

Adíciou sulfidového aniónu na sírouhlík sa tvoria tiouhličitan M_2CS_3 . Napríklad tiouhličitan draselný K_2CS_3 sa pripravuje pretrepávaním koncentrovaného roztoku sulfidu draselného so sírouhlíkom



Tiouhličitan má elektronegatívnych kovov sú pomerne stále zlúčeniny.

Pôsobením kyseliny chlorovodíkovej alebo sírovej na tiouhličitan sa uvoľňuje kyselina tiouhličitá H_2CS_3 ako olejovitá, vo vode rozpustná kvapalina. Je nestála a pozvoľne sa rozkladá na sírouhlík a sírovodík.

Oxid-sulfid uhličitý, sulfid karbonylu COS je bezfarebný nezapáchajúci plyn, ktorý vzniká reakciou oxidu uhoľnatého so sírnou parou

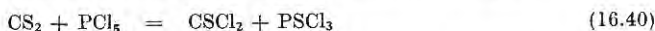


Vo vode sa pomerne dobre rozpúšťa, pričom sa pozvoľne rozkladá



Má lineárne molekuly, ktorých elektrónová štruktúra je zrejme obdobná ako pri oxide uhličitom.

Chlorid-sulfid uhličitý, chlorid tiokarbonylu čiže tiofosgén $CSCl_2$ je červená kvapalina nepríjemného zápachu (b. v. 76 °C). Vzniká reakciou sírouhlíka s chloridom fosforečným



Vodou sa pomaly rozkladá na oxid uhličitý, sírovodík a chlorovodík.

ZLÚČENINY UHLÍKA S DUSÍKOM

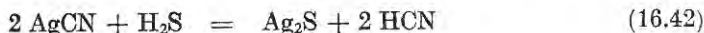
Z veľkého množstva zlúčenín s väzbou C—N vyberieme len tie najjednoduchšie, a to kyanovodík, kyanidy, kyselinu kyanatú, tiokyanatú a ich soli, halogénkyány a dve jednoduché zlúčeniny: dikýán a dirodán, ktoré bývajú produktom rozkladu niektorých anorganických zlúčenín.

Kyanovodík HCN je bezfarebná, ľahko pohyblivá kvapalina (b. t. -15 °C, b. v. 26,5 °C). Má vyššiu relatívnu permitivitu (107 pri 25 °C) než voda, a preto je veľmi dobrým rozpúšťadlom elektrolytov.

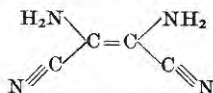
Kyanovodík sa pripravuje syntézou oxidu uhoľnatého a amoniaku pri vyšších teplotách (500 až 700 °C) v prítomnosti katalyzátora (oxidu hlinitého alebo ceričitého)



Bezvodý kyanovodík možno pripraviť pôsobením sírovodíka na kyanid strieborný



Kyanovodík bez prítomnosti stabilizátora je nestály a polymerizuje sa, pričom vzniká, okrem iných produktov, tetramér $\text{H}_4\text{C}_4\text{N}_4$ s nasledujúcou planárnou štruktúrou



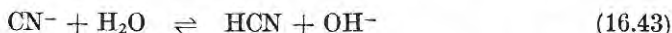
Je zaujímavé, že tento útvar obsahuje uhlíkové atómy v dvoch rôznych hybridných stavoch.

Kyanovodík je vo vode veľmi dobre rozpustný. Vodný roztok kyanovodíka sa správa ako veľmi slabá kyselina ($\text{p}K_{\text{K}} = 9,14$ pri 25°C). To si vysvetľujeme jeho štruktúrou $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$, v ktorej je väzba $\text{H}-\text{C}$ v bezprostrednom susedstve so silne polárnou trojitou väzbou $\text{C}\equiv\text{N}$.

Kyanovodík je veľmi prudký jed, pretože zapríčiňuje rýchle ochrnutie dýchacieho centra nervovej sústavy.

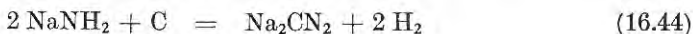
Od kyanovodíka sa odvodzujú soli *kyanidy* M^+CN^- . Kyanidy sa v niektorých súvislostiach podobajú chloridom, a preto sa (spolu s kyanatanmi a tiokyanatanmi) označujú ako *pseudohalogenidy*. Napríklad kyanid sodný má obdobnú kryštalovú štruktúru ako chlorid sodný. Kyanidy alkalicých kovov a kovov alkalicých zemín sú vo vode rozpustné, kyanidy ťažkých kovov (okrem ortuťnatého) sú nerozpustné, obvykle sa však rozpúšťajú v nadbytku kyanidových iónov za vzniku príslušných kyanokomplexov.

Pretože anión CN^- je veľmi silná zásada, kyanidy sa vo vode silne hydrolyzujú

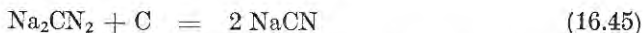


a ich roztoky reagujú silno zásadito. Keďže kyanovodík z vodných roztokov ľahko prechádza, hydrolyza sa ešte viac prehlbuje. Zahrievaním okysleného roztoku kyanidu dá sa kyanovodík z roztoku úplne vypudíť.

Z kyanidov je technicky dôležitý kyanid sodný NaCN a kyanid draselný KCN . Kyanid sodný, ktorý z ekonomických dôvodov stále viacej vytláča kyanid draselný, sa obvykle pripravuje z amidu sodného zahrievaním s uhlím pri teplote 600°C . Vzniká pritom najskôr kyanamid sodný¹⁾



a ten pri vyššej teplote reaguje s uhlíkom na kyanid sodný

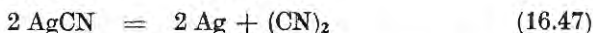
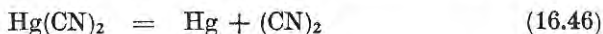


Kyanidový anión je typickým ligandom v mnohých koordinačných zlúčeninách, pričom sa koordinuje atómom uhlíka $\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}$, prípadne atómom uhlíka i dusíka ako mostík $\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{M}$. Väzby v týchto komplexoch bývajú veľmi pevné, už aj preto, že koordinačné σ -väzby sa tu dopĺňajú datívnymi π -väzbami. Dobré známy a veľmi stály je napr. komplexný anión hexakynoželeznanatový $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ a hexakynoželezitanový $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Časté sú aj aniónové kyanokomplexy s koordinačným číslom 2, 4 a 8, napr. $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ a pod.

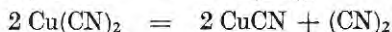
Díkyán $(\text{CN})_2$ je bezfarebný jedovatý plyn štiplavého zápachu (b. t. $-27,9^\circ\text{C}$,

¹⁾ Kyanamid sodný sa odvodzuje od kyanamidu $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CN}$.

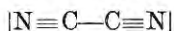
b. v. $-21,2^{\circ}\text{C}$). Vzniká termickým rozkladom niektorých kyanidov ťažkých kovov, napr.:



Výhodne sa pripravuje reakciou roztoku meďnatej soli s kyanidom alkalickeho kovu. Tvorí sa pri nej kyanid meďnatý, ktorý sa už za obyčajných podmienok samovoľne rozkladá

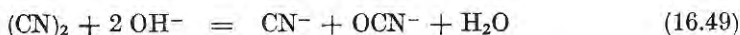


Molekula dikyánu je lineárna a možno jej pripísať štruktúru

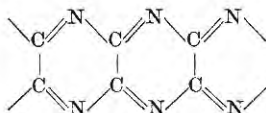


Krátka vzdialenosť C—C (0,137 nm) naznačuje, že systém π -väzieb je značne delokalizovaný.

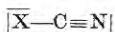
Dikyán je termicky veľmi stály a len vyše $1\,000^{\circ}\text{C}$ disociuje na radikály CN. Dobré sa rozpúšťa vo vode, v alkohole i v éteri. Účinkom hydroxidov alkalickeho kovu sa disproportionuje na kyanid a kyanatan (porovnaj s analogickou reakciou halogénov, str. 293).



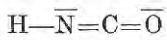
Znečistený dikyán zahriatím na 400 až 500°C sa polymerizuje a poskytuje tuhú nerozpustnú látku, *parakyán* $(\text{CN})_x$, ktorý má podľa infračervených spektier takúto štruktúru



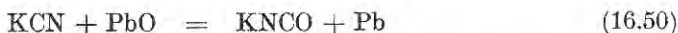
Halogénkyny XCN sú bezfarebné alebo biele prchavé látky, ktoré silne dráždia na slzenie. **Chlórkyán** ClCN a **brómkyán** BrCN vznikajú reakciou vodného roztoku kyanidu alkalickeho kovu s príslušným halogénom, **jódkyán** ICN možno pripraviť reakciou suchého kyanidu ortuťnatého s jódom. **Fluórkyán** FCN sa pripravil len nedávno. Molekuly halogénkyanov majú lineárnu štruktúru



Kyselina kyanatá HNCO je kvapalina (b. t. $-86,8^{\circ}\text{C}$, b. v. $23,5^{\circ}\text{C}$), ktorá vzniká ako produkt deamonizácie močoviny $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Rozpúšťa sa vo vode, pričom sa ionizuje ako stredne silná kyselina ($\text{p}K_{\text{a}} = 3,92$). Vo vodnom roztoku sa rozkladá na oxid uhličitý a amoniak. V plynnom stave má štruktúru



Kyanatany alkalickeho kovu M^+NCO sa získajú miernou oxidáciou príslušných kyanidov

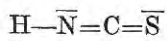


Vo vode sa hydrolyzujú a rozkladajú sa na amonné soli až močovinu.

Anión NCO^- je lineárny a medzijadrové vzdialenosti C—N a C—O sú 0,118 nm, prípadne 0,120 nm. Jeho elektrónová štruktúra je obdobná ako pri oxide uhličitom.

Sú známe niektoré kovalentné zlúčeniny izokyanatanové, napr. $P(NCO)_3$ alebo $Si(NCO)_4$, a tiež rôzne izokyanátokomplexy kovov, napr. $[Cu(NCO)_4]^{2-}$, $[Mn(NCO)_4]^{2-}$, $[Ni(NCO)_4]^{2-}$ a i. Dokázalo sa, že vo všetkých týchto zlúčeninách vystupuje kyanatanová skupina viazaná výlučne atómom dusíka.

Rodanovodík HNCS je plyn, ktorý ochladený kvapalným vzduchom dáva bielu látku (b. t. $-110^\circ C$). Tvorí sa účinkom hydrogensíranu draselného na tiokyanatan draselný. Vo vodnom roztoku sa správa ako silná kyselina. Je stály len pri nízkych teplotách alebo v zriedenom roztoku. Má najpravdepodobnejšie štruktúru

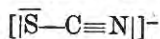


Od rodanovodíka sa odvodzujú soli *tiokyanatany* (rodanidy) M^+SCN^- . Tiokyanatany alkalických kovov sa pripravujú tavením kyanidov so sírou



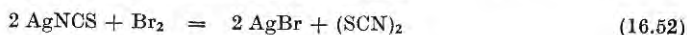
Tiokyanatany alkalických kovov a kovov alkalických zemín sú vo vode rozpustné, ostatné tiokyanatany sú väčšinou nerozpustné. Tiokyanatanový anión poskytuje so železitým kationom intenzívne červený komplex, čo sa využíva v analytickej chémii.

Anión NCS^- je lineárny a podľa výsledkov spektrálneho merania má štruktúru



Tiokyanatanový anión vystupuje často ako ligand v koordinačných zlúčeninách. Na centrálny atóm sa viaže atómom síry $M-SCN$, atómom dusíka $M-NCS$ alebo mostíkovými väzbami, napr. $M-SCN-M$.

Dirodán $(SCN)_2$ je svetložltá kryštalická látka, stála len pri nízkych teplotách. Dá sa pripraviť účinkom brómu na roztok rodanidu strieborného v sírouhlíku



Za obyčajnej teploty sa polymerizuje a dáva tehlovočervený produkt, pararodán $(SCN)_x$, ktorého štruktúra zatiaľ nie je známa.

VÝSKYT UHLÍKA V PRÍRODE

Uhlík sa vyskytuje v prírode v elementárnom stave (diamant a tuha) a v podobe veľkého množstva anorganických i organických zlúčenín, ktoré sa nachádzajú v litosfére, hydrosfére i atmosfére (0,15 mólových %). Uhlík je aj základnou zložkou každého živého organizmu.

V nerastnej ríši je uhlík viazaný najmä v *uhľičitanech*, z ktorých niektoré sú veľmi rozšírené, ako *vápenec* $CaCO_3$, *magnezit* $MgCO_3$, *dolomit* $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ a i. Na uhlík mimoriadne bohatou látkou v litosfére je *uhlie*, ktoré je ešte stále jedným z hlavných zdrojov energie. Inou technicky významnou látkou s veľkým obsahom uhlíka, nachádzajúcou sa v litosfére, je *ropa*, ktorá je základnou surovinou pre tzv. petrochemický priemysel. Premenu ropy sa vytvoril na niektorých miestach *asfalt*. V atmosfére je uhlík prítomný ako *oxid uhličitý* (priemerne 0,03 obj. %), ktorý je rozpustený aj vo všetkých prírodných vodách; zvýšený obsah oxidu uhličitého majú minerálne vody.

17. KREMÍK

Spôsob väzby

Atóm kremíka má v základnom stave elektrónovú konfiguráciu $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p_x)^1 (3p_y)^1$. Vo valenčnej vrstve má podobne ako atóm uhlíka štyri elektróny, z ktorých dva sú nespárené. Napriek tejto podobnosti sa kremík od uhlíka veľmi podstatne líši spôsobom väzby a teda aj štruktúrou zlúčenín.

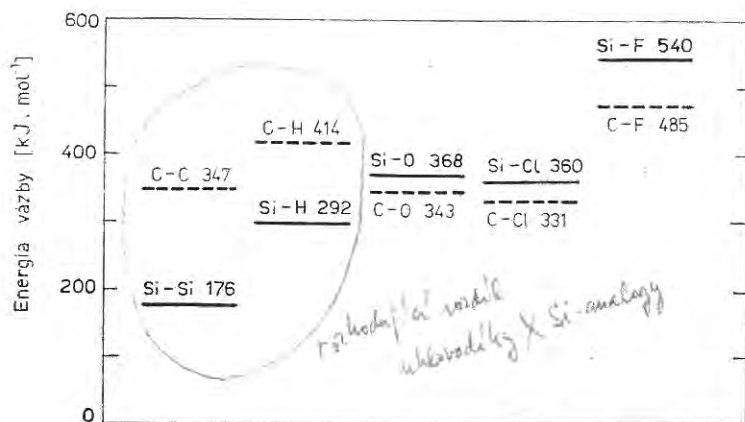
Kremík má pomerne malú elektronegativitu ($x = 1,8$), ale v dôsledku malého objemu atómu kremíka majú väzby vo väčšine jeho zlúčenín prevažne kovalentný charakter. Nepolárnou kovalentnou väzbou je atóm kremíka viazaný v elementárnom kremíku a ďalej v niektorých silánoch, napr. $H_3Si-SiH_3$, halogénsilánoch, napr. $F_3Si-SiF_3$ a pod. Ostatné väzby kremíkoveho atómu sú všetky polárne, a to vzhľadom na malú elektronegativitu kremíka často pomerne silne; napr. väzba $Si-O$ v oxide kremičitom má asi 50 % iónovosti (porovnaj str. 92).

V súhlase s elektrónovou konfiguráciou valenčnej vrstvy atóm kremíka vytvára spravidla štyri σ -väzby. V tomto prípade vystupuje v hybridnom stave SP^3 , pričom sú viazané atómy okolo neho usporiadané tetraedricky. Štyri σ -väzby kremíkoveho atómu môžu byť doplnené π -väzbami (pozri ďalej). Tento väzbový systém je podstatne výhodnejší, než systémy s hybridizáciou SP^2 alebo SP kremíkoveho atómu za účasti π -väzieb vytvorených použitím p-orbitálov, takže na rozdiel od uhlíka sa s nimi pri kremíku nestretávame. Z toho dôvodu nie sú napr. známe zlúčeniny kremíka, ktoré by zodpovedali takým látkam ako etylén, fosgén, benzén, tuha alebo acetylén. Zlúčeniny stechiometrického vzorca SiO_2 alebo SiS_2 síce existujú, nie sú to však molekulové zlúčeniny ako uhlíkaté zlúčeniny CO_2 alebo CS_2 , ale polymérne látky priestorovej, prípadne refazcovej štruktúry (pozri str. 414 a 427). Ďalej pri kremíku nenachádzame kyseliny, ktoré by boli obdobou kyseliny uhličitej alebo karboxylových kyselín, ako kyselina mravčia $HCOOH$, octová CH_3COOH a pod. Hoci napr. uhličitan $MgCO_3$ a kremičitan $MgSiO_3$ sú stechiometricky obdobné, prvý obsahuje v kryštálovej štruktúre individuálne anióny CO_3^{2-} , kým druhý nekonečné refazce, tvorené pospájanými tetraedrickými skupinami SiO_4 (pozri str. 419).

Energie väzieb atómu kremíka s atómami iných prvkov sú väčšinou veľmi odlišné od energií obdobných väzieb atómu uhlíka. Na obr. 17.1 sú vyznačené veľkosti energie niektorých typických väzieb kremíkoveho a pre porovnanie aj uhlíkového atómu.

Vidíme, že energia väzby $Si-Si$ je asi polovičná ako energia väzby $C-C$, a preto schopnosť atómu kremíka vytvárať vzájomnou väzbou refazce je v porovnaní s atómom uhlíka veľmi znížená. Aj energia väzby $Si-H$ je podstatne menšia než

energia väzby C—H. Z obidvoch týchto okolností vyplýva, že silány $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$, formálne analogické alkánom $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, sú na rozdiel od alkánov veľmi nestále, ako aj silne reaktívne. Naproti tomu väzby atómu kremíka s atómom kyslíka, fluóru a chlóru majú väčšiu energiu než väzby atómu uhlíka s atómami tých istých prvkov. Veľká pevnosť väzieb Si—O sa odráža v existencii rozsiahlej skupiny kremičitanov, ktoré nemajú obdobu v chémii zlúčenín uhlíka a sú najčastejšou formou výskytu kremíka v prírode (pozri str. 418).



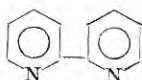
Obr. 17.1. Energie niektorých väzieb atómu uhlíka a kremíka

Vzhľadom na to, že vo valenčnej vrstve atómu kremíka sú voľné 3d-orbitály, ktoré sa môžu zúčastniť hybridizácie, je atóm kremíka schopný produkovať aj viac ako štyri σ -väzby. Vystupuje v hybridnom stave SP^3D^2 viazaný šiestimi σ -väzbami v stíšovite (pozri str. 414) a ako centrálny atóm v niektorých komplexoch, napr. $[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{SiC}_2\text{O}_4]^{2-}$, $[\text{SiCl}_4(\text{dipy})]$ (dipy = 2,2'-bipyridín)¹⁾ a pod.

Podobne ako atómy iných prvkov tretej periódy (fosforu, síry a chlóru), vytvára aj atóm kremíka použitím 3d_π-orbitálov π -a-väzby. Tieto väzby sa vyskytujú napr. v tetraedrickom anióne SiO_4^{4-} , v ktorom vzdialenosť Si—O 0,163 nm je o 0,013 nm menšia než hodnota vypočítaná pre čiste jednoduchú väzbu (0,176 nm), ďalej v anióne $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ (pozri str. 419) a zdá sa, že majú dôležitú úlohu aj v štruktúre α - a β -kremeňa (pozri str. 416). Prehľad väzbových možností atómu kremíka s niekoľkými príkladmi sa podáva v tab. 17.1.

Kremík vystupuje v zlúčeninách s elektronegatívnejšími prvkami, ako s kyslíkom alebo halogénmi, najčastejšie v oxidačnom stupni IV. Zriedkavo sa vyskytuje aj v oxidačnom stupni II, napr. v zlúčeninách SiO alebo SiF₂. V zlúčeninách s menej elektronegatívnymi prvkami prejavuje kremík oxidačný stupeň —IV, napr. v niektorých silicidoch ako je Mg₂Si.

1) 2,2'-bipyridín má štruktúrny vzorec



VÄZBOVÉ MOŽNOSTI ATÓMU KREMÍKA

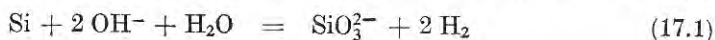
Typ hybridizácie	Väzby	Príklady
Atóm kremíka s oktetovou konfiguráciou		
sp^3	4σ	SiH_4
Atóm kremíka s nadoktetovou konfiguráciou		
sp^3	$4\sigma + 2\pi_d$ delok	SiO_4^{4-} ; SiF_4
sp^3d^2	6σ	SiF_6^{2-}

KREMÍK AKO JEDNODUCHÁ LÁTKA

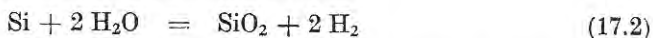
Čistý kremík je tmavosivá, lesklá kryštalická látka (b. t. 1 420 °C, b. v. 2 300 °C, $\rho = 2,33 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Kryštalizuje v kubickej sústave a jeho kryštálová štruktúra je podobná štruktúre diamantu; vzdialenosť Si—Si je 0,235 nm. V súhlase so štruktúrou je veľmi tvrdý (7. v Mohsovej stupnici), pritom však krehký.

Nedávno sa pomocou vysokých tlakov získala nová modifikácia kremíka, ktorá má väčšiu hustotu ($\rho = 2,55 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) ako obyčajný kremík. Má tiež kubicú štruktúru, ale s deformovane tetraedrickým usporiadaním atómov; vzdialenosti Si—Si sú 0,230 a 0,239 nm.

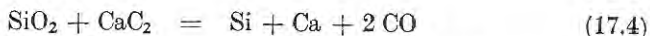
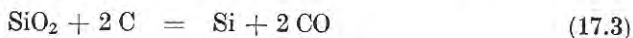
Kremík nie je príliš reaktívny. Zlučuje sa až pri vysokej teplote s mnohými prvkami, napr. s kyslíkom na oxid SiO_2 , s halogénmi na halogenidy SiX_4 , so sírou na sulfid SiS_2 , s dusíkom na nitríd Si_3N_4 , s uhlíkom na karbid SiC a s väčšinou kovov na silicidy. Odoláva všetkým kyselinám, okrem kyseliny fluorovodíkovej. V zriedených roztokoch hydroxidov alkalických kovov sa rozpúšťa za uvoľňovania vodíka



S vodnou parou reaguje pri teplote červeného žiaru



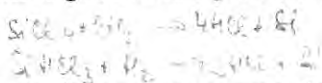
Kremík sa technicky pripravuje redukciou oxidu kremičitého uhlíkom alebo karbidom vápenatým v elektrickej peci



V praxi sa reakcia oxidu kremičitého s uhlíkom uskutočňuje v prítomnosti železnej rudy. Tvorí sa tak zliatina kremíka so železom, tzv. *ferosilícium*, ktoré sa v hut-

níkom priemysle používa ako „technický kremík“. V závislosti od reakčných podmienok môže vzniknúť aj karbid kremičitý SiC.

Čistý kremík sa získava redukciou chloridu kremičitého SiCl₄ alebo silikochloroformu SiHCl₃ vodíkom v rozžeravenej trubici. Metódou pásmového tavenia možno získať kremík mimoriadne čistý (obsah nečistôt menší než 10⁻⁷ %). Takýto čistý kremík sa používa ako polovodič.



ZLÚČENINY KREMÍKA S VODÍKOM A KOVMÍ

Binárne zlúčeniny kremíka s vodíkom, sú *silány* čiže *kremíkovodíky* a vytvárajú rad so všeobecným vzorcom Si_nH_{2n+2}. Každý atóm kremíka má v nich pri hybridizácii SP³ tetraedrické usporiadanie susedných atómov. Monosilán SiH₄ a disilán Si₂H₆ sú plyny, trisilán Si₃H₈ a tetrasilán Si₄H₁₀ sú už kvapaliny.

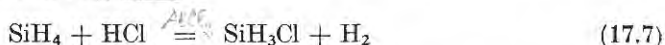
Pôsobením kyseliny chlorovodíkovej na silicid horečnatý Mg₂Si vzniká zmes silánov, v ktorej je obsah jednotlivých silánov tým väčší, čím nižšia je ich relatívna molekulová hmotnosť. Z tejto zmesi sa dajú individuálne silány oddeliť frakčnou destiláciou za nízkeho tlaku. Inak sa dajú silány pripraviť aj reakciou halogenidov kremíka s hydridohlinitanom lítnym (manganický hydrid vodíka)



Silány sú termicky oveľa nestálejšie ako zodpovedajúce alkány, pričom ich nestálosť so stúpajúcim počtom atómov kremíka podstatne vzrastá. Sú veľmi reaktívne a na vzduchu sa samovoľne zapália. S vodou, najmä v prítomnosti hydroxidov, reagujú za uvoľňovania vodíka



V styku s halogénmi za obvyčajnej teploty vybuchujú. Účinkom halogenovodíkov (okrem fluorovodíka) na silány za prítomnosti zodpovedajúcich halogenidov hlinitých tvoria sa halogénsubstitučné deriváty



Silány majú silné redukčné vlastnosti a redukujú napr. manganistan na oxid mangančitý, soli strieborné na kovové striebro, soli ortuťnaté na ortuť až kovovú ortuť atď.

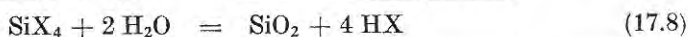
Binárne zlúčeniny kremíka s menej elektronegatívnymi prvkami (kovmi) sú *silicidy*. Niektoré majú zloženie zodpovedajúce oxidačným stupňom zlúčených prvkov napr. Mg₂Si, väčšina z nich sa však podobá intermetalickým zlúčeninám (pozri str. 468), napr. Li₃Si, CaSi₂, BaSi₃, VSi₂, Mn₂Si, FeSi, CoSi₃ a pod. Vznikajú alebo tavením zložiek, alebo redukciou oxidu kremičitého dostatočným nadbytkom kovu. Vodou a kyselinami sa väčšinou nerozkladajú.

¹⁾ Pro jednoduchosť píšeme v tejto i v ďalších rovniciach len SiO₂, aj keď sa táto látka vylučuje v skutočnosti v hydratovanej forme, teda ako SiO₂ · x H₂O.

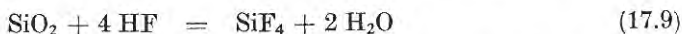
ZLÚČENINY KREMÍKA S HALOGENMI

Binárne zlúčeniny kremíka s halogénmi možno považovať za úplné *halogén-substitučné deriváty silánov*. Preto okrem *halogenidov kremičitých* typu SiX_4 sú známe aj *vyššie halogenidy* všeobecného vzorca $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$. Najvyšším halogenidom pri $\text{X} = \text{Br}$ a I je Si_2X_6 , chloridy existujú až do $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$ a fluoridy do $\text{Si}_{14}\text{F}_{30}$. Všetky halogenidy kremičité majú atómy kremíka v hybridnom stave SP^3 , a teda majú tetraedrické usporiadanie väzieb.

Na rozdiel od halogenidov uhličitých, ktoré sú oproti vode odolné, halogenidy kremičité s vodou energicky reagujú. Tento rozdiel si vysvetľujeme tým (pozri str. 291), že atóm kremíka má vo vonkajšej vrstve orbitály d, ktoré môžu prijímať voľné elektrónové páry molekúl vody a tak iniciovať reakciu s vodou

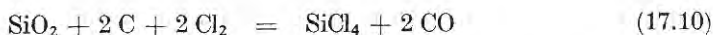


Fluorid kremičitý SiF_4 je bezfarebný plyn (b. v. $-95,5^\circ\text{C}$), chlorid kremičitý SiCl_4 je bezfarebná kvapalina (b. t. -68°C , b. v. 57°C), bromid kremičitý SiBr_4 je bezfarebná kvapalina (b. t. $5,2^\circ\text{C}$, b. v. $152,8^\circ\text{C}$) a jodid kremičitý SiI_4 je bezfarebná kryštalická látka (b. t. $120,5^\circ\text{C}$). Vznikajú priamym zlučovaním kremíka s príslušným halogénom. Fluorid kremičitý sa ľahko pripravuje zahrievaním zmesi fluoridu vápenatého a oxidu kremičitého s koncentrovanou kyselinou sírovou. Kyselina uvoľňuje z fluoridu vápenatého fluorovodík, ktorý ihneď reaguje s oxidom kremičitým



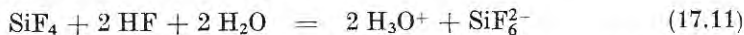
Okrem toho viaže pri reakcii vznikajúcu vodu, čím zamedzuje rozklad fluoridu kremičitého vodou.

Chlorid kremičitý sa obvykle získava pôsobením chlóru na zahriatu zmes oxidu kremičitého a uhlia

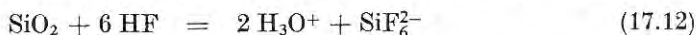


Fluorid kremičitý má veľmi vysoké zlučovacie teplo ($\Delta H_{z1}^\circ = 1548 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), čo sa dáva do súvislosti s možnosťou tvorby π_4 -väzieb pomocou voľných elektrónových párov na p_π -orbitáloch atómov fluóru.

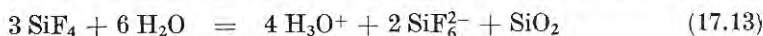
Fluorid kremičitý sa vo vodnom prostredí rýchle zlučuje s fluorovodíkom za vzniku iónov kyseliny hexafluorokremičitej



tieto ióny sa tvoria i účinkom zriedenej kyseliny fluorovodíkovej na oxid kremičitý



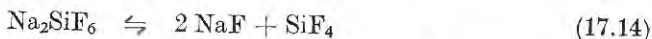
ako aj reakciou fluoridu kremičitého s vodou, ktorá je takto komplikovanejšia než pri ostatných halogenidoch kremičitých a možno ju celkove vyjadriť rovnicou



Samotná kyselina hexafluorokremičitá H_2SiF_6 nie je vo voľnom stave schopná existencie. Je to zrejme spôsobené tým, že jej molekula by obsahovala dvojitú väzbu atómy fluóru s formálnym kladným nábojom, ktoré by teda veľmi silne priťahovali

elektróny väzieb s atómom kremíka i vodíka. V dôsledku toho je stála jedine v ionizovanej forme, čiže správa sa ako silná kyselina; inak podlieha rozkladu na pôvodné zložky (SiF_4 a HF). V zriedenom roztoku je prakticky úplne ionizovaná a v koncentrovanom roztoku sa zahrievaním alebo okyslením rozpadá uvedeným spôsobom. Ochladením koncentrovaného roztoku sa vylučujú kryštály dihydrátu $\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (b. t. 19°C), ktoré majú pravdepodobne zloženie $(\text{H}_3\text{O}^+)_2[\text{SiF}_6]^{2-}$.

Jej soli, *hexafluorokremičitany* $\text{M}_2[\text{SiF}_6]$, vznikajú reakciou hydroxidov alebo uhličitanov s roztokom kyseliny fluorokremičitej, prípadne zlúčením fluoridu kremičitého s fluoridmi kovov. Vo vode sú väčšinou dobre rozpustné, málo rozpustný je fluorokremičitan draselný a najmä bárnatý. Zíhaním sa rozkladajú na príslušný fluorid kovu a fluorid kremičitý



Anión $[\text{SiF}_6]^{2-}$ má centrálny atóm kremíka v hybridnom stave SP^3D^2 , a preto má oktaedrickú štruktúru.

Sú známe aj *neúplne substituované halogénderiváty* silánov, napr. trichlórsilán (silikochloroform) SiHCl_3 , ako aj *alkylhalogénsilány*, napr. dimetyldichlórsilán $\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_2$.

KYSLÍKATÉ ZLÚČENINY KREMÍKA

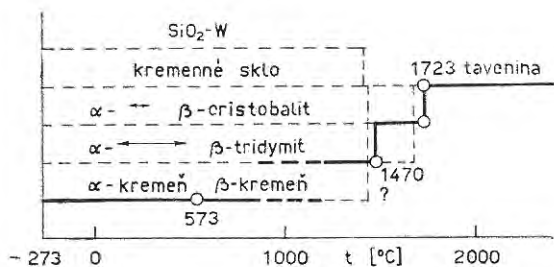
Oxidy kremíka

Oxid kremičitý SiO_2 je na rozdiel od plynného oxidu uhličitého tuhá, veľmi ťažko tavitelná látka. Je to podmienené tým, že atómy kremíka a kyslíka tvoria v oxide kremičitom polymérne priestorové útvary. Na rozdiel od oxidu uhličitého, kde každý atóm kyslíka je viazaný len na jeden atóm uhlíka, je v oxide kremičitom každý atóm kyslíka viazaný na dva atómy kremíka. V bežných podmienkach je každý atóm kremíka viazaný so štyrmi atómami kyslíka, ktoré sú okolo neho usporiadané tetraedricky. Vzájomné naviazanie tetraédrov umožňuje vznik rôznych modifikácií tuhého oxidu kremičitého. Pri zachovaní pravidla, že dva tetraédre SiO_4 môžu mať spoločný len jeden atóm kyslíka, poznáme tieto modifikácie oxidu kremičitého: *kremeň*, *tridymit* a *cristobalit*.

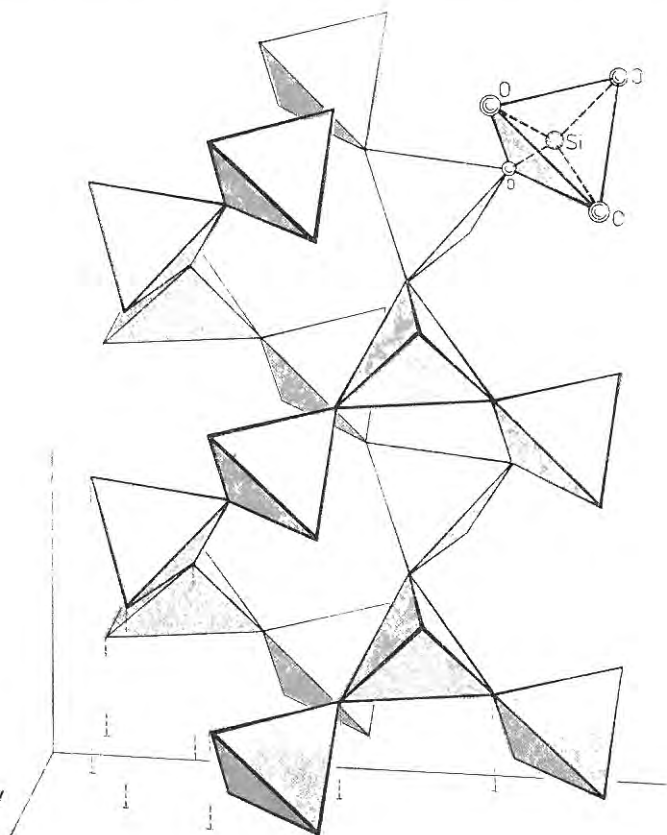
Sú aj ďalšie modifikácie oxidu kremičitého, objavené neskôr, a to *coesit* a *stišovit*, ktoré vznikajú účinkom veľmi vysokých tlakov pri zvýšenej teplote, ako aj *keatit*, vznikajúci tiež pri vysokých tlakoch v prítomnosti vodnej pary. Prvé dva boli objavené v kráteroch po meteoritoch. Coesit je zaujímavý tým, že nereaguje s vodným roztokom kyseliny fluorovodíkovej. Pri stišovite sa dokázala štruktúra rutilu, to znamená, že atóm kremíka má koordinačné číslo 6.

Každá z prvých troch modifikácií môže existovať vo dvoch formách (označovaných α a β), pri ktorých sa sice zachováva typ vzájomného naviazania tetraédrov v priestore, no nastávajú malé zmeny geometrického uloženia tetraédrov. Formy každej modifikácie majú rôznu symetriu, a preto patria do rôznych kryštalografických sústav. Napríklad α -kremeň patrí do trigonálnej sústavy, kým β -kremeň kryštalizuje v hexagonálnej sústave; α -tridymit patrí do ortorombickej sústavy, kým β -tridymit do hexagonálnej sústavy a pod.

Na obr. 17.2 je schematicky znázornená stálosť jednotlivých modifikácií, prípadne foriem oxidu kremičitého pri atmosferickom tlaku. Premeny jednej modifikácie na druhú prebiehajú len veľmi ťažko, lebo treba prebudovať celú štruktúru tým, že sa



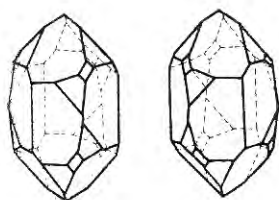
Obr. 17.2. Diagram stálosti modifikácií a foriem oxidu kremičitého. Termodynamicky stále fázy sú vyznačené plnou čiarou



Obr. 17.3. Schéma štruktúry kremeňa

väčšina väzieb roztrhne a vytvorí sa opäť s inými atómami. Prakticky nastávajú premeny medzi modifikáciami len prekryštalizovaním z taveniny. Premeny foriem α a β a naopak prebiehajú už rýchlejšie a sú vratné.

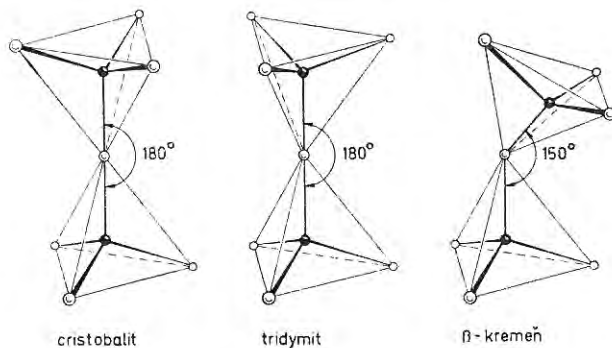
Zo štruktúrneho hľadiska môžu byť v každej forme kremeňa (α a β) tetraédre SiO_4 usporiadané v podobe dvojhodých, navzájom sklbených skrutkovnic, pravotočivých alebo ľavotočivých (obr. 17.3). Skrutkovnicové útvary nemôžu mať stred a rovinu súmernosti. Všetky látky, ktoré obsahujú štruktúrne útvary bez stredu a roviny súmernosti, otáčajú polarizačnú rovinu polarizovaného svetla, to znamená, že sú *opticky aktívne*. Dve látky, líšiac sa len smerom otáčania polarizačnej roviny, sa nazývajú *optické antipódy*. Optická aktivita bola objavená práve na kmeni (D. F. Arago 1811). Dokonale vyvinuté kryštály pravotočivého a ľavotočivého kremeňa sa líšia aj svojím vonkajším tvarom (obr. 17.4).



Obr. 17.4. Kryštály ľavotočivého a pravotočivého kremeňa

Kryštály kremeňa získavajú ťahom alebo tlakom elektrický náboj (piezoelektrický jav), avšak aj opačne, účinkom elektrostatického poľa sa deformujú. Toto sa využíva v meracej technike, v elektroakustike na premenu striedavých prúdov na vlny zvukové i ultrazvukové, v rádiotechnike na vysielanie stabilných kmitov a inde.

Rozdiely medzi štruktúrou tridymitu a cristobalitu sú obdobné ako medzi štruktúrou wurtzitu a sfaleritu. V štruktúre wurtzitu, prípadne sfaleritu atómy zinku a síry nahradíme atómami kremíka, pričom atómy kyslíka umiestnime na spojnicích atómov kremíka. Schéma rozdielov štruktúry kremeňa, tridymitu a cristobalitu je znázornená na obr. 17.5.



Obr. 17.5. Schéma rozdielov štruktúry kremeňa, tridymitu a cristobalitu

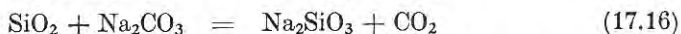
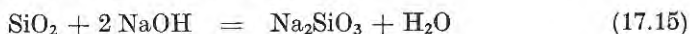
V prírode sa nachádza oxid kremičitý najmä ako kremeň, obvykle drobno kryštalický a znečistený (piesok). Číre, veľké kryštály sa používajú na výrobu optických prístrojov. Sfarbené odrody kremeňa sú *záhneďa* (hnedá), *ametyst* (fialový), *citrín* (žltý) a i. Tridymit a cristobalit sa vyskytujú v dutinách stuhnutých vulkanických vyvrelín. Zdá sa, že nevyhnutnou podmienkou pre vykryštalizovanie tridymitu, prípadne aj cristobalitu je okrem teploty prítomnosť stôp niektorých látok, ktoré sa nazývajú *mineralizátory*.

Možnosť premien jednotlivých modifikácií oxidu kremičitého je nielen teoreticky zaujímavá, ale má aj praktický význam. Podstatnou súčasťou žiaruvzdorného materiálu, používaného na klenby taviacich pecí, *dinasu*, je oxid kremičitý v podobe cristobalitu a tridymitu. Tieto modifikácie majú hustotu $2,27 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, prípadne $2,30 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Keď v hotovej klenbe oxid kremičitý časom prekryštalizuje na kremeň, ktorého hustota je $2,655 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, zmenší sa objem a klenba sa môže zrútiť.

Roztavením ktorejkoľvek modifikácie oxidu kremičitého dostávame taveninu rovnakých vlastností. Rýchlym ochladením roztaveného oxidu kremičitého vzniká sklovitá amorfná látka, tzv. *kremenné sklo*. Používa sa na výrobu rôznych nádob pre chemické laboratória a výroby. Mimoriadne výhodná je jeho ťažká taviteľnosť a nízky, s teplotou len málo sa meniaci koeficient tepelnej rozťažnosti (asi 18-krát menší ako pri obyčajnom skle). Nádoby z kremenného skla možno prudko zahrievať a ochladiť bez toho, aby popraskali.

Látky v sklovitom stave obsahujú podľa röntgenoštruktúrnych výskumov tie isté štruktúrne motívy, ktoré sa vyskytujú v kryštalickom stave. V kremennom skle sú to tetraédre SiO_4 , aké sa nachádzajú aj v kremeni alebo tridymite a cristobalite. Tieto štruktúrne skupiny nie sú však v kmeni celkom pravidelne priestorovo usporiadané, ale vytvárajú viac alebo menej neusporiadané zoskupenia. V dôsledku tejto nepravidelnosti v štruktúre nebudú ani všetky väzby rovnako pevné, a preto sklá, na rozdiel od kryštalických látok, nemajú presne definovaný bod topenia, ale pri zahrievaní mäknú a prechádzajú plynule do kvapalného stavu. Dlhé zahrievanie skiel pri teplotách mäknutia spôsobuje vznik zárodočných kryštálikov, čo sa označuje ako *rozostsklenie*.

Chemické vlastnosti nízkotlakých foriem oxidu kremičitého sú rovnaké. Po chemickej stránke je oxid kremičitý málo reaktívny. Okrem kyseliny fluorovodíkovej (pozri str. 287) ho nerozrušuje nijaká iná kyselina. Podobne reagujú s fluorovodíkom aj kremičitany, čo sa využíva na leptanie skla. Vodné roztoky hydroxidov pôsobia pomaly na oxid kremičitý, najmä pri vyšších teplotách. Pri tavení s hydroxidmi a uhličitanmi alkalických kovov vznikajú kremičitany



Oxid kremnatý SiO vzniká v podobe pár zahrievaním oxidu kremičitého alebo kremičitanu s kremikom pri vysokých teplotách vo vákuu. Kondenzáciou pár sa získava amorfný hnedý prášok, ktorý sa na vzduchu samovoľne zapáľuje. Má silné redukčné vlastnosti.

Dlhodobým zahrievaním vo vákuu sa oxid kremnatý disproportionuje na kremík a osobitnú modifikáciu oxidu kremičitého ($\text{SiO}_2\text{—W}$), v ktorej sú tetraédre SiO_4 pospájané spoločnými hranami na reťazcovité útvary analogicky ako v sulfide kremičitom (pozri str. 427). Táto modifikácia rýchle reaguje s vodou a vytvára kyselinu kremičitú.

Kyselina kremičitá

Kyselina kremičitá sa môže získať okyslením vodných roztokov kremičitanov alkalických kovov alebo hydrolyzou halogenidov kremičitých. Predpokladá sa, že po okyslení vzniká v roztoku kyselina tetrahydrogenkremičitá (ortokremičitá) H_4SiO_4 ,

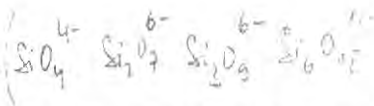
ktorá je rozpustná vo vode, ale je nestála. Prebiehajú tu kondenzačné reakcie vedúce k polymérnym produktom, ktoré nie sú kryštalické, ale majú koloidný charakter. Tým sa vysvetľuje, prečo nenastáva rýchle vylučovanie produktov kondenzačných reakcií, ale vznikajú koloidné roztoky — *sóly* a až dlhším státím alebo zahriatím, prípadne pridaním elektrolytu nastáva vylučovanie rôsolovitých *gél*ov, obsahujúcich veľké množstvá vody (až 330 mólov H_2O na jeden mól SiO_2). Sušením gélův sa získa prakticky amorfný a mechanicky tvrdý gél, tzv. *silikagél*. V dôsledku neusporiadanosti štruktúry má silikagél veľmi dobré adsorpčné vlastnosti. Vysušený pri teplotách 200 až 300 °C má zloženie veľmi blízke SiO_2 a opäť priberá napr. vodu alebo pary iných látok. Je nešpecifickým adsorpčným činidlom, obdobne ako aktívne uhlie (pozri str. 393). Čiastočne vykryštalizovaný, koloidný hydratovaný oxid kremičitý sa nachádza v prírode ako minerál *opál*. Niektoré kyseliny kremičité s definovanou relatívnou molekulovou hmotnosťou sa podarilo pripraviť len v nevodnom prostredí.

Kremičitany len v niektorých prípadoch je vhodné považovať za soli kremičitých kyselín. Sú to zlúčeniny, ktoré obsahujú z geometricko-stavebného hľadiska veľmi rozmanité útvary s väzbami $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, ktorých vlastnosti sú prevažne podmienené (okrem zloženia) práve geometrickou stavbou kremičitanovej kostry. Preto systematika kremičitanov v tejto kapitole je zostavená na základe zákonitostí výstavby kremičitanovej kostry.

Stavba najrozličnejších kremičitanov má nasledujúce pravidlá. Základnou stavebnou jednotkou všetkých kremičitanov sú tetraédre SiO_4 , ktoré sa môžu spájať do väčších celkov spoločnými atómami kyslíka. Toto tetraedrické usporiadanie atómov kyslíka okolo atómu kremíka sa vždy zachováva, analogicky ako napr. pri fosforečnanoch a síranoch. Dva tetraédre SiO_4 môžu mať výlučne iba jeden spoločný atóm kyslíka. Časť atómov kremíka v kremičitanovej štruktúre môže byť nahradená atómami hliníka (*hlinitokremičitany*), prípadne atómami niektorých iných prvkov (bóru, berýlia, fosfóru a i.). Na atóm kremíka v kremičitanoch obvykle nebýva priamo viazaný atóm fluóru alebo skupina OH. Tetraéder SiO_4 môže byť pospájaný s ostatnými atómami kremíka pomocou jedného, dvoch, troch alebo všetkých štyroch atómov kyslíka. Podľa stupňa pospájania tetraédrov SiO_4 môžeme kremičitany rozdeliť na:

- kremičitany s *ostrovčekovitou štruktúrou*,
- kremičitany s *reťazcovou štruktúrou*,
- kremičitany a hlinitokremičitany s *vrstevnatou štruktúrou*,
- hlinitokremičitany s *trojrozmernou štruktúrou*.

Kremičitany s ostrovčekovitou štruktúrou



V týchto kremičitanoch sa vyskytujú atómové skupiny SiO_4 , Si_2O_7 a kruhové útvary Si_3O_9 , prípadne Si_6O_{18} (obr. 17.6). Tieto skupiny nie sú spojené navzájom cez spoločné atómy kyslíka, ale pomocou atómu kovu. V mnohých prípadoch väzba medzi atómom kovu a atómom kyslíka má tak málo iónový charakter, že by bolo správnejšie uvažovať o polárnej kovalentnej väzbe. Napríklad *forsterit* Mg_2SiO_4 má vlastnosti podvojného kyslíčnika. Pre prehľadnosť budeme aj ďalej tento vzťah považovať za iónový. V tom prípade by uvedené skupiny boli aniónmi SiO_4^{4-} , $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ a $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$.

Príklady kremičitanov s ostrovčekovitou štruktúrou:

$(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ — *olivín*,

$\text{M}_3^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{III}}(\text{SiO}_4)_3$ — *granáty*, kde M^{II} je Ca^{II} , Mg^{II} , Fe^{II} a M^{III} je Al^{III} , Cr^{III} , Fe^{III} ,

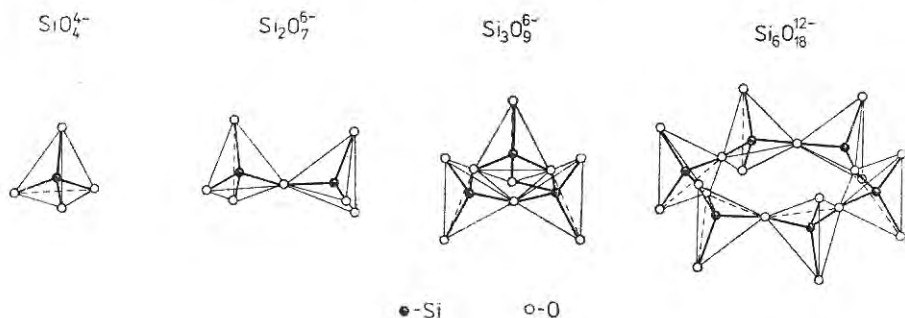
$\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ — *zložka cementu*,

$\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — *hemimorfit*,

$\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$ — *benitoit*,

$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ — *beryl*,

$(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Li}, \text{Al})_3\text{Al}_6(\text{OH})_4(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ — *turmalín*.



Obr. 17.6. Modely kremičitanových aniónov

Kremičitany s reťazcovou štruktúrou

Do tejto skupiny zaraďujeme *pyroxény*, v ktorých tetraédre SiO_4 sú pospájané do jednoduchých reťazcov (obr. 17.7) a *amfiboly* s dvojitými reťazcami (obr. 17.8). Medzi pyroxény patria napr.:

MgSiO_3 — *enstatit*,

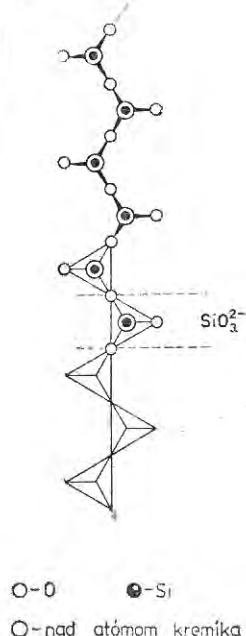
$\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ — *diopsid*,

$\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ — *spodumen*.

Amfibolom je napr.:

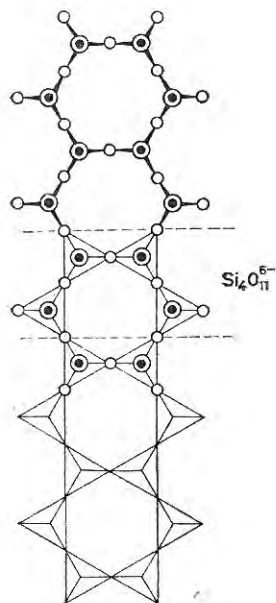
$\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2$ — *tremolit*.

V predchádzajúcich vzorcoch skupiny SiO_3^{2-} , prípadne $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$ udávajú len stechiometrické zloženie nekonečného kremičitanového reťazca. Tieto kremičitany majú zväčša vlákňitú štruktúru a z mineralogického hľadiska sa označujú ako *azbesty*.



Obr. 17.7. Schéma kremičitanových reťazcov v pyroxénoch

Obr. 17.9. Schéma kremičitanových vrstiev;
a) so šesťčlennými kruhmi, b) symbol kremičitanovej
vrstvy, odvodený z pohľadu rovnobežného s vrstvou



○—O
●—Si
○—nad atómom kremíka

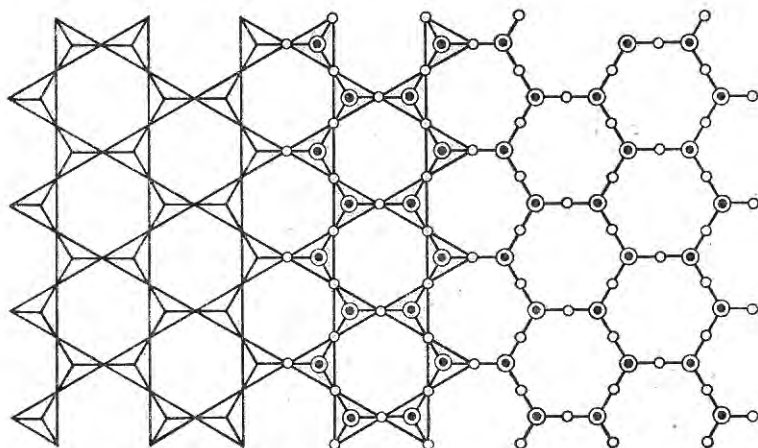
Obr. 17.8. Schéma dvojitých kremičitanových reťazcov
v amfiboloch

Kremičitany a hlinitokremičitany s vrstevnatou štruktúrou

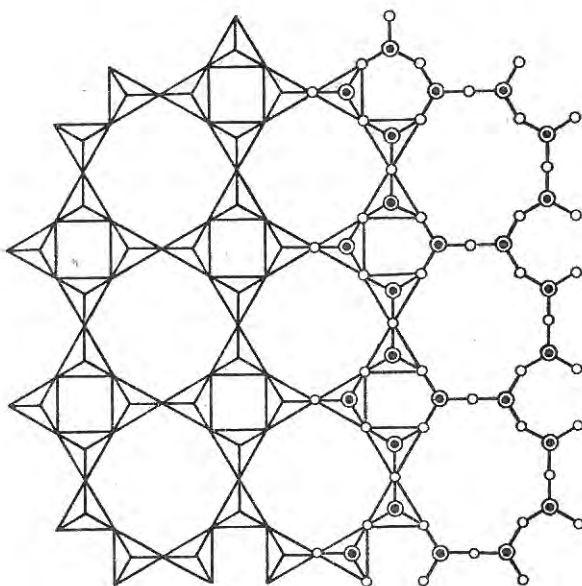
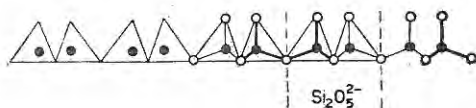
Základom štruktúry rozmanitých minerálov ako *slúd*, *ílových minerálov*, *serpen-
tínov*, *mastenca* a i. sú vrstvy sieťovite pospájaných tetraédrov SiO_4 . V každom
tetraédri sú tri atómy kyslíka tvoriace mostíky Si—O—Si. V rámci vrstvy vznikajú
šesťčlenné, prípadne štvor- a osemčlenné cykly (obr. 17.9 a 17.10). Stechiometrické
zloženie kremičitanovej vrstvy je $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$; symbolicky budeme takúto vrstvu ozna-
čovať podľa obr. 17.9b. Ak by sa dve vrstvy tohto druhu spojili cez atómy kyslíka,
ktoré z nich vyčnievajú vznikla by dvojité vrstvy so stochiometrickým zložením SiO_2 .
Takýto útvar by nemal náboj a bola by to dosiaľ neznáma modifikácia kysličníka
kremičitého. Útvary takéhoto typu, v ktorých časť atómov kremíka je nahradená
atómami hliníka v oxidačnom stupni III, ktoré sú tetraedricky koordinované ató-
mami kyslíka, sa však v prírode nachádzajú. Takéto vrstvy majú záporný náboj,
ktorý je kompenzovaný kationmi, uloženými medzi aniónmi hlinitokremičitanových
vrstiev.

Obr. 17.10. Schéma kremičitanových vrstiev so štvorčlennými a osemčlennými kruhmi

a)



b)

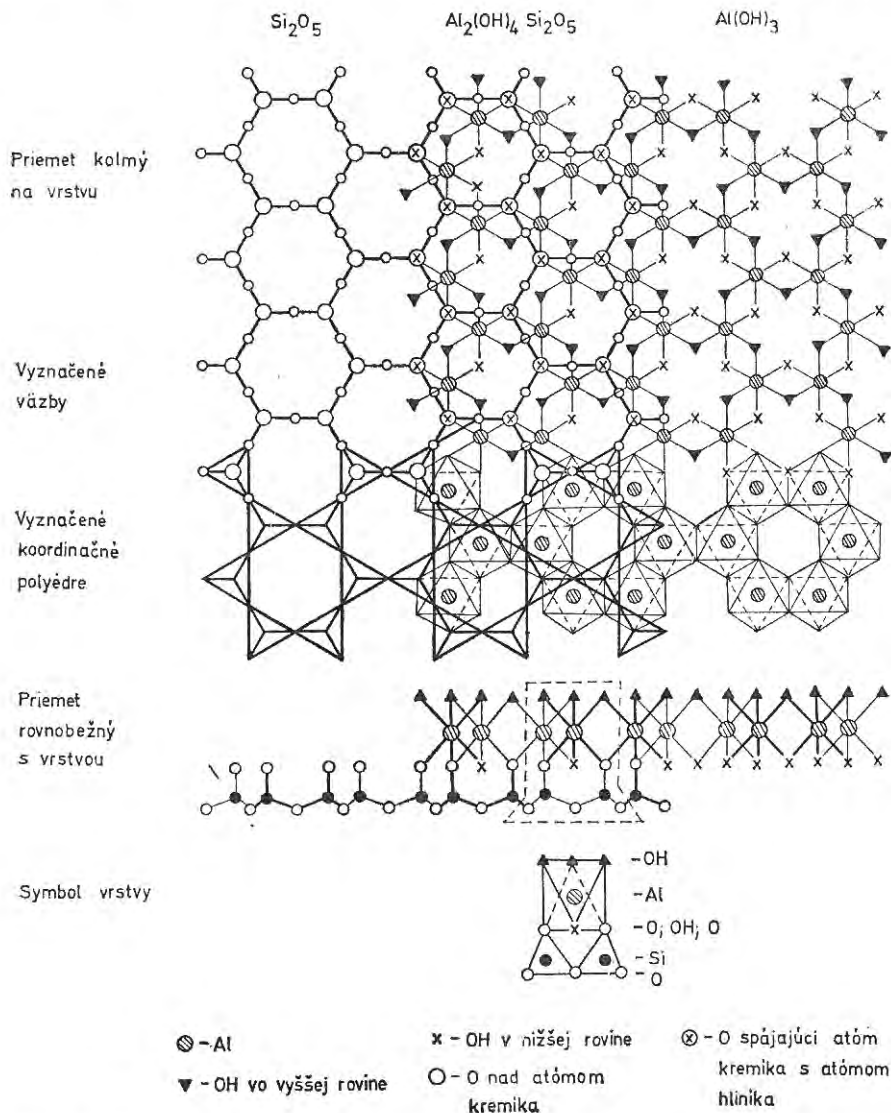


○ - O

○ - O nad atómom kremika

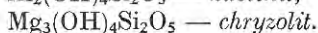
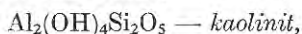
● - Si

Veľmi častým prípadom je, že na atómy kyslíka, vyčnievajúce zo silikátovej vrstvy zloženia Si_2O_5 , sa naviaže vrstva zloženia $\text{Al}(\text{OH})_3$, prípadne $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Základným štruktúrnym motívom ako v *hydrargilite* $\text{Al}(\text{OH})_3$, tak aj v *brucite* $\text{Mg}(\text{OH})_2$ je oktaedrická konfigurácia atómov hliníka, prípadne horčíka medzi šiestimi skupinami OH vo vrstevnatej štruktúre, analogicky ako v prípade štruktúry chloridu chromitého alebo jodidu kadmenného. Spojenie kremičitanovej vrstvy s vrstvou hydrargilitovou, prípadne brucitovou si môžeme predstaviť tak, že $1/3$

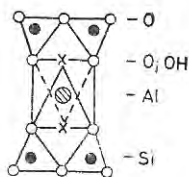


Obr. 17.11. Schéma spojenia kremičitanovej a hydrargilitovej vrstvy v kaolinite

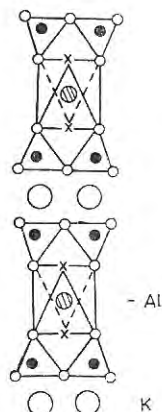
skupín OH nahradíme vyčnievajúcimi atómami kyslíka z kremičitanovej vrstvy. V tomto prípade atóm hliníka alebo horčíka je viazaný na atóm kremíka cez atóm kyslíka. Ostatné skupiny OH sa zachovávajú, alebo môžu byť aj nahradené atómami fluóru. Tak vznikajú vrstvy (obr. 17.11), ktoré sú napr. v mineráloch zloženia:



Tieto vrstvy sú bez náboja a spolu sú udržiavané len disperznými silami. Preto je kaolinit taký mäkký. V chryzolite sú vrstvy síce veľmi veľké, ale sú skrútené do špirál, takže minerál má vlákňitý vzhľad a používa sa ako technický azbest.

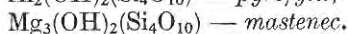
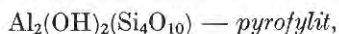


Obr. 17.12. Symbol vrstvy v pyrophyllite



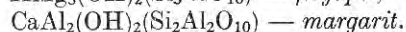
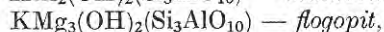
Obr. 17.13. Symbol vrstiev v muskovite

Ak hydrargilitová alebo brucitová vrstva je spojená z oboch strán s kremičitanovými vrstvami zloženia Si_2O_5 (obr. 17.12), vzorce príslušných minerálov sú:



Vrstvy v týchto mineráloch sú opäť bez náboja a minerály sú veľmi mäkké.

Časť atómov kremíka v kremičitanovej časti vrstvy sa môže nahradiť atómami hliníka (a tu majú atómy hliníka tetraedrickú koordináciu); potom už vrstvy tohto zloženia majú záporný náboj, kompenzovaný nábojom katiónov uložených medzi vrstvami. Čím sú katióny väčšie a majú menší náboj, tým viac budú väzby iónové, pozdĺž ktorých sa bude minerál ľahšie štiepať. Takéto minerály poznáme pod súhrnným názvom *sludy*, napr.



Na týchto prípadoch vidíme rozdielnu funkciu atómov hliníka s koordináčnym číslom štyri a šesť v hlinítokremičitanoch (obr. 17.13).

V niektorých mineráloch sa môžu vyskytovať aj hydratované katióny, prípadne celé vrstvy s kladnými nábojmi, napr. $[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$. Takáto vrstva je analogická brucitovej vrstve, v ktorej je $1/3$ atómov horčíka nahradená atómami hliníka.

Hlinitokremičitany s trojrozmernou štruktúrou

Ich štruktúra je založená na trojrozmernej kostre zloženej z tetraédrov SiO_4 , navzájom pospájaných cez všetky štyri atómy kyslíka, pričom časť atómov kremíka je nahradená atómami hliníka. V týchto zlúčeninách je stechiometrické zloženie *hlinitokremičitanovej kostry* vždy $(\text{Si}, \text{Al}) : \text{O} = 1 : 2$. Ak píšeme (Si, Al) , znamená to, že tento symbol predstavuje štatistické zastúpenie atómu kremíka atómom hliníka, pričom vždy jeden atóm kremíka je zastúpený jedným atómom hliníka. Vzájomný pomer $\text{Si} : \text{Al}$ nemusí však byť v pomere malých celých čísiel. Atómy kremíka sa však atómami hliníka zamieňajú najviac do 50 %.

Do tejto skupiny patria *živce, zeolity a ultramaríny*.

Živce majú štruktúru pomerne kompaktnú (ich hustota je asi 2,6 až 2,7 g . cm^{-3}). Hlinitokremičitanovú vrstvu si môžeme predstaviť ako spojenie vrstiev $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, ktoré sú znázornené na obr. 17.9 a 17.10, cez vyčnievajúce atómy kyslíka. Kým vo vrstevnatých kremičitanoch vrcholy tetraédrov smerujú na jednu stranu vrstvy, tu smerujú striedavo na obidve strany a tak umožňujú spojenie v rámci celého priestoru. Usporiadanie je analogické ako v tridymite alebo cristobalite. Katióny sú uložené vo vnútri hlinitokremičitanovej kostry a uzavreté proti vonkajším vplyvom, preto sa živce veľmi ťažko rozkladajú. Živce nikdy neobsahujú v štruktúre molekuly vody. Niektoré príklady živcov:

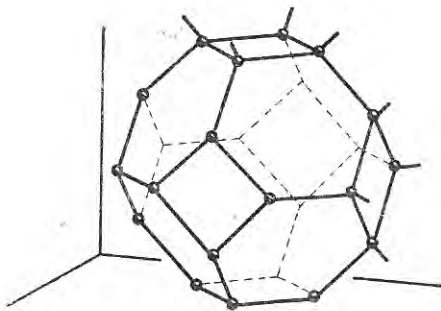
KAlSi_3O_8 — ortoklas,

$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ — albit,

$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ — anortit.

} *živce*

Živce tvoria dve tretiny vulkanických hornín v zemskej kôre.

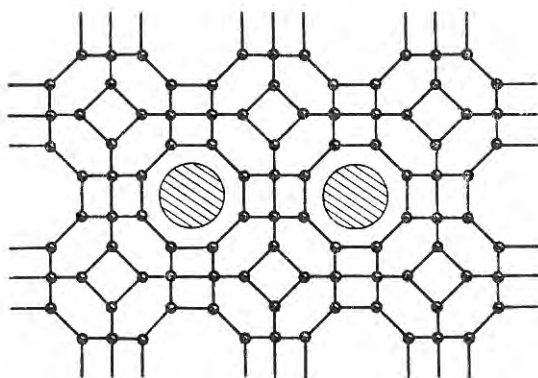


Obr. 17.14. Schéma základného motívu štruktúry zeolitu;

Vyznačené sú len atómy kremíka

Zeolity sa od živcov, ktoré sú všetky bezvodé minerály, líšia tým, že obsahujú vodu, ktorá sa dá reverzibilne odstrániť a znovu dodať bez porušenia hliníto-kremičitanovej kostry. Majú menšiu hustotu než živce (asi $2,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$).

Z vyriešených štruktúr niektorých zeolitov vyplýva, že základom hliníto-kremičitanovej kostry sú napr. takmer guľovité útvary zložené z 24 tetraédrov SiO_4 (obr. 17.14). Tieto útvary sú navzájom pospájané len cez niektoré tetraédre pomocou väzieb $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (obr. 17.15). Tým vznikajú v kryštálovej štruktúre pomerne veľké



Obr. 17.15. Schéma štruktúry zeolitu;
Vyšrafovaný kruh predstavuje kanálik

dutiny navzájom pospájané do kanálikov, v ktorých sú uložené katióny aj iné molekuly (napr. vody), viazané van der Waalsovými silami. Ak necháme zeolitom, obsahujúcim napr. vápenaté katióny, pretekať roztok chloridu sodného, tento roztok sa dostáva nielen na povrch zeolitu, ale aj do dutín, odkiaľ vymýva vápenaté katióny a nahrádza ich katiónmi Na^+ . Pri opätovnom pretekaní roztoku obsahujúceho napr. vápenaté katióny, nastáva opätovná výmena katiónov Na^+ v dutinách za katióny Ca^{2+} . Látky tohto typu sa nazývajú *vymieňače iónov (ionexy)* a používajú sa napr. na zmäkčovanie vody. Podobné vlastnosti majú aj niektoré syntetické organické živice. Syntetické zeolity s definovanou veľkosťou pórov (0,4; 0,5; 0,10; 0,12 nm) sa nazývajú *molekulové sítá*. Používajú sa na sušenie (do pórov sa zachytávajú molekuly vody) a na selektívnu adsorpciu, prípadne rozdeľovanie zmesí kvapalín alebo plynov (napr. uhlíkovíkov, alkoholov, vody, oxidu uhličitého, amoniaku, dokonca pár ortuti).

Vzorce niektorých zeolitov:

$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — *analcím*,

$(\text{Ca}, \text{Na}_2)\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ — *chabazit*.

Ultramaríny sú minerály podobného zloženia ako zeolity. V dutinách hlinito-kremičitanovej kostry obsahujú okrem vymeniteľných katiónov aj anióny, nie však molekuly vody. Často bývajú výrazne sfarbené. Patrí sem napr.:

$\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{S}_2$ — *ultramarín (lazurit)*,

$\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{Cl}_2$ — *sodalit*,

$\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{SO}_4$ — *nozeán*.

V uvedených mineráloch sú v dutinách umiestnené anióny S_2^{2-} , Cl^- , prípadne SO_4^{2-} .

Pri všetkých spomínaných typoch kremičitanov si treba uvedomiť, že nimi zostávajú len v tuhom skupenstve. Po roztavení získame z tavenín iné minerály podľa podmienok kryštalizácie (tlak, teplota, prítomnosť katalyzátorov). Pri rýchlom ochladnutí prejdú mnohé do sklovitého stavu.

Vzorce, ktoré sme písali, boli takmer vždy idealizované, pretože v prírode sa často stretávame s minerálmi, kde časť niektorých uvedených atómov je zastúpená inými. Napríklad v kremičitanovej kostre môže byť kremík okrem hliníka zastúpený aj titánom, berýliom, fosforom a pod. Aj prítomné katióny bývajú nahradzované rôznymi inými katiónmi s podobným iónovým polomerom. Z toho dôvodu z chemickej analýzy kremičitanových minerálov sa dá len málo usudzovať o zaradení skúmanej vzorky do určitej skupiny alebo určiť minerál. Na to je potrebné zistiť viaceré fyzikálne vlastnosti, najmä kryštalografické údaje.

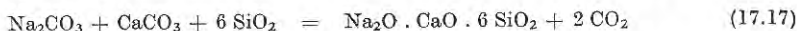
Z chemických reakcií uvedených minerálov, okrem už spomenutej výmeny iónov, sa treba zmieniť o reakciách s anorganickými kyselinami. Niektoré kremičitanové minerály sa rozkladajú kyselinami (napr. kyselinou chlorovodíkovou) za vzniku kyselín kremičitých a solí, iné sa nerozkladajú. Pri premene takýchto minerálov v prírode ide najmä o dlhodobé pôsobenie roztoku kyseliny uhličitej. Všetky kremičitanové minerály sa rozkladajú kyselinou fluorovodíkovou, pretože vzniká plyný fluorid kremičitý, prípadne ióny kyseliny fluorokremičitej a fluoridy. Kremičitany sa postupne narúšajú aj roztokmi hydroxidov alkalickej kovov a všetky sa rozkladajú tavením s hydroxidmi a uhličitanmi alkalickej kovov.

Praktické použitie nachádzajú kremičitany najmä v sklárskom, cementárskom a keramickom priemysle.

Sklá sú amorfné (nekryštalické) stuhnuté taveniny.

Tavenina oxidu kremičitého a oxidu alkalickej kovov, v ktorej na 1 mól M_2O pripadá 3 až 5 mólov SiO_2 , je rozpustná vo vode a nazýva sa *vodné sklo*. Do predaja prichádza v podobe koncentrovaného vodného roztoku. Používa sa na impregnáciu rôznych materiálov (papieru, dreva), konzervovanie vajec, ako lepidlo na sklenené a porcelánové predmety a pod.

Bežné sklá nie sú rozpustné vo vode. Vznikajú tavením materiálov obsahujúcich oxid kremičitý, oxidy alkalickej kovov a kovov alkalickej zemín. *Tabuľové sklo* sa pripravuje stavením sódy, vápenca a piesku v približnom pomere látkových množstiev 1 : 1 : 6



Okrem toho môžu sklá obsahovať oxid hlinitý, boritý, fosforečný a oxidy rôznych kovov.

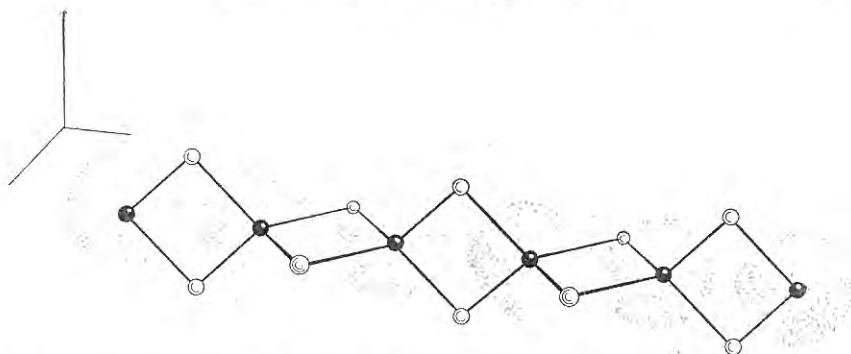
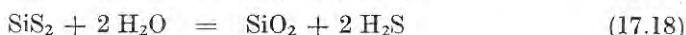
Zloženie určuje vlastnosti skla, čo sa technicky využíva; napr. index lomu (v šošovkách), koeficient tepelnej rozťažnosti (musí byť čo najmenší pre nádoby tepelne namáhané), odolnosť proti kyselinám, hydroxidom, farba a i. Index lomu sa koriguje na vyžadovanú hodnotu pridaním oxidu olovnatého, koeficient tepelnej rozťažnosti sa znižuje pridaním oxidu hlinitého, odolnosť proti kyselinám sa zvyšuje prísadou oxidu fosforečného a boritého. Oxid kobaltnatý sfarbuje sklovinu na modro, železitý do hnedá, železnatý do zelena, drahé ozdobné sklá sa farbja oxidmi lantanoidov, oxidmi uránu, koloidným zlatom a pod.

SULFID, NITRID A KARBID KREMIČITÝ

Sulfid, nitrid a karbid kremičitý sú binárne zlúčeniny kremíka so sírou, dusíkom prípadne uhlíkom.

Sulfid kremičitý SiS_2 je bezfarebná kryštalická látka. Pripravuje sa priamym zlučovaním síry s kremíkom pri asi 600°C .

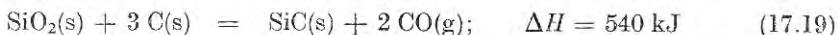
Na rozdiel od oxidu kremičitého tvorí sulfid kremičitý reťazce s tetraedrickou koordináciou atómu kremíka, pričom dva susedné tetraédre majú spoločnú hranu (obr. 17.16). Vodou sa rozkladá na oxid kremičitý a sírovodík



Obr. 17.16. Schéma štruktúry sulfidu kremičitého

Nitrid kremičitý Si_3N_4 je chemicky veľmi odolná tuhá látka, ktorá sa pripravuje priamou syntézou prvkov pri teplote asi $1\,300^\circ\text{C}$.

Karbid kremičitý (*karborundum*) SiC vzniká v elektrickej peci reakciou uhlíka s oxidom kremičitým



V čistom stave je karbid kremičitý bezfarebná kryštalická látka. Technické karborundum je tmavej farby, čo zapríčiňujú prítomné nečistoty.

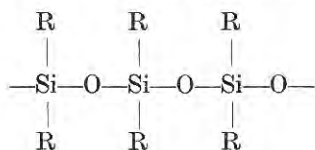
Karbid kremičitý je chemicky málo reaktívny. Niže teploty $2\,200^\circ\text{C}$ sa nerozkladá a koncentrované kyseliny naň nepôsobia.

Keďže karborundum je mimoriadne tvrdé (tvrdšie než korund), používa sa ako brúsny materiál.

SILOXÁNY

Rozkladom alkylhalogénsilánov (pozri str. 414) vodou nahrádzajú sa atómy halogénu skupinami OH a ako primárne produkty sa tvoria *silanoly* R_3SiOH , *silándioly* $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$, prípadne *silántrioly* $\text{RSi}(\text{OH})_3$. Tieto zlúčeniny sú však nestále a rýchle podliehajú kondenzačným reakciám, ktoré vedú k vzniku *siloxánov* (tech-

nický názov *silikóny*). Kondenzácia silanolu poskytuje **disiloxán** $R_3Si-O-SiR_3$. Kondenzácia silándiolu prebieha ďalej a jej výsledkom je **polysiloxán**



Pri menšom počte základných jednotiek $\begin{array}{c} R \\ | \\ -Si-O- \\ | \\ R \end{array}$ môže byť tento systém uzavretý

do kruhu, pri väčšom počte jednotiek sa vytvárajú reťazcovité útvary. Podľa dĺžky reťazcov môžu byť **silikóny** olejovité kvapaliny, živočinnaté masy až kaučukovité látky. Majú veľmi rozmanité technické použitie, napr. ako hydraulické kvapaliny, mazacie prostriedky (silikónový olej alebo tuk), teplovzdorný materiál v elektrotechnike a strojárstve (silikónový kaučuk) a pod.

VÝSKYT KREMÍKA V PRÍRODE¹⁾

Pre jeho veľkú afinitu ku kyslíku nachádzame kremík v prírode takmer výlučne v podobe kyslíkatých zlúčenín: *oxidu kremičitého* (minerály kremeň, tridymit, cristobalit, chalcedon, pazúrik, achát a i.), *kremičitanov* a *hlinitokremičitanov*. Smerom k povrchu zeme obsah kremíka narastá, takže zemská kôra obsahuje 20,0 mólových % kremíka. Celá tretina všetkých známych nerastov obsahuje kremík. Viac než 97 % zemskej kôry do hĺbky 16 km tvoria kyslíkaté zlúčeniny kremíka.

¹⁾ Pozri časti tejto kapitoly o oxide kremičitom a kremičitanoch.

18. BÓR

Bór patrí do tretej skupiny periodickej sústavy. Okrem bóru sa v tejto skupine nachádza *hliník*, *podskupina skandia*: *skandium*, *ytrium*, *lantán* a *aktínium* (podskupina IIIa), *podskupina gália*: *gálium*, *indium* a *tálium* (podskupina IIIb), *lantanoidy*: *cér* ($Z = 58$) až *lutécium* ($Z = 71$) a *aktinoidy*: *tórium* ($Z = 91$) až *lawrencium* ($Z = 103$)¹. Elektrónové konfigurácie prvkov III. skupiny sú uvedené v tab. 18.1.

Spoločným znakom elektrónovej konfigurácie prvkov podskupiny IIIb je prítomnosť troch valenčných elektrónov v n -vrstve, ktorej elektrónová konfigurácia je $(ns)^2 (np)^1$. V atómoch bóru a hliníka prevyšujú tieto elektróny nad elektrónovú konfiguráciu predchádzajúcich vzácnych plynov. Spoločným znakom elektrónovej konfigurácie prvkov podskupiny IIIa (prechodné kovy) je, podobne ako pri bóre a hliníku, nadbytok troch elektrónov vzhľadom na predchádzajúce vzácne plyny. Dva z týchto elektrónov obsadzujú ns -orbitál, kým zostávajúci je umiestnený v $(n-1)d$ -orbitále, takže elektrónová konfigurácia valenčnej vrstvy je $((n-1)d)^1 (ns)^2$. Typickým znakom elektrónovej konfigurácie lantanoidov je neúplné obsadenie troch krajných vrstiev, ktoré všeobecne možno vyjadriť schémou $(4f)^m (5s)^2 (5p)^6 (5d)^0 [(5d)^1] (6s)^2$, kde $m = 2$ až 14. Obdobne to platí pre aktinoidy začínajúc protaktíniom, ktorých elektrónovú konfiguráciu možno charakterizovať schémou $(5f)^m (6s)^2 (6p)^6 (6d)^1 (7s)^2$, kde $m = 2$ až 14 (porovnaj str. 567 a 573).

Spôsob väzby

Elektrónová konfigurácia atómu bóru v základnom stave je $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^1$. Hoci by atóm bóru odštiepením troch valenčných elektrónov získal elektrónovú konfiguráciu predchádzajúceho vzácneho plynu hélia, v zlúčeninách ani v roztokoch sa s kationom B^{3+} nestretávame. Je to spôsobené značne vysokými hodnotami ionizačných energií atómu bóru (pozri tab. 4.1), ktoré nemôžu byť dostatočne kompenzované ani elektrónovou afinitou partnerských atómov, ani energiou uvoľnenou pri vzniku kryštálu alebo hydratačným teplom katiónu. Atóm bóru teda nachádzame v zlúčeninách viazaný výlučne kovalentnými väzbami. Nepolárne sú kovalentné väzby B—B, ktoré sa vyskytujú napr. v elementárnom bóre, ďalej v mnohých bori-

¹ Prvý aktinoid, tórium (at. č. 90) patrí podľa svojej elektrónovej konfigurácie aj do IV. skupiny periodickej sústavy (podskupina IVa).

Tabuľka 18.1

ELEKTRÓNOVÉ KONFIGURÁCIE ATÓMOV PRVKOV TRETEJ SKUPINY¹⁾

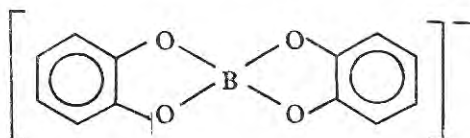
Prvok	Počet elektrónov vo vrstvách						Orbitály použiteľné na väzby a ich obsadenie v atóme	
	K	L	M	N	O	P Q		
B	2	3					2s	2p
Al	2	8	3				3s	3p 3d
Sc	2	8	9	2			3d 4s	4p
Ga	2	8	18	3			3d 4s	4p 4d
Y	2	8	18	9	2		4d 5s	5p
In	2	8	18	18	3		4d 5s	5p 5d
La	2	8	18	18	9	2	5d 6s	6p
Tl	2	8	18	32	18	3	5d 6s	6p 6d
Ac	2	8	18	32	18	9 2	6d 7s	7p

¹⁾ Nie sú zahrnuté atómy lantanoidov a aktinoidov

doch a boránach, ako aj v niektorých halogenidoch bóru. Takmer nepolárne sú väzby B—H, pretože elektronegativity oboch prvkov sa len nepatrne líšia. Väzby atómu bóru s atómami iných prvkov sú prirodzene všetky polárne.

Atóm bóru v základnom stave má jeden nespárený elektrón, takže môže vystupovať ako jednoväzbový (molekula B₂, pozri str. 119). Často sa vyskytuje v hybridnom stave SP² a vytvára tri kovalentné σ-väzby. Príslušné σ-väzby ležia v jednej rovine a zvierajú navzájom uhly 120° (porovnaj str. 105). Orbitál 2p_z atómu bóru zostáva voľný a môže sa prekrývať s obsadenými 2p_z-orbitálmi väzbových partnerov za vzniku delokalizovanej π-väzby. Jej existencia sa predpokladá napr. v halogenidoch boritých BX₃, kde je zrejme príčinou skrátenia medzijadrových vzdialeností B—X v porovnaní so vzdialenosťami vypočítanými pre prípad čisto jednoduchej väzby. V niektorých zlúčeninách bóru s cyklickou štruktúrou, napr. v borazole B₃N₃H₆, triboritanovom anióne B₃O₆³⁻ alebo nitríde boritom BN sa vyskytujú aj delokalizované π-väzby benzenového, prípadne grafitového typu.

V molekulách typu BX_3 nie sú atómy bóru dostatočne väzbove vysýtené, preto sa môžu uplatňovať ako akceptory elektrónovej dvojice iných molekúl, prípadne aniónov. Používajú na to $2p_z$ -orbitál a po prechode do hybridného stavu SP^3 vytvárajú tetraedrické komplexy, v ktorých dosahujú maximálnu σ -väzbovosť štyri (porovnaj str. 110). Takých komplexov bóru poznáme mnoho a môžu byť alebo neutrálne, napr. F_3B-NH_3 , $Cl_3B-N(CH_3)_3$ a i., alebo môžu mať záporný náboj, napr. BH_4^- , BF_4^- , $[HB(OR)_3]^-$ a i. Ďalej jestvujú rôzne chelátové komplexy (pozri str. 536), ktoré obsahujú SP^3 -hybridizovaný centrálny atóm bóru, napr.:



Vyskytujú sa tiež zlúčeniny, v ktorých sa rôzne atómy bóru nachádzajú v rôznom hybridnom stave, a to SP^2 aj SP^3 . Ako príklad možno uviesť anióny $[B_5O_6(OH)_4]^-$ alebo $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$, z ktorých druhý je súčasťou známeho bóraxu $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8 H_2O$.

Bór ako stredne elektronegatívny prvok s nevelkým počtom valenčných elektrónov má dobré možnosti vytvárať delokalizované, elektrónovo deficitné väzby (pozri str. 245). Existencia takýchto väzieb je charakteristickým znakom chémie bóru, pretože sa s nimi stretávame už v elementárnom bore a v rozsiahlych skupinách zlúčenín bóru, predovšetkým v boránoch, prípadne ich derivátoch, v mnohých hydridoboritanoch a i. Prehľad väzbových možností atómu bóru s príkladmi je uvedený v tab. 18.2.

Bór uplatňuje v zlúčeninách najčastejšie oxidačný stupeň III. Len zriedkavo sa vyskytujú zlúčeniny, v ktorých má oxidačný stupeň II, napr. B_2Cl_4 , $H_4B_2O_4$ alebo $(BO)_x$, prípadne I, ako B_4Cl_4 alebo B_8Cl_8 .

Tabuľka 18.2

VÄZBOVÉ MOŽNOSTI ATÓMU BÓRU

Typ hybridizácie	Väzby	Príklady
Atóm bóru s oktetovou konfiguráciou		
SP^3	4σ	BH_4^- ; BF_4^- ; H_3B-CO ; kryštalický B_2O_3 ; dva atómy v $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$
SP^2	$3\sigma + 1\pi$ delok	BF_3 ; $B_3N_3H_6$; BN ; H_3BO_3 ; $B_2O_5^{4-}$; iné dva atómy v $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$

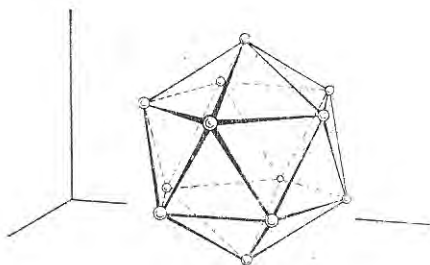
Príklady látok, v ktorých má atóm bóru delokalizované σ -väzby:

kryštalický bór,
borány, $B_3H_8^-$, $B_{12}H_{12}^{2-}$, B_4Cl_4 , B_8Cl_8

Bór má, s výnimkou oxidačného stupňa veľmi málo spoločných vlastností s nasledujúcim prvkom III. skupiny, s hliníkom. Niektoré kyslíkaté zlúčeniny bóru sa podobajú obdobným zlúčeninám kremíka, prvku umiestnenému diagonálne v IV. skupine (diagonálna podobnosť, pozri str. 502).

BÓR AKO JEDNODUCHÁ LÁTKA

Bór sa vyskytuje v troch alotropických modifikáciách, ktorých štruktúra je známa; okrem toho jestvuje ešte ďalšia modifikácia s dosiaľ nevyriešenou štruktúrou. Základom štruktúry všetkých troch vyriešených modifikácií je skelet B_{12} tvaru ikozaédra (obr. 18.1), v ktorom je každý atóm bóru viazaný s piatimi susednými



Obr. 18.1. Ikozaéder atómov bóru v elementárnom bóre

atómami pevnými, avšak delokalizovanými väzbami. Jednotlivé modifikácie sa líšia spôsobom usporiadania ikozaédrov B_{12} , ako aj prítomnosťou ešte iných zoskupení atómov bóru (B_6 , B_{10}), prípadne samotných atómov bóru.

Najznámejší je tetragonálny bór, ktorý vzniká redukciou bromidu boritého vodíkom na elektricky vyhrievanom tantalovom vlákne. Je to sivočierna látka s kovovým leskom (b. t. $2\,300\,^{\circ}\text{C}$, b. v. $2\,550\,^{\circ}\text{C}$, $\rho = 2,34\,\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Je mimoriadne tvrdý (9,3 podľa Mohsovej stupnice), prejavuje slabú elektrickú vodivosť, ktorá sa pri zvyšovaní teploty znižuje.

Redukciou oxidu boritého horčíkom možno pripraviť amorfný bór, ktorý je vždy trochu znečistený. Tvorí hnedý prášok ($\rho = 1,73\,\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), oproti žiaru mimoriadne stály.

Kryštalický bór je chemicky takmer úplne inertný. Amorfny bór je reaktívnejší, najmä pri zvýšenej teplote. Spálením na vzduchu vzniká oxid B_2O_3 a nitrid BN, zahriatím s halogénmi poskytuje halogenidy BX_3 , so sírou sulfid B_2S_3 a s mnohými kovmi boridy. Kyselinou dusičnou a horúcou koncentrovanou kyselinou sírovou sa oxiduje, tavením s hydroxidmi alkalicých kovov produkuje boritany a uvoľňuje sa vodík.

BORÁNY A ICH DERIVÁTY

Bór podobne ako uhlík je schopný tvoriť rozmanité zlúčeniny s vodíkom, v ktorých sú priamo na seba viazané atómy bóru. Zatiaľ čo pre podobné zlúčeniny uhlíka sú charakteristické retazce uhlíkových atómov, v zlúčeninách bóru sa vytvárajú zoskupenia, v ktorých možno vyčleniť trojuholníkové útvary tvorené tromi priamo susediacimi atómami bóru. Pritom každý atóm bóru môže byť súčasťou viacerých (až piatich) takýchto trojuholníkových zoskupení. Dve trojuholníkové zoskupenia majú najčastejšie dva spoločné atómy bóru.

Pri zlúčeninách uhlíka s vodíkom sa pri interpretácii štruktúry často vystačí s teóriou valenčných väzieb, pretože atóm uhlíka sa spája maximálne so štyrmi susednými atómami a má k dispozícii vo valenčnej vrstve štyri atómové orbitály so štyrmi elektrónmi. Pri zlúčeninách bóru s vodíkom atóm bóru sa spája až so šiestimi susednými atómami a pritom má k dispozícii pre štyri atómové orbitály len tri elektróny. To spôsobuje, že väzby nemožno opisovať pomocou lokalizovaných dvojcentrových molekulových orbitálov, ale iba pomocou delokalizovaných orbitálov. V niektorých prípadoch tieto väzby možno opísať ako trojcentrové väzby:



Väzba sa tu realizuje trojcentrovým orbitálom obsadeným dvojicou elektrónov. Vo väčšine prípadov však treba brať do úvahy viaccentrové orbitály, v ktorých podobne ako napr. pri aromatických uhľovodíkoch sú delokalizované elektróny, ale s tým rozdielom, že pri zlúčeninách uhlíka tieto delokalizované elektróny vytvárajú násobné väzby, kým pri zlúčeninách bóru väzbový poriadok je menší ako jeden.

Doteraz sa pripravil veľký počet zlúčenín bóru s vodíkom a ich derivátov. Je známych asi dvadsať boránov. Šesť z nich pripravil zakladateľ chémie boránov A. Stock v prvej polovici tohto storočia. Dva borány ($B_{14}H_{18}$ a $B_{16}H_{20}$) boli pripravené u nás. V posledných troch desaťročiach sa významne rozvinul ako experimentálny výskum boránov a ich derivátov, tak aj teoretická interpretácia štruktúr týchto zaujímavých a významných látok. Od polovice šesťdesiatych rokov sa v ČSSR intenzívne pracuje v oblasti týchto zlúčenín na Ústave anorganickej chémie ČSAV v Reži u Prahy.

Ako sme spomenuli, charakteristickým rysom v štruktúre boránov je vytváranie trojuholníkových zoskupení troch atómov bóru. Ak dva takéto trojuholníky majú spoločné dva atómy bóru, roviny týchto trojuholníkov zvierajú vždy tupý uhol. Pospájaním viacerých trojuholníkov (najčastejšie piatich alebo štyroch) okolo jedného atómu bóru vzniká skelet atómov bóru v podobe misky alebo hniezda. Ďalšie pripájanie trojuholníkov atómov bóru môže viesť až k uzavretému skeletu atómov bóru napríklad v podobe ikozaédra, ktorý už bol opísaný pri bóre ako jednoduchšej látke. Takéto zlúčeniny, ktorých skelet atómov bóru je uzavretý, sa volajú kloso-zlúčeniny (z lat. clausus uzavretý). Zlúčeniny s neuzavretým skeletom sa volajú nido-zlúčeniny (z lat. nidus hniezdo).

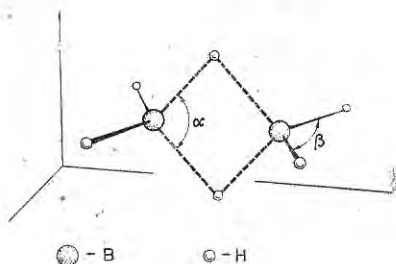
Borány (borovodíky) majú všeobecný vzorec B_nH_{n+q} . Podľa štruktúry molekúl ich možno zatriediť medzi nido-zlúčeniny, s výnimkou najnižšieho diboránu B_2H_6 . Atómi vodíka v boránoch býva nadviazaný na jeden atóm bóru (koncový vodík),

alebo vytvára mostíkové spojenie dvoch atómov bóru. Atóm bóru môže mať na seba viazané dva koncové atómy vodíka (skupina BH_2), najčastejšie však má jeden koncový atóm vodíka (skupina BH). Atómy bóru sú v boránoch viazané na seba priamo v trojuholníkových zoskupeniach, pričom sa na okraji miskovitého skeletu *nido*-zlú-

čeny vytvárajú aj mostíky $\text{B} \cdots \text{B} \xrightarrow{\text{H}}$ *typické pre nido*

Diborán B_2H_6 a tetraborán B_4H_{10} sú plyny, ostatné borány sú kvapaliny, prípadne tuhé látky.

Molekula B_2H_6 má priestorovú stavbu dvoch deformovaných tetraédrov, ktoré sa dotýkajú spoločnou hranou (obr. 18.2). Obidva atómy bóru a štyri koncové atómy



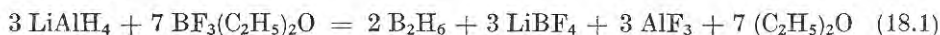
Obr. 18.2. Model molekuly B_2H_6 ;

$\alpha = 96,6^\circ$, $\beta = 121,5^\circ$

vodíka sa nachádzajú v jednej rovine, kým dva mostíkové atómy vodíka ležia kolmo nad a pod touto rovinou. Väzbový uhol v koncových skupinách $\text{H}-\text{B}-\text{H}$ je asi 120° a možno predpokladať, že príslušné väzby vznikajú prekryvaním hybridných sp^2 -orbitálov atómu bóru a 1s -orbitálov vodíkových atómov. Atómu bóru teda zostáva $1/3$ s-funkcie a $5/3$ p-funkcie,¹⁾ vhodnou kombináciou ktorých sa získavajú nové hybridné orbitály, orientované k mostíkovým atómom vodíka. Tieto hybridné orbitály zvierajú navzájom uhol $101,5^\circ$, ktorý je veľmi blízky experimentálne zistenému vnútornému uhlu $\text{H}-\text{B}-\text{H}$, a to $96,6^\circ$. Uvažujme o jednom mostíkovom systéme $\text{B}-\text{H}-\text{B}$ s dvoma hybridnými orbitálmi atómov bóru a s jedným 1s -orbitálom atómu vodíka. Kombináciou všetkých týchto orbitálov možno vytvoriť dva trojcentrové orbitály, a to väzbový σ a protiväzbový σ^* . Okrem toho, obidva hybridné orbitály možno navzájom kombinovať za vzniku dvojcentrového, prakticky neväzbového orbitálu σ_n . Energetický diagram týchto molekulových orbitálov je uvedený na obr. 18.3. V druhom mostíkovom systéme $\text{B}-\text{H}-\text{B}$ sa prirodzene vytvára taký istý systém molekulových orbitálov. Obidva väzbové trojcentrové orbitály σ (obr. 18.4) sú obsadené štyrmi elektrónmi (po dvoch z obidvoch atómov bóru a vodíka), a tým sú mostíkové väzbové systémy stabilizované.

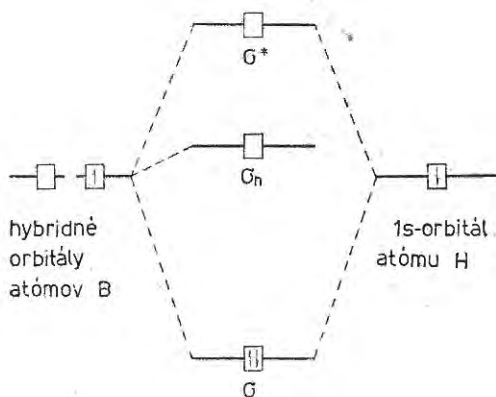
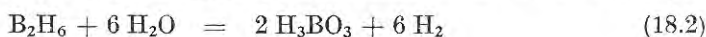
¹⁾ Pripomeňme si, že každá sp^2 -funkcia sa skladá z $1/3$ z s-funkcie a z $2/3$ z p-funkcie (pozri str. 105); atóm bóru využíva len dve sp^2 -funkcie, takže mu zostáva $3/3 - 2/3 = 1/3$ s-funkcie a $9/3 - 4/3 = 5/3$ p-funkcie.

Diborán možno pripraviť účinkom éterátu fluoridu boritého na tetrahydrido-
hlinitan lítny

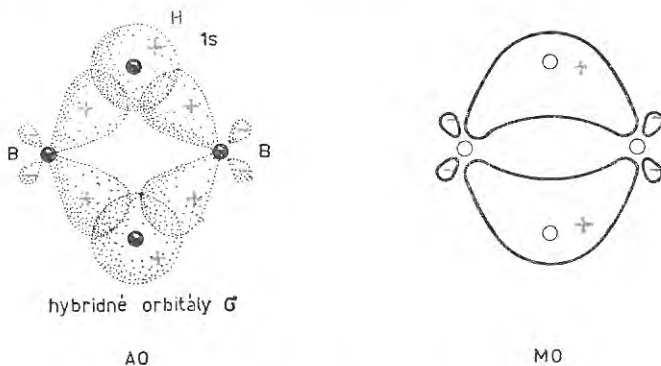


Pri výrobe vo veľkom sa vychádza z chloridu boritého a vodíka. Vyššie borány sú súčasťou plynnej zmesi, ktorá vzniká účinkom zriedenej kyseliny chlorovodíkovej na diborid horčička MgB_2 .

Borány sú chemicky veľmi reaktívne látky. Niektoré sa samovoľne zapália na vzduchu a zhoria na oxid boritý a vodu za uvoľnenia veľkého množstva tepla. Vyznačujú sa aj citlivosťou oproti vode, ktorá ich väčšinou ľahko rozkladá, napr.:

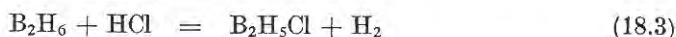


Obr. 18.3. Energetický diagram molekulových orbitálov v systéme B—H—B molekuly B_2H_6

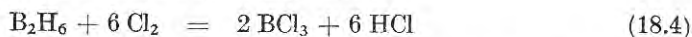


Obr. 18.4. Vábové trojcentrové orbitály σ v molekule B_2H_6

Uveďme ešte niektoré významnejšie reakcie diboránu. Halogenovodíky v ňom vymieňajú atóm vodíka za atóm halogénu



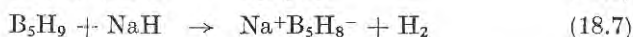
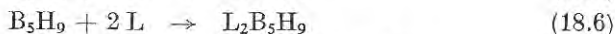
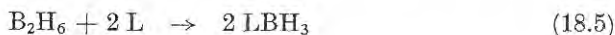
reakciou s halogénmi vznikajú halogenidy borité, napr.:



S donorovými molekulami, ako CO, PF₃ alebo N(CH₃)₃, poskytuje diborán molekulové komplexy: H₃B—CO, H₃B—PF₃, H₃B—N(CH₃)₃ a pod. Reakcia s amoniakom vedie ku vzniku komplexnej soli [H₂B(NH₃)₂]⁺ [BH₄]⁻, ktorá zahrievaním prechádza na borazol B₃N₃H₆ (pozri str. 447).

Viacere vyššie borány sa pripravujú z diboránu, napr. B₄H₁₀, B₅H₉, B₅H₁₁, B₁₀H₁₉. Ostatné sa získavajú zložitejšími spôsobmi. Problémom je syntéza mnohých boránov, pretože neexistujú racionálne postupy na vytváranie skeletových sietí. Borány a ich deriváty nadobudli veľkú dôležitosť v organickej syntéze, pretože ich reakcie sú špecifické a vedú k veľkým výťažkom.

Účinkom Lewisových zásad na *nido*-zlúčeniny sa štiepia mostíky B B, ktoré sú na okraji hniezda za pripojenia molekuly Lewisovej zásady, alebo až za vzniku aniónu hydroborátového:

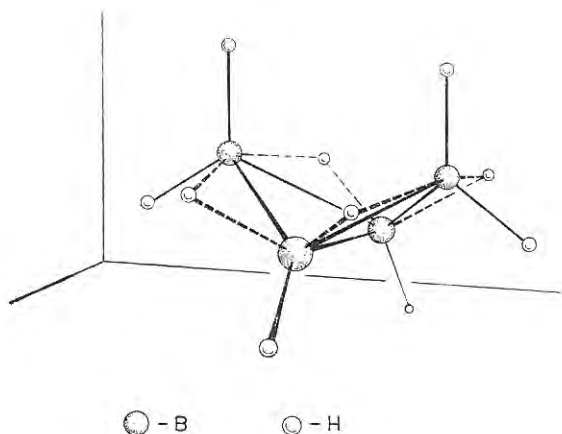


Tabuľka 18.3

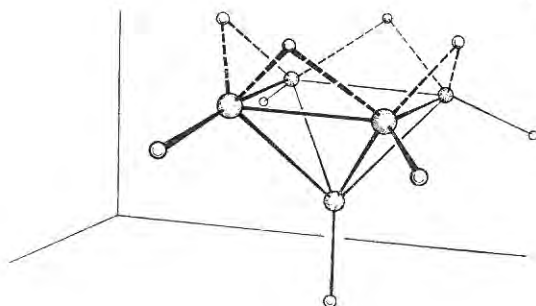
PREHLAD STÁLÝCH A DOBRE PRESKÚMANÝCH BORÁNOV

Vzorec boránu	b. t	b. v.
B ₂ H ₆	-165,5	-92,5
B ₄ H ₁₀	-120	16
B ₅ H ₉	-46,8	58,4
B ₅ H ₁₁	-122,0	63
B ₆ H ₁₀	108	-62,3
B ₈ H ₁₂	-20 rozkl.	...
n-B ₉ H ₁₅	2,8	rozkl.
B ₁₀ H ₁₄	99,5	213
α, α'-B ₁₀ H ₁₆	81 subl.	...
B ₁₄ H ₁₈	...	50° pri tlaku 0,1 kPa
B ₁₆ H ₂₀	112 subl.	...
n-B ₁₈ H ₂₂	180 subl.	...
i-B ₁₈ H ₂₂	128 subl.	...
B ₂₀ H ₁₆	198 subl.	...

Vodíkové atómy, viazané na atómy bóru mimo okraj skeletu, sa správajú analogicky ako vodíkové atómy v aromatických zlúčeninách a podliehajú napríklad Friedelovej-Craftsovej halogenácii, pri ktorej sa jeden atóm vodíka zamení za jeden atóm halogénu.



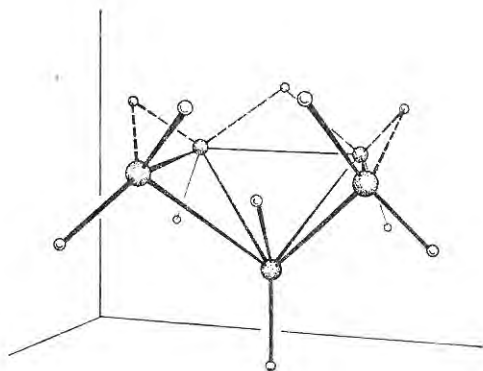
Obr. 18.5. Model molekuly B_4H_{10}



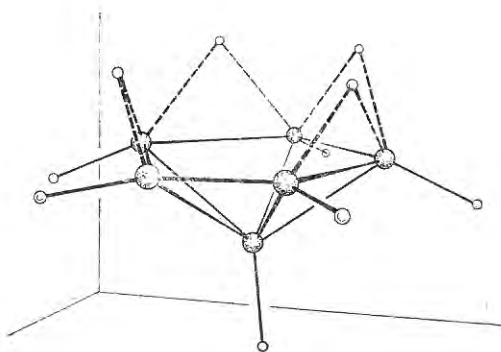
Obr. 18.6. Model molekuly B_5H_9

V tab. 18.3 sa uvádzajú príklady niektorých boránov a na obr. 18.5 až 18.9 sú uvedené niektoré modely molekúl. Ďalšie skupiny boránov sa alebo vyznačujú spojením dvoch *nido*-skeletov prostredníctvom jednej väzby B—B medzi dvoma skeletmi, alebo dva skelety majú spoločné dva susedné atómy bóru (obr. 18.10 a 18.11).

Tieto látky môžu mať viaceré izoméry. Napríklad borán $i\text{-B}_{18}\text{H}_{22}$ je opticky aktívny. Je to prvá anorganická zlúčenina, kde optická aktivita nie je vyvolaná polohou ligandov v komplexe (pozri str. 557) alebo kryštálovou štruktúrou látky (pozri str. 416), ale je spôsobená skeletom molekuly, ktorý nemá stred a rovinu súmernosti. Rozdelením na optické antipódy (ľavotočivý a pravotočivý optický izomér) sa zistilo, že tieto látky majú mimoriadne vysokú optickú otáčavosť.



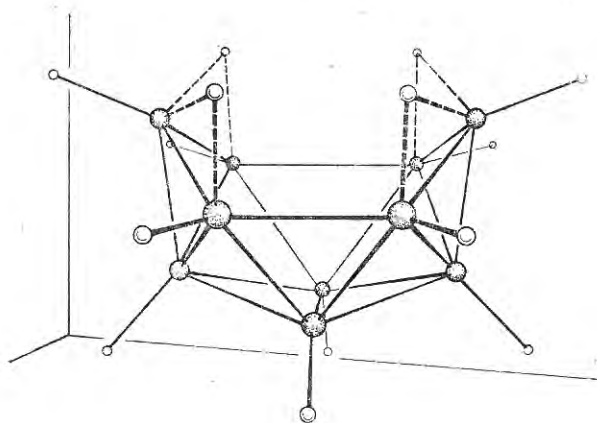
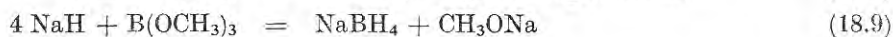
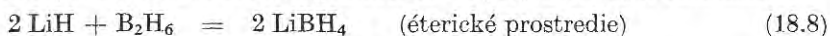
Obr. 18.7. Model molekuly B_5H_{11}



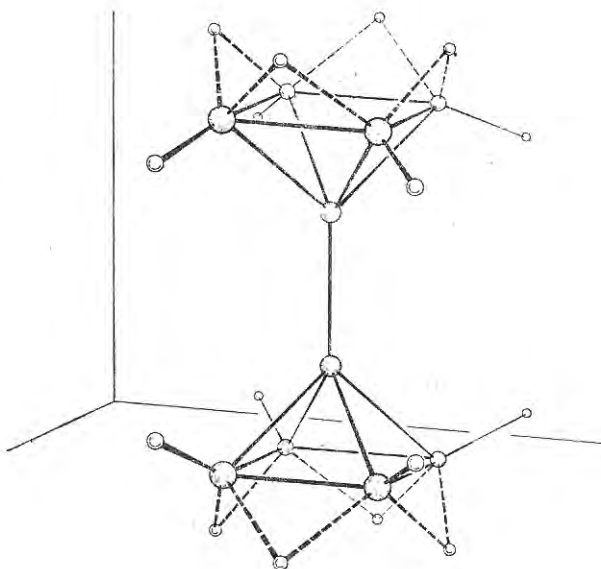
Obr. 18.8. Model molekuly B_6H_{10}

Sú známe aj *hydridoboritanové* (*hydroborátové*) *anióny*, ktoré možno formálne odvodiť od boránov alebo odtrhnutím jedného, prípadne viacerých protónov, alebo adíciou jedného, prípadne dvoch hydridových aniónov k molekule boránu. Hydro-

borátové anióny sú často stálejšie ako im zodpovedajúce borány, a preto sa dajú ľahko pripraviť. Najjednoduchší je *tetrahydridoboritanový anión* BH_4^- , ktorý s alkalicnými kovmi vytvára iónové zlúčeniny a možno ho pripraviť napr. reakciami

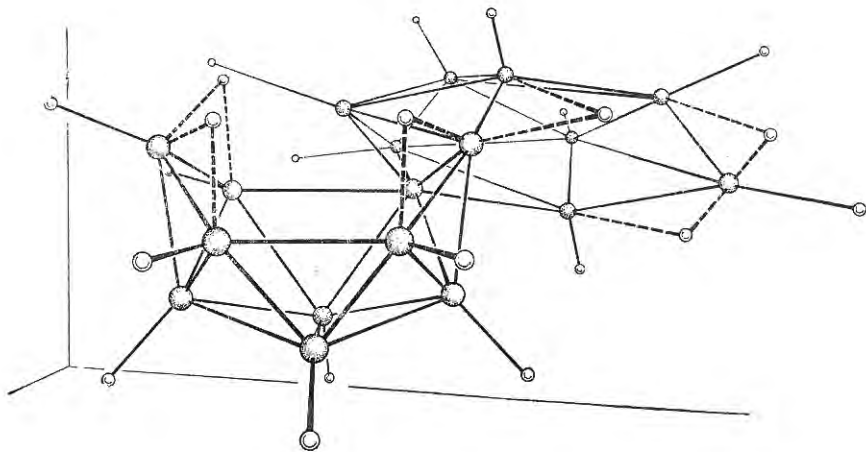


Obr. 18.9. Model molekuly $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$



Obr. 18.10. Model molekuly jedného izoméru a, a' — $\text{B}_{10}\text{H}_{16}$

Z hydridoboritanov, obsahujúcich viac atómov bóru v anióne, treba spomenúť niekoľko príkladov *nido*-zlúčenín, ako: $B_3H_8^-$, $B_4H_9^-$, $B_5H_8^-$, $B_9H_{14}^-$, $B_{10}H_{13}^-$, $B_{11}H_{14}^-$, $B_{18}H_{21}^-$, $B_{18}H_{20}^{2-}$.

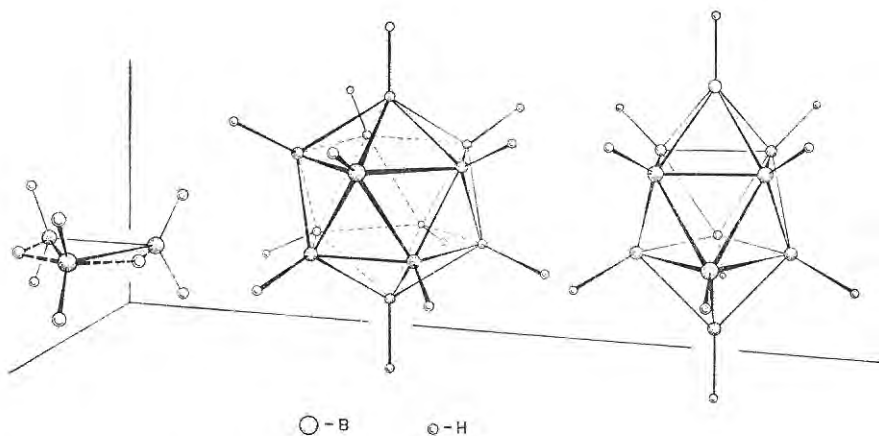


Obr. 18.11. Model molekuly opticky aktívneho izomeru i — $B_{18}H_{22}$

Zaujímavé sú najmä *kloso-hydroboráty* všeobecného vzorca $B_nH_n^{2-}$, kde $n = 6$ až 12. Veľmi stály je najmä anión $B_{12}H_{12}^{2-}$, ktorý má atómy bóru usporiadané v rohoch pravidelného ikozaédra, tvoriaceho aj základný skelet štruktúry kryštalického bóru, pričom na každý atóm bóru je nadviazaný jeden atóm vodíka (obr. 18.12). Na základe teórie grúp sa odvodilo, že v tomto anióne musí byť trinásť väzbových delokalizovaných orbitálov, ktoré sú práve obsadené, pretože je pre ne k dispozícii $2 \cdot 12 + 2 = 26$ valenčných elektrónov. To, že „nadbytočné“ elektróny nie sú lokalizované na atómoch vodíka, je v dobrom súhlase s jeho chemickými vlastnosťami. Napríklad je dostatočne stály aj proti viacej kyseline sírovej.

V molekulách boránov, prípadne v hydroborátových aniónoch možno jeden alebo viac atómov bóru nahradiť inými atómami. Takéto látky sa označujú ako *heteroborány*. V heteroboránoch do skeletu bývajú zabudované jednak atómy uhlíka, kremíka, dusíka, fosforu, arzenu, sýry, jednak atómy kovov, ako Be, Al, Sn, Pb a rôznych prechodných kovov. Takto vznikajú veľmi rozmanité zlúčeniny so štruktúrou *kloso* i *nido*. Napríklad ak sa teoreticky nahradia v anióne $B_{12}H_{12}^{2-}$ dva atómy bóru atómami uhlíka, získa sa zlúčenina $C_2B_{10}H_{12}$, ktorá má molekulovú štruktúru. Podľa polohy atómov uhlíka môžu jestvovať tri izoméry, ktoré sú všetky známe. Atómy kovov v rôznom oxidačnom stupni vytvárajú s *nido*-boránmi zlúčeniny analogické komplexom sendvičového typu (pozri str. 550).

V tab. 18.3 je uvedený prehľad najznámejších boránov spolu s ich fyzikálnou charakteristikou.



Obr. 18.12. Model aniónu $B_3H_3^-$, $B_{12}H_{12}^{2-}$ a $B_{10}H_{10}^{2-}$

BORIDY

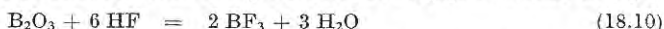
Boridy sú zlúčeniny bóru s menej elektronegatívnymi prvkami (kovmi). Majú spravidla nevalenčné zloženie. V ich štruktúre atómy bóru alebo vystupujú izolovane (intersticiálne zmesové kryštály, pozri str. 466), alebo sú navzájom pospájané do reťazcov, vytvárajú šesťuholníkové vrstvy alebo trojrozmerné zoskupenia. V poslednom prípade vytvárajú väčšie skelety, napr. B_6 alebo B_{12} , a tieto sú ešte určitým spôsobom spojené medzi sebou. Napríklad v hexaboride vápnika CaB_6 sa nachádzajú v rohoch kociek oktaédry B_6 , pričom každý oktaéder je rohmi spojený so susednými oktaédrami; atómy vápnika sa nachádzajú v stredoch kociek. Je zrejmé, že kovalentné väzby v takejto štruktúre musia byť viaccentrové. Boridy sú väčšinou tvrdé žiaruvzdorné látky s veľmi vysokými bodmi topenia. Chemicky sú značne inertné. Niektoré sa vyznačujú výbornou elektrickou i tepelnou vodivosťou.

HALOGENIDY BÓRU

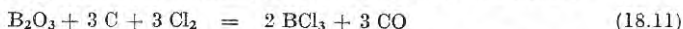
Bór tvorí s halogénmi zlúčeniny typu BX_3 a B_2X_4 , ako aj chloridy zloženia B_4Cl_4 a B_8Cl_8 . Fyzikálnymi metódami sa síce dokázala existencia rôznych zmiešaných halogenidov bóru, preparatívne však neboli izolované.

Halogenidy borité BX_3 majú molekuly tvaru rovnostranného trojuholníka s atómom bóru (hybridizácia SP^2) v jeho strede. V molekule BF_3 sú σ -väzby doplnené jednou delokalizovanou π -väzbou, obdobne ako napr. v anióne NO_3^- (pozri str. 365). Takáto π -väzba v menšom meradle zrejme jestvuje aj v molekulách ostatných halogenidov boritých.

Fluorid boritý BF_3 je bezfarebný plyn (b. t. $-130,7^\circ\text{C}$, b. v. -101°C), **chlorid boritý** BCl_3 je bezfarebná kvapalina (b. t. -107°C , b. v. $12,5^\circ\text{C}$), **bromid boritý** BBr_3 je bezfarebná kvapalina (b. t. -46°C , b. v. 91°C) a **jodid boritý** BI_3 je bezfarebná kryštalická látka (b. t. 43°C , b. v. 210°C). Fluorid boritý sa pripravuje zahrievaním zmesi oxidu boritého s fluoridom vápenatým a koncentrovanou kyselinou sírovou; uvoľňovaný fluorovodík reaguje s oxidom boritým

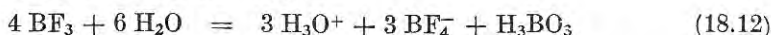


Chlorid boritý sa pripravuje žiňaním zmesi oxidu boritého a uhlia v prúde chlôru

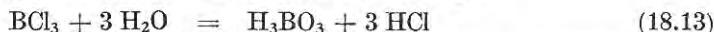


Bromid boritý sa získava vedením pár brómu cez zahriaty bór a jodid boritý účinkom jodovodíka na chlorid boritý v červenom žiari.

Halogenidy borité sa správajú ako akceptory elektrónových párov (Lewisove kyseliny) a táto ich vlastnosť je odstupňovaná v poradí $\text{BBr}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BF}_3$. Do tejto kategórie patria predovšetkým reakcie halogenidov boritých s vodou. Fluorid boritý vytvára s vodou adukty $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a $\text{BF}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, ktoré obsahujú komplex $\text{F}_3\text{B}-\text{OH}_2$. Tento komplex sa nadbytkom vody rozkladá a poskytuje ióny kyseliny tetrafluoroboritej HBF_4 . Tieto ióny vznikajú spolu s kyselinou boritou ako konečné produkty reakcie fluoridu boritého s vodou



Ostatné halogenidy borité, vzhľadom na menšiu pevnosť väzby $\text{B}-\text{X}$, sa vodou ľahko rozkladajú na kyselinu boritú a halogenovodíkovú, napr.:



Chlorid a bromid boritý na vlhkom vzduchu dymia, jodid boritý pri styku s vodou vybuchuje.

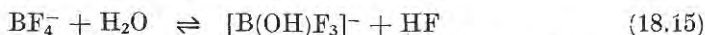
S amoniakom vytvára fluorid boritý stabilný komplex $\text{F}_3\text{B}-\text{NH}_3$, ostatné halogenidy borité s ním reagujú substitučne a vzniká amid boritý $\text{B}(\text{NH}_2)_3$.

Fluorid boritý sa pre svoju akceptorovú schopnosť používa ako katalyzátor mnohých reakcií v organickej chémii.

Kyselina tetrafluoroboritá HBF_4 sa pripravuje rozpúšťaním kyseliny boritej v kyseline fluorovodíkovej

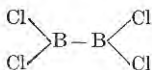


Je to silná kyselina, stála len v roztoku. Vo voľnom stave nemôže jestvovať z toho istého dôvodu ako kyselina hexafluorokremitá (pozri str. 413). Jej soli, *tetrafluoroboritaný* M^+BF_4^- , sa pripravujú neutralizáciou roztoku kyseliny tetrafluoroboritej alebo zlúčením fluoridu boritého s fluoridmi kovov. Okrem tetrafluoroboritanu draselného všetky sú vo vode dobre rozpustné. Vo vode podliehajú čiastočne rozkladu



Anión BF_4^- má pri SP^3 -hybridizácii atómu bóru tetraedrickú štruktúru.

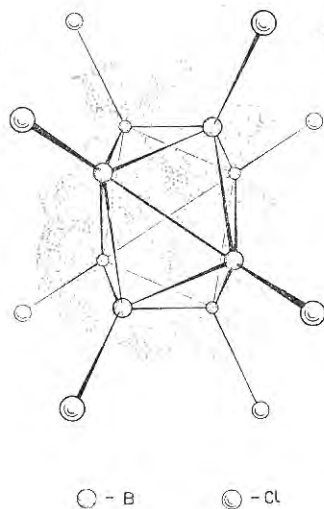
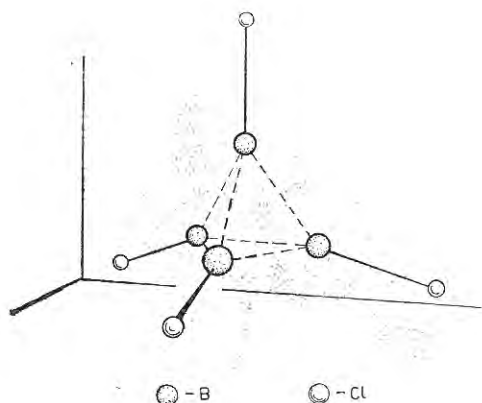
Halogenidy bórnaté B_2X_4 tvoria všetky halogény. **Chlorid bórnatý** B_2Cl_4 možno pripraviť účinkom elektrického výboja medzi ortuťovými elektródami na pary chloridu boritého. Tvorí bezfarebnú kvapalinu, ktorá sa pri 0°C rozkladá na chloridy B_2Cl_4 , B_3Cl_8 a iné produkty. S vodou reaguje za vzniku kyseliny bórnatej $\text{H}_4\text{B}_2\text{O}_4$. Röntgenoštruktúrny výskum v tuhom stave ukázal, že molekula B_2Cl_4 má planárnu štruktúru



Fluorid bórnatý B_2F_4 je plyn, explozívne reagujúci s kyslíkom. Štruktúra jeho molekuly v tuhom stave je obdobná štruktúre molekuly B_2Cl_4 .

Tetramér chloridu bórneho B_4Cl_4 je svetložltá, ľahko prchavá látka. Jeho molekula má atómy bóru usporiadané v rohoch tetraédra, pričom osi $B-Cl$ sú kolíneárne s osami tetraédra (obr. 18.13). Atómy bóru v tetraédre B_4 sú navzájom pútané viaccentrovými väzbami (väzby $B-Cl$ sú dvojecentrové).

Oktamér chloridu bórneho B_8Cl_8 má molekulu tvaru deformovanej Archimedovej anti-prizmy s atómami bóru v jej rohoch; každý atóm bóru je viazaný s jedným atómom chlóru (obr. 18.13).

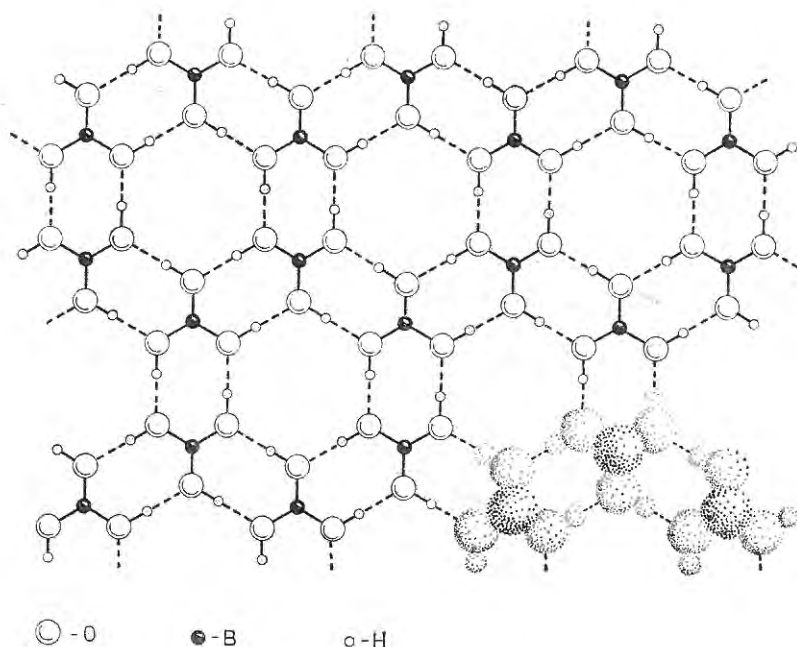


Obr. 18.13. Model molekuly B_4Cl_4 a B_8Cl_8

KYSLÍKATÉ ZLÚČENINY BÓRU

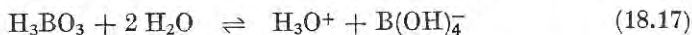
Oxid boritý B_2O_3 vzniká horením bóru a pripravuje sa obvykle žiňaním kyseliny boritej. Je to bezfarebná sklovitá látka, ktorá len veľmi obťažne kryštalizuje. Skladá sa z nepravidelne usporiadaných skupín BO_3 trojuholníkového tvaru, spojených tak, že každý atóm kyslíka je viazaný s dvoma atómami bóru. V kryštalickom stave sa skladá z dvoch typov navzájom spojených špirálových reťazcov, tvorených tetraedrickými skupinami BO_4 . Je kyselinotvorný a s vodou sa zlučuje za silného vývoja tepla na kyselinu boritú H_3BO_3 .

Kyselina trihydrogenboritá (ortoboritá) H_3BO_3 sa pripravuje pôsobením kyseliny chlorovodíkovej alebo sírovej na roztok tetraboritanu disodného. Tvorí perleťovo biele šupinkovité kryštály, ktorých rozpustnosť vo vode so zvyšovaním teploty značne vzrastá. V týchto kryštáloch sú planárne molekuly H_3BO_3 usporiadané do vrstiev šesťuholníkovej zostavy, v ktorých sú navzájom pútané vodíkovými mostíkmi (obr. 18.14). Pre túto štruktúru sú kryštály kyseliny trihydrogenboritej mäkké a ľahko sa štiepajú v rovinách rovnobežných s ich vrstvami.

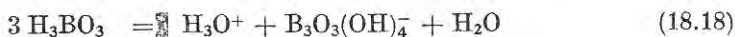


Obr. 18.14. Schéma vrstvy kryštalickej kyseliny trihydrogenboritej

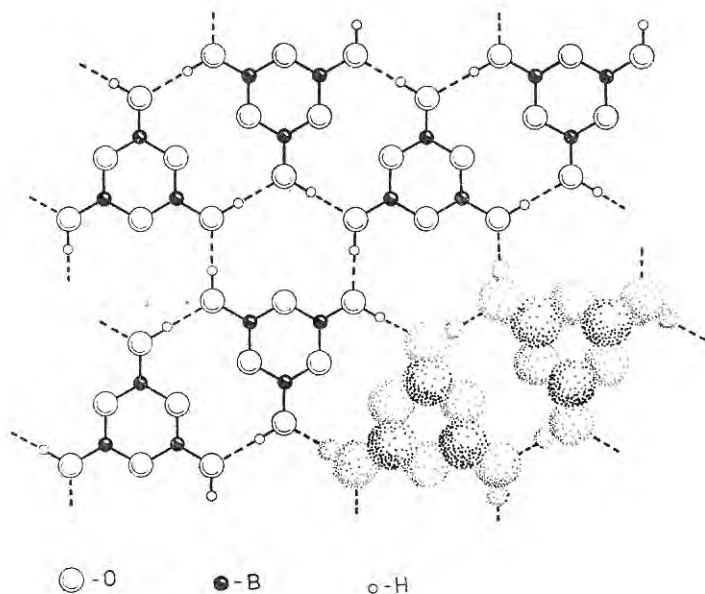
Kyselina trihydrogenboritá je veľmi slabá a len jednosýtna kyselina ($pK_k = 9,19$ pri 25 °C). Jej ionizácia môže prebiehať niekoľkými spôsobmi, najmä



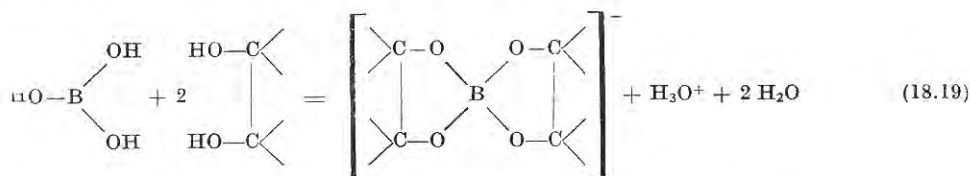
Je zrejmé, že v sústave (18.16) vystupuje molekula H_3BO_3 ako donor protónu (Brönstedova kyselina), kým v sústave (18.17) vystupuje ako akceptor elektrónového páru (Lewisova kyselina). Spôsob ionizácie (18.17) sa v novej literatúre uprednostňuje. Okrem toho v koncentrovanejších roztokoch je ionizácia zrejme spojená aj s tvorbou polymérnych aniónov



Kyslosť roztoku kyseliny trihydrogenboritej sa značne zosilní prídavkom niektorých organických polyhydroxylových zlúčenín, napr. glycerolu, mannitu alebo invertného cukru. Je to spôsobené tým, že tieto zlúčeniny vytvárajú s kyselinou trihydrogenboritou cheláty, ktoré sa správajú ako silné kyseliny.



Obr. 18.15. Schéma vrstvy kryštalickej kyseliny hydrogenboritej (modifikácia $\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_6$)



Táto vlastnosť umožňuje aj titračné stanovenie kyseliny trihydrogenboritej.

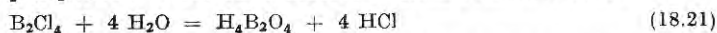
Pôsobením metanolu v prítomnosti koncentrovanej kyseliny sírovej prechádza kyselina trihydrogenboritá na prchavý metylester $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$



Metylester pri horení farbí plameň na zeleno, čo sa využíva na dôkaz kyseliny trihydrogenboritej.

Zahrievaním na 175°C kyselina trihydrogenboritá odštiepením vody sa mení na kyselinu hydrogenboritú (metaboritú) $(\text{HBO}_2)_x$ (obr. 18.15), ktorá sa ďalším žiňaním dehydratuje na oxid boritý.

Kyselina bórnatá $\text{H}_4\text{B}_2\text{O}_4$ vzniká v roztoku rozkladom chloridu bórnateho vodou

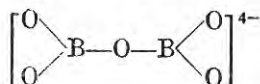


a pripravuje sa hydrolyzou svojho etylesteru. Je to tuhá látka s redukčnými vlastnosťami. Zahrievaním na 250°C pri nízkom tlaku poskytuje plynný oxid bórnatý B_2O_2 . Známy je aj tuhý oxid bórnatý $(\text{BO})_x$.

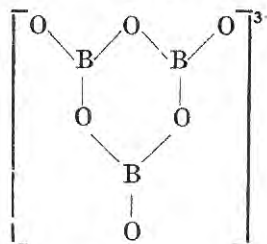
Boritany

Boritany sú zlúčeniny, ktoré obsahujú rozmanité anióny s väzbami B—O—B, ktorých štruktúra a jej zákonitosti sú v podstate obdobné ako pri kremičitanových aniónoch. Základnými štruktúrnymi jednotkami boritanových aniónov sú trojuholníkové skupiny BO_3 alebo tetraedrické skupiny BO_4 , ktoré sa spájajú spoločnými atómami kyslíka a vytvárajú tak polymérne reťazcové alebo kruhové útvary.

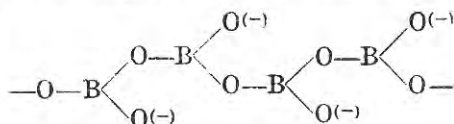
Pomerne zriedka sa vyskytujú *ortoboritany* s izolovanými aniónmi BO_3^{3-} , napr. ScBO_3 , LaBO_3 , InBO_3 a i. *Diboritanový anión* $\text{B}_2\text{O}_5^{4-}$ je zložený z dvoch skupín BO_3 , ktoré zdieľajú spoločne jeden atóm kyslíka



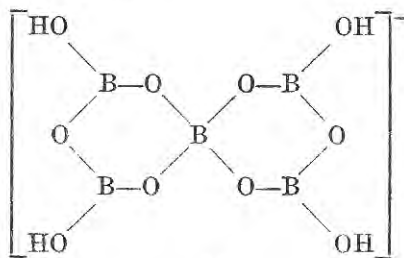
Vyskytuje sa v diboritane dikobaltnatom $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$. Cyklo-triboritany (*trimetaboritany*) alkalických kovov $\text{M}_3\text{B}_3\text{O}_6$ obsahujú cyklické šesťuholníkové anióny s delo-



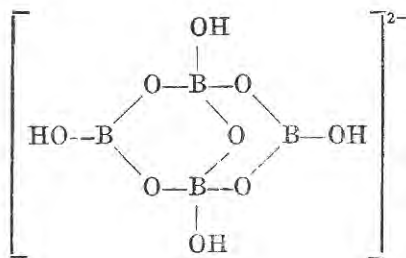
kalizovanými π -väzbami ako v borazole (pozri str. 447). *Metaboritany* kovov alkalických zemín $\text{M}^{\text{II}}(\text{BO}_2)_2$ sa skladajú z nekonečných aniónových reťazcov



Rozličné hydratované *polyboritany* majú anióny tvorené skupinami BO_3 aj skupinami BO_4 , takže atómy bóru v nich podliehajú dvom rôznym hybridizáciám SP^2 a SP^3 . Príkladom môže byť pentaboritan draselný $\text{K}[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}(\text{a})$ alebo tetraboritan disodný (bórax) $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}(\text{b})$; štruktúry ich aniónov sú nasledujúce



a)



b)

Boritany sú častou formou výskytu bóru v prírode. Pripravujú sa reakciami roztoku kyseliny trihydrogenboritej s hydroxidmi alkalických kovov alebo tavením kyseliny boritej s oxidmi, prípadne hydroxidmi kovov. Posledným spôsobom získané boritany sa často nachádzajú v sklovitom stave.

Vo vode sa rozpúšťajú len boritany alkalických kovov. Ich roztoky reagujú v dôsledku hydrolýzy veľmi zásadito. Z roztokov kryštalizujú obvykle vo forme kryštalohydrátov.

Pre prax je z boritanov najdôležitejší **tetraboritan disodný**, tzv. *bórax*. Je nesprávne formulovať ho ako dekahydrát $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, ako sa to všeobecne robí, pretože vzhľadom na jeho štruktúru mu v skutočnosti prináleží vzorec $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, a teda jeho presný názov je *oktahydrát pentaoxo-tetrahydroxotetraboritanu disodného*. Tvorí bezfarebné kryštály, ktoré na suchom vzduchu zvetrávajú a zahrievaním na 350 až 400 °C sa úplne dehydratujú. Sklovitá tavenina bóraxu rozpúšťa mnohé oxidy kovov, pričom vznikajú charakteristicky sfarbené boritany (bóraxové perličky), čo sa využíva pri dôkaze príslušných kovov.

Bórax má rozsiahle použitie, napr. pri výrobe smaltovaných nádob, pri úprave glazúr v keramike, pri výrobe špeciálnych, najmä optických skiel, pri spájaní kovov a i.

Peroxoboritany

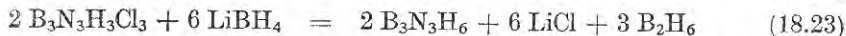
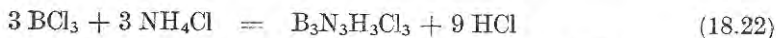
Účinkom peroxidu vodíka na boritan sodný alebo peroxidu sodného na kyselinu boritú vznikajú zlúčeniny zloženia $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ alebo $\text{NaBO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Obsahujú skupiny O_2 viazané na atómy bóru, preto ide o *peroxoboritany*. Iné látky pripravené uvedeným spôsobom sú len aduktmi boritanov s peroxidom vodíka, t. j. peroxohydráty. Všetky tieto preparáty uvoľňujú vo vodnom roztoku peroxid vodíka a z toho vyplýva ich praktické použitie ako pracích a bieliacich prostriedkov.

ZLÚČENINY BÓRU SO SÍROU, S DUSÍKOM A UHLÍKOM

Sulfid boritý B_2S_3 vzniká zlúčením obidvoch prvkov pri zahrievaní. Je to bezfarebná kryštalická látka, ktorá sa vodou rozkladá na kyselinu boritú a sírovodík.

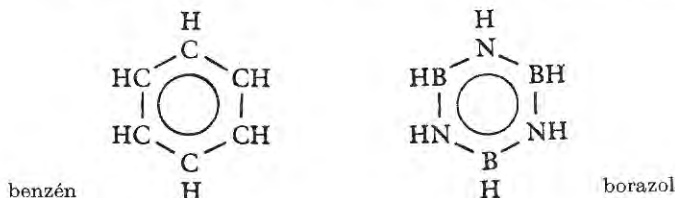
Nitrid boritý BN sa tvorí reakciou bóru s dusíkom, prípadne amoniakom v žiari alebo deamonizáciou amidu boritého pri zahrievaní. Je to biely prášok, veľmi stály a málo reaktívny. Vodnou parou sa v červenom žiari rozkladá na oxid boritý a amoniak. Má podobnú vrstevnatú štruktúru ako tuha (pozri str. 173) so systémom delokalizovaných π -väzieb v jednotlivých vrstvách.

Borazol $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ sa pripravuje účinkom chloridu boritého na chlorid amónny v chlórbenzénovej suspenzii a reakciou vzniknutého trichlórborazolu $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$ s tetrahydridoboritanom litným

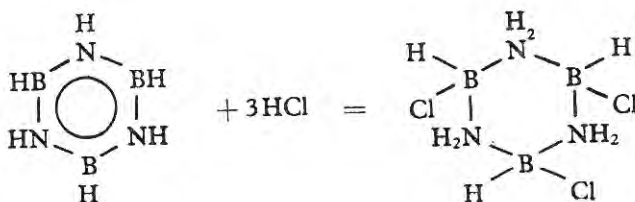


Tvorí bezfarebnú kvapalinu (b. t. —58 °C, b. v. 55 °C) aromatického zápachu. Fyzikálnymi vlastnosťami sa veľmi podobá benzénu a ukázalo sa, že je jeho obdobou aj v štruktúre.

Molekula borazolu predstavuje šesťuholník zložený z atómov bóru a dusíka, ktorých väzbové uhly sú 120° . Väzby σ sú vytvorené hybridnými sp^2 -orbitálmi atómov bóru a dusíka a zostávajúce $2p_z$ -orbitály všetkých atómov produkujú delokalizované molekulové orbitály, z ktorých tri väzbové sú obsadené tromi elektrónovými dvojicami dusíkových atómov (porovnaj str. 129).



Na rozdiel od molekuly benzénu je rozloženie π -elektrónovej hustoty v molekule borazolu nerovnomerné, a preto je borazol, v porovnaní s benzénom, podstatne náchylnejší k adičným reakciám. Ochotne aduje tri molekuly vody, metanolu, chlorovodíka a i.



Karbid tetrabóru B_4C sa získa žihaním bóru alebo oxidu boritého s uhlím v elektrickej peci. Tvorí čiernu, ťažkotaviteľnú látku, ktorá je mimoriadne tvrdá a chemicky veľmi odolná.

Má zaujímavú štruktúru, ktorá sa skladá z trojčlenných lineárnych reťazcov C_3 a ikozaédrov B_{12} , ktoré sú usporiadané na spôsob štruktúry chloridu sodného (stredy ikozaédrov zaujímajú polohy iónov Na^+ a stredové atómy uhlíkových reťazcov polohy iónov Cl^-).

VÝSKYT BÓRU V PRÍRODE

Bór sa v prírode vyskytuje (v množstve $6 \cdot 10^{-4}$ mólových %) len v podobe zlúčenín, a to výlučne kyslíkatých. Sú to kyselina boritá H_3BO_3 (*sasolín*) a rozličné boritany, z ktorých najznámejší je *borax* (*tinkal*) $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. Technický význam má najmä *boracit* $6 \text{MgO} \cdot 8 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2$, *colemanit* $2 \text{CaO} \cdot 3 \text{B}_2\text{O}_3$ a *kernit* $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Posledný minerál je jednou z najdôležitejších surovín na výrobu zlúčenín bóru.

19. VŠEOBECNÉ VLASTNOSTI KOVOV

Charakteristika kovového stavu

Kovy sa vyznačujú mnohými typickými fyzikálnymi vlastnosťami. Prejavujú vysoký tzv. kovový lesk, ktorý je spôsobený ich schopnosťou odrážať viditeľné svetlo. Pretože slabo prepúšťajú svetlo, sú nepriehľadné. Zvyčajne sú kujné a ťažné, sú dobrými vodičmi tepla i elektrického prúdu; ich elektrická vodivosť s rastúcou teplotou klesá. Tieto ich vlastnosti sa však uplatňujú iba v tuhom a kvapalnom stave. V plynnom stave charakteristické vlastnosti kovov zanikajú a pary kovov sa v podstate nijako nelíšia od ostatných plynných látok. Určiť presnú hranicu medzi kovmi a nekovmi je pomerne ťažké. V periodickej sústave možno oddeliť oblasť kovov od oblasti nekovov zhruba uhlopriečkou prechádzajúcou od bóru cez kremík, arzén a telúr k astátu.

Prvky umiestnené v periodickej sústave napravo od tejto uhlopriečky v tzv. podskupinách b vrátane vodíka a vzácnych plynov sú nekovy, avšak všetky ostatné prvky sú kovy. Je zrejmé, že prevažná väčšina prvkov (asi 5/6) patrí do kategórie kovov. Prvky, ktoré sa vyskytujú pozdĺž uvedenej uhlopriečky, ako germánum, arzén, antimón, bizmut, selén, telúr, zaraďujú sa niektorými vlastnosťami ku kovom, inými zasa k nekovom, a preto sa označujú ako *polokovy*.

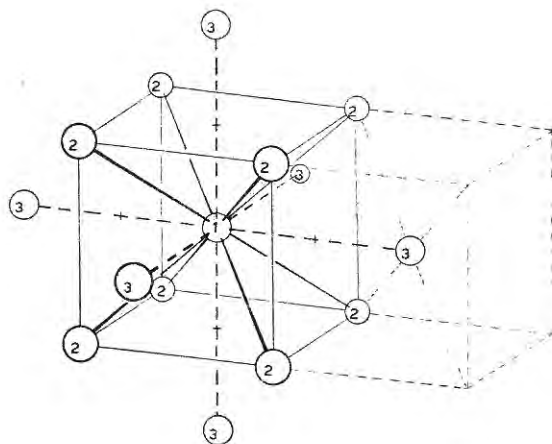
Polokovy sa na rozdiel od kovov vyznačujú najmä tým, že nie sú kujné, ale krehké a majú iba malú elektrickú vodivosť, ktorá s rastúcou teplotou stúpa.

Známe sú aj také prvky, ktoré sa vyskytujú v kovovej i v nekovovej modifikácii. Napríklad pri fosfore existuje okrem viacerých nekovových modifikácií aj modifikácia kovová (čierny fosfor), alebo cín vytvára popri obvyčajnej kovovej modifikácii i nekovovú (sivý cín).

KOVOVÁ VÄZBA

Všetky charakteristické vlastnosti kovov podmieňuje charakter ich väzieb a kryštálovej štruktúry. Atómy typických kovov obsahujú málo valenčných elektrónov na to, aby sa medzi nimi mohli v kryštálovej štruktúre vytvárať lokalizované kovalentné väzby. Ich ionizačné energie a elektronegativity sú, na rozdiel od atómov typických nekovov, obvykle značne nízke, takže pri ich vzájomnej interakcii sa od nich tieto elektróny môžu pomerne ľahko odštepovať. Podľa klasických predstáv

o kovovej väzbe si kryštál kovu možno predstaviť v podobe priestorovej mriežky, ktorej uzly sú obsadené kationmi a v medzerách medzi nimi sa neusporiadane pohybujú odštiepené valenčné elektróny, tzv. *elektrónový plyn*. I keď majú elektróny, tvoriace elektrónový plyn, prakticky úplnú voľnosť pohybu vo vnútri celého kryštálu, nemôžu sa bez vonkajšieho zásahu vzdialiť za jeho povrch, pretože im v tom zabráňujú elektrické sily, ktorými na ne pôsobia katióny v mriežke. Na povrchu kryštálu je teda istá potenciálová bariéra, ktorej výška sa rovná energii, ktorú treba vynaložiť na odštiepenie elektrónu z kryštálovej štruktúry kovu (pozri str. 53). Pohyb elektrónov sa tým obmedzuje na priestor ohraničený kryštálom kovu.



Obr. 19. 1. Základná bunka a koordinácia v kryštáli lítia (číslami sú rozlíšené atómy v rôznej vzdialenosti)

Kovovú väzbu treba z hľadiska novších teórií považovať za extrémny prípad delokalizovanej väzby (pozri str. 132), ktorej podstatou je vzájomné prekrývanie vonkajších orbitálov každého atómu obdobnými orbitálmi všetkých atómov, ktoré ho v kryštálovej štruktúre obkolesujú. Takto vzniká sústava viaccentrových väzieb, ktoré najlepšie vyjadruje teória molekulových orbitálov.

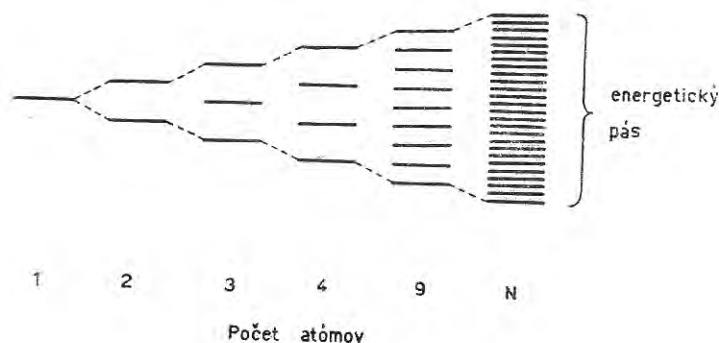
Vezmime napr. kryštál lítia, v ktorom má každý atóm 8 najbližších susedov vo vzdialenosti 0,304 nm rozmiestnených v rohoch kocky. Okrem toho každý atóm lítia má ešte 6 susedných atómov vo vzdialenosti 0,351 nm, teda len o 15 % väčšej (obr. 19.1). Prekrýtním orbitálu 2s každého atómu lítia s orbitálmi 2s všetkých susedných atómov v štruktúre sa tvorí 14 väzieb, z ktorých 8, s atómami v bezprostrednej blízkosti, sú pevnejšie než zvyšujúcich 6, s atómami vo väčšej vzdialenosti. Energiou, uvoľnenou pri prekrývaní orbitálov susedných atómov, sa stabilizuje kovová štruktúra. Preto je maximálna stabilita všeobecne spojená s maximálnym koordinačným číslom v kryštáli, pri ktorom sa v najväčšom možnom meradle využívajú možnosti prekrývania. To sa v skutočnosti potvrdzuje, pretože veľká väčšina kovov vytvára

štruktúry s najtesnejším uložením atómov (pozri str. 457). Rôznym počtom prekrývajúcich sa orbitálov i odlišnou veľkosťou prekrývania možno vysvetliť veľmi rozdielnu pevnosť kovovej väzby rozličných kovov. Meradlom pevnosti kovovej väzby je tzv. *atomizačné teplo* ΔH_a° kovov, definované ako teplo potrebné na to, aby sa tuhý kov premenil na izolované atómy v plynnom stave pri 298 K a tlaku 101,325 kPa; udáva sa v kJ · mol⁻¹. Rôzna pevnosť väzieb medzi atómami kovov sa prejavuje aj veľkými rozdielmi v bodoch topenia (napr. ortuť —38,8 °C; nikel 1 452 °C; volfrám 3 410 °C), rôznou tvrdosťou kovov (napr. v Mohsovej stupnici tvrdosti sodík 0,4, olovo 1,5, železo 4 až 5, chróm 9) a inými fyzikálnymi vlastnosťami, ktoré závisia od štruktúry. Z tohto hľadiska sú pochopiteľné napr. veľmi vysoké body topenia mnohých prechodných kovov (pozri str. 526), pri ktorých sa na kovovej väzbe podieľajú aj orbitály d(n—1)-vrstvy. Podstatne menšie sú rozdiely medzi vlastnosťami, ktoré závisia od prítomnosti voľne pohyblivých elektrónov, napr. pri tepelnej a elektrickej vodivosti a optických vlastnostiach.

S charakterom kovovej väzby bezprostredne súvisí známa tvárnosť kovov, ktorá je daná tým, že vrstvy atómov môžu po sebe klzať bez porušenia súdržnosti, pretože voľné elektróny stále uskutočňujú väzbu medzi posunutými vrstvami. V kovovom kryštáli počet a orientácia väzieb, tvorených ľubovoľným atómom so susednými atómami, nepodlieha prílišnému obmedzovaniu, takže po mechanickej deformácii môže každý atóm vytvárať väzby približne rovnako pevné ako pôvodne.

Energetické pásy

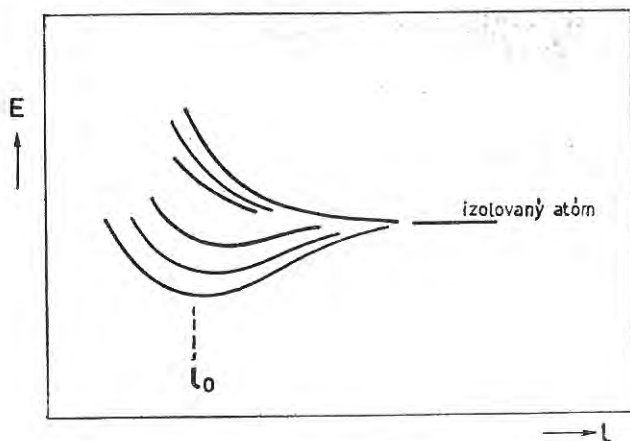
Predstavme si tvorbu kovového kryštálu postupným prikladaním atómov k ľubovoľne vybranému prvému atómu do kryštálovej mriežky. Zvoľme si v ňom atómový orbitál, ktorý sa vyznačuje jednoduchou, t. j. nedegenerovanou hladinou energie (orbitál s). Ak máme dva atómy v dostatočne veľkej vzdialenosti, je hladina tohto orbitálu dvakrát degenerovaná, to znamená, že sa skladá z dvoch energeticky



Obr. 19.2. Štiepenie energetických hladín v kovovom kryštáli

rovnocenných zložiek (každému atómu prináleží jedna). Obdobne pri troch dostatočne vzdialených atómoch je predchádzajúca hladina trikrát degenerovaná a všeobecne v prípade N takých atómov je N -krát degenerovaná. V sústave zloženej z dvoch, troch a väčšieho počtu priblížených atómov sa však vplyvom interakcií medzi týmito atómami, spojených s prekrývaním zodpovedajúcich atómových orbitálov, príslušná degenerácia uvažovanej hladiny odstraňuje a nastáva jej štiepenie na dve, tri atď. separované hladiny, prináležiace vytvoreným molekulovým orbitálom. V sústave z N atómov sa napokon takým spôsobom vytvorí N viaccentrových molekulových orbitálov, ktorých hladiny sú veľmi tesne zoskupené a vytvárajú takmer spojitý *energetický pás* (obr. 19.2). Ak vstupujú do interakcie degenerované atómové orbitály, to znamená také, ktorých energetické hladiny sú v izolovanom atóme rovnocenné (napr. orbitály p alebo d; porovnaj str. 65), dochádza k podobnému štiepeniu na pásy, ktorých charakter je, pravda, zložitejší a hladiny v nich sú náležite degenerované.

Rozplývanie diskretných energetických hladín na pásy bude najväčšie pri orbitáloch valenčnej vrstvy, ktoré sú najviac vystavené účinku susedných atómov, kým diskretné hladiny energie vnútorných orbitálov zostanú prakticky nezmenené. Všimnime si bližšie pás obsadzovaný valenčnými elektrónmi, ktorý sa označuje ako *valenčný*. So zmeňujúcou sa vzdialenosťou l medzi atómami v kryštáli sa tento pás v dôsledku zosilňujúcich sa medziatómových interakcií postupne rozširuje. Súčasne energia E jeho jednotlivých hladín podlieha obdobným zmenám, aké nastávajú pri tvorbe valenčnej väzby (pozri str. 95), pričom rovnovážnej vzdialenosti l_0 medzi atómami v mriežke zodpovedá minimum energie. Uvedené energetické zmeny valenčného pásu v kovovom kryštále sú schematicky znázornené na obr. 19.3.



Obr. 19.3. Zmeny energie (E) atómových orbitálov pri vzniku kovového kryštálu v závislosti od medzy jadrovej vzdialenosti (l)

Podľa E. Fermiho (1926) sa na voľné elektróny v kove vzťahuje Pauliho princíp (pozri str. 66), ktorý pripúšťa rovnakú energiu iba pre dva elektróny, ktoré majú opačný spin. Preto pri teplote absolútnej nuly, keď atómy ani elektróny nemajú nijakú tepelnú energiu, budú energetické hladiny obsadené vždy dvoma

elektrónmi začínajúce najnižšou hladinou. Ak je celkový počet voľných elektrónov v kove N , bude pri absolútnej nule zaplnených $N/2$ rôznych hladín, ktoré zodpovedajú najnižším prípustným hodnotám energie; všetky ostatné hladiny budú úplne prázdne.

Existenciu energetických pásov v kryštálovej štruktúre kovu potvrdzuje prítomnosť pásov v emisnom röntgenovom spektre, spôsobenom prechodom valenčných elektrónov na pomerne úzke hladiny $K(1s)$ a $L(2s, 2p)$ pri elektrónových zrážkach. Šírka takého pásu môže byť dokonca meradlom šírky zaplnenej časti valenčného pásu.

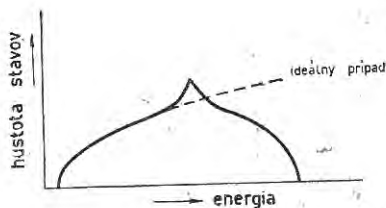
Rozšírením platnosti Pauliho princípu na voľné elektróny v kove sa podarilo vyriešiť niektoré rozpory, ktoré sa objavili na základe klasickej teórie kovovej väzby.

V zmysle kinetickej teórie plynov, podľa ktorej sa voľné elektróny v kove správajú ako jednoatómové molekuly plynu, by mal mať mól kovu tepelnú energiu $4,5 RT$, a teda mólová tepelná kapacita kovu by musela mať hodnotu $4,5 R$ (R — plynová konštanta sa rovná približne $8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Avšak podľa empirického Dulongovho-Petitovho pravidla (pozri str. 40) má väčšina kovov mólovú tepelnú kapacitu asi $25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, t. j. asi $3R$. Ako sme však poznali, podľa Pauliho princípu môžu byť aj pri absolútnej nule v najnižšom energetickom stave iba dva elektróny, kým ostatné musia byť vo vzbudených stavoch. Toto rozdelenie energie na jednotlivé elektróny zostáva zachované až do veľmi vysokých teplôt, z čoho vyplýva, že energia voľných elektrónov v kove prakticky nezávisí od teploty. Preto pri zahrievaní kovu neprijímajú voľné elektróny takmer nijakú energiu a mólová tepelná kapacita kovu nadobúda hodnotu $3R$, ktorá zodpovedá tepelným kmitom atómov.

Dôležitou veličinou je počet energetických hladín, ktorý v danom páse pripadá na jednotkový interval energie. Táto veličina, ktorá sa označuje ako *hustota stavov* $\varrho(E)$, je daná vzťahom

$$\varrho(E) = \frac{dN'}{dE} \quad (19.1)$$

kde N' značí celkový počet stavov, ktoré majú energiu menšiu než E . Hustota stavov je úmerná odmocnine z energie E , takže krivku závislosti $\varrho(E)$ od E predstavuje teoreticky parabolu. V skutočnosti sa však elektróny pohybujú v elektrickom poli pravidelne usporiadaných kladných iónov, ktoré im udeľujú periodicky sa meniacu potenciálnu energiu. Dôsledok toho je, že krivky závislosti $\varrho(E)$ od E sa svojím tvarom odlišujú od teoretickej krivky; to je znázornené na obr. 19.4. Okrem toho



Obr. 19.4. Závislosť hustoty stavov od energie

táto okolnosť spôsobuje, že medzi jednotlivými energetickými pásmi sa vyskytujú určité zakázané oblasti energie. Tieto tzv. *zakázané pásy* vymedzujú hodnoty energie, ktoré voľné elektróny v kryštálovej štruktúre kovu nemôžu nadobúdať a majú veľký význam pre vysvetľovanie elektrickej vodivosti látok.

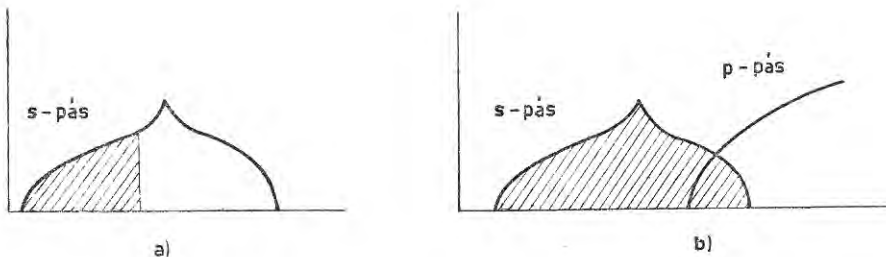
Elektrická vodivosť látok

Elektrická vodivosť je vo všeobecnosti podmienená prítomnosťou voľných elektrónov v kryštálovej štruktúre látok a závisí podstatne od obsadenia hladín jednotlivých energetických pásov elektrónmi, prípadne od veľkosti zakázaných pásov energie. Najskôr však naznačíme, ako realizujú voľné elektróny prenos elektriny látkou.

Ak dáme na kov napätie, vznikne v ňom elektrické pole, pôsobením ktorého sa voľné elektróny urýchľujú počas pohybu medzi dvoma zrážkami s atómami v mriežke. Elektróny tak dostávajú istú usmernenú rýchlosť, ktorou sa pohybujú z miest nižšieho potenciálu na miesta vyššieho potenciálu, v dôsledku čoho nastáva vedenie elektriny cez kov. Je zaujímavé porovnať usmernenú rýchlosť elektrónov v smere stúpajúceho potenciálu so strednou rýchlosťou neusporiadaného pohybu elektrónov v kove. Kým stredná rýchlosť má hodnotu asi $10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, usmernená rýchlosť elektrónov je prekvapujúco malá a dosahuje iba zlomky milimetra za sekundu. Tento výsledok sa môže zdať v nesúlhlase so skutočnosťou, pretože je známe, že elektrický prúd prebehne i vodičom veľmi veľkej dĺžky prakticky okamžite. Vysvetľujeme to skutočnosťou, že elektrické pole sa šíri vo vodiči rýchlosťou blízkou rýchlosti svetla, t. j. $3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, čo znamená, že vplyvom vonkajšieho poľa sa dostanú všetky voľné elektróny vo vodiči bez ohľadu na jeho dĺžku prakticky súčasne do pohybu.

Podľa pásovej teórie kovov môžu sa na vedení elektriny podieľať iba tie elektróny, pre ktoré sú v ich vlastnom, prípadne inom energeticky dostatočne blízkom, tzv. *vodivostnom páse*, k dispozícii voľné energetické hladiny. Ak nie sú však elektrónom prístupné niektoré voľné hladiny, nemôžu byť tieto elektróny, i keď sú voľne pohyblivé, urýchlené elektrickým polom. Tým by totiž dostali energiu, ktorou by boli vyzdvihnuté na vyššie energetické hladiny, ktoré sú už obsadené inými elektrónmi, a to Pauliho princíp nepripúšťa. Uvedieme niektoré význačné prípady obsadzovania vodivostných pásov elektrónmi.

Ak je elektrónmi obsadená iba polovica energetických hladín pása, druhá polovica je k dispozícii na príjem elektrónov so zvýšenou energiou. V takom prípade môžu byť všetky elektróny, nachádzajú sa v páse, urýchlené vloženým elektrickým napätím, čím prispievajú k vedeniu elektriny. Takýto prípad sa vyskytuje pri kovoch I. skupiny periodickej sústavy (alkalické kovy a kovy podskupiny medi), v štruktúrach ktorých obsadzujú valenčné elektróny práve polovicu energetických hladín valenčného s-pása, ktorý tak súčasne predstavuje vodivostný pás (obr. 19.5a). Preto sa všetky valenčné elektróny môžu zúčastniť na vedení elektriny, čím je dobre zrozumiteľná vynikajúca elektrická vodivosť týchto kovov. V ostatných prípadoch je počet elektrónov schopných prispievať k vedeniu elektriny v porovnaní s počtom valenčných elektrónov väčšinou menší.



Obr. 19.5. Zaplnenie s-pása elektrónmi pri kovoch a) prvej a b) druhej skupiny

Kovy II. skupiny obsahujú dvakrát toľko valenčných elektrónov, koľko majú hladín vo valenčnom s-páse, ktorý je teda elektrónmi úplne obsadený. No vonkajšia hladina p je tiež rozšírená na energetický pás, ktorý sa čiastočne pokrýva s valenčným pásom, pretože orbitály s a p tej istej vrstvy sú energeticky pomerne blízke. Tieto pomery sú znázornené na obr. 19.5b. Valenčné elektróny môžu teda obsadzovať aj hladiny p-pása, uplatňujúceho sa ako vodivostný, a v dôsledku toho sa môžu podieľať na vedení elektriny kovom.

V prípade ťažkých kovov, najmä tých, ktoré sa vyznačujú väčším počtom valenčných elektrónov (prechodné kovy), nastáva značné prekryvanie viacerých pásov, ktoré sa tak navzájom miešajú a krivky $\rho(E)$ v závislosti od E majú veľmi komplikovaný tvar.

Podľa kvantovej mechaniky vytvárajú elektróny, pohybujúce sa v priestore medzi atómami kovu, systém stacionárnych vln, ktoré sú viac alebo menej rozptýľované vplyvom tepelných kmitov atómov. Tým sa, pravda, s rastúcou teplotou skracuje stredná voľná dráha elektrónov a teda i čas, po ktorý ich urýchľuje elektrické pole, takže elektrická vodivosť kovov klesá.

Niekedy sa stane, že voľné elektróny látky nemajú síce vo valenčnom páske k dispozícii nijaké neobsadené hladiny, ani sa pásy neprekývajú, avšak nasledujúci vyšší pás je oddelený od valenčného pásu pomerne malým zakázaným pásom (obr. 19.6). Niektoré valenčné elektróny



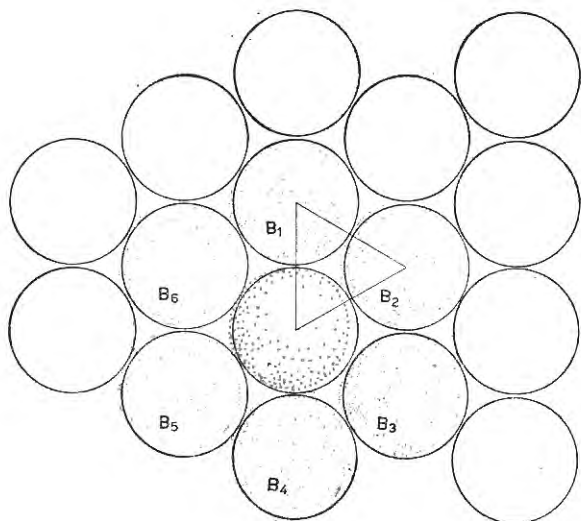
Obr. 19.6. Vznik zakázaného pásu v polovodičoch

môžu teda nie príliš veľkým dodaním energie zvonka vystúpiť do vyššieho pásu s voľnými hladinami, t. j. do vodivostného pásu a zúčastniť sa tak na vedení elektriny. Látky, ktoré sa takto správajú, patria do skupiny tzv. *polovodičov*. Vyznačujú sa tým, že sa ich elektrická vodivosť s rastúcou teplotou zvyšuje, pretože sa zväčšuje počet elektrónov excitovaných do vodivostného pásu. Pre polovodiče je ďalej charakteristický značný vzrast vodivosti pri ich znečistení cudzími látkami, kým pri pravých kovoch je to práve opačne. Vysvetľuje sa to tým, že prítomnosť cudzích atómov v štruktúre spôsobuje vznik ďalších energetických hladín, ktoré sa vkladajú do zakázaného pásu (obr. 19.6) a uľahčujú tak prechod elektrónov do vyššieho pásu. Ak sú všetky energetické hladiny pásu obsadené, pričom medzi ním a „vodivostným“ pásom sa nachádza veľký zakázaný pás, látka sa správa ako *izolátor*.

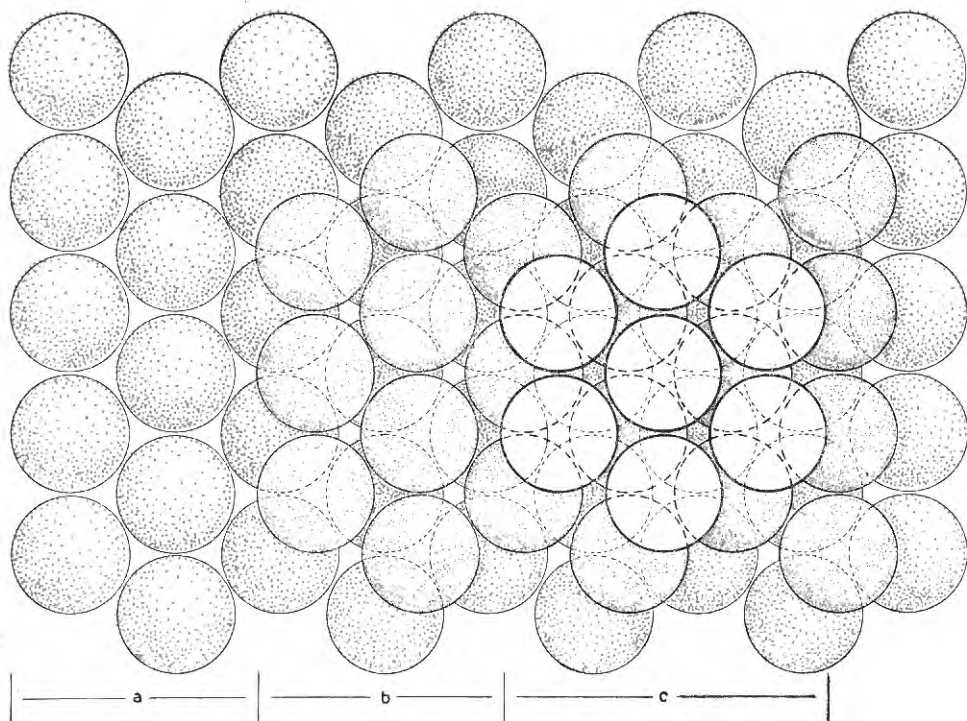
Zaujímavým, a nie celkom objasneným javom je tzv. *supravodivosť* kovov, ktorá sa zakladá na tom, že pri mnohých kovoch ochladením na extrémne nízke teploty prudko klesne ich odpor na takmer nulovú hodnotu. Supravodivosť kovov objavil Holanďan H. Kammerling-Onnes (1911), ktorý zistil, že pri teplote niekoľkých stupňov nad absolútnou nulou prakticky zmizol odpor niektorých kovov. Napríklad odpor ortuti klesol pri teplote 4 K až na milióntinu odporu, aký má pri teplote vyššej o niekoľko stupňov. Odpor cínu bol prakticky nulový pri teplotách pod 3,7 K, tália nižšie 2,5 K, a odpor olova už pri teplotách nižších ako 7,2 K. Pri niektorých kovoch sa mu však nepodarilo pri teplotách, ktoré dosiahol, vyvolať supravodivý stav (napríklad pri medi, kadmiu, platine, zlate, železe). O teoretické objasnenie supravodivosti sa pokúšalo viacero vedcov a v súčasnosti sa prijíma názor, že jej príčina je v kolektívnom pohybe valenčných elektrónov, ktorý možno priradiť ku spontánnej magnetizácii feromagnetických látok.

V predchádzajúcom texte sme uviedli len stručný a úplne kvalitatívny náčrt teórie kovového stavu látok, ktorá je jednou z najlepšie prepracovaných oblastí aplikácie kvantovej mechaniky na viacelektrónové systémy. Na získanie podrobnejších poznatkov odporúčame špecializovanejšiu literatúru.¹⁾

¹⁾ Pozri napr. Ch. A. Wert a R. M. Thomson: *Physics of Solids*, ruský preklad, Izd. „MIR“, Moskva 1969; A. J. Dekker: *Fysika pevných látok*, český preklad, Academia, Praha 1966.



Obr. 19.7. Najtesnejšie usporiadanie gúľ v rovine

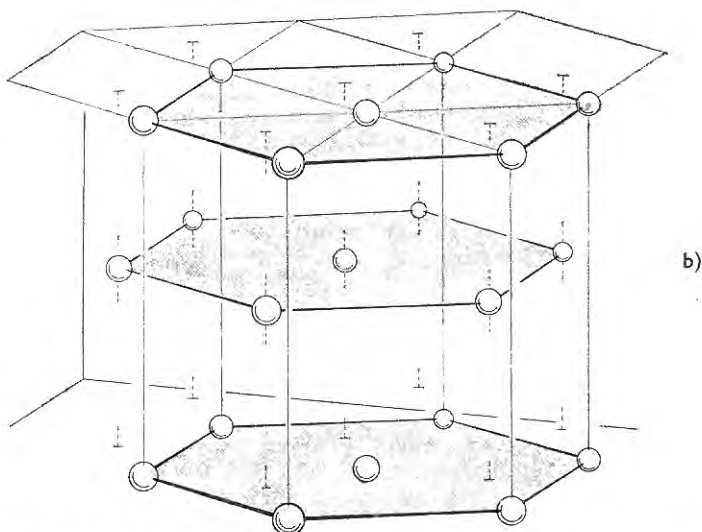
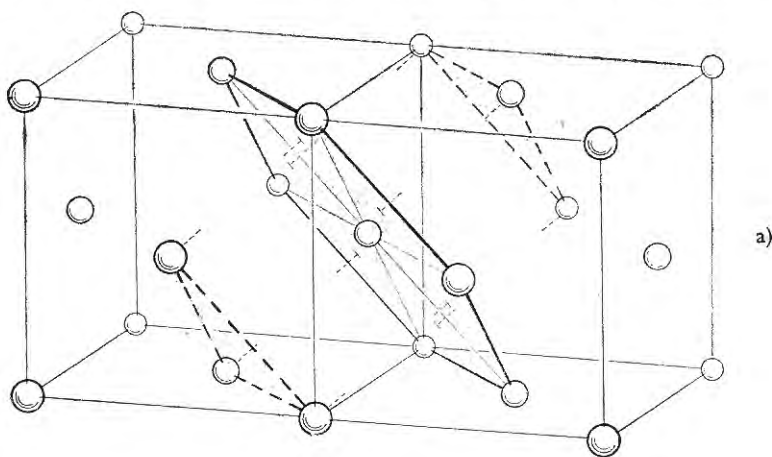


Obr. 19.8. Najtesnejšie usporiadanie gúľ;
a) v rovine, b) v hexagonálnej mriežke a c) v kubickej plošne centrovanej mriežke

Kryštálová štruktúra kovov

Osobitný charakter kovovej väzby sa výrazne prejavuje aj v kryštálovej štruktúre elementárnych kovov. Túto štruktúru pri väčšine kovov vytvára najtesnejšie usporiadanie guľovitých atómov v priestore, takže v podstate ide o pomerne jednoduchý geometrický problém maximálneho stesnania gúl rovnakého rozmeru.

Gule rovnakého rozmeru pri najtesnejšom usporiadaní v rovine sú rozmiestnené podľa obr. 19.7, pričom ich stredy vytvárajú sieť rovnostranných trojuholníkov. Na túto vrstvu možno položiť druhú, úplne rovnakú vrstvu tak, že vrcholy trojuholníkov tejto druhej vrstvy ležia nad stredmi trojuholníkov prvej vrstvy, takže gule každej



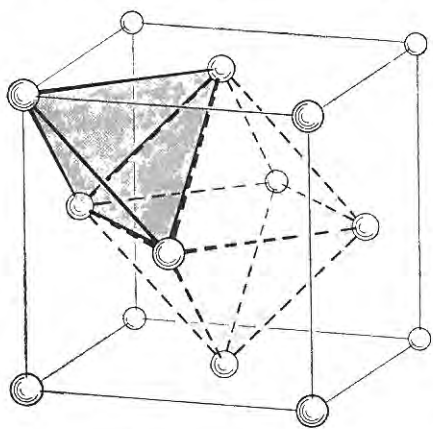
Obr. 19.9. a) Dve základné bunky v najtesnejšej kubickej plošne centrovanej štruktúre; b) Vzájomné polohy gúl v jednotlivých vrstvách v najtesnejšej hexagonálnej štruktúre;

Farebne je zvýraznené usporiadanie gúl v rovinách ako na predchádzajúcich obrázkoch

vrstvy zapadajú do priehlbín susednej vrstvy. Podľa obr. 19.8 pritom môžu nastať dva rozdielne prípady. Gule tretej vrstvy sa umiestňujú kolmo nad gule prvej vrstvy, čím gule obsadzujú uzly *najtesnejšej hexagonálnej mriežky* (obr. 19.8b). Ak sú však gule tretej vrstvy umiestnené v polohách znázornených na obr. 19.8c, dostávajú sa gule do uzlov *najtesnejšej kubickej plošne centrovanej mriežky*. Každá guľa je obkolešená dvanástimi inými guľami, takže koordinačné číslo v týchto mriežkach je 12. Týmito dvoma spôsobmi usporiadania vyplňajú gule 74,05 % z celkového priestoru. Trochu menej tesné usporiadanie guľ sa vyskytuje pri *kubickej priestorovo centrovanej mriežke* (obr. 19.1) s koordinačným číslom $8 + 6$, v ktorej gule vyplňajú 68,02 % z celkového priestoru. Polovica medzijadrovej vzdialenosti medzi susednými atómami v kryštálovej štruktúre udáva tzv. *kovový polomer* atómu príslušného kovu.

Základné bunky obidvoch najtesnejších štruktúr, ako aj kubickej priestorovo centrovanej štruktúry sú znázornené na obr. 6.9. Pretože výber základnej bunky v najtesnejšej kubickej plošne centrovanej štruktúre môže robiť určité ťažkosti, znázorňuje ju obr. 19.9a. Pomocou šesťuholníka je tu zobrazený spôsob uloženia vrstiev guľ, ako boli znázornené na obr. 19.7 a 19.8. Súčasne možno vidieť rôzne umiestnenie guľ v prvej a tretej vrstve v najtesnejšej kubickej štruktúre. Na obr. 19.9b vidíme rovnocennosť polôh guľ v prvej a tretej vrstve hexagonálnej štruktúry. Je zrejmé, že gule, umiestnené uprostred stien základných buniek kubickej mriežky,

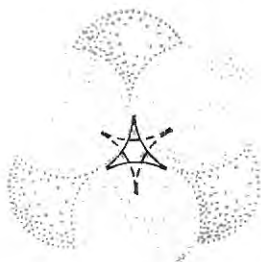
predstavujú vlastne rohy oktaédrov, ktorých stredy sú prázdne, čím vytvárajú tzv. *oktaedrické dutiny*. Okrem toho gule, umiestnené v rohoch základných buniek, obsadzujú spolu s guľami, nachádzajúcimi sa vždy v stredoch troch priľahlých stien rohy tetraédrov, ktorých stredy, ležiace v jednej štvrtine telesovej uhlopriečky kocky, tvoria tzv. *tetraedrické dutiny*. Oktaedrické a tetraedrické dutiny môžeme, pravda, nájsť aj pri najtesnejšej hexagonálnej štruktúre; na obr. 19.10 a 19.11 sú znázornené tieto dva druhy dutín pre obidve najtesnejšie štruktúry. Počet oktaedrických dutín je ten istý ako počet guľ obsiahnutých v danej najtesnejšej štruktúre, kým počet tetraedrických dutín je dvojnásobný.



a)



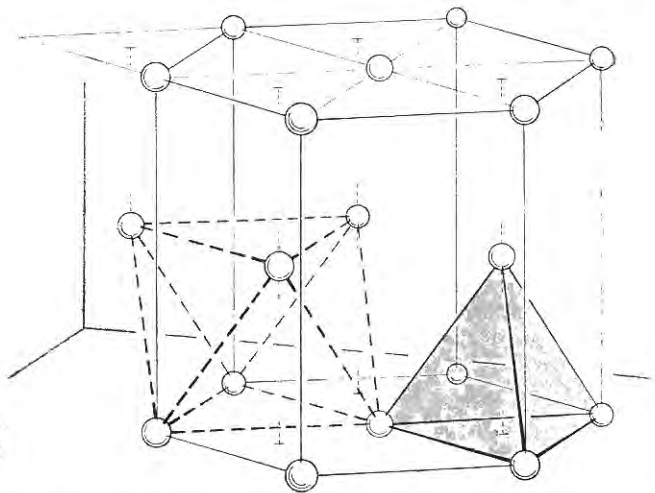
b)



c)

Obr. 19.10. a) Vznik tetraedrickej dutiny (na ľavo) a oktaedrickej dutiny (na pravo). Znázornenie vzniku týchto dutín pri dotyku guľ: b) tetraedrickej, c) oktaedrickej dutiny.

Predstava o oktaedrických a tetraedrických dutinách v najtesnejších štruktúrach je veľmi užitočná pre vysvetľovanie kryštálových štruktúr zličenín kovov. Mnoho takýchto štruktúr si totiž môžeme odvodiť tak, že uzly najtesnejšej štruktúry obsadíme objemnejšími časticami a do oktaedrických alebo tetraedrických dutín, prípadne do ich určitej časti, vložíme potom častice menšieho objemu. Napríklad z najtesnejšej kubickej plošne centrovanej štruktúry, obsadenej chloridovými aniónmi, vznikne štruktúra chloridu sodného zasadením sodných kationov do oktaedrických dutín. Podobne z najtesnejšej kubickej plošne centrovanej, prípadne hexagonálnej štruktúry, obsadenej atómami síry, sa získa štruktúra sfaleritu, prípadne wurtzitu vyplnením jednej polovice tetraedrických dutín atómami zinku. Alebo ak vložíme atómy hliníka do dvoch tretín oktaedrických dutín medzi atómami kyslíka, nachádzajúcimi sa v najtesnejšej hexagonálnej štruktúre, rezultuje štruktúra korundu.



Obr. 19.11. Oktaedrické a tetraedrické dutiny v hexagonálnej štruktúre

Väčšina kovov tvorí štruktúry zodpovedajúce prvému alebo druhému typu, a len z menšej časti tretiemu. V tab. 19.1 sú uvedené kryštálové štruktúry rôznych kovov.

Tabuľka 19.1

PREHLAD KRYŠTÁLOVÝCH ŠTRUKTÚR KOVOV

Štruktúry s najtesnejším usporiadaním koordinačné číslo 12

Kubická plošne centrovaná štruktúra

Cu, Ag, Au, Al, Pb,
Th, γ -Fe, α -Co, Ni,
Rh, Pd, Ir, Pt

Hexagonálna štruktúra

Be, Mg, Zn, Cd,
Ti, Zr, Hf,
Cr, Co, Ru, Os

Kubická priestorovo centrovaná štruktúra koordinačné číslo 8 + 6

Li, Na, K, V, Ta, α -Cr, Mo,
W, α -Fe, δ -Cr

Pri polokovoch alebo im blízkych kovoch z podskupín b, pri ktorých sa medzi atómami zreteľne uplatňujú kovalentné väzby, nezodpovedajú, pravda, kryštálové štruktúry uvedeným trom čisto kovovým typom, ale veľmi často sa blížia k štruktúram nekovov s kovalentnými väzbami. V podskupine germánia má germánium a sivý cín diamantovú štruktúru, v podskupine arzénu majú bežné kovové modifikácie arzénu, antimónu a bizmutu vrstevnatú štruktúru a v podskupine selénu majú polokovy selén a telúr vo svojich kovových modifikáciách refazcovú štruktúru.

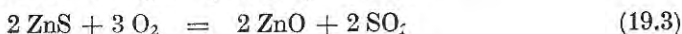
Spôsoby prípravy kovov

Najdôležitejší spôsob prípravy kovov z rúd je založený na redukcii ich *oxidov*. Možnosť redukcie oxidov sa dá približne posúdiť podľa veľkosti elektronegativity kovov, pretože tento proces možno aspoň zhruba považovať za redukciiu kationov kovov, nachádzajúcich sa v kryštálovej štruktúre oxidov (aj keď nie v čiste iónovom stave), na neutrálne atómy elementárneho kovu. Kovy, ktoré majú väčšiu elektronegativitu ako zinok (1,6), môžu sa zo svojich oxidov vyredukovať pri vyššej teplote vodíkom (pozri str. 237). Dobrým redukčným činidlom oxidov je aj uhlík, s ktorým sa dá ešte aj redukcia napr. oxidu zinočnatého alebo chromitého. Uhlík je významný najmä pre hutnícku výrobu kovov (berie sa väčšinou koks), nemožno ho však použiť na redukciiu oxidov tých kovov, ktoré s ním v žiari reagujú za vzniku karbidov. V takých prípadoch sa redukcia uskutočňuje hliníkom (aluminotermia; pozri str. 475), prípadne horčíkom, ktoré majú veľkú afinitu ku kyslíku a sú schopné odoberať ho aj oxidom málo elektronegatívnych kovov.

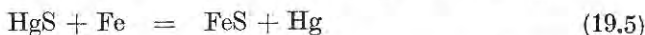
Z iných kyslíkatých rúd prichádzajú do úvahy *uhlíčitany*, ktoré možno podobne ako oxidy redukovať uhlíkom, pretože sa pri zahrievaní rozkladajú na ox kovu a oxid uhlíčitý



Iné technicky významné spôsoby prípravy kovov využívajú ich *sulfidy*. Zvyčajne sa postupuje tak, že sa sulfidy zahrievaním na vzduchu, t. j. pražením (pozri str. 315), zbavia síry, ktorá sa zoxидуje na oxid siričitý. Sulfid sa tým súčasne prevedie na oxid, z ktorého sa kov opäť vyredukuje uhlíkom



Niekedy sa získava kov zo sulfidov zahrievaním sulfidu s práškovým železom



Menej významná je redukcia kovových *halogenidov*, ktorá sa robí pôsobením málo elektronegatívnych kovov, ako je vápnik, sodík alebo draslík. Halogenidy ťažkých kovov sa môžu spravidla ľahko redukovať zahriatím v prúde vodíka. Veľký význam však nadobudla metóda termického rozkladu halogenidov, najmä jodidov kovov na elektricky rozžeravenom volfrámovom drôte (A. E. van Arkel a J. H. de Boer 1924)



Kov pripravený podľa tejto metódy sa vyznačuje veľkou čistotou, a preto ju možno použiť aj na čistenie (rafináciu) surových, najmä ťažko taviteľných kovov.

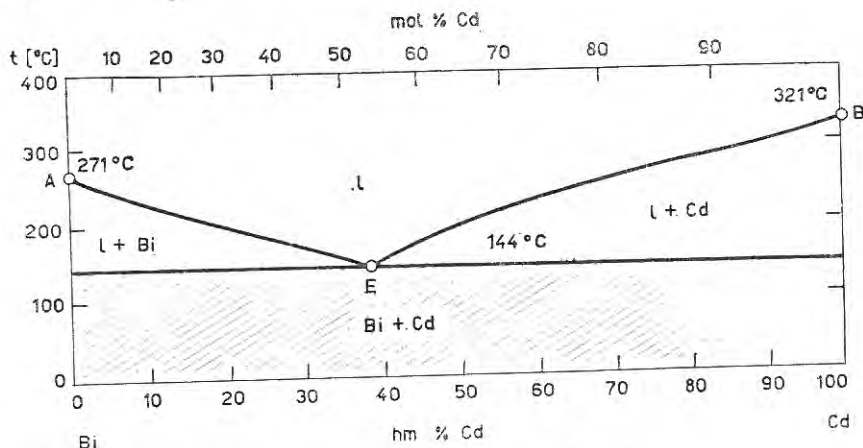
Mnohé kovy sa v súčasnosti pripravujú *elektrolýzou tavenín* halogenidov, hydroxidov alebo oxidov, spravidla v zmesi s inými zlúčeninami, ktoré znižujú bod topenia a zvyšujú vodivosť bez toho, že by sa pri daných podmienkach samy elektrolyticky rozkladali. Týmto spôsobom sa napr. technicky pripravuje sodík, horčík, vápnik a hliník.

Často sa kovy vylučujú aj *elektrolýzou vodných roztokov* svojich solí. Tento spôsob sa používa v technickej praxi najmä na prípravu kovov v čistom stave, prípadne na rafináciu surových kovov alebo na pokovovanie predmetov na ochranu proti korózii.

ZLIATINY

Tuhnutie kovových tavenín

Ak uvedieme do styku dva alebo viac roztavených kovov, zlejú sa často na homogénnu kvapalinu, ktorá potom dostatočným znížením teploty tuhne. Pomery pri tuhnutí sa znázorňujú *diagramom tuhnutia*, v ktorom na os úsečiek nanášame obsah jednej z obidvoch zložiek, napr. v hmotnostných, prípadne mólových percentách, a na os poradnic teplotu. V nasledujúcej stati opíšeme niektoré najdôležitejšie prípady, pričom sa obmedzíme na sústavy, ktorých zložky sa v kvapalnom stave neobmedzene miešajú.

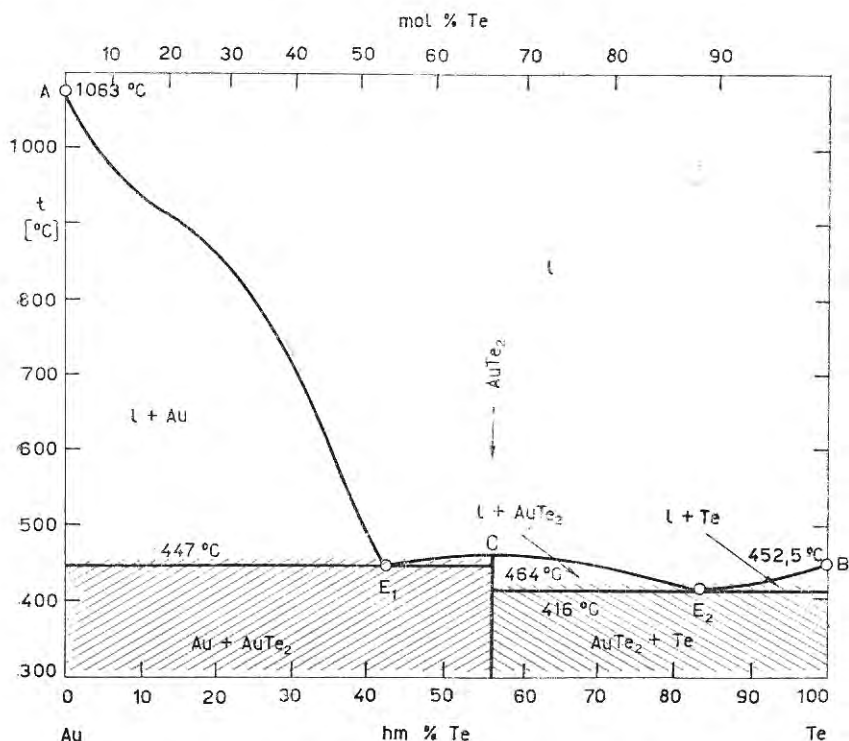


Obr. 19.12. Diagram tuhnutia sústavy bizmut—kadmium (l-kvapalná fáza)

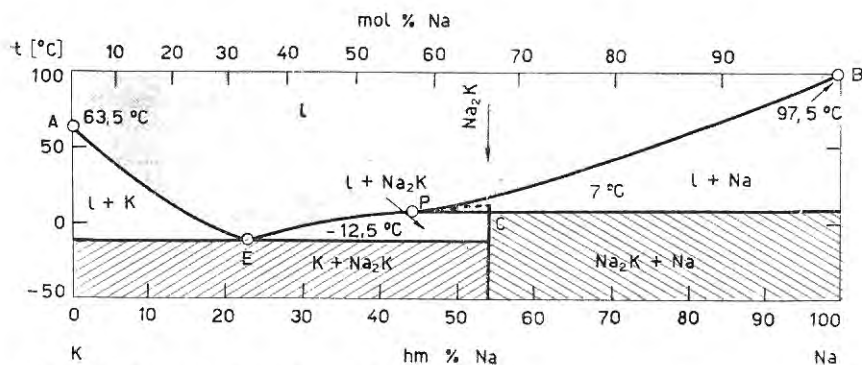
1. Obidve zložky sa v tuhom stave nemiešajú a kryštalizujú z taveniny v *čistom stave*. Tento prípad nastáva napr. v sústave kadmium — bizmut, ktorej diagram tuhnutia je znázornený na obr. 19.12. Ak necháme roztavenú sústavu kadmia s bizmutom pomaly chladnúť, kryštalizuje z taveniny, ktorá obsahuje viac než 40 hm. % kadmia, najprv kadmium a z taveniny, ktorá má nad 60 hm. % bizmutu, kryštalizuje najprv bizmut. Tým sa tavenina čoraz viac obohacuje druhou zložkou. Súčasne klesá bod tuhnutia, a to v prvom prípade podľa krivky BE, v druhom prípade obdobne podľa krivky AE. Krvka BE zodpovedá teda rovnováhe medzi taveninou a kadmium, kým krivka AE zodpovedá rovnováhe medzi taveninou a bizmutom. Tieto krivky označujeme ako *krivky tuhnutia*. Obidve krivky tuhnutia sa pretínajú v bode E, v ktorom sú obidva kovy v rovnováhe s taveninou konštantného zloženia (40 hm. % kadmia a 60 hm. % bizmutu). Táto tavenina tuhne ako celok bez zmeny zloženia na zmes jemných kryštálikov čistých zložiek, tzv. *eutektikum*; príslušná teplota (144°C) sa nazýva *eutektická*. Pod eutektickou teplotou už v danej sústave nemôže existovať kvapalná fáza.

2. Obidve zložky tvoria v tuhej fáze *stechiometrickú zlúčeninu*. V takomto prípade pozorujeme na diagrame tuhnutia maximum, ktoré vyznačuje zloženie príslušnej zlúčeniny. Ako príklad možno uviesť sústavu zlato — telúr, ktorá má dia-

gram tuhnutia na obr. 19.13. Bod C udáva bod topenia zličeniny AuTe_2 (464°C). Body E_1 a E_2 určujú dve rôzne eutektiká: prvé, stanovené bodom E_1 (pri 447°C), obsahuje zlato a zličeninu AuTe_2 a druhé, dané bodom E_2 (pri 416°C), obsahuje zličeninu AuTe_2 a telúr. Diagram je vlastne kombináciou dvoch jednoduchých diagramov pre sústavy Au-AuTe_2 a $\text{AuTe}_2\text{-Te}$.



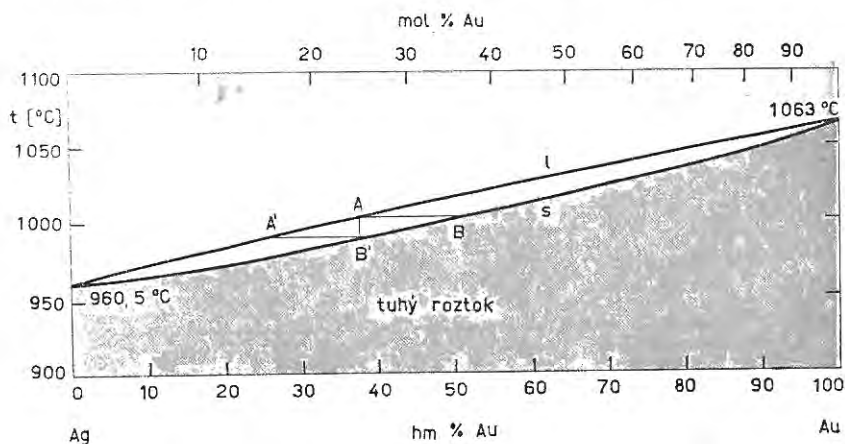
Obr. 19.13. Diagram tuhnutia sústavy zlato — telúr



Obr. 19.14. Diagram tuhnutia sústavy draslík — sodík

Zložky často tvoria niekoľko zlúčenín. V tomto prípade diagram tuhnutia zahrňuje pre každú zlúčeninu maximum a dva eutektické body po jeho stranách. Také diagramy tuhnutia sa vyskytujú aj pri iných sústavách, nielen kovových, napr. pri sústave kyseliny sírovej a vody (pozri str. 328) alebo pri sústave amoniaku a vody (pozri str. 346).

Môže sa vyskytnúť prípad, že zlúčenina prítomná v sústave sa pri zahrievaní už pod bodom topenia rozkladá, pričom odlučuje tuhú fázu a vzniká tavenina iného zloženia než tuhá fáza. Príkladom môže byť sústava draslík—sodík, v ktorej existuje zlúčenina Na_2K , ktorá sa pri 7°C rozkladá na tuhý sodík a taveninu. Diagram tuhnutia (obr. 19.14) javí zlom určený bodom P, v ktorom sa pretínajú krivky tuhnutia BP a EP, a ten udáva zloženie taveniny. Bod C, ktorý predstavuje neskutocné maximum krivky tuhnutia EP, udáva zloženie zlúčeniny. Teplota zodpovedajúca bodu P nazýva sa *peritektická*; od eutektickej teploty sa líši tým, že pod ňou obstoí kvapalná fáza. Rozklad, ktorý prebieha pri peritektickej teplote, označuje sa ako *inkongruentné topenie* a ním vytvorené fázy predstavujú tzv. *peritektikum*. Naproti tomu topenie zlúčeniny, pri ktorom vznikajúca tavenina má rovnaké zloženie ako tuhá fáza, je *kongruentné*.



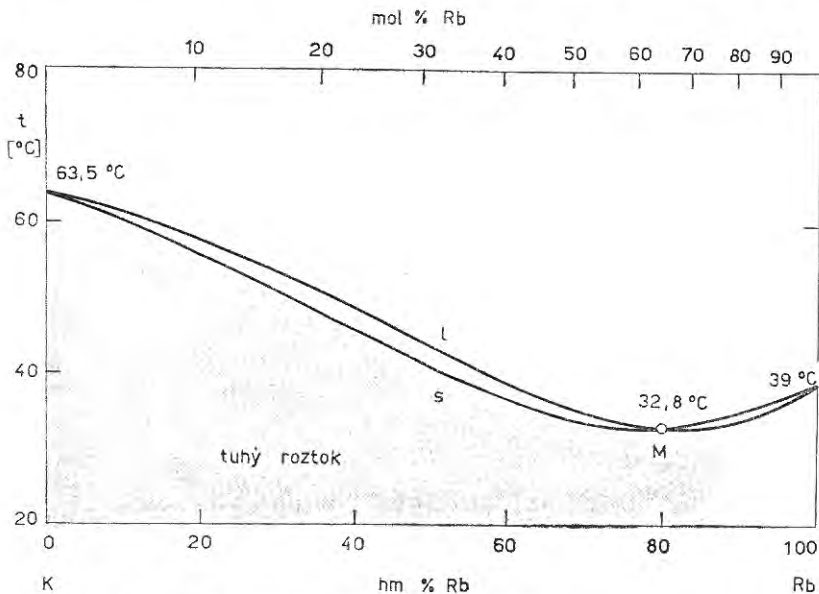
Obr. 19.15. Diagram tuhnutia sústavy striebro — zlato

3. Obidve zložky sú v tuhom stave neobmedzene miešateľné a tvoria *zmesové kryštály*. Diagramy tuhnutia týchto sústav sa podstatne líšia od predchádzajúcich typov. Príkladom tohto správania sa je sústava striebro — zlato. Tavenina a zmesové kryštály, ktoré sú s ňou v rovnováhe, líšia sa od seba zložením pri všetkých teplotách medzi bodmi topenia čistých zložiek. V diagrame tuhnutia (obr. 19.15) dostávame dve krivky: horná l (liquidus) udáva body tuhnutia v závislosti od zloženia kvapalnej fázy a dolná s (solidus) zase body topenia v závislosti od zloženia tuhej fázy. Ak ochladzujeme napr. taveninu, ktorej zloženie je dané bodom A, vylučujú sa z nej pri tuhnutí zmesové kryštály zloženého bodom B. Tavenina sa tak ochudobňuje o zlato a jej bod tuhnutia klesá pozdĺž krivky AA'. Ak je ochladzovanie veľmi pomalé takže zmesové kryštály sú neustále v rovnováhe s taveninou, mení sa zloženie všetkých kryštálov, a to pozdĺž krivky BB'. V bode B' celá sústava stuhne a má rovnaké zloženie, aké mala pôvodná tavenina.

Častým prípadom je, že bod topenia zmesových kryštálov má minimum ležiace pod bodom topenia obidvoch zložiek. Príkladom toho je sústava draslík—rubídium, v diagrame tuhnutia ktorej (obr. 19.16) sa objavuje minimum M, spoločné pre obidve krivky l a s. Pri zodpovedajúcej

teploty ($32,8^{\circ}\text{C}$) sa sústava topí a tuhne na homogénne kryštály toho istého zloženia (20 hm.% draslíka a 80. hm. % rubídia).

Doteraz sme predpokladali, že v tuhej fáze sú obidve zložky alebo nemiešateľné, alebo naopak neobmedzeno miešateľné. Môže sa však vyskytnúť aj prípad obmedzenej miešateľnosti, napr. pri sústave striebro—meď. Diagram tuhnutia tejto sústavy (obr. 19.17) sa podobá jednoduchému diagramu sústavy, ktorej zložky netvoria zlúčeniny ani zmesové kryštály (porovnaj obr. 19.12). Na jeho okrajoch sa však ešte nachádzajú oblasti zmesových kryštálov, ktoré sú navzájom oddelené dvojfázovými областami. Fáza, označená ako α , predstavuje kryštály striebra,



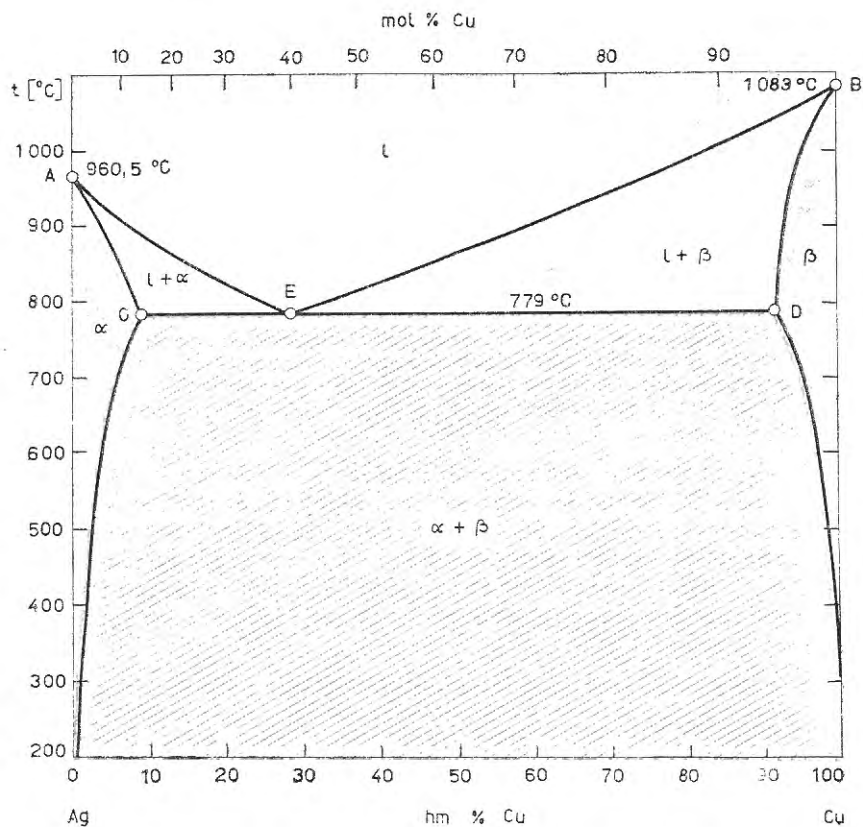
Obr. 19.16. Diagram tuhnutia sústavy draslík—rubídium

ktoré obsahujú určité množstvo medi a fáza, označená ako β , je zasa tvorená kryštálmi medi s malým obsahom striebra. Ak ochladzujeme taveninu, ktorej zloženie sa nachádza medzi bodmi C a E, vylučuje sa z nej α -fáza a jej bod tuhnutia klesá podľa krivky AE; zloženie α -fázy sa pritom mení podľa krivky AC. Pri dosiahnutí eutektickej teploty (779°C), určenej bodom E, stuhne všetka tavenina ako eutektikum, skladujúce sa z α - a β -fázy, ktorých zloženie udávajú body C a D. Obdobne je to aj pri ochladzovaní taveniny so zložením medzi bodmi D a E, lenže v tom prípade z nej kryštalizuje β -fáza. Ak má ale sústava zloženie medzi bodmi A a C, prípadne B a D, získa sa stuhnutím taveniny len α -, prípadne β -fáza, za predpokladu ustálovania rovnovážneho zloženia v celej tuhej fáze.

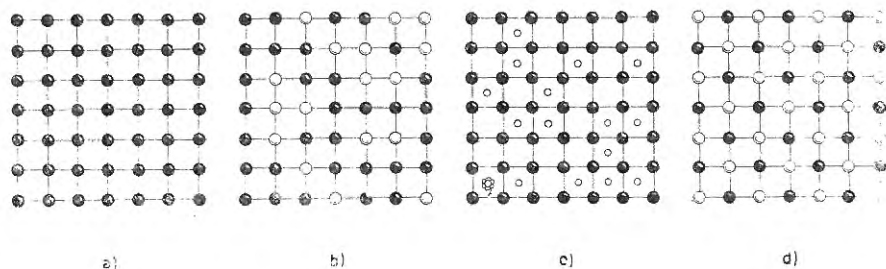
Štruktúra zmesových kryštálov kovov

Zmesové kryštály kovov možno podľa ich vnútornej stavby rozdeliť na *substitučné* a *intersticiálne* (medzimriežkové).

Substitučné zmesové kryštály (obr. 19.18b) vznikajú tak, že v kryštálovej štruktúre jedného kovu sú niektoré atómy nahradené atómami iného kovu. Napríklad v kryštáli striebra môžu sa jednotlivé atómy Ag postupne nahradzovať bez zmeny štruktúry atómami Au, až úplnou náhradou vznikne kryštál čistého zlata,



Obr. 19.17. Diagram tuhnutia sústavy striebro—meď



Obr. 19.18. Schéma usporiadania atómov;

a) v čistom kove, b) v substitučnom zmesovom kryštáli, c) v intersticiálnom zmesovom kryštáli a d) v hyperštruktúre.

štruktúra ktorého je zhodná s kryštálovou štruktúrou striebra. Substitučné zmesové kryštály sa vyskytujú najmä pri kovoch chemicky veľmi podobných, ktoré sa nachádzajú v tej istej podskupine periodickej sústavy. Okrem uvedeného príkladu striebro—zlato vytvárajú ich aj dvojice draslík—rubídium, kobalt—nikel, molybdén—volfrám, nikel—paládium, antimón—bismut a i. Pre tvorbu zmesových kryštálov je významná aj pomerná veľkosť atómov obidvoch kovov, pretože pri náhrade niektorých atómov v kryštálovej štruktúre inými nastáva deformácia štruktúry a menia sa rozmery základnej bunky. Ak je rozdiel medzi kovovými polormi atómov kovov väčší než asi 15 % polomeru základného kovu, substitučné zmesové kryštály sa nevytvárajú.

Tvorba zmesových kryštálov je pravidelne spojená so znížením elektrickej vodivosti, ktoré je tým väčšie, čím viac cudzích atómov je prítomných v štruktúre daného kovu. Možno to vysvetliť tým, že cudzie atómy sú nepravidelne rozmiestnené, čím prekážajú do istej miery vytváraniu stacionárnych vln elektrónov a ich stredná voľná dráha sa tak znižuje. So vstupom cudzích atómov je badateľné i zmenšenie ťažnosti kovov, pretože sa tým sťažujú vzájomné sklzy atómových vrstiev.

Menej časté sú intersticiálne zmesové kryštály (obr. 19.18c), ktoré sa označujú aj ako *tuhé roztoky*. Pri ich vzniku vstupujú malé atómy (H, B, C alebo N) do medzier v najtesnejšej kovovej štruktúre. Pomer polomeru atómu ľahkého prvku k polomeru atómu kovu nesmie byť pri tom väčší než 0,41 pre atóm v tetraedrickej medzere a 0,59 v oktaedrickej medzere. Intersticiálne zmesové kryštály nachádzame pri prechodných kovoch a sú podstatou prevažnej väčšiny ich hydridov, boridov, karbidov a nitridov, pri ktorých sa o nich tiež píše.

Veľký technický význam má tvorba intersticiálnych zmesových kryštálov železa s uhlíkom. No tá je komplikovaná tým, že pomer polomerov atómov uhlíka a železa je 0,60 a je teda veľmi blízky uvedenej kritickej hodnote. Tuhý roztok uhlíka v γ -železe je *austenit*, ktorého rýchlym ochladením sa získa *martenzit*, presýtený tuhý roztok uhlíka v α -železe, ktorý vyniká mimoriadnou tvrdosťou. Premena austenitu na martenzit je podstatou kalenia ocele, ktorým oceľ získava svoju charakteristickú tvrdosť (pozri str. 641).

V prípade substitučných zmesových kryštálov s pomerom počtu atómov 1 : 1, prípadne 3 : 1 môže pri ochladení na dostatočne nízku teplotu nastať premena náhodného rozmiestnenia atómov na ich pravidelné usporiadanie po celej štruktúre. Taký proces označujeme ako vznik tzv. *hyperštruktúry* (obr. 19.18d). Možnosť vzniku hyperštruktúry je podmienená tepelnou energiou atómov, rozdielom v potencionalnej energii neusporiadaného a usporiadaného stavu, ako aj veľkosťou energetickej bariéry spojenej s výmenou miesta medzi dvoma atómami. Ide tu o kooperatívny fenomén¹⁾, podobne ako feromagnetizmus alebo, ako sme poznali, supravodivosť (pozri str. 455). Zliatiny s hyperštruktúrou sa výrazne líšia od neusporiadaných zmesových kryštálov niektorými fyzikálnymi vlastnosťami. Majú napr. podstatne vyššiu elektrickú vodivosť a aj ich ťažnosť je pomerne väčšia. Hyperštruktúry sa pozorovali napr. pri zliatinách CuAu, AuCu₃, Ni₃Fe, Au₃Zn, Fe₃Al a i.

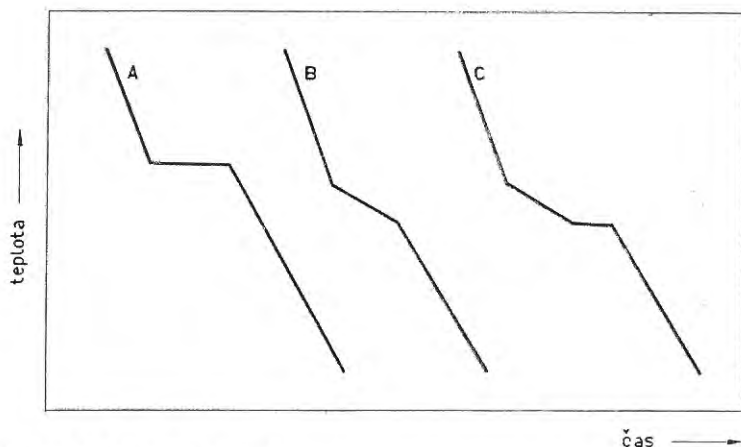
Metódy výskumu zliatin

Pre výskum zliatin majú prvoradý význam fyzikálne metódy, ktoré tvoria náplň tzv. *fyzikálnochemickej analýzy*, zakladateľom ktorej sa stal N. S. Kurnakov (1903). Podstata fyzikálnochemickej analýzy je v určovaní zmeny niektorej fyzikálnej vlastnosti (tlaku pary,

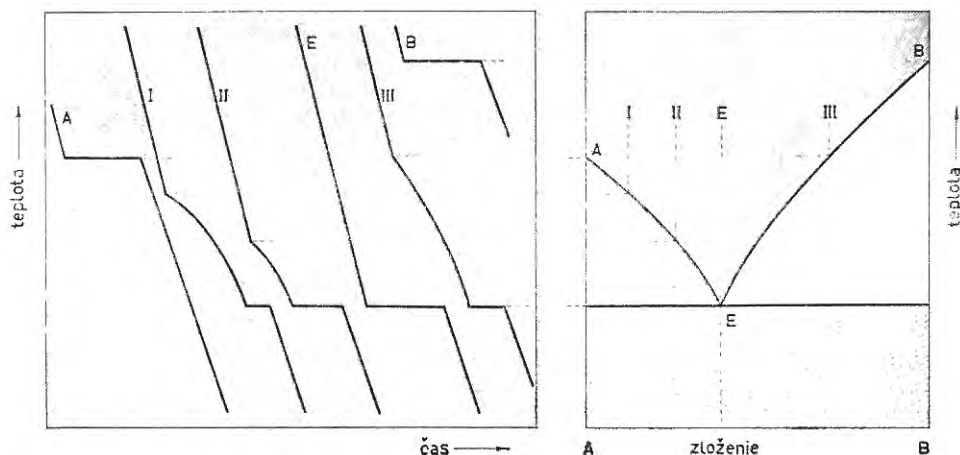
¹⁾ Podstata kooperatívnych fenoménov je všeobecne v tom, že častice (atómy, molekuly a pod.) si určitú vlastnosť navzájom ovplyvňujú vo väčších skupinách.

bodú topenia, hustoty, mernej tepelnej kapacity, elektrickej vodivosti, magnetickej susceptibility a i.) sústavy v závislosti od jej zloženia, ktoré sa plynule mení. Výsledky merania sa potom znázorňujú graficky, a to tak, že zloženie, vyjadrené v hmotnostných alebo mólových zlomkoch, prípadne v percentách jednej zo zložiek sústavy, sa nanáša na os úsečiek, kým hodnoty sledovanej fyzikálnej veličiny sa nanášajú na os poradníc. Získané diagramy podľa tvaru kriviek informujú o fázových zmenách prebiehajúcich v sústave a umožňujú stanoviť podstatu týchto zmien, ako aj charakter vznikajúcej tuhej fázy, prípadne jej zloženie.

Osobitným druhom fyzikálnochemickej analýzy, ktorý sa pri výskume zliatin najčastejšie používa, je tzv. *termická analýza*. Zakladá sa na zisťovaní tepelných efektov, ktoré nastávajú pri fázových zmenách v danej sústave, a to na základe zmien jej teploty v závislosti od času. Ak na os úsečiek nanášame čas a na os poradníc zodpovedajúcu teplotu taveniny pri jej samovoľnom ochladnutí, obdržíme tzv. *krivku chladnutia*. Na obr. 19.19 je znázornených niekoľko typických kriviek chladnutia. Krivka A patrí sústave, ktorá tuhne bez toho, že by pritom menila svoje zloženie (čisté kovy a zliatiny s eutektickým zložením). Vidíme, že v určitom časovom intervale



Obr. 19.19. Krivky chladnutia



Obr. 19.20. Zostrojenie diagramu tuhnutia z kriviek chladnutia

sa klesanie teploty zastaví, čo sa na krivke tuhnutia prejaví vodorovným úsekom. Toto prerušenie chladnutia je spôsobené tým, že pri premene kvapalnej fázy na tuhú uvoľňuje sa skupenské teplo tuhnutia. Krivka B zodpovedá sústave, v ktorej má kvapalná a tuhá fáza pri tuhnutí rôzne zloženie. Bod tuhnutia tu v priebehu kryštalizácie klesá, takže aby kryštalizácia mohla pokračovať, musí sa sústava ochladzovať. Rýchlosť ochladzovania sa však znižuje uvoľňovaným skupenským teplom a v dôsledku toho krivka chladnutia javí zlom (na krivke B). V prípade, že sa pri ochladzovaní dosiahne eutektická teplota, vznikne vodorovný úsek (krivka C), z dĺžky ktorého možno predpokladať obsah eutektika v stuhnutej tavenine. Na základe kriviek chladnutia, vynesených pre rad tavenín s dvoma zložkami pri rôznom pomere ich hmotností, možno zostrojiť diagram tuhnutia skúmanej sústavy. Spôsob zostrojenia tohto diagramu je schematicky vyznačený na obr. 19.20.

Okrem termickej analýzy sa pri výskume zliatin často robí mikroskopické pozorovanie ich povrchov. Tieto povrchy sa predtým vybrúsia, vyleštia a potom naleptajú chemickými činidlami (roztokmi kyselín, hydroxidov, rôznych solí a pod.), prípadne aj sfarbia. V ostatnom čase sa pre štúdium zliatin uplatňujú metódy röntgenovej štruktúrnej analýzy, ktoré umožňujú stanoviť štruktúru prítomných kryštálov, čo je v podstate základ pre pochopenie zloženia i vlastností zliatin. Naproti tomu možnosti výskumu zliatin chemickými metódami sú veľmi obmedzené, pretože sa zo zliatin často nedajú izolovať zlúčeniny kovov, ktoré obsahujú. Niekedy dokonca ani z výsledkov analýzy takých zlúčenín nemožno správne určiť ich zloženie, a to vzhľadom na rôzne defekty v ich kryštálovej štruktúre, prítomnosť vakancií a pod.

Intermetalické zlúčeniny a fázy

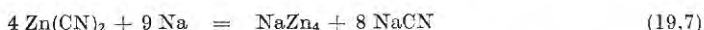
Na základe termickej analýzy bola objavená existencia veľkého počtu zlúčenín kovov navzájom, ktoré sa súborne označujú ako *intermetalické zlúčeniny*. Zloženie týchto zlúčenín väčšinou nezodpovedá normálnym stechiometrickým mocenstvám, prípadne oxidačným stupňom, ktoré kovy uplatňujú v zlúčeninách iónového alebo kovalentného typu, a je teda *nevalenčné*. Často pri nich pomer počtu atómov nie je určený jednoduchým pomerom malých čísel, napr. $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$, Cu_3Sn_8 , Cu_9Al_4 a i. Určité dva prvky sú zvyčajne schopné tvoriť viacero intermetalických zlúčenín, pričom sa ich zloženie neriadí zákonom násobných zlučovacích pomerov. Napríklad sodík vytvára s ortuťou viacero zlúčenín: NaHg_4 , NaHg_2 , Na_7Hg_8 , NaHg , Na_3Hg_2 , Na_5Hg_2 , Na_3Hg . Intermetalické zlúčeniny často nevyhovujú ani zákonu stálych zlučovacích pomerov a ich zloženie sa môže v určitých medziach meniť, to znamená, že sú *bertolídmi* (pozri str. 175). Z toho dôvodu sa intermetalické zlúčeniny zahrňujú do širšej kategórie tzv. *intermetalických fáz*, ktorými rozumieme kovové kryštály, ktoré sa tvoria v sústavách kovov v určitej oblasti zloženia a ktorých zloženie možno odvodiť od vzorcov ideálnych zlúčenín s presným stechiometrickým zložením. Ich existenčné oblasti sú v diagramoch tuhnutia oddelené od oblastí čistých zložiek alebo aj zmesových kryštálov dvojfázových oblastami, v ktorých sa vyskytujú súčasne tavenina aj kryštály, prípadne kryštály rôzneho druhu. Intermetalické fázy možno považovať za chemické zlúčeniny, ak chemickú zlúčeninu charakterizujeme ako homogénnu zloženú látku, ktorej vlastnosti nemožno previesť plynulou zmenou zloženia na vlastnosti ktorejkoľvek jej zložky (H. Remy). Je zrejmé, že s intermetalickými fázami sú dosť príbuzné substitučné zmesové kryštály, líšia sa však od nich spojitým vzťahom k zloženiu a štruktúre obidvoch čistých zložiek alebo aspoň jednej z nich (pozri str. 464).

Intermetalické zlúčeniny prejavujú viac alebo menej zmenené vlastnosti v porovnaní s kovmi, ktoré ich vytvárajú. Sú väčšinou krehkejšie než čisté kovy a často majú aj menšiu elektrickú vodivosť. Vo všeobecnosti sa vlastnosti týchto zlúčenín líšia od kovových vlastností tým viac, čím rozdielnejšiu elektronegativitu majú ich zložky. Pri zložkách s veľmi rozdielnymi elektronegativitami javia niekedy inter-

metalické zlúčeniny aj normálne „valenčné“ zloženie, napr. Mg_2Sn , Mg_2Pb , Li_3Sb , Mg_3Bi_2 a pod. Také zlúčeniny majú vlastnosti dosť blízke binárnym zlúčeninám kovov ako sú oxidy, sulfidy alebo halogenidy, sú elektricky takmer nevodivé a tiež ich kryštálové štruktúry zodpovedajú valenčným typom (antištruktúra fluoridu vápenatého, fluoridu bizmutitého, A-typu M_2O_3 a i.). K tomuto druhu intermetalických zlúčení sa úzko primykajú mnohé binárne zlúčeniny kovov s prvkami slabo nekovo-ového, prípadne polokovo-ového charakteru, ako silicidy, fosfidy, arzenidy alebo teluridy.

Intermetalické zlúčenia často vznikajú zo svojich prvkov za silného vývinu tepla a sú veľmi stabilné. Ich zlučovacie tepla sa všetky zväčšujú s poklesom elektro-negativít pôvodných zložiek, takže aj pevnosť ich väzieb v tomto zmysle stúpa.

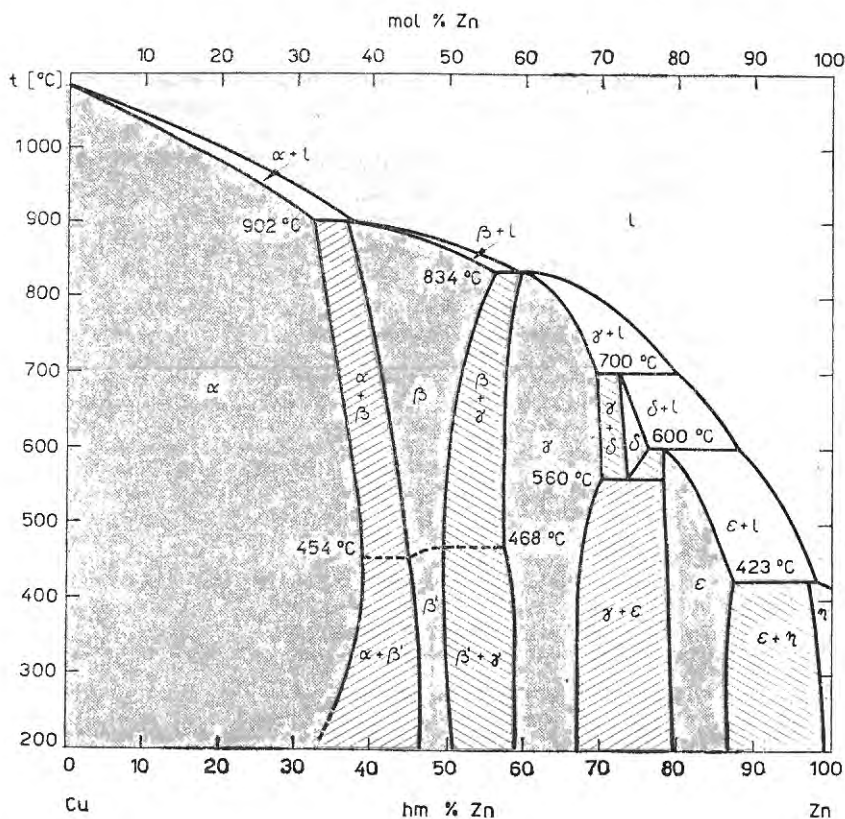
Niektoré zlúčeniny možno pripraviť aj reakciou alkalickej kovov s vhodnými zlúčeninami kovov v kvapalnom amoniaku



Zaujímavá je skutočnosť, že mnohé intermetalické zlúčeniny, ktoré obsahujú kovy IVb až Vlb podskupiny periodickej sústavy, sa rozpúšťajú v kvapalnom amoniaku na intenzívne sfarbené roztoky, ktoré vedú elektrický prúd. Toto rozpúšťanie je teda nevyhnutne spojené s ionizáciou príslušných zlúčení. Pri elektrolyze sa podľa toho menej elektropozitívny kov vylučuje na anóde a druhý zasa na katóde. V prípade elektrolyzy roztoku zlúčeniny Na_4Pb_9 sa napr. na anóde vylučuje olovo, kým na katóde sodík, a to presne podľa elektrolytického zákona. Preto možno oprávnené predpokladať, že olovo je v roztoku prítomné ako záporne nabitý, pričom vytvára polyplumbidové anióny Pb_9^{4-} , ktoré možno prirovnáť napr. k polyjodidovým aniónom (pozri str. 303). Anióny Pb_9^{4-} zrejme vznikajú z aniónov Pb^{4-} , s elektrónovou konfiguráciou vzácneho plynu, pripojením neutrálnych atómov olova a zoskupujú sa potom na agregáty ultra-mikroskopickej veľkosti.

V niektorých prípadoch je pre zloženie a štruktúru intermetalických zlúčení rozhodujúci pomer počtu valenčných elektrónov k počtu atómov (*Humeho-Rotheryho pravidlo*). Za valenčné elektróny sa v tomto prípade považujú len elektróny vo vrstve n , teda bez elektrónov v orbitáloch $(n-1)d$; pri kovoch VIII. skupiny sa počet valenčných elektrónov považuje konvenčne rovný nule. Pri zlievaní dvoch kovov, ktoré majú rôzny počet valenčných elektrónov, získa sa väčšinou ten istý rad kovových fáz, označených ako α , β , γ , ϵ a η . Vhodným príkladom je sústava meď — zinok, ktorej diagram tuhnutia je znázornený na obr. 19.21. Prídavok zinku k medi spôsobuje najprv nahradzovanie atómov medi v plošne centrovanej kubickej štruktúre atómami zinku, čím vzniká α -fáza zmesových kryštálov. Súčasne však vzrastá pomer valenčných elektrónov k atómom, pretože každý atóm zinku poskytuje dva valenčné elektróny. Len čo sústava obsahuje toľko zinku, že pomer valenčných elektrónov k atómom dosiahne hodnoty $21/14 = 3/2$, α -fáza prechádza na kubickú priestorovo centrovanú intermetalickú β -fázu (CuZn) s neusporiadaným rozmiestnením atómov do mriežkových polôh. Táto fáza sa pri teplote nižšie 468 °C mení na β' -fázu, ktorá sa vyznačuje usporiadaným rozmiestnením atómov v štruktúre (hyperštruktúra β -fázy). Ďalším prídavkom zinku pri pomere valenčných elektrónov k atómom rovnajúcim sa $21/13$ prechádza β -fáza na zložitú kubickú γ -fázu (Cu_5Zn_8) a tá potom pri pomere valenčných elektrónov k atómom $21/12 = 7/4$ na nejtesnejšiu hexagonálnu ϵ -fázu (CuZn_3). Pri ešte vyššom obsahu zinku sa postupne tvorí η -fáza zmesových kryštálov zinku a medi s deformovanou hexagonálnou štruktúrou.

Možno povedať, že pomer valenčných elektrónov k atómom rovný $3:2$ všeobecne platí pre každú β -fázu, $21:13$ pre každú γ -fázu a $7:4$ pre ϵ -fázu. V tab. 19.2 je uvedené zloženie niektorých typických intermetalických fáz β , γ a ϵ .



Obr. 19.21. Diagram tuhnutia sústavy meď–zinok

Tabuľka 19.2

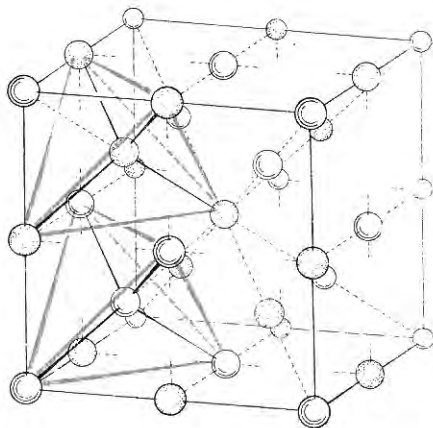
ZLOŽENIE INTERMETALICKÝCH FÁZ PODĽA HUMEHO–ROTHERYHO

β -fázy 21:14 = 3:2	γ -fázy 21:13	ϵ -fázy 21:12 = 7:4
CuZn	Cu ₅ Zn ₈	CuZn ₃
AgZn	Ag ₅ Zn ₈	AgZn ₃
AgCd	Ag ₅ Cd ₈	AgCd ₃
Cu ₅ Sn	Cu ₃₁ Sn ₈	Cu ₃ Sn
CuBe	...	CuBe ₃
Cu ₃ Al	Cu ₉ Al ₄	...
...	Ni ₅ Zn ₂₁	...

Humeho–Rotheryho pravidlo možno teoreticky objasniť tým, že po obsadení valenčného pásu danej fázy valenčnými elektrónmi musia ďalšie elektróny vstupovať do vyššieho pásu, takže je energeticky výhodnejší vznik novej fázy, ktorá obsahuje vo valenčnom pásu väčší počet energetických hladín. Výpočtami sa ukázalo, že stredný počet elektrónov, pripadajúci na jeden atóm,

ktorý je potrebný na zaplnenie valenčného pásu, je pri α -fáze 1,36, pri β -fáze 1,48, pri γ -fáze 1,54 a pri ε -fáze 1,69. Podľa Humeho – Rotheryho pravidla sa počet valenčných elektrónov na jeden atóm, vyžadovaný pre fázu β , γ a ε , rovná 1,50; 1,615 a 1,75. Je teda zrejma úzka súvislosť medzi koncentráciou valenčných elektrónov, pri ktorej vzniká príslušná fáza, a strednou koncentráciou elektrónov, pri ktorej je obsadený valenčný pás tejto fázy.

Pri značnom rozdiely v kovových polomeroch atómov dvoch kovov, ktoré tvoria intermetalickú fázu, sú pre jej štruktúru rozhodujúce predovšetkým geometrické požiadavky kryštálovej mriežky. V prípade zliatin s pomerom počtu atómov 1 : 2, ak je pomer obidvoch kovových polomerov zhruba 1,20 až 1,30, vznikajú štruktúrne pomerne zložité tzv. *Lavesove fázy*. Príkladom môžu byť zlúčeniny MgCu_2 , NaAu_2 , KBi_2 , AgBe_2 a i., ktoré majú kubické štruktúry, a MgZn_2 , CaMg_2 , TiFe_2 , CrBe_2 , MgNi_2 a i. s hexagonálnymi štruktúrami.



Obr. 19.22. Štruktúra zlúčeniny NaTi (Zintlova fáza)

Zliatiny najmenej elektronegatívnych kovov, t. j. alkalickej kovov, s kovmi so značne vyššou elektronegativitou obsahujú väzby, ktoré možno oprávnenne považovať za prechodné medzi kovovými, iónovými a kovalentnými. To sú tzv. *Zintlave fázy* s pomerom počtu atómov 1 : 1, ktorých typickým príkladom je zlúčenina NaTi. Táto zlúčenina vytvára kubickú priestorovo centrovanú štruktúru (obr. 19.22), pričom atómy každého druhu sú samy o sebe usporiadané na spôsob štruktúry diamantu. Do tejto skupiny patria ešte zlúčeniny NaIn , LiGa , LiIn , LiZn alebo LiCd .

Vlastnosti zliatin a ich úprava

Vlastnosti zliatin sa podstatne líšia od vlastností čistých zložiek, čo je celkom pochopiteľné vzhľadom na tvorenie rôznych zlúčenín, prípadne fáz alebo tuhých roztokov pri zlievaní. Predovšetkým, elektrická vodivosť zliatin býva všeobecne nižšia ako vodivosť ich zložiek, ako sme už spomenuli pri zmesových kryštáloch. Rovnako magnetické vlastnosti zliatin sú niekedy iné ako pri kovoch, ktoré ich tvoria. Napríklad prísadou uhlíka, chrómu, volfrámu, kobaltu a i. k železu možno získať zliatiny, ktoré sa používajú na výrobu permanentných magnetov. Dokonca z paramagnetických, prípadne i diamagnetických kovov možno získať feromagnetické zliatiny, akou je napr. zliatina mangánu s arzénom alebo antimónom, mangánu s meďou a hliníkom alebo cínom (*Heuslerove zliatiny*). Bod topenia zliatin je veľmi často znížený (pozri str. 461), nie zriedka dosť hlboko pod bod topenia najnižšie sa topiacej zložky. Príkladom zliatiny s veľmi nízkym bodom topenia môže byť tzv. *Woodov kov*, ktorý sa skladá z 50,1 % bizmutu, 24,9 % olova, 14,2 % cínu a 10,8 % kadmia. Topí sa pri 65,5 °C, to znamená už v horúcej vode, kým bod topenia najľahšie tavitelnej zložky, cínu, je 231,8 °C. Naproti tomu tvrdosť zliatin je zvyčajne väčšia než tvrdosť príslušných zložiek, najmä ak sa pri zlievaní tvoria intermetalické zlúčeniny, ktoré sú spravidla tvrdšie než zlievané kovy, avšak aj menej pevné a niekedy až krehké. Mimoriadne veľkou tvrdosťou sa vyznačujú najmä zliatiny, ktoré obsahujú tuhé roztoky (pozri str. 466).

Mechanické vlastnosti zliatin možno zlepšiť rôznym špeciálnym spracovaním, napr. kováním, valcovaním, vytahovaním drôtov, vytvrdzovaním a pod. Vytahovanie je pozoruhodné tým, že ním možno získať drôty, ktoré sú prakticky jediným monokryštálom s dĺžkou aj niekoľkých metrov, ktorý má dokonalú kryštálovú štruktúru bez akejkoľvek poruchy. Vytvrdzovanie je založené na rýchlom ochladení zliatiny tvorenej zmesovými kryštálmi, čím sa kryštály stanú presýtenými a dlhším státím pri miernej teplote sa postupne rozpadajú, čím vzniká štruktúra, ktorá sa vyznačuje vynikajúcimi mechanickými vlastnosťami, najmä tvrdosťou a pevnosťou v ťahu.

Vlastnosti zliatin i možnosti ich úpravy spôsobujú, že zliatiny predstavujú pre technickú prax väčšinou vhodnejšie materiály ako čisté kovy.

20. HLINÍK

Spôsob väzby

Hliník ako jednoduchá látka je typický kov, avšak v zlúčeninách javí sklon k tvorbe kovalentných väzieb. Dôležitejšie atómové vlastnosti hliníka sú uvedené v tab. 20.1.

Tabuľka 20.1

ATÓMOVÉ VLASTNOSTI HLINÍKA

Ionizačná energia [eV]	
Al = Al ⁺ + e	6,0
Al ⁺ = Al ²⁺ + e	18,8
Al ²⁺ = Al ³⁺ + e	28,4
Kovový polomer [nm]	0,143
Iónový polomer Al ³⁺ [nm]	0,051
Kovalentný polomer [nm]	0,1248
Elektronegativita podľa Paulinga	1,5
Hydratačné teplo Al ³⁺ [kJ · mol ⁻¹]	4 456

Atóm hliníka v základnom stave má elektrónovú konfiguráciu (1s)² (2s)² (2p)⁶ (3s)² (3p)¹. Ionizačná energia atómu hliníka je trochu menšia než pri atóme bóru, a preto je vznik kationu Al³⁺ s elektrónovou konfiguráciou predchádzajúceho vzácneho plynu pravdepodobnejší. Napriek tomu trojnásobná ionizácia atómu hliníka pri chemických dejoch je ešte natoľko obťažná, že sa jednoduché kationy Al³⁺ v binárnych zlúčeninách ani v bezvodých soliach obvykle nevyskytujú. Na rozdiel od bóru však vo vodných roztokoch bežne existujú hydratované hlinité kationy, ktoré predstavujú akvakomplexy [Al(H₂O)₆]³⁺. Tieto kationy sú súčasťou aj kryštálovej štruktúry rôznych hydratovaných solí hlinitých.

Kovalentné väzby atómu hliníka sú vzhľadom na jeho malú elektronegativitu väčšinou veľmi silne polárne, takže sú často v blízkosti konvenčného rozmedzia medzi iónovosťou a kovalenciou (porovnaj str. 92). Atóm hliníka, na rozdiel od atómu bóru, nejaví prakticky tendenciu vystupovať v hybridnom stave SP² a vytvárať v ňom jednoduché molekuly AlX₃. Je to pravdepodobne podmienené neschopnosťou hliníkoveho atómu produkovať použitím p_z-orbitálu π-väzby, ktoré by takým molekulám dodali dodatočnú stabilitu. Fluorid hlinitý má vysokomolekulovú štruktúru so

značným stupňom iónovosti a aj kovalentné zlúčeniny hlinité, ktorých stechiometrický vzorec je AlX_3 , sú vždy určitým spôsobom polymerizované. Buď aj tu vznikajú vysokomolekulové polymérne zoskupenia, ako je to napr. pri tuhom hydride alebo chloride hlinitom, alebo sa vytvárajú aspoň dimérne molekuly, ako Al_2Cl_6 v plynnom stave, Al_2Br_6 , Al_2I_6 alebo $Al_2(CH_3)_6$. Túto dimerizáciu si môžeme predstaviť tak, že atóm hliníka v jednoduchej molekule AlX_3 nadobudne hybridný stav SP^3 , a potom sa napojí na inú rovnakú molekulu koordinačnou väzbou (halogenidy), prípadne trojcentrovými väzbami, podobnými väzbám v diboráne (alkylzlúčeniny). Je však zaujímavé, že halogenidy i alkylzlúčeniny hlinité napriek svojej dimérnej štruktúre prejavujú veľký sklon prijímať elektrónové páry rôznych neutrálnych molekúl alebo aniónov a poskytovať tak tetraedrické komplexy, napr. $Cl_3Al-N(CH_3)_3$, $[AlCl_4]^-$ a pod. Touto vlastnosťou teda uvedené hlinité zlúčeniny nápadne pripomínajú halogenidy borité (pozri str. 441).

Ako sme sa už zmienili, atóm hliníka môže byť, podobne ako atóm bóru, zapojený do systému trojcentrových, prípadne viaccentrových väzieb. Jeho sklon k takým väzbám je však predsa menší než v prípade bóru a netvorí preto napr. zlúčeniny analogické boránom.

Tabuľka 20.2

VÄZBOVÉ MOŽNOSTI ATÓMU HLINÍKA

Typ hybridizácie	Väzby	Príklady
Atóm hliníka s oktetovou konfiguráciou		
	iónová väzba	AlF_3 ; $Al(ClO_4)_3$
SP^3	4σ	Al_2Cl_6 v plynnom stave; Al_2Br_6 ; $[AlCl_4]^-$; $[AlH_4]^-$
Atóm hliníka s nadoktetovou konfiguráciou		
$SP^3 D$	5σ	$H_3Al\{N(CH_3)_3\}_2$
$SP^3 D^2$	6σ	$[Al(H_2O)_6]^{3+}$; $[Al(OH)_6]^{3-}$; $\alpha-Al_2O_3$; $Al(OH)_3$ (hydrargilit); $AlO(OH)$ (diaspor a böhmit)

Príklady látok, v ktorých má atóm hliníka delokalizované σ -väzby: $Al_2(CH_3)_6$, $(AlH_2)_x$

Atóm hliníka má vo valenčnej vrstve voľné orbitály $3d$, a preto môže v hybridnom stave SP^3D^2 produkovať šesť väzieb σ . Takto viazaný atóm hliníka nachádzame ako centrálny atóm v rôznych oktaedrických komplexoch, ako $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Al(NH_3)_6]^{3+}$, $[Al(OH)_6]^{3-}$, $[Al(\text{acetylaceton})_3]$ a i., ako aj v kryštálových štruktúrach niektorých zlúčenín, kde atómu hliníka patrí koordinačné číslo šesť, napr. v korunde $\alpha-Al_2O_3$, hydrargilite $\gamma-Al(OH)_3$ a pod. Ojedinele vytvára atóm hliníka pri hybridizácii SP^3D aj päť väzieb σ , napr. v komplexe $H_3Al\{N(CH_3)_3\}_2$ tvaru trigonálnej bipyramídy. Prehľad väzbových možností atómu hliníka s príkladmi je zostavený v tab. 20.2.

Hliník, podobne ako bór, uplatňuje v zlúčeninách prednostne oxidačný stupeň III. Poznáme však aj niekoľko málo zlúčenín, v ktorých má hliník oxidačný stupeň I, napr. AlF , $AlCl$, $AlBr$, Al_2O alebo Al_2S , prípadne II, ako AlO . Existencia takýchto zlúčenín je však obvykle obmedzená na plynný stav pri vysokých teplotách.

HLINÍK AKO JEDNODUCHÁ LÁTKA

Hliník je striebrobiely kov; jeho hlavné fyzikálne vlastnosti sú v tab. 20.3. Vytvára najtesnejšiu plošne centrovanú kubickú štruktúru. Je veľmi kujný a ťažný a pomerne dobre vedie elektrický prúd (asi 60 % vodivosti medi). Podľa hodnoty štandardného potenciálu je silne elektropozitívny. Napriek tomu je na vzduchu

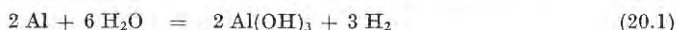
Tabuľka 20.3

VLASTNOSTI HLINÍKA AKO JEDNODUCHEJ LÁTKY

Bod topenia [°C]	660
Bod varu [°C]	2 467
Hustota [g . cm ⁻³]	2,702 (20 °C)
Atomizačné teplo pri 25 °C [kJ . mol ⁻¹]	322
Tvrdosť v Mohsovej stupnici	2 ÷ 2,9
Štandardný potenciál Al ³⁺ Al [V]	-1,66
Merná tepelná vodivosť pri 25 °C [kJ . m ⁻¹ . s ⁻¹ . K ⁻¹]	2,09
Merná elektrická vodivosť pri 0 °C [MS . m ⁻¹]	41,4

veľmi stály, pretože sa pokrýva súvislou vrstvičkou oxidu, ktorá ho takmer dokonale chráni. Pri styku s vodou sa pokrýva ochranným povlakom hydroxidu, takže je oproti nej prakticky úplne odolný.

Tvorbu ochrannej vrstvičky oxidu možno zamedziť amalgamovaním povrchu hliníka účinkom ortuti. Takto aktivovaný hliník rýchle reaguje už so vzdušnou vlhkosťou, pričom na ňom vzniká biela kyprá vrstva hydroxidu hlinitého



V praxi sa na povrchu hliníka necháva často umele vytvoriť podstatne silnejšia vrstva oxidu anodikou oxidáciou (tzv. *eloxovanie*), aby sa ešte zvýšila odolnosť tohto kovu proti korózii.

S bezvodým etanolom poskytuje hliník v prítomnosti roztoku chloridu ortuťnatého etoxid zloženia [Al(OC₂H₅)₃]₄.

V zriedenej kyseline chlorovodíkovej a sírovej sa hliník rozpúšťa (v sírovej ťažšie) za vzniku príslušných solí. Rozpúšťa sa aj za tepla v roztokoch hydroxidov alkalických kovov na hydroxohlinitaný, pričom sa vyvíja vodík



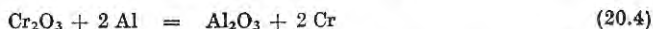
Nerospúšťa sa však v koncentrovanej kyseline dusičnej, ktorou sa pasivuje, to znamená, že stráca schopnosť reagovať so zriedenými kyselinami, s roztokmi solí menej elektropozitívnych kovov a pod.

Práškový hliník pri zahrievaní na vzduchu zhorí intenzívnym svietivým plameňom na oxid hlinitý



Na veľkej afinite hliníka ku kyslíku je založený významný spôsob prípravy rôznych prvkov, najmä kovov, ktorý sa označuje ako *aluminotermia* (N. I. Beketov 1859, H. Goldschmidt 1899).

Postupuje sa pri nej tak, že sa zmes príslušného oxidu a hliníkovej krupice zapáli v žiaru-vzdornom tegliku pomocou zápalnej guľôčky z peroxidu bárnateho a práškoveho hliníka. Nastane energická reakcia, pri ktorej sa hliník zoxiduje na oxid hlinitý a z východiskového oxidu sa vyredukuje kov



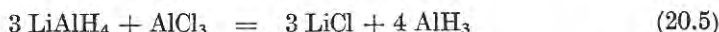
Zmes oxidu železitého s hliníkovou krupicou je tzv. *termít*, ktorého použitie napr. pri zváraní kolajnic je založené na rovnakom princípe.

Hliník sa pri zahriatí zlučuje aj so sírou na sulfid Al_2S_3 . S chlóróm a brómom sa zlučuje pri obyčajnej teplote, s jódom pri zahriatí na halogenidy Al_2X_6 . Pri vysokej teplote reaguje aj s dusíkom, fosforom a uhlíkom za vzniku nitridu AlN , fosfidu AlP , prípadne karbidu Al_4C_3 .

ZLÚČENINY HLINÍKA

Hydrid hlinitý a hydridohlinitany

Hydrid hlinitý (alán, hliníkovodík) AlH_3 sa tvorí pôsobením chloridu hlinitého na tetrahydridohlinitan lítny v prostredí éteru



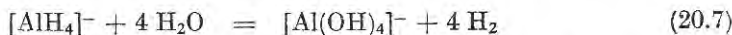
Ebulioskopické merania ukázali, že čerstvé éterové roztoky obsahujú hydrid hlinitý v monomérskej forme. Státím týchto roztokov vylučuje sa postupne tuhá biela látka, ktorá zrejme predstavuje vysokopolymérny produkt $(\text{AlH}_3)_x$ s viaccentrovými väzbami.

Hydrid hlinitý javí podobne ako diborán výraznú tendenciu zlučovať sa s donor-mi elektrónových párov na rôzne komplexy, napr. $\text{H}_3\text{Al}-\text{N}(\text{CH}_3)_3$, $\text{H}_3\text{Al}\{\text{N}(\text{CH}_3)_3\}_2$, $\text{H}_3\text{Al}-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ a i.

Koordináciou hydridového aniónu na molekulu AlH_3 vznikajú *tetrahydrido-hlinitany* $\text{M}^+[\text{AlH}_4]^-$, dosť pripomínajúce analogické hydridoboritany (pozri str. 438). Pomerne významný je tetrahydridohlinitan lítny $\text{Li}[\text{AlH}_4]$, ktorý možno pripraviť reakciou hydridu lítneho v éterovej suspenzii s chloridom hlinitým



Je to biela kryštalická látka rozpustná v éteri. Pri zahrievaní je asi do 120°C stály, avšak s vodou veľmi energicky reaguje:



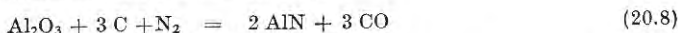
Má silné redukčné účinky, čo sa často využíva v preparatívnej chémii, najmä organickej.

Tetrahydridohlinitan lítny je iónová zlúčenina, obsahujúca tetraedrické anióny $[\text{AlH}_4]^-$ (hybridizácia SP^3). Obdobnú štruktúru majú aj hydridohlinitany Na^+ , K^+ a Ca^{2+} . Sú známe aj hydridohlinitany Ag^+ , Mg^{2+} , Ga^{3+} , In^{3+} a i.

Iné binárne zlúčeniny hliníka

Sulfid hlinitý Al_2S_3 vzniká priamym zlúčením hliníka a síry pri vyššej teplote alebo žihaním hliníka v prúde sírovodíka. Je to biela kryštalická látka, ktorá sa vodou úplne hydrolyzuje.

Nitrid hlinitý AlN sa tvorí zahriatím hliníka v dusíku a možno ho pripraviť žihaním zmesi oxidu hlinitého a uhlíka v prítomnosti dusíka v elektrickej peci



Je to termicky veľmi stála zlúčenina, ktorá má štruktúru typu wurtzitu. Vodou sa rozkladá na hydroxid hlinitý a amoniak.

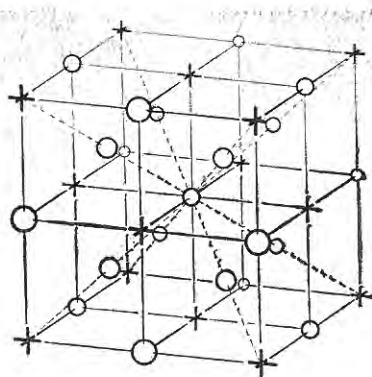
Fosfid hlinitý AlP sa získa zahriatím hliníka s červeným fosforom. Termicky je veľmi stály a ťažko tavitelný, má štruktúru typu wurtzitu. Vodou sa ľahko rozkladá za vzniku fosfánu.

Karbid hlinitý Al_4C_3 sa tvorí priamym zlúčením hliníka a uhlíka pri vysokej teplote. Je to svetlozltá látka, tvrdá a ťažko tavitelná. Vodou sa rýchle rozkladá a produkuje metán. Jeho kryštalová štruktúra, ktorá obsahuje izolované atómy uhlíka, je zložitá.

Boridy hliníka majú zloženie AlB_2 a AlB_{12} .

Halogenidy hlinité

Fluorid hlinitý AlF_3 vzniká žihaním hliníka alebo oxidu hlinitého v prúde fluorovodíka. Je to biela ťažkotavitelná látka (b. subl. 1 290 °C), takmer nerozpustná vo vode a chemicky veľmi nereaktívna. Má štruktúru typu oxidu réniového (pozri str. 257).



Obr. 20.1. Schéma kryštalovej štruktúry kryolitu



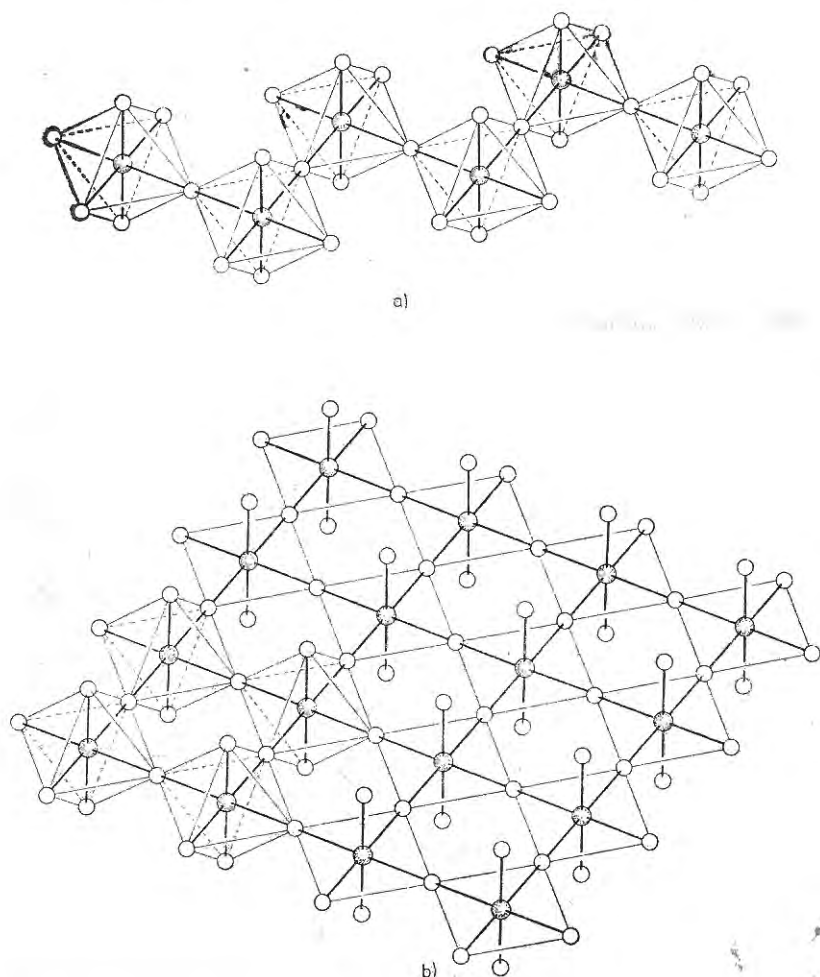
Fluorid hlinitý poskytuje s fluoridmi kovov komplexné soli, *fluorohlinitaný* ktoré sú známe v troch typoch: M^+AlF_4 , M_2^+AlF_5 a M_3^+AlF_6 . *Hexafluorohlinitaný* M_3^+AlF_6 obsahujú v kryštalovej štruktúre oktaedrické anióny $[\text{AlF}_6]^{3-}$. Dôležitý je predovšetkým *hexafluorohlinitan sodný* $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, označovaný ako *kryolit*, ktorý sa vyskytuje aj v prírode. Jeho kryštalovú štruktúru môžeme odvodiť od štruktúry fluoridu vápenatého (obr. 6.12), v ktorej katióny Ca^{2+} nahradíme aniónmi $[\text{AlF}_6]^{3-}$, ktorých osi orientujeme rovnobežne s hranami kocky, a anióny F^- nahradíme katiónmi Na^+ , ktoré okrem toho umiestnime do stredov hrán a telesného streda

kocky (obr. 20.1). Kryolit sa pripravuje reakciou oxidu hlinitého a uhličitanu sodného s vodným roztokom kyseliny fluorovodíkovej



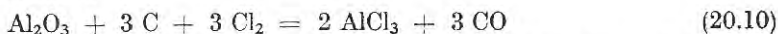
Používa sa ako rozpúšťadlo pri elektrolytickej príprave hliníka (pozri str. 486), ako aj pri výrobe mliečného skla a smaltov.

Pentafluorohlinitaný M_2^+AlF_5 a *tetrafluorohlinitaný* M^+AlF_4 majú obdobne ako hexafluorohlinitaný atómy hliníka v oktaedrickej koordinácii. V štruktúre pentafluorohlinitanu tálneho Tl_2AlF_5 sa nachádzajú pásy tvorené oktaédrami AlF_6 , spojenými vždy jedným spoločným atómom fluóru (obr. 20.2a). Štruktúra tetrafluorohlinitanu amónneho NH_4AlF_4 obsahuje vrstvy zložené z oktaédrov AlF_6 , spojených tiež spoločnými atómami fluóru (obr. 20.2b).

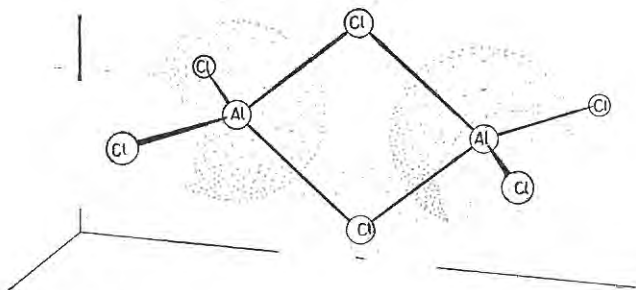


Obr. 20.2. Schéma a štruktúry aniónovej časti a) pentafluorohlinitanu tálneho a b) tetrafluorohlinitanu amónneho

Chlorid hlinitý AlCl_3 , **bromid hlinitý** AlBr_3 a **jodid hlinitý** AlI_3 sa tvoria priamym zlúčením hliníka a halogénu. Chlorid sa pripravuje zahrievaním zmesi oxidu hlinitého a uhlíka v prúde chlóru



Sú to bezfarebné alebo biele kryštalické látky, ktoré majú nízke body topenia (chlorid 194°C pod tlakom $0,55\text{ MPa}$, bromid $97,5^\circ\text{C}$ a jodid 191°C) a ľahko sublimujú. V tuhom stave má chlorid slabo deformovanú vrstevnatú štruktúru typu chloridu chromitého (pozri str. 288), bromid a jodid majú molekulovú štruktúru s dimérnymi molekulami Al_2X_6 . Tieto molekuly, v ktorých obidva atómy hliníka podliehajú približne hybridizácii SP^3 , sa skladajú z dvoch deformovaných tetraédrov majúcich spoločnú hranu (obr. 20.3). Molekuly Al_2X_6 sa vyskytujú pri nižších teplotách v parách všetkých troch halogenidov hlinitých. Náležitým zvýšením teploty sa však disociujú na jednoduché molekuly AlX_3 . Všetky tri zlúčeniny sa rozpúšťajú v nepolárnych rozpúšťadlách, napr. v benzéne a vzniknuté roztoky obsahujú molekuly Al_2X_6 .



Obr. 20.3. Model molekuly Al_2Cl_6

Chlorid, bromid a jodid hlinitý dychtivo prijímajú vodu, ktorou sa hydrolyzujú, a preto na vzduchu dymia. Ich vodné roztoky sa najlepšie pripravujú reakciou hydroxidu hlinitého s vodným roztokom halogenovodíkovej kyseliny; kryštalizáciou sa z nich vylúčia hexahydráty $\text{AlX}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Tieto kryštalohydráty sa nedajú dehydratovať na bezvodé zlúčeniny, pretože pri zahrievaní prebieha hydrolyza, uniká halogenovodík i vodná para a napokon zostáva oxid hlinitý.

Spomínané halogenidy hlinité sú schopné viazať molekuly s voľnými elektrónovými pármami, napr. alkoholov, éterov, ketónov, amínov, fosfánov a pod., a vytvárať s nimi tetraedrické komplexy. Na tejto schopnosti je založené významné použitie najmä chloridu hlinitého ako katalyzátora pri rozličných organických syntézach. Molekuly AlX_3 koordinujú aj halogenidové anióny a poskytujú tetraedrické *tetrahalogenohlinitanové* anióny $[\text{AlX}_4]^-$.

Oxid hlinitý a jeho hydráty

Oxid hlinitý Al_2O_3 sa vyskytuje v prírode ako minerál *korund*, ktorý je jednou z najtvrdších látok (9. člen Mohsovej stupnice tvrdosti). Korund sa označuje ako $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a jeho kryštalovú štruktúru sme už vysvetlili (pozri str. 258). $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

vzniká spálením hliníka alebo silným žihaním hydroxidu hlinitého, ako aj niektorých hlinitých solí, napr. síranu. Získa sa ako biely prášok, veľmi ťažko tavitelný (b. t. asi 2020 °C) a nerozpustný vo vode, v kyselinách ani v roztokoch hydroxidov. Do rozpustného stavu ho možno previesť len tavením s hydrogensíranmi alebo hydroxidmi alkalických kovov.

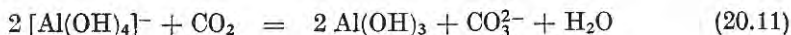
Miernym pálením hydroxidu hlinitého sa tvorí iná modifikácia kyslíčnika hlinitého, γ - Al_2O_3 . Ten má defektnú štruktúru spinelu, v ktorej zostáva istá časť polôh atómov kovu neobsadená. Je rozpustný v kyselinách i roztokoch hydroxidov a dlhým žihaním prechádza na α - Al_2O_3 . Má silne aktívny povrch a používa sa ako adsorpčné činidlo, napr. v chromatografii.

Oxid hlinitý sa zoskupuje s oxidmi niektorých kovov s oxidačným stupňom II na podvojné oxidy $\text{M}^{\text{II}}\text{Al}_2\text{O}_4$, tzv. *spinely* (pozri str. 260).

Okrem zvyčajného spinelu MgAl_2O_4 možno uviesť ako príklad *hercynit* FeAl_2O_4 alebo *gahnit* ZnAl_2O_4 . Známa *Thénardova modrá*, vznikajúca ovhččením oxidu hlinitého zriedeným roztokom dusičnanu kobaltnatého a vyžíhaním, predstavuje spinel CoAl_2O_4 . Atómy Al^{III} môžu byť v spineloch čiastočne alebo aj úplne nahradené inými atómami s oxidačným stupňom III (Fe^{III} , Cr^{III}).

Hydratované oxidy hlinité majú zloženie buď nedefinované (hydrogély, pozri str. 270), alebo definované, a to dvojakého druhu: $\text{AlO}(\text{OH})$ (**hydroxid-oxid hlinitý**) a $\text{Al}(\text{OH})_3$ (**hydroxid hlinitý**). Obidve látky jestvujú aj v podobe niekoľkých modifikácií.

Pôsobením vodného roztoku amoniaku na roztok solí hlinitých vylučuje sa bezfarebná amorfná zrazenina hydrogélu s premenlivým obsahom vody. Hydrogél starnutím prechádza na modifikáciu hydroxid-oxidu hlinitého nazvanú *böhmit* γ - $\text{AlO}(\text{OH})$, ktorý vzniká aj zrážaním roztokov hlinitých solí amoniakom za varu. Zavádzaním oxidu uhličitého do roztokov hydroxohlinitanov vzniká kryštalický hydroxid hlinitý

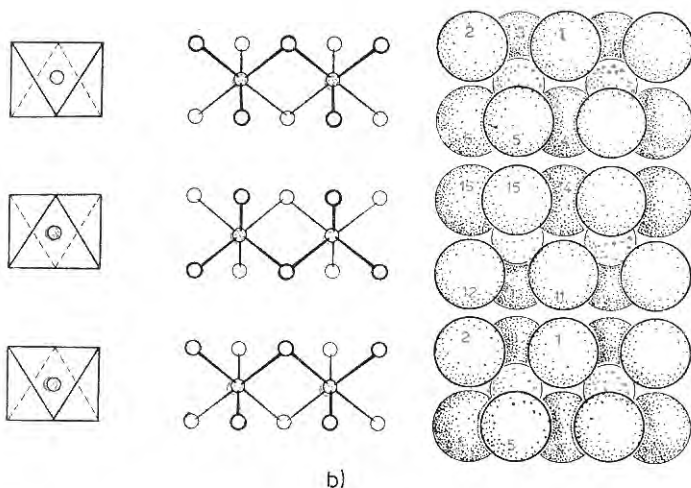
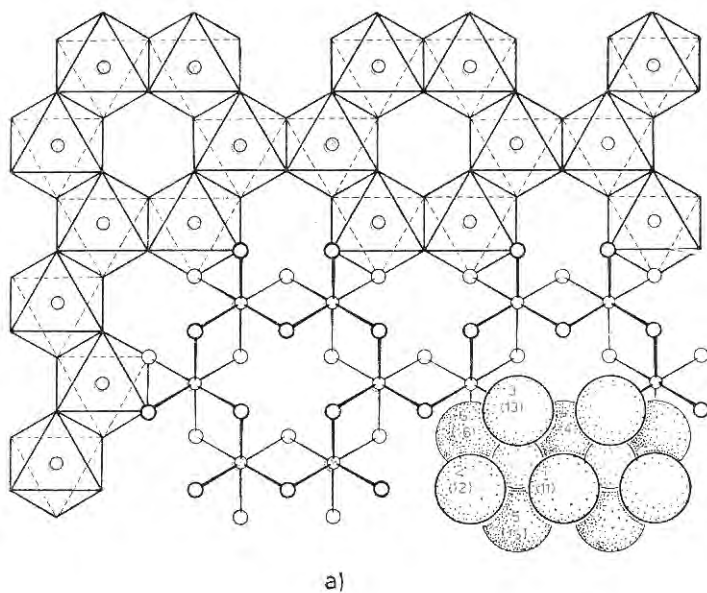
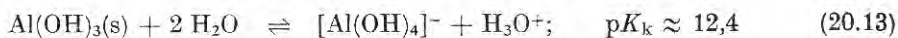
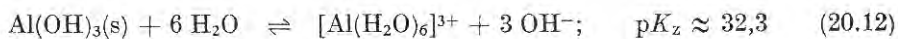


Hydroxid hlinitý vystupuje v prírode ako minerál *hydrargilit* γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$. Jeho kryštalová štruktúra obsahuje vrstvy tvorené dvoma rovinami hydroxidových skupín, pričom atómy hliníka zaujímajú 2/3 oktaedrických medzier medzi týmito rovinami (obr. 20.4a). Jednotlivé vrstvy sú usporiadané tak, že kyslíkové atómy spodnej roviny hornej vrstvy ležia nad kyslíkovými atómami vrchnej roviny dolnej vrstvy (obr. 20.4b), takže medzi každými dvoma vrstvami je možné spojenie vodíkovými mostíkmi. Druhou modifikáciou kryštalického hydroxidu hlinitého je *bayerit* α - $\text{Al}(\text{OH})_3$, tvoriaci sa starnutím böhmitu pod zriedeným roztokom hydroxidu alkalického kovu. Ľahko sa získa účinkom dokonale čistej vody na amalgamovaný hliník pri obvyčajnej teplote. Bayerit má analogickú štruktúru ako jodid bizmutitý (pozri str. 288).

Böhmit, ako aj ďalšia modifikácia hydroxid-oxidu hlinitého, označovaná ako *diaspor* α - $\text{AlO}(\text{OH})$, vyskytuje sa aj v prírode; obidva tieto minerály sú s *hydrargilitom* základnými zložkami prírodných *bauxitov*.

Kryštalová štruktúra diasporu je utvorená z tesne uložených atómov kyslíka, medzi ktorými sú v niektorých oktaedrických dutinách uložené atómy hliníka. Skladá sa z nekonečných dvojitéch pásov oktaédrov AlO_6 , ktoré sú navzájom prepojené spoločnými kyslíkovými atómami v rohoch oktaédrov; dva nad sebou ležiace pásy sú vždy spojené vodíkovými mostíkmi (obr. 20.5a). V kryštálovej štruktúre böhmitu sú dvojité pásy oktaédrov usporiadané do komplexných vrstiev, ktoré sú navzájom spojené vodíkovými mostíkmi (obr. 20.5b).

Hydroxid hlinitý je amfotérny. Jeho zásaditú a kyslú funkciu vyjadrujú rovnováhy



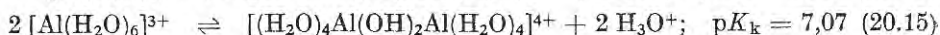
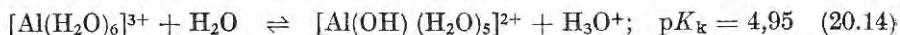
Obr. 20.4. Schéma kryštálovej štruktúry hydrargilitu a) štruktúra jednej vrstvy (idealizovaná) a b) schéma vzájomného usporiadania vrstiev

Tieto rovnováhy sú posunuté takmer úplne doľava a zásaditá, prípadne kyslá funkcia hydroxidu hlinitého sa zreteľne uplatňuje len pri účinku kyselín alebo zásad podstatne silnejších než voda, akými sú hydroxóniové, prípadne hydroxidové ióny. Preto sa hydroxid hlinitý rozpúšťa v kyselinách na *solí hlinité* a v silných hydroxidoch na *hydroxohlinitan*y. Vodné roztoky hydroxohlinitanov obsahujú s najväčšou pravdepodobnosťou komplexy $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ alebo $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$. V tuhých hydroxohlinitanoch sa röntgenoštruktúrnou analýzou dokázala prítomnosť komplexov $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$.

Hydroxohlinitanové anióny sa ľahko disociujú na hydroxid hlinitý za uvoľňovania hydroxidových aniónov a sú teda stále len v silne zásaditom prostredí. V dôsledku toho sa z roztokov hydroxohlinitanov vylučuje hydroxid hlinitý napr. pôsobením oxidu uhličitého, ktorý znižuje koncentráciu hydroxidových aniónov tvorbou aniónov uhličitanových (pozri str. 480), alebo solí reagujúcich vplyvom hydrolyzy slabo kyslo, najmä hlinitých.

Soli hlinité

Soli hlinité, odvodené od silných kyselín, sú všetky vo vode dobre rozpustné. Ich vodné roztoky obsahujú komplexné katióny $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, ktoré javia zreteľne kyslý charakter. Tieto katióny vstupujú do protolytických reakcií



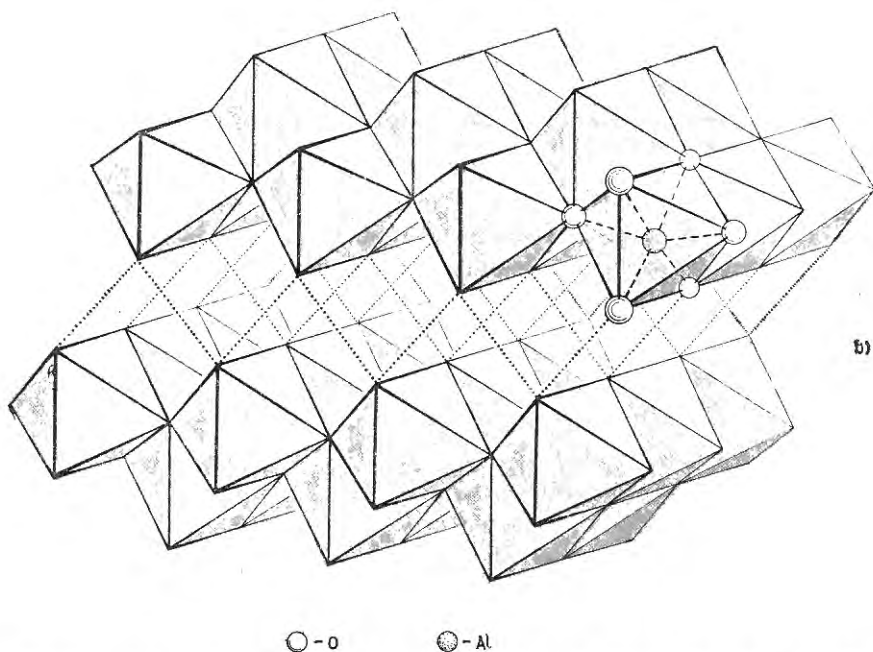
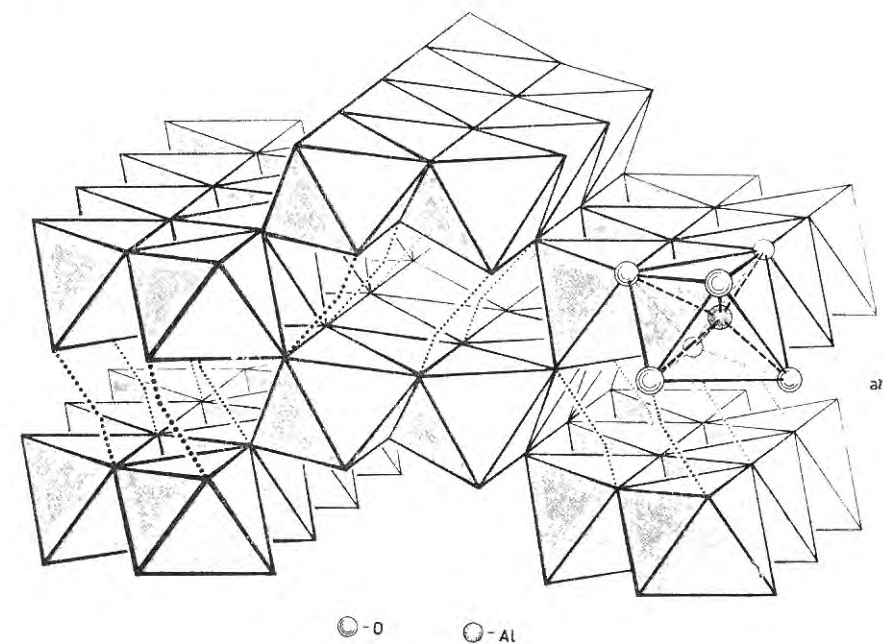
a pravdepodobne ďalších, ktoré vedú ku vzniku ešte zložitejších viacjadrových hydroxo-akvahlinitých komplexov. Z toho dôvodu sú hlinité soli silných kyselín vo vodných roztokoch značne hydrolyzované a tieto roztoky reagujú kyslo. Pri kryštalizácii sa vylučujú vo forme kryštalohydrátov, zvyčajne s veľkým počtom molekúl kryštálovej vody.

Hlinité soli slabých kyselín, napr. octan, sú vzhľadom na zásaditý charakter aniónov ešte náchylnejšie k hydrolyze. Väčšinou sa takéto hlinité soli, napr. uhličitan, dusitan, siričitan a pod., ani nedajú pripraviť.

Dusičnan hlinitý $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ sa získa rozpustením hydroxidu hlinitého v kyseline dusičnej alebo reakciou síranu hlinitého s dusičnanom olovnatým. Kryštalizuje ako enneahydrát $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$.

Síran hlinitý $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ sa pripravuje rozpúšťaním hydroxidu hlinitého v kyseline sírovej. Kryštalizáciou za obyčajnej teploty sa vytvorí oktaidekahydrát $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$. Okrem toho vystupuje ako kryštalohydrát aj so 6, 10 a 27 molekulami kryštálovej vody. Zahrievaním na teplotu vyššiu než 340 °C sa získa bezvodý síran hlinitý, ktorý sa silným žiahaním rozkladá na oxid hlinitý a sírový. Síran hlinitý má rozsiahle technické použitie, a to v papierenskom a textilnom priemysle, v garbiarstve a i.

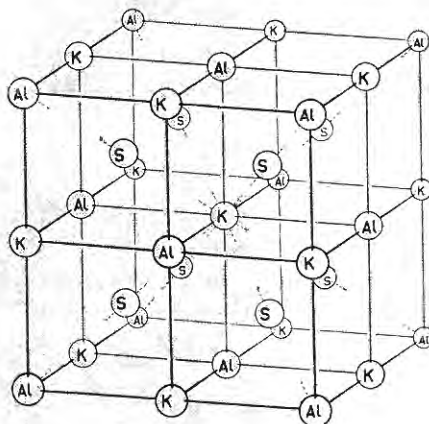
Síran hlinitý sa zlučuje so síranmi typu $\text{M}_2^{\text{I}}\text{SO}_4$, kde M^{I} je Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ag^+ a Ti^+ , na podvojný síran zložená $\text{M}^{\text{I}}\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, ktoré sa označujú všeobecne ako *kamence*. V kamencoch môže byť katión Al^{3+} nahradený aj iným trojmocným katiónom, ako Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Ti^{3+} , V^{3+} a pod. Možno teda kamencom pripísať všeobecný vzorec $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Pripravujú sa jednoducho kryštalizáciou nasýtených roztokov, ktoré obsahujú rovnaké látkové množstvá



Obr. 20.5. Schéma kryštálovej štruktúry diasporu (a) a böhmitu (b); (Bodkované čiary znázorňujú vodíkové mostíky)

obidvoch príslušných síranov. Kamence kryštalizujú v kubickej sústave a sú väčšinou izomorfne, takže tvoria zmesové kryštály (pozri str. 176).

V kryštálovej štruktúre kamencov sú katióny M^+ i M^{3+} koordinované vždy šiestimi molekulami vody a tieto komplexy obsadzujú mriežku typu chloridu sodného; vo vnútri každej osminovej kocky základnej bunky sa nachádza anión SO_4^{2-} (obr. 20.6).



Obr. 20.6. Schéma kryštálovej štruktúry kamenca $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$. (Molekuly vody a kyslíkové atómy aniónov SO_4^{2-} sú vynechané)

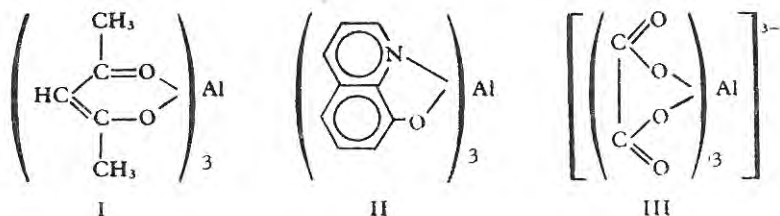
Poznáme aj iné kamence ako *kamence síranové*. Napríklad zlúčenina $KAl(SeO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ je *kamenec selénanový*. Jestvujú aj zmiešané *síranovo-selénanové kamence*.

Zo skupiny kamencov je najznámejší **kamenec draselnno-hlinitý** $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$, obýčajný *kamenec*. Tvorí bezfarebné kryštály, ktoré sa pri $92,5^\circ C$ topia vo vlastnej kryštálovej vode. Ďalším zahrievaním nastáva dehydratácia a zostáva bezvodý, tzv. *pálený kamenec*. Kamenec draselnno-hlinitý má v podstate také isté upotrebenie ako síran hlinitý.

Chloristan hlinitý $Al(ClO_4)_3$ vzniká rozpúšťaním hliníka alebo hydroxidu hlinitého v kyselíne chloristej. Kryštalizuje vo forme enneahydrátu $Al(ClO_4)_3 \cdot 9 H_2O$.

Komplexné zlúčeniny hliníka

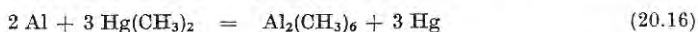
Popri uvedených komplexných zlúčeninách sú pri hliníku známe mnohé stále cheláty (pozri str. 536) s viacfunkčnými ligandmi, v ktorých atóm hliníka pri hybridizácii SP^3D^2 javí koordinačné číslo 6. Ako príklad možno uviesť tris(acetylacetonáto)hlinitý komplex (I), tris(8-chinolino-láto)hlinitý komplex (II) alebo tris(oxaláto)hlinitanový anión (III).



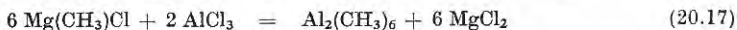
Vznik nerozpustného komplexu (II) sa napr. využíva na gravimetrické stanovenie hliníka. Zaujímavý je oxo-hexakis(acetáto)triakvatrihlinitý kation $[\text{Al}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, v ktorom sú pravdepodobne atómy hliníka umiestnené v rohoch trojuholníka s atómom kyslíka v jeho strede. Dva dvojfunkčné octanové anióny mostíkovo spájajú vždy dvojicu atómov hliníka pozdĺž strany trojuholníka, pričom na každý atóm hliníka je ešte koordinovaná jedna molekula vody. Každý atóm hliníka je teda v strede deformovaného oktaédra tvoreného kyslíkovými atómami.

Organohlinité zlúčeniny

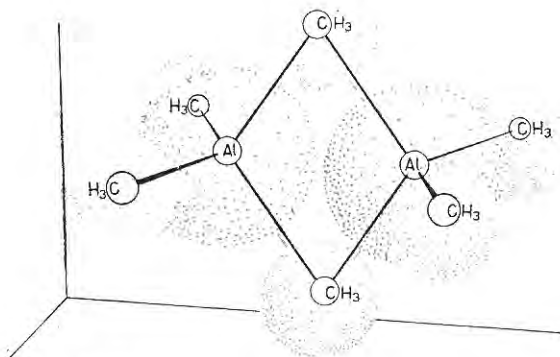
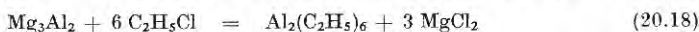
Alkylhlinité zlúčeniny (alkylalány) možno pripraviť reakciou hliníka so zodpovedajúcimi alkylortutnatými zlúčeninami (pozri str. 695) pri zvýšenej teplote



alebo účinkom vhodného Grignardovho činidla (pozri str. 498) na chlorid hlinitý



Výhodne sa používa reakcia medzi zliatinou horčíka s hliníkom (Mg_3Al_2) a alkylhalogenidom



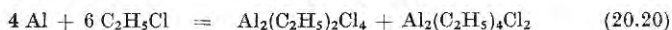
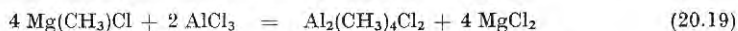
Obr. 20.7. Model molekuly $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$;

✓ dôsledku veľkej medzijadrovej vzdialenosti Al-C v mostíkovom systéme sa príslušné gule, veľkosti úmernej príslušným kovalentným polomerom, nedotýkajú. Takýto jav sa pozoruje aj pri iných mostíkových systémoch

Alkylhlinité zlúčeniny tvoria bezfarebné kvapaliny s nízkymi bodmi varu. Na vzduchu sa samovoľne zapalujú a vodou sa energicky rozkladajú na hydroxid hlinitý a príslušný uhľovodík. Priestorová stavba ich molekúl (obr. 20.7) sa veľmi podobá stavbe molekúl halogenidov hlinitých Al_2X_6 . Napríklad pri molekule $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ si môžeme predstaviť, že obidva atómy hliníka zaují-

majú zhruba hybridný stav SP^3 , v ktorom vždy dvoma hybridnými orbitálmi produkujú lokalizované dvojcetrové väzby s koncevými metylovými skupinami. Zostávajúce dva hybridné orbitály každého atómu hliníka sa potom kombinujú s dvoma sp^3 -orbitálmi mostíkových metylových skupín za vzniku podobného systému molekulových orbitálov, aký sme poznali pri molekule diboránu (pozri str. 434). Obidva väzbové trojcetrové σ -orbitály obsahujú štyri elektróny (po dvoch z obidvoch atómov hliníka a metylových skupín).

Sú známe aj alkyhlinité zlúčeniny čiastočne substituované atómami halogénu typu $Al_2R_4X_2$ a $Al_2R_2X_4$. Dajú sa získať podobnými postupmi ako východiskové zlúčeniny



a tiež ich vlastnosti sú podobné (nie sú však samozápalné).

Alkyhlinité zlúčeniny pôsobia ako akceptory elektrónového páru a s rôznymi donormi napr. étermi, amínmi, fosfánmi a i., poskytujú tetraedrické komplexy.

VÝSKYT V PRÍRODE, PRÍPRAVA A POUŽITIE HLINÍKA

Hliník je v prírode tretí najrozšírenejší prvok, ktorého obsah v zemskej kôre je 6,6 mólových %. Najčastejšie sa vyskytuje v podobe *hlinítokremičitanov*, ktoré tvoria *živce, sludy, zeolity* a iné minerály; podrobnejšie o týchto látkach pozri str. 420 až 426. Produktom vetrania živcov sú *ily* alebo v osobitných podmienkach (zvýšená teplota, zvýšený tlak) *kaolíny*, ktorých hlavnou zložkou je *kaolinit* (pozri str. 423). Íly, ktoré obsahujú aj piesok, oxid železitý, prípadne aj iné prímеси, sú známe ako *hlina*. Z ostatných minerálov hliníka je významný predovšetkým *bauxit*, zložený z hydrátov oxidu hlinitého, najmä *böhmitu* $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$, ďalej *kryolit* $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ a *korund* $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ktorého odrodami sú drahokamy *rubín* a *zafír*.

Prakticky jedinou surovinou pre technickú prípravu hliníka je bauxit, ktorý býva znečistený najmä oxidom železitým a kremičitým. Z bauxitu treba najskôr izolovať čistý oxid hlinitý. Za týmto účelom sa alebo žiha s uhlíčitanom sodným a potom sa vzniknutý hlinitan vylúči vodou, alebo sa zahrieva pod tlakom s koncentrovaným roztokom hydroxidu sodného (*Bayerova metóda*), pričom vzniká taktiež roztok hlinitanu. Z roztoku hlinitanu sa vylúči hydroxid hlinitý alebo zavádzaním oxidu uhličitého (pozri str. 480), alebo prísadou hydroxidu hlinitého, ktorou sa dodajú kryštalizačné zárodky pre zrážanie.

Čistý oxid hlinitý sa rozpustí v roztavenom kryolite a táto tavenina sa podrobuje elektrolýze v železnej nádobe vyloženej uhlíkom, ktorý sa uplatňuje ako katóda. Do taveniny sú zavesené uhlíkové bloky, ktoré pôsobia ako anóda. Teplota elektrolytu je 935 až 965 °C. Hliník sa vylučuje v kvapalnom stave na katóde a pretože má väčšiu hustotu ako tavenina, ukladá sa na dne nádoby. Na anóde sa vyvíja kyslík, ktorý poskytuje s uhlíkom elektródy oxid uhoľnatý a uhličitý. Okrem toho sa na anóde tvorí isté množstvo fluoridu uhličitého.

Hliník má veľmi široké praktické použitie. Vyrábajú sa z neho rôzne priemyselné zariadenia, varné nádoby, cisterny, kanvy, kuchynské náradie a i. Pre dobrú elektrickú vodivosť a pritom malú hustotu nahradzuje často drahšiu meď pri stavbe elektrických vedení. Vzhľadom na malú hustotu je hliník podstatnou zložkou zliatin, ktoré sa používajú na výrobu leteckých a automobilových konštrukcií. V podobe tenkých fólií je hliník obľúbeným obalovým prostriedkom v potravinárstve. Hliníkom sa obalujú železné predmety na ochranu proti korózii a upravujú sa ním zrkadlá pre zrkadlové diaľkohlady (reflektory).

21. BERÝLIUM

Beryllium patrí do druhej skupiny periodickej sústavy. Okrem berýlia sa do tejto skupiny zaraďuje *horčík*, *podskupina vápnika*: *vápnik*, *stroncium*, *bárium* a *rádium* (podskupina IIa) a *podskupina zinku*: *zinok*, *kadmium* a *ortuť* (podskupina IIb). Elektrónové konfigurácie prvkov druhej skupiny sú v tab. 21.1.

Spoločným znakom elektrónovej konfigurácie všetkých prvkov druhej skupiny je, že majú po dva elektróny v s-orbitáli valenčnej *n*-vrstvy. Atómy horčíka a prvkov podskupiny vápnika majú na predposlednej vrstve osem elektrónov a atómy podskupiny zinku osemnásť elektrónov. V tejto skupine, na rozdiel od ostatných skupín, sa nenachádzajú prechodné kovy (porovnaj str. 512 a 685).

Spôsob väzby

Elektrónová konfigurácia atómu berýlia v základnom stave je $(1s)^2 (2s)^2$. Berýlium zachováva vo svojich zlúčeninách oxidačný stupeň II. Hoci by atóm berýlia stratou dvoch elektrónov mohol nadobudnúť elektrónovú konfiguráciu atómu hélia, nevytvárajú sa ani s najelektronegatívnejšími atómami v tuhom skupenstve, tak isto ako v roztokoch, ióny Be^{2+} . Je to zdôvodniteľné pomerne vysokými ionizačnými energiami atómu berýlia (pozri tab. 4.1) a veľmi malým polomerom takéhoto hypotetického iónu (pozri obr. 4.4), ako aj strednou hodnotou elektronegativity atómu (tab. 21.2). Vo vodnom prostredí aj v tuhej fáze boli však dokázané komplexné kationy $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Pretože valenčnou vrstvou atómu berýlia je druhá vrstva, maximálna väzbovosť je štyri a atóm berýlia sa môže vyskytovať v hybridných stavoch SP , SP^2 a najmä SP^3 . Zlúčeniny, v ktorých je atóm berýlia v hybridnom stave SP a SP^2 , sú zriedkavé. Napríklad molekuly BeCl_2 v parách sú lineárne a pri nižších teplotách v dimérnych molekulách Be_2Cl_4 je atóm berýlia trojvázbový. Podobne ako pri zlúčeninách bóru sa tu stretávame s delokalizovanými elektrónovo-deficitnými väzbami, napr. v BeH_2 , $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ a i.

Pri berýliu, podobne ako pri bóre a lítiu, sa prejavuje tzv. diagonálna podobnosť (pozri str. 502) s hliníkom. Podobné chemické a fyzikálne vlastnosti majú napr. kovové berýlium a hliník, ich oxidy a hydroxidy i niektoré iné zlúčeniny, a to aj napriek rozdielom vo väzbových pomeroch a typoch štruktúr príslušných látok.

Tabuľka 21.1

ELEKTRÓNOVÉ KONFIGURÁCIE ATÓMOV PRVKOV DRUHEJ SKUPINY

Prvok	Počet elektrónov vo vrstvách							Orbitály použiteľné na väzby a ich obsadenie v atóme				
	K	L	M	N	O	P	Q					
Be	2	2							2s	2p		
Mg	2	8	2						3s	3p	3d	
Ca	2	8	8	2					3d	4s	4p	4d
Zn	2	8	18	2					3d	4s	4p	4d
Sr	2	8	18	8	2				4d	5s	5p	5d
Cd	2	8	18	18	2				4d	5s	5p	5d
Ba	2	8	18	18	8	2			5d	6s	6p	6d
Hg	2	8	18	32	18	2			5d	6s	6p	6d
Ra	2	8	18	32	18	8	2		6d	7s	7p	7d

BERÝLIUM AKO JEDNODUCHÁ LÁTKA

Berýlium je tvrdý, lesklý a krehký kov, ktorý má pomerne malú hustotu (tab. 21.3). Kryštalizuje v najtesnejšej hexagonálnej štruktúre. Bod topenia berýlia (1 283 °C) je najvyšší spomedzi všetkých prvkov druhej skupiny periodickej sústavy (porovnaj s údajmi v tab. 22.2, 24.2 a 36.2). Na vzduchu za obvyklých podmienok je stále, pretože podobne ako hliník sa pokrýva vrstvičkou oxidu. Pasivuje sa tiež účinkom kyseliny dusičnej. V zriedenej kyseline chlorovodíkovej a kyseline sírovej, ako aj v roztokoch hydroxidov alkalických kovov sa rozpúšťa za vývoja vodíka. Rozpráškované alebo amalgámované berýlium reaguje aj s vodou, podobne ako hliník.

ATÓMOVÉ VLASTNOSTI BERÝLIA

Tabuľka 21.2

Ionizačná energia [eV]	
$M = M^+ + e$	9,3
$M^+ = M^{2+} + e$	18,2
Kovový polomer [nm]	0,112
Iónový polomer Be^{2+} [nm]	0,035
Kovalentný polomer [nm]	0,0889
Elektronegativita podľa Paulinga	1,5
Hydratačné teplo Be^{2+} [kJ . mol ⁻¹]	2 385

VLASTNOSTI BERÝLIA AKO JEDNODUCHEJ LÁTKY

Tabuľka 21.3

Bod topenia [°C]	1 283
Bod varu [°C]	2 507
Hustota [g . cm ⁻³]	1,816
Atomizačné teplo pri 25 °C [kJ . mol ⁻¹]	326
Tvrdosť v Mohsovej stupnici	...
Štandardný potenciál $Be^{2+} Be$ [V]	-1,85
Merná tepelná vodivosť pri 25 °C [kJ . m ⁻¹ . s ⁻¹ . K ⁻¹]	1,59
Merná elektrická vodivosť pri 0 °C [MS . m ⁻¹]	15,1

ZLÚČENINY BERÝLIA

Binárne zlúčeniny berýlia

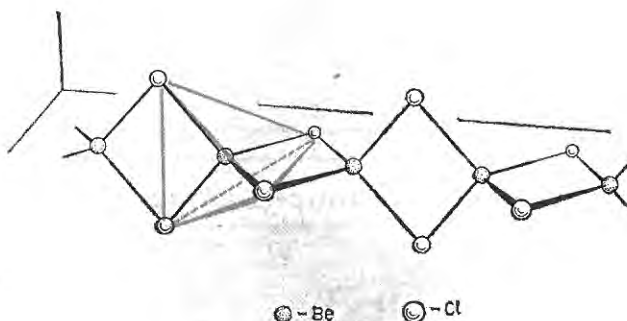
Hydrid berýlnatý $(BeH_2)_x$ je biela, neprchavá látka s polymérnou reťazcovou štruktúrou (opis väzieb pozri str. 246). Pripravuje sa alebo účinkom atómového vodíka na kov, alebo účinkom chloridu berýlnateho, prípadne dimetylberýlia na tetrahydrido-hlinitan lítiny v éteri.

Ďalšie binárne zlúčeniny berýlia, **borid diberýlia** Be_2B , **karbid berýlnatý** Be_2C , **nitrid berýlnatý** Be_3N_2 a **sulfid berýlnatý** BeS vznikajú reakciou jednoduchých látok pri teplotách vyššie 1 000 °C. Sú to všetko tuhé láty s atómovou kryštálovou štruktúrou. Karbid berýlnatý Be_2C sa hydrolyzuje vodou alebo roztokmi hydroxidov alkalických kovov na metán (podobne ako karbid hlinitý). Je známy aj **acetylid berýlnatý** BeC_2 , ktorý vzniká účinkom acetylénu na berýlium. Sulfid berýlnatý BeS je vo vode nerozpustný a nehydrolyzuje sa.

Halogenidy berýlnaté

Sú známe všetky štyri halogenidy berýlnaté v tuhom skupenstve aj v parách. Vo vode sú rozpustné, pričom sa veľmi hlboko hydrolyzujú. Z vodného roztoku môže

vykryštalizovať len chlorid berýlnatý ako tetrahydrát, t. j. chlorid tetraakvaberýlnatý $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$. Preto sa halogenidy pripravujú účinkom bezvodých halogenovodíkov alebo halogénov na kov. Fluorid berýlnatý možno pripraviť termickým rozkladom tetrafluoroberýlnatanu amónneho $(\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4]$.



Obr. 21.1. Model štruktúry chloridu berýlnatého

Fluorid berýlnatý BeF_2 sa pripraví obvykle ako sklovitá látka podobná tavenému kremenu, je však hygroskopický. Kryštalický má štruktúru cristobalitu s tetraedrickou koordináciou atómu berýlia. Deformovanú tetraedrickú koordináciu má atóm berýlia aj v tuhom chloride berýlnatom BeCl_2 . Tu sa však vytvárajú reťazce podobné ako v hydride berýlnatom (obr. 21.1). Podobnú štruktúru má aj dimetylberýlium (pozri ďalej). Na základe experimentálne zistených vlastností, ako aj na základe analógie sa predpokladá, že mostíkové spojenie dvoch atómov berýlia pomocou atómu chlóru sa uskutočňuje vznikom trojcentrovej väzby, aká sa musí predpokladať v hydride berýlnatom a dimetylberýliu. Iné vysvetlenie týchto mostíkov by bolo pomocou koordinačných väzieb.

Berýlium tvorí okrem jednoduchých halogenidov aj *halogenokomplexy*. Známe sú najmä *fluoroberýlnatany* typov M_2BeF_4 , $\text{M}_3\text{Be}_2\text{F}_7$ a MBeF_3 (M je alkalický kov). Sú to látky, ktoré sa svojou štruktúrou podobajú kremičitanom a vo vodnom prostredí sa len slabo hydrolyzujú. Tetrafluoroberýlnatany ostatných kovov sa podobajú na sírany.

Chlorid berýlnatý vytvára s chloridmi alkalických kovov veľmi málo stále *chloroberýlnatany*, ktoré boli dokázané len nepriamo.

Oxid a hydroxid berýlnatý

Oxid berýlnatý BeO je biela látka s vysokým bodom topenia ($2\,570\,^\circ\text{C}$) a veľkou tvrdosťou (9 podľa Mohsovej stupnice). Má štruktúru wurtzitu na rozdiel od všetkých oxidov kovov alkalických zemín, čo okrem iného ukazuje na prevažne kovalentný charakter väzieb. Vlastnosti oxidu berýlnatého veľmi závisia od spôsobu prípravy.

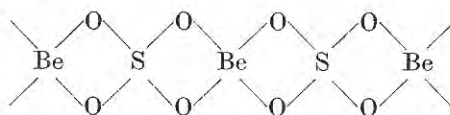
Oxid pripravený rozkladom uhličitanu alebo hydroxidu berýlnatého pri nižších teplotách je veľmi jemnozrnný a rozpúšťa sa vo vodných roztokoch kyselín. Ak sa však prežíha pri 1 800 °C alebo sa pretaví, rozpúšťa sa iba v kyseline fluorovodíkovej. Tieto rozdiely v chemickej reaktivite nie sú spôsobené existenciou viacerých kryštalografických modifikácií, ale iba tým, že oxid berýlnatý, získaný pri nižších teplotách, má veľmi drobné kryštály s mnohými štruktúrnymi poruchami. Oxid berýlnatý je rozpustný aj v taveninách hydroxidov alkalických kovov, nie však v ich vodných roztokoch.

Pre svoje výhodné fyzikálne vlastnosti, ako aj pre chemickú odolnosť aj pri vysokých teplotách, sa oxid berýlnatý používa na výrobu keramických nádob.

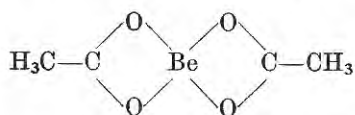
Hydroxid berýlnatý $\text{Be}(\text{OH})_2$ sa získava z roztokov berýlnatých solí zrážaním hydroxidmi alkalických kovov alebo hydrolyzou tavenín berýlnatanov alkalických kovov. Je to huspeninovitá amorfná zrazenina alebo mikrokryštalický prášok s amfotérnymi vlastnosťami. Pri zrážaní berýlnatých solí hydroxidmi alkalických kovov sa zistilo, že kým pomer látkových množstiev hydroxidu k berýlnatej soli neprekročí hodnotu 1 : 1, hydroxid berýlnatý sa nezráža. Z toho vyplýva, že v roztoku môžu existovať hydroxoberýlnaté komplexné katióny.

Soli a komplexné zlúčeniny berýlnaté

Ako sme uviedli v úvode tejto kapitoly, berýlium nemôže v bežných podmienkach tvoriť berýlnaté katióny, a preto aj berýlnaté soli kyslíkatých kyselín sa skladajú alebo z komplexných iónov $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, alebo sa tvoria iné, často viacjadrové komplexy. **Uhličitan berýlnatý** je známy len ako **tetrahydrát** $\text{BeCO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, na rozdiel od uhličitanu horečnatého a uhličitanov kovov alkalických zemín, ktoré sú bezvodé. Je stály len v atmosfére oxidu uhličitého. Účinkom uhličitanov alkalických kovov na roztoky berýlnatých solí sa zrážajú iba hydroxid-uhličitan premenlivého zloženia a neznámej štruktúry. Medzi hydrátmi a bezvodými soľami býva veľký rozdiel, napr. **bezvodý síran berýlnatý** je nerozpustný vo vode, no príslušný **tetrahydrát** je dobre rozpustný. Bezvodému síranu berýlnatému sa pripisuje reťazcová štruktúra s tetraedrickou koordináciou atómu berýlia



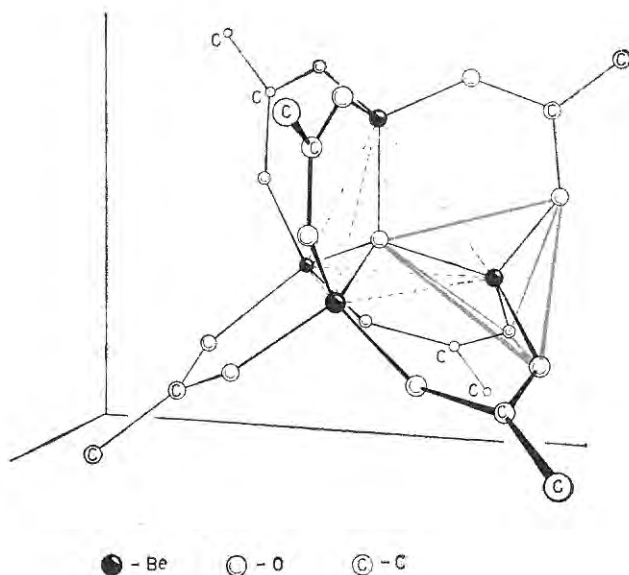
Podobne aj **bezvodý octan berýlnatý** je chelátový komplex so štruktúrou



Ani tento sa nerozpúšťa v studenej vode, za varu sa však hydrolyzuje.

V benzénovom prostredí hydroxid berýlnatý vytvára s kyselinou octovou alebo inými karboxylovými kyselinami zaujímavý typ komplexných zlúčenín vzorca $\text{Be}_4\text{O}(\text{RCOO})_6$, kde RCOO je zvyšok karboxylovej kyseliny. Tieto látky sú termicky

mimoriadne stále, dajú sa bez rozkladu roztaviť a väčšinou aj predestilovať. Sú rozpustné v nepolárnych, ale aj niektorých polárnych rozpúšťadlách. Nevedú v nich elektrický prúd a teda neionizujú a nepolymerizujú sa. Nerozpúšťajú sa však vo vode a alkoholoch. Ako vidieť z obr. 21.2, v strede molekuly sa nachádza štvorvázbový atóm kyslíka viazaný so štyrmi atómami berýlia, ktoré sú navzájom spojené pomocou atómov kyslíka zo šiestich karboxylových skupín. Podobnú štruktúru má aj **dušičnan-oxid tetraberýlnatý** $\text{Be}_4\text{O}(\text{NO}_3)_6$. Je takisto prchavý, ale nie je rozpustný v chloride uhličitom a benzéne ako predchádzajúce zlúčeniny.



Obr. 21.2. Model molekuly $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$

Rozpúšťaním hydroxidu berýlnatého v koncentrovaných roztokoch hydroxidov alkalickej kovov získajú sa roztoky *berýlnatanov*, ktoré podobne ako roztoky hlinitanov obsahujú pravdepodobne tetrahydroxoberýlnatanové ióny alebo aj polymérne hydroxo-oxokomplexy.

Organoberýlnaté zlúčeniny

Z hľadiska väzbových pomerov je zaujímavé **dimetylberýlium** $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$ a podobné alkyl- a arylzlúčeniny berýlia. Dimetylberýlium má v tuhej fáze polymérnu reťazcovú štruktúru analogickú ako hydrid alebo chlorid berýlnatý. Väzbu medzi dvoma atómami berýlia sprostredkujú dva atómy uhlíka, tvoriace dve trojcentrové elektrónovo-deficitné väzby, podobne ako v hydride berýlnatom (pozri str. 246).

VÝSKYT V PRÍRODE A POUŽITIE BERÝLIA

V prírode je berýlium veľmi málo zastúpené ($1,2 \cdot 10^{-3}$ mólových %). Na priemyselné získanie berýlia sa spracúva minerál *beryl* približného zloženia $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$.

Kovové berýlium má najväčšie použitie v zliatinách. Pridáva sa do roztavených kovov ako dezoxidant. Najväčšie použitie majú zliatiny s meďou, tzv. *berýliové bronzy*. Sú tvrdé a elastické ako najlepšie ocele a pritom si zachovávajú chemickú odolnosť ako bronzy. Využívajú sa na konštrukciu detailov motorov a v elektrotechnike najmä na súčiastky, ktoré sa otierajú. Čisté kovové berýlium sa používa na konštrukciu okienok pre röntgenové lampy, lebo je to na vzduchu stály kov s najnižšou atómovou váhou, a teda s najmenšou absorpciou röntgenových lúčov. Zlúčeniny berýlia sú prudko jedovaté.

22. HORČÍK

Spôsob väzby

Atóm horčíka v základnom stave má elektrónovú konfiguráciu $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2$. Podobne ako ostatné prvky druhej skupiny má vo svojich zlúčeninách oxidačný stupeň II. Vlastnosti horečnatých zlúčenín sú dosť rozdielne od vlastností berýlnatých zlúčenín, aj od zlúčenín kovov alkalických zemín. Na rozdiel od berýlia sa síce tvoria katióny horečnaté, ale sú známe aj mnohé zlúčeniny, v ktorých je atóm horčíka viazaný kovalentnými väzbami, čím sa odlišuje od prvkov podskupiny vápnika. Pretože horčík sa nachádza v tretej perióde, jeho maximálna väzbovosť je šesť, s atómom horčíka v hybridnom stave SP^3D^2 . V mnohých zlúčeninách sa táto väzbovosť zachováva, menej častá je štvorväzbovosť s hybridným stavom atómu horčíka SP^3 .

Schopnosť atómu horčíka koordinovať sa šiestimi ligandmi, spolu s tendenciou vytvárať kovalentnejšie väzby ako atómy prvkov podskupiny vápnika, má za následok častú tvorbu rozličných hydrátov alebo solvátov solí. Pri vyšších hydrátoch (najmä okta- až dodekahydrátoch) nie všetky molekuly vody sú viazané na atóm horčíka (porovnaj str. 496). Niektoré údaje o vlastnostiach atómu horčíka sú v tab. 22.1.

ATÓMOVÉ VLASTNOSTI HORČÍKA

Tabuľka 22.1

Ionizačná energia [eV]	
$M = M^+ + e$	7,6
$M^+ = M^{2+} + e$	15,0
Kovový polomer [nm]	0,160
Iónový polomer Mg^{2+} [nm]	0,066
Kovalentný polomer [nm]	0,1364
Elektronegativita podľa Paulinga	1,2
Hydratačné teplo Mg^{2+} [kJ · mol ⁻¹]	1 828

HORČÍK AKO JEDNODUCHÁ LÁTKA

Horčík je striebrolesklý kov, ktorý kryštalizuje v najtesnejšej hexagonálnej štruktúre. Podobne ako berýlium má nízku hustotu (tab. 22.2). Na rozdiel od berýlia má nízky bod topenia, je mäkkší, ťažný a kujný. Na vzduchu sa pokrýva, podobne

ako hliník a berýlium, vrstvičkou oxidu. Štandardný elektródový potenciál je značne záporný, preto reaguje búrlivo so zriedenými roztokmi kyselín. Oxiduje sa aj vodou, napr. pri styku horčíka s vriacou vodou sa vylučuje vodík.

Horčík je pri zvýšených teplotách veľmi reaktívny. Reaguje priamo so všetkými nekovmi okrem uhlíka za vzniku príslušných binárnych zlúčenín.

Tabuľka 22.2

VLASTNOSTI HORČÍKA AKO JEDNODUCHEJ LÁTKY

Bod topenia [°C]	650
Bod varu [°C]	1 110
Hustota [g . cm ⁻³]	1,74 (20°C)
Atomizačné teplo pri 25 °C [kJ . mol ⁻¹]	148,5
Tvrdosť v Mohsovej stupnici	2,0
Štandardný potenciál Mg ²⁺ Mg [V]	-2,37
Merná tepelná vodivosť pri 25 °C [kJ . m ⁻¹ . s ⁻¹ . K ⁻¹]	1,59
Merná elektrická vodivosť pri 0 °C [MS . m ⁻¹]	23,9

ZLÚČENINY HORČÍKA

Binárne zlúčeniny horčíka

Hydrid horečnatý MgH₂ je bledosivá tuhá látka. Vzniká pri vyšších tlakoch z vodíka a horčíka. Jeho kryštálová štruktúra je typu rutilu, takže atómy horčíka sú koordinované šiestimi atómami vodíka a atómy vodíka tromi atómami horčíka.

Z analógií medzi hydridom berýlnatým a hydridmi kovov alkalických zemin možno predpokladať prechodný typ väzieb medzi elektrónovo-deficitnými a iónovými.

Diborid horčíka MgB₂, nitrid horečnatý Mg₃N₂, sulfid horečnatý MgS a niektoré ďalšie podobné zlúčeniny vznikajú reakciami príslušných jednoduchých látok pri teplotách niekoľko sto stupňov. Sú to tuhé látky, ktoré sa vodou rozkladajú.

Sú známe dve binárne zlúčeniny horčíka s uhlíkom: acetylíd horečnatý MgC₂ a trikarbid dihorčíka Mg₂C₃. Acetylíd horečnatý vzniká účinkom acetylénu na horčík pri teplotách asi 500 °C. Vodou sa rozkladá na acetylén a hydroxid horečnatý. Trikarbid dihorčíka Mg₂C₃ vzniká pri vyšších teplotách z acetylénu alebo metánu a horčíka. Vodou sa rozkladá na alylén CH₃ . C≡CH a hydroxid horečnatý. Zistilo sa, že v jeho kryštálovej štruktúre sú ióny C₃⁻, a preto by zodpovedajúci názov tejto zlúčeniny bol alylid horečnatý.

Halogenidy horečnaté

Halogenidy horečnaté, bezvodé aj hydráty, sú veľmi podobné halogenidom podskupiny vápnika a málo podobné halogenidom berýlnatým.

Fluorid horečnatý MgF₂, ktorý má štruktúru rutilu, je prakticky nerozpustný vo vode, podobne ako fluorid vápenatý. Chlorid, bromid a jodid horečnatý majú vrstev-

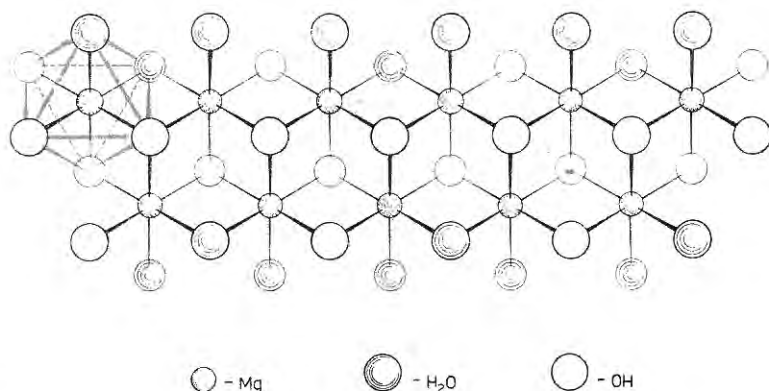
natú štruktúru typu chloridu, prípadne jodidu kademnatého. Vo vode sú dobre rozpustné, pričom ich rozpustnosť (v móloch) je prakticky rovnaká. Z vodných roztokov kryštalizujú ako hydráty. **Chlorid horečnatý** MgCl_2 kryštalizuje ako dodeka-, okta-, hexa- a tetrahydrát. V bežných podmienkach vytvára *hexahydrát* $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. **Bromid horečnatý** kryštalizuje v podobe nasledujúcich hydrátov: $\text{MgBr}_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ a $\text{MgBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. **Jodid horečnatý** MgI_2 kryštalizuje s desiatimi, ôsmimi a šiestimi molekulami vody.

Schopnosť tvoriť halogenokomplexy je pri horčíku menšia ako pri beryliu. V tuhej fáze jestvuje zlúčenina K_2MgF_4 , ale ióny $[\text{MgF}_4]^{2-}$ sa nezachovávajú v roztokoch. Zlúčenina KMgF_3 má perovskitovú štruktúru (pozri str. 259), z čoho možno usudzovať, že ide o podvojný halogenid bez definovaných komplexných iónov.

Podobne aj chlorid, bromid a jodid horečnatý tvoria v tuhej fáze s halogenidmi alkalických kovov zlúčeniny so všeobecným vzorcom $\text{M}^{\text{I}}\text{MgX}_4$ a $\text{M}^{\text{II}}\text{MgX}_3$ typu podvojných solí. V prírode sa nachádza *hexahydrát chloridu draselného-horečnatého* $\text{KMgCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, známy ako minerál *karnalit*, ktorý vznikol odparením pravekých morí.

Hydroxid-chloridy horečnaté

Účinkom vodnej pary na chlorid horečnatý pri 500°C vzniká **hydroxid-chlorid horečnatý** $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$, ktorý má vrstevnatú štruktúru, podobne ako iné zlúčeniny $\text{M}^{\text{II}}(\text{OH})\text{Cl}$. **Tetrahydrát tris(hydroxid)chloridu dihorečnatého** $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$,



Obr. 22.1. Schéma štruktúry tetrahydrátu tris(hydroxid)chloridu dihorečnatého
(Medzi reťazcami zloženia $\text{Mg}_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ sa ešte nachádzajú chloridové anióny a molekuly vody)

ktorý má reťazcovú štruktúru (obr. 22.1), je zložkou *Sorelovej maltovinu*, ktorá sa pripraví zmiešaním práškoveho oxidu horečnatého a roztoku chloridu horečnatého. Tuhne na tvrdú, hladkú a leštitelnú látku. S náplňou drevených pilín sa používa na dlážky a nazýva sa *xyolit*.

Oxid a hydroxid horečnatý

Oxid horečnatý MgO je tuhá biela látka s vysokým bodom topenia (asi $2\,820\text{ }^{\circ}\text{C}$). Kryštalický — minerál *periklas* — má štruktúru chloridu sodného. Ako sme uviedli (pozri str. 92), možno si tento oxid predstaviť ako iónový len v prvom priblížení, pretože efektívne náboje na atómoch sú iba $+1$ a -1 , pritom však nemožno použiť predstavy o polárnych kovalentných väzbách, lebo atóm kyslíka nemôže byť šesťväzbový, keďže má k dispozícii iba štyri orbitály. Pre tento rozpor sa vlastnosti oxidu horečnatého obvykle interpretujú v rámci teórie polarizácie iónov (pozri str. 91).

Ak sa oxid horečnatý získa rozkladom iných zlúčenín pri pomerne nízkych teplotách (asi 300 až $600\text{ }^{\circ}\text{C}$), je jemne práškový. Takýto reaguje pomaly s vodou a vzniká hydroxid horečnatý. Kryštalický oxid horečnatý s vodou nereaguje.

Oxid horečnatý sa používa vo veľkých množstvách ako žiaruvzdorný materiál pre vymurovku metalurgických pecí.

Hydroxid horečnatý $\text{Mg}(\text{OH})_2$ — minerál *brucit* — je biela látka s vrstevnatou štruktúrou typu jodidu kademnatého. Je prakticky nerozpustný vo vode, má súčin rozpustnosti poriadku 10^{-11} M^3 . Pripravuje sa z vodných roztokov solí zrážaním hydroxidmi alkalických kovov alebo kovov alkalických zemín. Na rozdiel od hydroxidu berýlnatého neprejavuje amfotérne vlastnosti, rozpúšťa sa iba v roztokoch kyselín. Jeho zásadité vlastnosti sú však slabšie ako pri hydroxidoch kovov alkalických zemín.

Spinely

Oxid horečnatý tvorí s mnohými oxidmi kovov v oxidačnom stupni III podvojnú skupinu zloženú $\text{MgM}_2^{\text{III}}\text{O}_4$. Táto skupina oxidov, tzv. *spinelov*, dostala pomenovanie podľa minerálu *spinelu* MgAl_2O_4 ; ich štruktúra je opísaná na str. 260.

Soli horečnaté

Uhlíčan horečnatý MgCO_3 je známy ako nerozpustný a bezvodý minerál *magnetit*. Bol pripravený aj trihydrát a pentahydrát uhlíčitanu horečnatého. Tvoria sa aj nestechiometrické hydroxid-uhlíčitany horečnaté.

Hydrogenuhlíčan horečnatý $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ môže jestvovať len vo vodnom roztoku v prítomnosti nadbytočného oxidu uhličitého, podobne ako hydrogenuhlíčan vápenatý.

Dusičnan horečnatý $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ je rozpustný vo vode a kryštalizuje ako enne-, hexa-, prípadne dihydrát. Na vzduchu sa rozplýva.

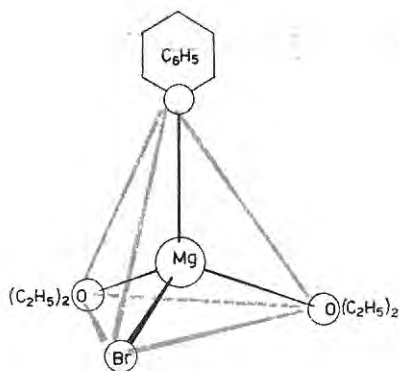
Spomedzi fosforečnanov horečnatých analytický význam má málo rozpustný hexahydrát fosforečnanu amónno-horečnatého $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ktorý sa pri žíhaní mení na difosforečnan dihorečnatý $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Síran horečnatý MgSO_4 je vo vode dobre rozpustný na rozdiel od síranov kovov alkalických zemín. Z vodného roztoku ho možno podľa podmienok kryštalizácie získať ako mono-, di-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- a dodekahydrát. Bežnou formou je heptahydrát $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, nazývaný *horhá sol*. Podľa horkej chuti síranu horečnatého dostal český a slovenský názov aj prvok.

Chloristan horečnatý $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ kryštalizuje ako hexa-, tetra- a dihydrát. Bezvodý sa používa ako vysušovadlo (tzv. *anhydron*), pretože pohlcuje vodné pary z atmosféry podobne účinne ako oxid fosforečný. Oproti oxidu fosforečnému má tú výhodu, že sa dá ľahko regenerovať zahriatím, lebo sa dehydratuje bez rozkladu.

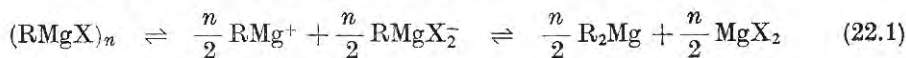
Organohorečnaté zlúčeniny

Podobne ako berýlium, aj horčík tvorí dialkylhorečnaté zlúčeniny. Významné sú však tzv. *Grignardove činidlá*, vznikajúce účinkom horčíka na alkyl- alebo arylhalogenidy v bezvodom éteri, prípadne v niektorých iných organických rozpúšťadlách. Ich stechiometrický vzorec sa udáva ako RMgX , kde R je alkyl alebo aryl a X je halogén, najčastejšie bróm alebo jód. Z éterového roztoku sa vylučujú vždy ako solváty. Röntgenovou štruktúrnou analýzou sa dokázalo, že v tuhej fáze je atóm

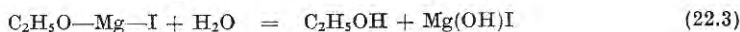
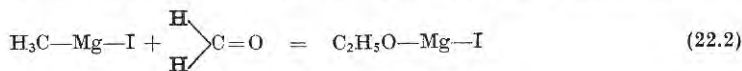


Obr. 22.2. Schéma koordinácie atómu horčíka v kryštalickej Grignardovej činidlo

horčíka koordinovaný tetraedricky, pričom dve koordinačné miesta zaplňajú molekuly éteru, viazané na atóm horčíka atómom kyslíka (obr. 22.2). V roztoku je štruktúra Grignardových činidiel zložitejšia. Hlavné zložky sa menia v závislosti od organickej skupiny R, od halogénu X, od rozpúšťadla, ako aj od koncentrácie a teploty. Predpokladá sa existencia rôznych rovnováh

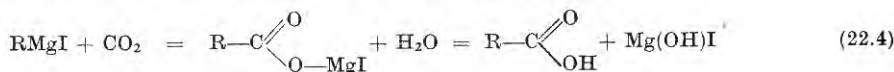


Grignardove činidlá sa používajú najmä v organickej preparatívnej chémii pri syntéze zlúčenín s novými väzbami C—C. Napríklad z metylmagnéziumjodidu a formaldehydu vzniká medziprodukt, ktorého reakciou s vodou sa získa etylalkohol a hydroxid-jodid horečnatý



Podobne možno pripraviť sekundárne a terciárne alkoholy.

Grignardove činidlá s oxidom uhličitým vytvárajú jodid-karboxyláty horečnaté, z ktorých opäť reakciou s vodou možno získať príslušné karboxylové kyseliny



VÝSKYT V PŘÍRODE, PŘÍPRAVA A POUŽITÍ HORČÍKA

Zemská kôra obsahuje 2,0 mólových % horčíka, takže horčík patrí k najrozšírenejším prvkom v prírode. Nachádza sa najmä v podobe kremičitanov (pozri str. 418), ako sú napr. *olivín*, *granáty*, *diopsid*, *chryzolit*, *mastenec*, *flogopit*, ďalej v podobe oxidu a hydroxidu horečnatého (minerály *periklas* a *brucit*) a tiež v rôznych *spineloch*. Vo veľkých množstvách sa nachádza v podobe uhličitanov: *magnezit* MgCO_3 a *dolomit* $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$. Vo zvyškoch po pravekých moriach a jazerách sa horčík nachádza v mineráloch: *karnalit* $\text{KMgCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, *kainit* $\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, *epsomit* $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ i v mnohých iných. Horčík je aj biogénny prvok, je napr. súčasťou *chlorofylu*.

Kovový horčík má veľké použitie v technike ako dôležitá súčasť ľahkých zliatin. Pripravuje sa elektrolýzou taveniny chloridu horečnatého alebo sa pálený dolomit (zmes oxidu horečnatého a vápenatého) redukuje ferossilíciom pri vysokej teplote, pričom horčík vysublimuje a oxid vápenatý vytvára kremičitan vápenatý. Ďalší spôsob výroby je založený na tom, že pri vysokých teplotách je rovnováha v reakcii



posunutá smerom doprava. Rýchlým ochladením sa rovnováha „zmrazí“ a získava sa čistý horčík.

23. ALKALICKÉ KOVY

*Alkalické kovy*¹⁾ sú *lítium, sodík, draslík, rubídium, cézium a francium* a patria spolu s vodíkom (pozri str. 235) do prvej skupiny periodickej sústavy (podskupina Ia). Ďalej sa do prvej skupiny zaraďuje *podskupina medi: meď, striebro a zlato* (podskupina Ib). Kovový charakter prvkov prvej skupiny periodickej sústavy okrem vodíka zreteľne vyplýva z ich elektrónovej konfigurácie (tab. 23.1). Všetky majú na n -vrstve len jeden elektrón v s -orbitáli a ako uvidíme ďalej, aj nízke ionizačné energie, predovšetkým atómy alkalických kovov. V tab. 23.1 sú uvedené základné orbitály použiteľné na väzby.

Spoločným znakom elektrónovej konfigurácie atómov alkalických kovov je, že majú o jeden elektrón viac, než atómy predchádzajúcich vzácných plynov. Atómy prvkov podskupiny medi majú tiež len jeden elektrón na n -vrstve. Na $(n-1)$ -vrstve však majú 18 elektrónov, čiže plne obsadené orbitály s , p a d .

Spôsob väzby

Otázky väzbových vlastností atómov alkalických kovov sú zjednodušené dvoma skutočnosťami: v chemických zlúčeninách majú atómy alkalických kovov len oxidačný stupeň I a veľmi nízke hodnoty elektronegativít, udané v tab. 23.2. V tejto tabuľke chýbajú údaje o franciu, keďže ide o veľmi zriedkavý rádioaktívny prvok. Všetky izotopy francia sú rádioaktívne. Najdlhší polčas premeny má izotop ^{223}Fr (asi 20 minút).

Z nízkych hodnôt prvých ionizačných energií a elektronegativít možno predpokladať, že alkalické kovy sú v zlúčeninách viazané prevažne iónovou väzbou, prípadne väzbou blízkou iónovej väzbe. V tejto súvislosti je častou výnimkou len lítium. Na rozdiel od zlúčenín ostatných alkalických kovov, zlúčeniny lítia sú pomerne dobre rozpustné v nevodných rozpúšťadlách, čo spolu s inými vlastnosťami nasvedčuje na ich kovalentný charakter. Vysoké hodnoty druhých ionizačných energií sú príčinou, že pre alkalické kovy je známy len oxidačný stupeň I. Ióny alkalických kovov M^+ majú elektrónovú konfiguráciu predchádzajúceho vzácného plynu.

¹⁾ Tento názov vznikol z toho, že hydroxidy týchto kovov sú silne zásadité (alkalické).

Tabuľka 23.1

ELEKTRÓNOVÉ KONFIGURÁCIE ATÓMOV PRVKOV PRVEJ SKUPINY

Prvok	Počet elektrónov vo vrstvách							Orbitály použiteľné na väzby a ich obsadenie v atóme			
	K	L	M	N	O	P	Q				
Li	2	1									
Na	2	8	1								
K	2	8	8	1							
Cu	2	8	18	1							
Rb	2	8	18	8	1						
Ag	2	8	18	18	1						
Cs	2	8	18	18	8	1					
Au	2	8	18	32	18	1					
Fr	2	8	18	32	18	8	1				

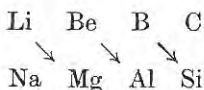
Tabuľka 23.2

ATÓMOVÉ VLASTNOSTI ALKALICKÝCH KOVOV

	Li	Na	K	Rb	Cs
Ionizačná energia [eV] $M = M^+ + e$	5,39	5,138	4,339	4,176	3,893
Kovový polomer [nm]	0,155	0,190	0,235	0,248	0,267
Iónový polomer M^+ [nm]	0,068	0,097	0,133	0,147	0,167
Kovalentný polomer [nm]	0,1225	0,1572	0,2025	0,216	0,235
Elektronegativita podľa Paulinga	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7
Hydratačné teplo M^+ [kJ · mol ⁻¹]	469	414	343	322	297

Priestorové usporiadanie zlúčenín alkalických kovov v tuhom skupenstve, keďže ide prevažne o iónové zlúčeniny, je ovplyvňované elektrostatickými príťažlivými silami a polomermi jednotlivých iónov (pozri str. 167). Z tohto hľadiska je pochopiteľný aj rozdielny typ štruktúry chloridu sodného a chloridu cézneho (pozri str. 167).

Po chemickej stránke sa lítium podobá horčíku. Napríklad z oboch prvkov pri horení vznikajú oxidy, kým z ostatných alkalických kovov vznikajú peroxidy, prípadne hyperoxidy (pozri ďalej), ich fluoridy, uhličitany a fosforečnany sú vo vode nerozpustné, chloridy a alkylzlúčeniny sú rozpustné v nevodných rozpúšťadlách, karbidy a nitridy vznikajú priamou syntézou prvkov a pod. Túto analógiu možno vysvetliť vychádzajúc z polarizačných predstáv, v súhlase s ktorými (pozri str. 91) má byť polarizačný účinok iónu Li^+ podobný ako pri ióne Mg^{2+} . Vzhľadom na ich postavenie v periodickej tabuľke táto podobnosť sa nazýva *diagonálna*. Diagonálna podobnosť, ako sme už uviedli (pozri str. 432 a 487), sa prejavuje aj pri iných dvojiciach prvkov



Je prirodzené, že podobnosť pri kovalentných zlúčeninách (napr. zlúčeninách bóru a kremíka) nemôžeme objašňovať len na základe polarizačných predstáv, ktoré sú adekvátne pre prípady iónových zlúčenín. Aj v tomto prípade majú však veľký vplyv polomery a efektívne náboje porovnávaných atómov.

Nielen lítium, ale aj ostatné alkalické kovy sú schopné v niektorých prípadoch vytvárať kovalentné väzby. Príkladom sú molekuly alkalických kovov M_2 v plynnom stave. Ide však o nestále molekuly, s nízkymi hodnotami energie väzby, ktoré klesajú od lítia k céziu.

ALKALICKÉ KOVY AKO JEDNODUCHÉ LÁTKY

Alkalické kovy sú striebrobiele kovy, ktoré vzhľadom na ich hustoty (tab. 23.3) by väčšinou plávali na vode (s vodou však búrlivo reagujú). Lítium pláva aj na petroleji. Aj body topenia alkalických kovov sú vzhľadom na prevažnú väčšinu iných kovov pomerne nízke. Alkalické kovy sú veľmi mäkké a dajú sa ľahko rezať nožom; najmäkšie z nich je céziu. Sfarbujú plameň, čo sa využíva v analytickej chémii. Lítium sfarbuje plameň na karmínovočerveno, sodík jasnožlté, draslík, rubídium a céziu ružovofialovo. Na vzduchu sa ľahko oxidujú a pokrývajú sa nekompaktnou vrstvou oxidačných produktov, preto sa obvykle uskladňujú (napr. sodík a draslík) pod petrolejom. Elektrická vodivosť alkalických kovov je veľmi dobrá; pri izbovej teplote je elektrická vodivosť napr. sodíka len asi trikrát nižšia ako elektrická vodivosť striebra. Ich kryštálová štruktúra je kubická, priestorovo centrovaná.

Alkalické kovy sú veľmi reaktívne, majú silné redukčné vlastnosti, pričom ich redukčná schopnosť stúpa v rade od lítia k céziu.

Pri horení alkalických kovov na vzduchu vzniká: oxid lítny Li_2O (lítium reaguje s kyslíkom až pri teplote vyše 100°C), peroxid sodný Na_2O_2 a hyperoxid draselný, rubídný, prípadne cézny MO_2 . Tieto rozdiely sú spôsobené rozdielnym polomerom

Tabuľka 23.3

VLASTNOSTI ALKALICKÝCH KOVOV AKO JEDNODUCHÝCH LÁTKO

	Li	Na	K	Rb	Cs
Bod topenia [°C]	180,5	98	63,7	38,8	28,6
Bod varu [°C]	1317	883	760	688	705
Hustota [g . cm ⁻³]	0,534(20°)	0,97(20°)	0,86(20°)	1,532(20°)	1,90(20°)
Atomizačné teplo pri 25 °C [kJ . mol ⁻¹]	160,7	108,4	89,5	82,0	78,2
Tvrdosť v Mohsovej stupnici	0,6	...	...	0,3	0,2
Štandardný potenciál M ⁺ /M [V]	-3,045	-2,714	-2,925	-2,925	-2,923
Merná tepelná vodivosť pri 25 °C [kJ . m ⁻¹ . s ⁻¹ . K ⁻¹]	0,71	1,34	0,96	...	..
Merná elektrická vodivosť pri 0 °C [MS . m ⁻¹]	11,7	23,0	15,7	9,1	5,3

iónov príslušných alkalických kovov, pri zachovaní ich rovnakého náboja. Od lítia k céziu klesá intenzita elektrostatického poľa okolo týchto iónov, ktorá je nepriamo úmerná štvorcu polomerov uvedených iónov

$$10^{-11} e/4\pi\epsilon_0 r^2 \text{ [V . m}^{-1}\text{]} \quad \begin{array}{ccccc} \text{Li}^+ & \text{Na}^+ & \text{K}^+ & \text{Rb}^+ & \text{Cs}^+ \\ 4,00 & 1,58 & 0,81 & 0,66 & 0,50 \end{array}$$

Pri zlučovaní alkalických kovov s kyslíkom ide vlastne o zlučovanie molekúl O₂ a ďalej iónov O₂⁻, prípadne O₂²⁻ s elektrónmi atómov alkalických kovov. Keď má ión alkalického kovu veľký objem, vtedy sa reakcia zastaví pri vzniku iónu O₂⁻, keďže nízka intenzita kladného elektrostatického poľa nie je schopná natoľko kompenzovať náboj na vzniknutom anióne O₂⁻, aby bol tento ión schopný prijať ďalší elektrón. Z týchto príčin sa pri céziu, rubídiu a draslíku reakcia zastaví pri vzniku hyperoxidov MO₂. Vyššia intenzita elektrostatického poľa iónu Na⁺ umožňuje redukcii iónu O₂⁻ na O₂²⁻ a vznik peroxidu sodného Na₂O₂. Ešte vyššia intenzita poľa iónu Li⁺ umožňuje ďalší stupeň redukcie peroxidového aniónu a vznik oxidu



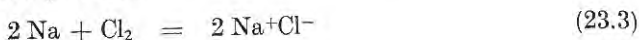
Schematicky ide teda o proces



Na reakciu sodíka so vzdušným kyslíkom pritom výrazne vplýva prítomnosť vlhkosti. V sušenom kyslíku zachováva sodík dlho svoj kovový lesk, taví sa bez toho, aby sa zapálil. Stopy vlhkosti pri zahrievaní sodíka spôsobujú jeho horenie pri vzniku intenzívne žltého plameňa.

Aj redukcii iných nekovov ako kyslíka alkalickými kovmi prebieha veľmi ľahko. S niektorými nekovmi reagujú búrlivo, napr. zlučovanie cézia, rubídia a draslíka s kvapalným brómom prebieha za výbuchu. Rovnako za výbuchu vzniká príslušný sulfid, keď sa alkalický kov rozotiera s práškovou sírou. S dusíkom a uhlíkom sa priamo zlučuje len lítium (nitrid lítny Li₃N vzniká pomaly už pri bežnej teplote,

acetylid lítny Li_2C_2 len pri zahrievaní). Redukcia nekovov alkalickými kovmi vedie k vzniku jedno- alebo dvojmoených iónov



Ak sa tvoria fosfidy alkalických kovov, napr. Na_3P , nejde o iónové zlúčeniny vzhľadom na veľkú energetickú nevýhodnosť vzniku iónu P^{3-} (pozri str. 369).

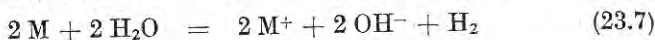
Výrazom redukčných vlastností alkalických kovov je ich reakcia s vodíkom. Keď pôsobíme suchým plynným vodíkom na zohriate alkalické kovy, vznikajú hydridy, v ktorých je vodík vo forme aniónu



Schopnosť vyredukovať kovy a polokovy z ich zlúčenín je ďalším príkladom redukčných vlastností alkalických kovov



Na základe hodnôt štandardných potenciálov alkalických kovov (tab. 23.1) je prirodzené, že alkalické kovy z vody redukujú vodík (pozri str. 231)



Redukcia vodíka z vody prebieha najpomalšie účinkom lítia. Sodík sa v priebehu reakcie topí a nasledujúce alkalické kovy sa zapália (v dôsledku rýchlej reakcie a uvoľneného reakčného tepla sa zapáli vodík a pary alkalických kovov). Céziu je natoľko reaktívne, že sa zapáli aj na vzduchu, ktorý obsahuje len stopy vlhkosti.

Alkalické kovy redukujú vodík aj z ďalších zlúčenín. S alkoholmi reagujú za vzniku alkoxidov, s amoniakom za vzniku amidov, s acetylénom za vzniku acetylidov a pod.

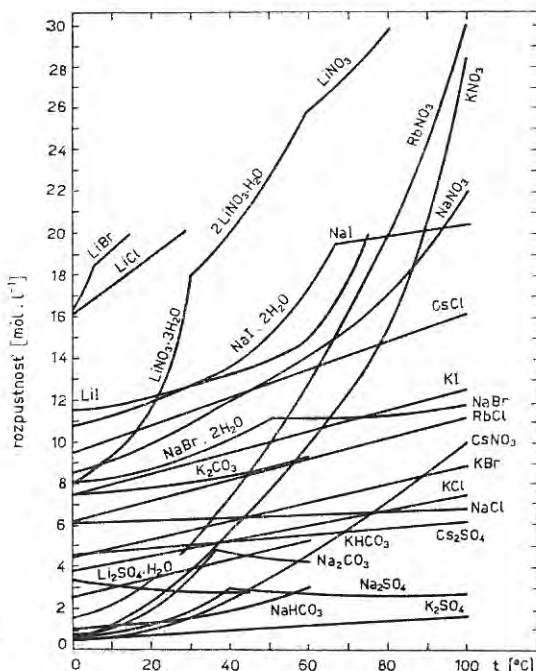
Roztoky alkalických kovov v amoniaku majú mimoriadne silné redukčné vlastnosti, len trochu slabšie než samotné alkalické kovy. Niektoré kovy, napr. zinok, kadmium, ortuť, tálium, cín a olovo, ako aj ich halogenidy a kyanidy reagujú s roztokmi alkalických kovov v amoniaku za vzniku intermetalických zlúčenín (NaZn , NaCd_{5-7} , NaHg_8 , NaHg_{18} , Na_3Tl_2 , Na_4Sn , Na_4Pb , NaPb_{1-4} , KPb_2 a i.).

ZLÚČENINY ALKALICKÝCH KOVOV

Aj keď alkalické kovy vystupujú v zlúčeninách v jedinom oxidačnom stupni a variabilita typov väzieb, ktoré vytvárajú v zlúčeninách, je v porovnaní s prevažnou väčšinou iných prvkov minimálna, predsa jestvuje obrovský počet zlúčenín alkalických kovov, z ktorých sú mnohé veľmi významné v priemyselnej i laboratórnej chémii. Bez takých zlúčenín, ako NaCl , KCl , NaOH , KOH , Na_2CO_3 , K_2CO_3 a i., je v súčasnosti prakticky nemysliteľná práca v chemickom priemysle a v laboratóriách.

Pretože katióny alkalických kovov a ich solváty sú bezfarebné, veľká väčšina zlúčenín alkalických kovov a ich roztoky sú bezfarebné (farebnosť tu môže spôsobiť len anión). Vzhľadom na ich prevažne iónový charakter väčšina z nich je dobre rozpustná v polárnych rozpúšťadlách, ako napr. vo vopride, čom sa správajú ako

silné elektrolyty. Výnimku tvoria niektoré soli lítne, napr. Li_2CO_3 , LiF , Li_3PO_4 , sodné, ako NaF , $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, menej rozpustný je aj priemyselne významný hydrogenuhličitan NaHCO_3 , ďalej niektoré draselné soli, ako KClO_4 , $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$, KBF_4 , $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (hydrogenvínan draselný, tzv. *vínny kameň*), $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Pre význam zlúčenín alkalickejých kovov uvádzame krivky rozpustnosti niektorých najbežnejších a najtypickejších z týchto zlúčenín (obr. 23.1).



Obr. 23.1. Krivky rozpustnosti niektorých solí alkalickejých kovov

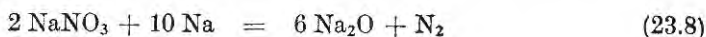
S jednotlivými zlúčeninami alkalickejých kovov sme sa už v predchádzajúcich statiach neraz stretli a pri preberaní chémie ďalších podskupín budeme často uvádzať ako príklady aj zlúčeniny alkalickejých kovov. Na tomto mieste zhrnieme základné charakteristiky len niektorých významných zlúčenín alkalickejých kovov.

Binárne zlúčeniny

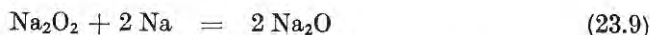
Hydridy alkalickejých kovov MH patria do skupiny iónových hydridov. O ich vlastnostiach sme písali na str. 244. Za obvyčajnej teploty sú všetky hydridy alkalickejých kovov tuhými látkami. Z hydridov alkalickejých kovov je najstálejší a najlepšie preskúmaný **hydrid lítny** LiH . Hydrid lítny sa začína rozkladať asi pri teplote 450°C . Je východiskovou látkou pri príprave významného hydridohlinitanu lítneho LiAlH_4 (pozri str. 476).

Oxidy alkalickejých kovov M_2O nemajú väčší praktický význam. Okrem oxidu lítneho (pozri str. 502) oxidy ostatných alkalickejých kovov možno pripraviť len

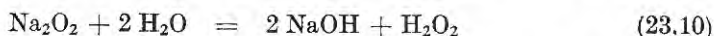
nepriamym spôsobom, napr. redukeiou dusičnanov alebo dusitanov príslušným kovom pri vyššej teplote



prípadne i inými spôsobmi



Z *peroxidov* M_2O_2 a *hyperoxidov* MO_2 alkalicých kovov, ktoré s výnimkou lítia (pozri str. 502) vznikajú reakciou prvkov, prakticky najväčší význam má jasnožltý **peroxid sodný** Na_2O_2 . Možno ho považovať za soľ peroxidu vodíka. Dôkazom toho je aj reakcia

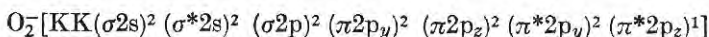


ktorá sa využíva pri získavaní peroxidu vodíka. S touto reakciou súvisí aj bieliaci účinok peroxidu sodného. Peroxid sodný je silné oxidovadlo. Niektoré látky, menovite organické, reagujú s peroxidom sodným za výbuchu.

Peroxid sodný s niektorými prísadami (napr. chlórnanom vápenatým) má technický názov „oxylit“. Reakciou „oxylitu“ s vodou sa uvoľňuje kyslík.

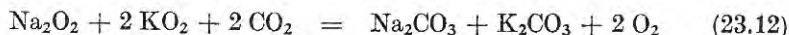
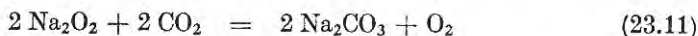
Ako sa zistilo röntgenovou štruktúrnou analýzou, hyperoxidy alkalicých kovov majú analogickú štruktúru ako karbid vápenatý (pozri str. 394).

V súvislosti s tým, že anión O_2^- má nepárny počet elektrónov, hyperoxidy sú paramagnetické. Z MO schém popisujúcich elektrónovú konfiguráciu iónov O_2^{2-} a O_2^- vidieť, že kým ión O_2^{2-} má na oboch protíväzbových orbitáloch π^*2p po dvoch elektrónoch, ión O_2^- má na jednom z nich len jeden elektrón



(porovnaj s MO diagramom molekuly kyslíka na str. 120).

Hyperoxidy sa vodou rozkladajú a okrem peroxidu vodíka s príslušného hydroxidu vzniká aj kyslík. Kyslík vzniká aj reakciou peroxidu, prípadne zmesi peroxidu a hyperoxidu alkalicého kovu s oxidom uhľitým



Hyperoxidy alkalicých kovov sú farebné: draselný žltý, rubídny tmavohnedý, cézny pomarančovožltý.

Halogenidy alkalicých kovov MX sú bezfarebné kryštalické látky, výrazne iónového charakteru (výnimkou sú halogenidy lítne), s pomerne vysokými bodmi topenia a varu (napr. b. t. chloridu sodného, prípadne draselného sú 801, prípadne 768 °C). Bod varu chloridu sodného je 1 440 °C; jeho pary sa skladajú z iónových dvojíc Na^+Cl^- .

Chlorid sodný NaCl sa spotrebuje v množstvách desiatok miliónov ton ročne. Vyskytuje sa v prírode ako *halit* čiže *kamenná soľ*, ktorá je niekedy veľmi čistá, takže sa dokonca môže priamo použiť v potravinárskom priemysle. Morská soľ je najčastejšie znečistená iónmi Ca^{2+} , Mg^{2+} a SO_4^{2-} , čo je príčinou, že vlhne. Keďže rozpustnosť chloridu sodného takmer nezávisí od teploty (pozri obr. 23.1), ťažko sa čistí kryštalizáciou.

Rozdiel v charaktere väzieb pri halogenidoch lítnych oproti ostatným haloge-

nidom alkalických kovov zapríčiňuje viaceré ich rozdielne vlastnosti. Až na fluorid lítny, halogenidy lítne sú rozplývavé na vlhkom vzduchu a rozpustné nielen vo vode, ale aj v mnohých organických rozpúšťadlách. Chlorid lítny kryštalizuje z vodného roztoku ako dihydrát. Hydrát chloridu sodného je stály len pri teplotách pod $-0,15^{\circ}\text{C}$, kým chlorid draselný hydráty vôbec nevytvára. Všetky halogenidy alkalických kovov, až na chlorid, bromid, prípadne jodid cézny, ktoré majú kryštalovú štruktúru chloridu cézneho, kryštalizujú v štruktúre chloridu sodného.

Osobitným druhom halogenidov alkalických kovov sú *polyhalogenidy* (pozri str. 303). V chemickej praxi sa jód často rozpúšťa vo vodnom roztoku jodidu draselného, čo súvisí s tvorbou komplexných iónov I_3^- . V tuhom skupenstve sa vyskytuje ako monohydrát $\text{KI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Sulfidy alkalických kovov M_2S sa môžu pripraviť priamo. Sú dobre rozpustné vo vode. V dôsledku hydrolyzy ich roztoky reagujú silne zásadito. Vplyvom vzdušného kyslíka sa ľahko oxidujú na tiosífrany. Praktický význam má len *sulfid sodný* Na_2S . Z hydrogensulfidov je najbežnejší *hydrogensulfid draselný* KHS.

Varom roztoku sulfidov so sírou vznikajú *polysulfidy* všeobecného vzorca M_2S_n . Pri draslíku, rubídiu a céziu sú známe všetky polysulfidy do hodnoty $n = 6$, pri sodíku do hodnoty $n = 5$ a pri lítiu do hodnoty $n = 2$.

Ako sme už uviedli, priamou reakciou sa ľahko tvorí len *nitrid lítny* Li_3N . Ostatné *nitridy* alkalických kovov sa pripravujú zložitejšie, a nie sú známe v čistom stave. Zaujímavé sú reakcie, ktorými v určitých podmienkach možno získať z nitridu lítneho pôsobením vodíka hydrid lítny a opačne z hydridu pôsobením dusíka nitrid (medziproduktmi sú *amid lítny* LiNH_2 a *imid lítny* Li_2NH).

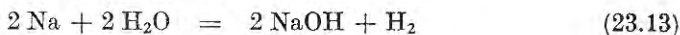
Len *acetylidy* lítny Li_2C_2 možno pripraviť priamou reakciou lítia a uhlíka (pri vyšších teplotách). *Acetylidy* ostatných alkalických kovov sa môžu pripraviť ich reakciou s acetylénom pri zahrievaní. Ak nie je teplota príliš vysoká, vznikajú hydrogensoli acetylénu MHC_2 . Všetky acetylidy alkalických kovov sú mimoriadne reaktívne a pri styku s vodou sa rozkladajú za výbuchu.

Sú známe aj *boridy* a *silicidy* alkalických kovov.

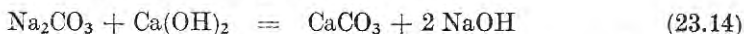
Hydroxidy a soli kyslíkatých kyselín

Mimoriadny praktický význam majú *hydroxidy* alkalických kovov MOH, menovite *hydroxid sodný* NaOH a *hydroxid draselný* KOH. Vyrábajú sa v obrovských množstvách. V podstate sú známe dva technologické postupy ich prípravy: elektrolýza ich chloridov (pozri aj str. 305) a konverzia príslušných uhličitanov hydroxidom vápenatým (tzv. *kaustifikácia*).

Elektrolýza vodného roztoku chloridu sodného sa najčastejšie uskutočňuje pri použití ortuťovej katódy. V dôsledku nadpätia vodíka (pozri str. 243) sa na katóde vylučuje sodík a vzniká sodíkový amalgám (pozri str. 688). Pôsobením vody na tento amalgám sa získa veľmi čistý roztok hydroxidu sodného so žiadanou koncentráciou. Z chemického hľadiska ide o reakciu sodíka s vodou

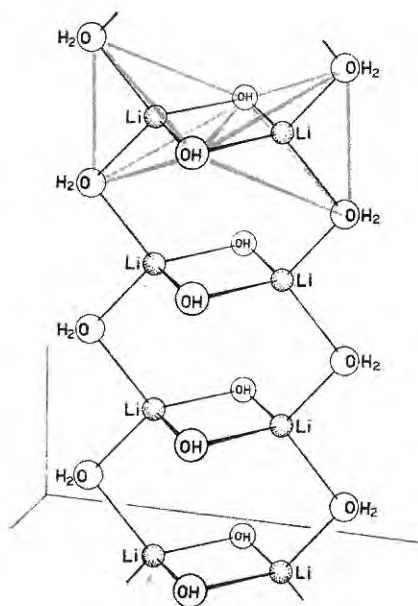


Reakcia kaustifikácie sa zasa môže vyjadriť rovnicou



Keďže uhličitan vápenatý je málo rozpustný, po odfiltrovaní sa získa vodný roztok hydroxidu sodného. V súčasnosti sa tento postup prakticky už nepoužíva.

Hydroxidy alkalickejých kovov sú bezfarebné, veľmi hygroskopické, silne leptavé, ľahko taviteľné, vo vode a v etanole dobre rozpustné látky. Ich roztoky sa správajú ako silné zásady. Hydroxid lítny je však výnimkou, je málo hygroskopický, vo vode a v etanole slabo rozpustný. Z vodného roztoku kryštalizuje ako monohydrát $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Jeho kryštalová štruktúra je tvorená z navzájom viazaných tetraedrických útvarov, v strede ktorých je atóm lítia, viazaný s dvoma hydroxidovými skupinami a koordinovaný dvoma molekulami vody (obr. 23.2).

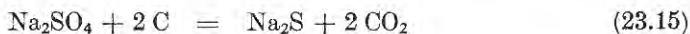


Obr. 23.2. Schéma štruktúry monohydrátu hydroxidu lítneho

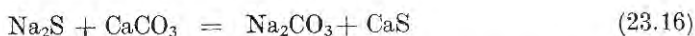
Hydroxidy alkalickejých kovov sú veľmi agresívne, korodujúce látky, ktoré leptajú aj sklo a porcelán (najmä sklené zábrusy). V prítomnosti kyslíka poškodzujú v žiari aj platínu. Tavia sa v nádobách zo železa alebo niklu, niekedy aj v nádobách zo striebra alebo zlata.

Zo solí kyslíkatých kyselín sú najvýznamnejšie *uhličitaný* alkalickejých kovov. Známe sú dva typy solí: *uhličitaný* M_2CO_3 a *hydrogenuhličitaný* MHCO_3 (len pri lítii nebol izolovaný hydrogenuhličitan). S výnimkou uhličitanu lítneho sa uhličitaný alkalickejých kovov vo vode dobre rozpúšťajú. Z hydrogenuhličitanov, ako sme už spomenuli, je pomerne málo rozpustná sodná soľ. V tuhom skupenstve sú uhličitaný známe ako bezvodé soli i ako kryštalohydráty; napr. tzv. *kryštalová sóda* má zloženie $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

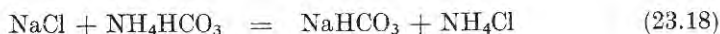
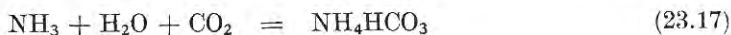
Technologicky sa *uhličitan sodný* Na_2CO_3 pripravuje dvoma spôsobmi. Starší, tzv. *Leblancov*, ktorý sa dnes už takmer nepoužíva, sa zakladá na redukcii síranu sodného uhlíkom



a na nasledujúcej konverzii sulfidu sodného vápencom

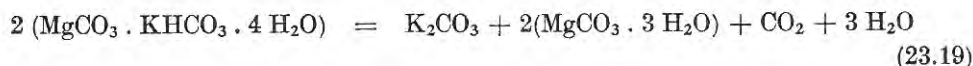


Druhý, novší spôsob výroby je tzv. *Solvayov*, pri ktorom sa roztok chloridu sodného nasycuje amoniakom a oxidom uhličitým, pričom vzniká hydrogenuhlíčan amónny a z roztoku sa vylúči hydrogenuhlíčan sodný v dôsledku menšej rozpustnosti



Po odfiltrovaní sa hydrogenuhlíčan sodný termicky rozkladá (kalcinuje) za vzniku bezvodého uhličitanu sodného, tzv. *kalcinovanej sódy* (rovnica (16.28)). Solvayov spôsob výroby je tak účelne riadený, že okrem chloridu vápenatého, vznikajúceho pri regenerácii amoniaku z chloridu amónneho haseným vápnom, nie sú nijaké odpadové produkty.

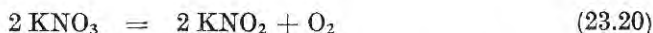
Uhličitan draselný K_2CO_3 , tzv. *potaš*, sa najčastejšie pripravuje cez podvojnú soľ $\text{MgCO}_3 \cdot \text{KHCO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, ktorá je málo rozpustná, *Engelovou metódou*. Postupuje sa pri nej tak, že sa oxid uhličitý zavádza do suspenzie trihydrátu uhličitanu horečnatého v roztoku chloridu draselného, pričom sa z roztoku vylučuje už spomínaná podvojná soľ. Asi pri 60°C sa táto soľ vo vode rozkladá za vzniku roztoku uhličitanu draselného



Trihydrát uhličitanu horečnatého a oxid uhličitý sa znova vracajú do výroby.

Na rozdiel od ostatných uhličitanov alkalických kovov, **uhličitan lítny** Li_2CO_3 sa pri tavení rozkladá na oxid lítny a oxid uhličitý.

Dusičnany alkalických kovov MNO_3 sa vyznačujú pomerne ľahkou tavitelnosťou (b. t. dusičnanu sodného a draselného je 311 a 339°C) a veľmi dobrou rozpustnosťou vo vode. Prakticky najvýznamnejšie sú **dusičnan sodný** NaNO_3 a **dusičnan draselný** KNO_3 , predovšetkým ako priemyselné hnojivá. Získavajú sa alebo ako prírodná surovina (dusičnan draselný), alebo synteticky, bežnými postupmi — neutralizáciou a podvojnou zámienou. Majú silné oxidačné vlastnosti. Pri vyššej teplote sa rozkladajú na príslušný dusitan a kyslík



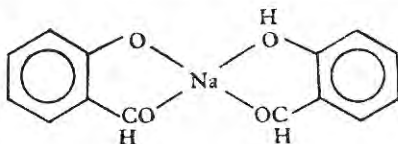
Bežné sú *sírany* M_2SO_4 a *hydrogensírany* MHSO_4 alkalických kovov. Tieto soli sú dobre rozpustné vo vode. V nevodných rozpúšťadlách sa rozpúšťajú len nepatrne. Najväčší význam má sodná a draselná soľ; **dekahydrát síranu sodného** $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ je tzv. *Glauberova soľ*. Najčastejšie sa získavajú ako prírodné suroviny, zriedkavejšie synteticky. Ako sme už uviedli (pozri str. 330), hydrogensírany sa termicky rozkladajú za vzniku disíranov, ktoré v súvislosti s ich ľahkým odštiepením oxidu sírového pri tavení rozkladajú niektoré ťažko rozpustné oxidy kovov.

Bližšie o ďalších soliach kyslíkatých kyselín alkalických kovov možno nájsť na príslušných miestach učebnice.

Alkalické kovy a komplexné, prípadne organokovové zlúčeniny

Veľmi často sú alkalické kovy elektropozitívnu zložkou v rôznych komplexných soliach iónového charakteru, napr. K_2PtCl_6 , $CsCuCl_3$ atď. Sú však známe aj *organokovové zlúčeniny* alkalických kovov, najmä pri lítiu, zriedkavejšie pri sodíku a draslíku. Tieto zlúčeniny majú prevažne iónový charakter, pozorovateľne sa nerozpúšťajú v kvapalných uhľovodíkoch, sú mimoriadne reaktívne, nestále na vzduchu a ľahko sa hydrolyzujú. Známe sú alkyl- aj arylzlúčeniny alkalických kovov. Najdôležitejšie sú zlúčeniny s tzv. kyslými uhľovodíkmi, ako sú napr. cyklopentadién a acetylén. Možno ich získať reakciou týchto uhľovodíkov s roztokom sodíka v kvapalnom amoniaku alebo s dispergovaným sodíkom v tetrahydrofuráne, N, N-dimetylformamide, prípadne v iných organických látkach.

Boli opísané zlúčeniny niektorých alkalických kovov, ktoré môžu byť podľa ich štruktúry charakterizované ako komplexné. Ide o komplexy chelátového typu, ako je napr. nasledujúci



VÝSKYT V PRÍRODE, PRÍPRAVA A POUŽITIE ALKALICKÝCH KOVŮ

V prírode sa alkalické kovy vyskytujú len v podobe zlúčenín s inými prvkami. Najrozšírenejší je sodík (2,4 mólové %) a draslík (1,4 mólové %). Ostatné alkalické kovy sú zastúpené v zemskej kôre podstatne menej: lítium ($1,9 \cdot 10^{-2}$ mólové %), rubídium ($7 \cdot 10^{-3}$ mólové %), cézium ($9 \cdot 10^{-5}$ mólové %). Francium (objavené vo Francúzsku) je v prírode zastúpené iba v nepatrnom množstve ako rádioaktívna látka vznikajúca pri rozklade aktínia.

V zemskej kôre sa nachádza veľký počet rôznorodých minerálov alkalických kovov. Mnohé z nich sme už spomenuli (napr. kremičitany, pozri str. 418). Ako najvýznamnejšie zdroje zlúčenín alkalických kovov pre chemickú výrobu alebo priame použitie uvádzame: *halit* alebo *kamenná soľ* $NaCl$, *sylvín* KCl , *kryolit* Na_3AlF_6 , *karnalit* $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6 H_2O$, *kainit* $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3 H_2O$, *Glauberovu soľ* $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$, *glauberit* $Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$ a *čínsky liadok* $NaNO_3$. Alkalické kovy sa vyskytujú aj v prírodných roztokoch, vo vodách riek, jazier, morí, prameňov, ako soli halogenovodíkových, prípadne aj iných kyselín. V tejto podobe je rozšírený najmä chlorid sodný; napr. Mŕtve more obsahuje až 20 hm. % chloridu sodného, v iných moriach alebo jazerách jeho obsah je asi 3 hm. %.

Najväčší praktický význam zo všetkých alkalických kovov má sodík. Keďže sodík je veľmi neušľachtilý kov, pripravuje sa elektrolyzou bezvodých tavenín. Ako východisková surovina sa najčastejšie používa chlorid sodný, ku ktorému sa pridávajú aj iné soli (napr. fluorid sodný) za účelom zníženia bodu topenia elektrolytu. Pri tejto elektrolytickej príprave sa používa grafitová anóda a železná katóda. Katódový a anódový priestor sa musí oddeliť diafragmou. Hoci aj ostatné alkalické kovy sa získavajú elektrolyticky za analogických podmienok ako sodík, sú známe aj niektoré chemické postupy ich prípravy, napr. pri rubídiu a cézii zohrievaním ich hydroxidov alebo oxidov s horčíkom v prúde vodíka alebo s vápnikom vo vákuu.

Alkalické kovy sa používajú na rôzne praktické účely. Lítium má význam ako zložka zliatin hliníka, zinku a horčíka pre zvýšenie ich tvrdosti a odolnosti a tiež ako tzv. odkysličovací prostriedok v metalurgii medi. Sodík sa používa pri výrobe peroxidu, amidu, prípadne kyanidu sodného, ako zložka niektorých zliatin olova, na výrobu sodíkových lúčových trubíc a spolu s draslíkom ako chladiaca zmes v niektorých typoch jadrových reaktorov. Z ostatných alkalických kovov má významnejšie použitie cézium, pri ktorom sa využíva spôsobilosť ľahko uvoľňovať elektróny účinkom svetla (fotoelektrický jav, pozri str. 53) na výrobu *céziových fotočlánkov*.

24. KOVY ALKALICKÝCH ZEMÍN

Kovy alkalických zemín sú vápnik, stroncium, bárium a rádium a patria do druhej skupiny periodickej sústavy, kde tvoria *podskupinu vápnika*. Pomenovanie kovy alkalických zemín¹⁾ dostali podľa vlastností oxidov, prípadne hydroxidov, ktoré sa podobajú svojou zásaditosťou hydroxidom alkalických kovov, ale sú málo rozpustné podobne ako hydroxid hlinitý, ktorý sa označoval ako zemina.

Spôsob väzby

Elektrónové štruktúry atómov kovov alkalických zemín sú uvedené v tab. 21.1. V zlúčeninách sa vyskytujú v oxidačnom stupni II. Atómy uvedených kovov majú nízku elektronegativitu (tab. 24.1), len trochu vyššiu ako atómy alkalických kovov. Druhé ionizačné energie sú pomerne nízke v porovnaní s atómami ostatných prvkov druhej skupiny, pričom polomery atómov, prípadne iónov sú relatívne veľké. Ako vyplýva z ich elektrónovej štruktúry, ióny s dvoma kladnými nábojmi majú oktetovú konfiguráciu.

Tabuľka 24.1

ATÓMOVÉ VLASTNOSTI KOVOV ALKALICKÝCH ZEMÍN

	Ca	Sr	Ba	Ra
Ionizačná energia [eV]				
$M = M^+ + e$	6,111	5,692	5,21	5,277
$M^+ = M^{2+} + e$	11,868	11,027	10,001	10,144
Kovový polomer [nm]	0,197	0,215	0,222	...
Iónový polomer M^{2+} [nm]	0,099	0,112	0,198	0,143
Kovalentný polomer [nm]	0,1736	0,1914	0,1981	...
Elektronegativita podľa Paulinga	1,0	1,0	0,9	0,9
Hydratačné teplo M^{2+} [kJ · mol ⁻¹]	1510	1355	1243	...

¹⁾ Nevhodné a zastarané pomenovanie je kovy žieravých zemín.

Na rozdiel od ostatných prvkov druhej skupiny periodickej sústavy, ktoré sa v mnohých zlúčeninách viažu kovalentnými väzbami (pozri str. 487 a 685), prevažná väčšina zlúčenín kovov alkalických zemín je iónového typu. Podobne ako pri alkalických kovoch predpokladajú sa kovalentne viazané atómy kovov alkalických zemín len v pomerne málo zlúčeninách. Aj schopnosť tvoriť komplexné zlúčeniny je pri nich malá. Donorom je pritom obvykle atóm kyslíka.

Horečnaté soli vytvárajú mnoho hydrátov, kým zlúčeniny vápenaté ich tvoria podstatne menej. Pri zlúčeninách strontnatých a bárnatých je tvorba hydrátov ešte menej výhodná.

Posledný člen tejto skupiny — rádiu — sa chemickými vlastnosťami podobá predchádzajúcim kovom alkalických zemín, najmä báriu. Rádiu sa vyskytuje v prírode veľmi vzácné. Všetky izotopy rádia sú rádioaktívne. V chémii prakticky nemá významnejšie použitie.

KOVY ALKALICKÝCH ZEMÍN AKO JEDNODUCHÉ LÁTKY

Kovy alkalických zemín sú striebrobiele kovy, mäkké asi ako olovo, s bodmi topenia nižie 1 000 °C (tab. 24.2). Chemicky sú trochu stálejšie ako alkalické kovy. Na vzduchu sa pokrývajú vrstvičkou oxidu s prímiesou peroxidu a nitrídu. Sú to neušľachtilé kovy s veľkým záporným štandardným potenciálom, ktoré reagujú priamo aj s vodou, pričom redukujú kationy vodíka. Reakcia však nie je taká búrlivá ako pri alkalických kovoch.

Obvykle sa pripravujú elektrolýzou roztavených solí alebo redukciou príslušného halogenidu sodíkom.

Tabuľka 24.2

VLASTNOSTI KOVŮ ALKALICKÝCH ZEMÍN AKO JEDNODUCHÝCH LÁTK

	Ca	Sr	Ba	Ra
Bod topenia [°C]	850	770	710	960
Bod varu [°C]	1 482	1 380	1 500	1 140
Hustota [g · cm ⁻³]	1,55 (20°)	2,6	3,5	cca 5
Atomizačné teplo pri 25 °C [kJ · mol ⁻¹]	(184)	163	176	(163)
Tvrdosť v Mohsovej stupnici	1,5	1,8	...	...
Štandardný potenciál M ²⁺ /M [V]	-2,87	-2,89	-2,90	-2,92
Merná tepelná vodivosť pri 25 °C [kJ · m ⁻¹ · s ⁻¹ · K ⁻¹]	1,3	...	...	...
Merná elektrická vodivosť pri 0 °C [MS · m ⁻¹]	23,3	3,2	...	...

Vápnik kryštalizuje do 450 °C v najtesnejšej kubickej plošne centrovanej štruktúre a pri vyššej teplote v najtesnejšej hexagonálnej štruktúre. Stroncium má najtesnejšiu kubickú plošne centrovanú štruktúru, kým bárium kubickú priestorovo centrovanú štruktúru.

ZLÚČENINY KOVŮ ALKALICKÝCH ZEMÍN

Hydridy

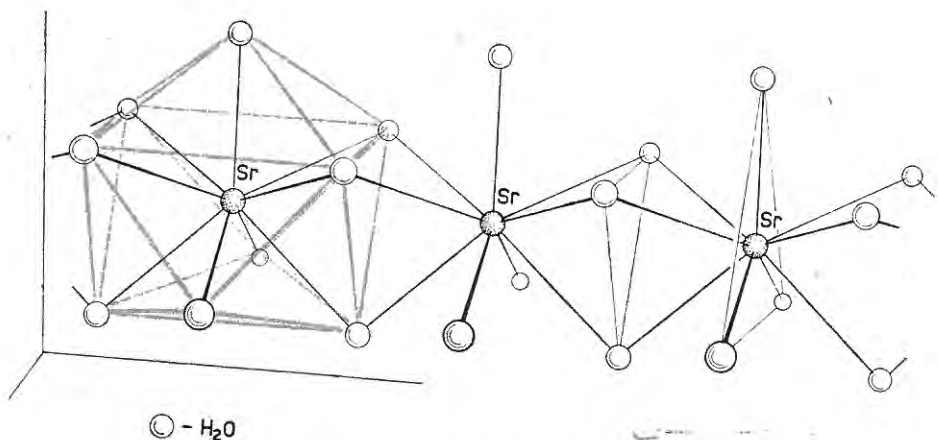
Hydridy kovů alkalických zemín MH_2 vznikají z prvků při mírném zahřátí. Sů to bílé, neprechavé krystalické látky. V vodíkové atmosféře sů termicky stábe asi do 1 000 °C. S kyslíkem při zahřátí zhorí na oxid kovu a vodnú parů; s vodou bůrlivo reagují, přičem sa vyvíjí vodík. **Hydrid vápenatý** CaH_2 sa používá ako silné redukovač. Štruktúra týchto hydridů je iónová s aniónmi H^- , čoho dôkazom je, že elektrolýzou ich roztoků v roztavených halogenidoch alkalických kovů sa na anóde vylučuje vodík. Vázbové pomery sů však pravdepodobne komplikovanejšie, pretože v krystalovej štruktúre hydridu vápenatého nie sů všetky okolité atómy vodíka rovnako vzdialené od atómu kovu a niektoré medziatómové vzdialenosti kov—kov sů dokonca kratšie ako v štruktúre kovového vápnika.

Pri zahrievaní hydridu vápenatého s halogenidom vápenatým vo vodíkovej atmosfére vznikajú tuhé, sfuđe podobné látky, ktorých zloženie je $CaHX$ (X je halogén).

Halogenidy

Z halogenidů kovů alkalických zemín MX_2 sů *fluoridy* vo vode nerozpustné a termicky stábe. Sů známe len ako bezvodé látky. **Fluorid vápenatý** CaF_2 ako minerál *kazivec (fluorit)* sa nachádza pomerne často v prírode.

Na rozdiel od fluoridů ostatné halogenidy kovů alkalických zemín sů vo vode dobre rozpustné. Z vodných roztoků krystalizujú halogenidy vápenaté a strontnaté ako hexahydráty a halogenidy bárnaté ako dihydráty. **Chlorid vápenatý** $CaCl_2$ a **bromid**



Obr. 24.1. Schéma štruktúry hexahydrátu chloridu strontnatého (je znázornený len reťazec $Sr(H_2O)_6^{2+}$)

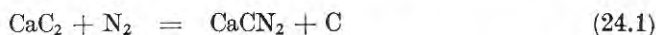
vápenatý CaBr_2 majú deformovanú štruktúru rutilu, jodid vápenatý CaI_2 má už vrstevnatú štruktúru jodidu kademnatého, čo nasvedčuje na väčšiu účasť kovalentných väzieb v štruktúre tejto látky. Halogenidy bárnaté (okrem fluoridu) majú štruktúru typu chloridu olovnatého (pozri str. 288), kde atómy bária majú koordinačné číslo deväť. Aj v hexahydráte chloridu strontnatého $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ sa zistilo koordinačné číslo deväť, pričom molekuly vody zastávajú aj funkciu mostíkov (obr. 24.1). Dihydrát chloridu bárnatého $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ a dihydrát chloridu strontnatého $\text{SrCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ má vrstevnatú štruktúru s koordinačným číslom atómu bária, prípadne stroncia osem.

Zlúčeniny so sírou, dusíkom a uhlíkom

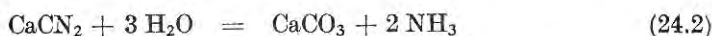
Sulfidy kovov alkalických zemín MS sa pripravujú redukciou príslušných síranov uhlíkom. Sú to vo vode málo rozpustné látky, ktoré sa však hydrolyzujú za vzniku hydroxidov a *hydrogensulfidov*, ktoré sú vo vode lepšie rozpustné. Účinkom síry na sulfidy alebo vodné roztoky hydroxidov pri vyšších teplotách vznikajú *polysulfidy* nedefinovaného zloženia.

Nitridy kovov alkalických zemín M_3N_2 možno pripraviť zlučovaním kovu s dusíkom pri zvýšených teplotách. Sú to tvrdé, ťažko taviteľné látky s atómovou štruktúrou (pozri str. 350). S vodou rýchlo reagujú za vzniku amoniaku.

Acetylidy kovov alkalických zemín MC_2 vznikajú reakciou príslušného kovu alebo oxidu s uhlíkom pri vysokých teplotách. Acetylid vápenatý CaC_2 („karbid“) sa vyrába vo veľkých množstvách v elektrických peciach zo zmesi oxidu vápenatého a uhlíka. Všetky tieto acetylidy majú štruktúru navzájom podobnú (pozri str. 394). Acetylidy týchto kovov pri styku s vodou vytvárajú príslušné hydroxidy a acetylén. Acetylid vápenatý reaguje pri vyšších teplotách s dusíkom a vzniká kyanamid vápenatý



Kýanamid vápenatý CaCN_2 sa používa v poľnohospodárstve pod názvom „dusíkaté vápno“ ako hnojivo, pretože v pôde sa účinkom vody a pôdných baktérií pomaly rozkladá na uhličitan vápenatý a amoniak



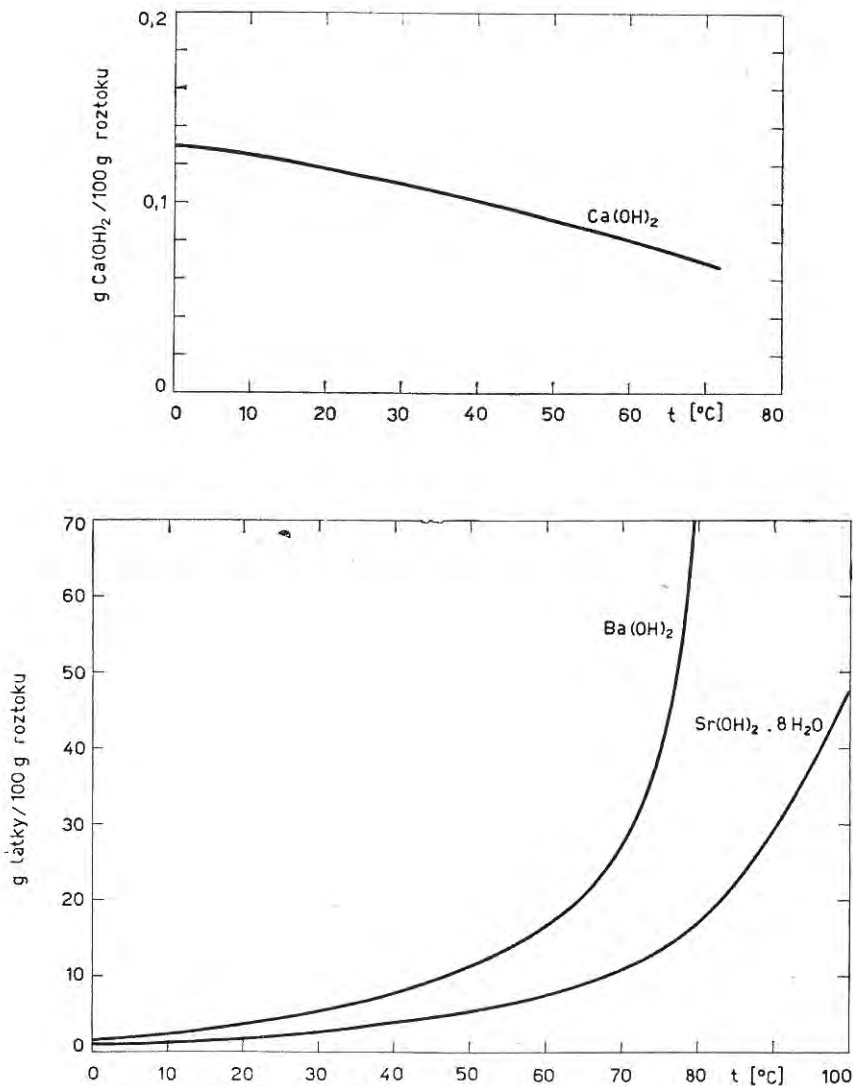
Oxidy, peroxidy a hydroxidy

Oxidy kovov alkalických zemín MO sú biele látky s kryštálovými štruktúrami chloridu sodného a s prevažne iónovými väzbami. Ich body topenia sú vysoké (CaO — 2 620 °C, SrO — 2 430 °C a BaO — 1 923 °C). Všetky tieto oxidy reagujú s vodou aj vodnou parou a vznikajú hydroxidy. Oxid vápenatý CaO , ktorý má veľké a rôznorodé praktické použitie, sa pripravuje termickým rozkladom uhličitanu vápenatého (tzv. *pálenie vápna*).

Z *peroxidov* kovov alkalických zemín MO_2 má najväčší význam peroxid bárnatý BaO_2 , ktorý vzniká pri zahrievaní oxidu bárnatého s kyslíkom pri teplotách asi 600 °C. Peroxidy týchto prvkov vznikajú aj účinkom peroxidu vodíka na príslušné hydroxidy.

Všetky *hydroxidy* kovov alkalických zemín $M(OH)_2$ sú vo vodnom prostredí silnými zásadami. Zásaditosť stúpa od hydroxidu vápenatého k hydroxidu bárnatému. Sú podstatne menej rozpustné ako hydroxidy alkalických kovov. Rozpustnosť hydroxidu vápenatého s teplotou klesá, pri ostatných hydroxidoch stúpa (obr. 24.2).

Hydroxid vápenatý $Ca(OH)_2$, získaný hydratáciou oxidu vápenatého, je amorfný prášok, prípadne koloidná zrazenina. Dajú sa však získať aj kryštály, ktoré majú štruktúru jodidu kademnatého.



Obr. 24.2. Krivky rozpustnosti hydroxidu vápenatého, strontnatého a bárnatého

Hydroxid strontnatý $\text{Sr}(\text{OH})_2$ a **hydroxid bárnatý** $\text{Ba}(\text{OH})_2$ kryštalizujú z vodného prostredia ako **oktahydráty** $\text{M}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. Všetky spomínané hydroxidy, najmä vo vlhkom stave alebo v roztoku, dobre pohlcujú oxid uhličitý a reagujú s kyselinami za vzniku solí.

Termicky sú hydroxidy kovov alkalických zemín pomerne stále. Tlak vodnej pary 101,325 kPa má hydroxid vápenatý pri 450 °C, hydroxid strontnatý vyše 700 °C a hydroxid bárnatý sa taví bez rozkladu pri 408 °C (analogicky ako hydroxidy alkalických kovov).

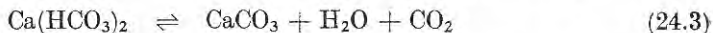
Soli kyslíkatých kyselín

Podobne ako soli alkalických kovov, aj *solí* kovov alkalických zemín možno charakterizovať prakticky ako iónové zlúčeniny. Netvorí však už také rozmanité hydráty ako horečnaté soli. Obdobne ako pri soliach alkalických kovov, smerom ku zlúčeninám kovov s vyšším atómovým číslom sú častejšie najmä bezvodé soli. Soli kovov alkalických zemín sú bezfarebné, pokiaľ nie je farebnosť podmienená aniónom. Kým soli alkalických kovov, až na vzácne výnimky, sú dobre rozpustné vo vode, mnohé soli kovov alkalických zemín, ako sírany, fosforečnany, uhličitany a šťaveľany, sú vo vode prakticky nerozpustné.

Uhličitany kovov alkalických zemín MCO_3 sú tuhé, vo vode nerozpustné látky. **Uhličitán vápenatý** CaCO_3 sa nachádza v prírode v dvoch modifikáciách, ako *vápenec* čiže *kalcit* a *aragonit*; umele bola pripravená aj tretia modifikácia *vaterit*. V štruktúre všetkých troch modifikácií sú plošné anióny CO_3^{2-} a kationy kovu M^{2+} . Na obr. 24.3 je schematicky naznačená základná bunka kalcitu, ktorá je analogická so základnou bunkou chloridu sodného. Aragonit má štruktúru podobnú arzenidu niklu (pozri obr. 13.4); koordinačné číslo kationu Ca^{2+} , ako aj aniónu CO_3^{2-} je tiež šesť. Mení sa len tvar koordinačného polyédra pri anióne CO_3^{2-} z deformovaného oktaédra na trojboký hranol.

Na rozdiel od berýlia a horčíka, hydroxid-uhličitany kovov alkalických zemín nie sú známe. Naopak, uhličitany týchto prvkov reagujú s vodným roztokom oxidu uhličitého a vznikajú rozpustné *hydrogenuhličitany* kovov alkalických zemín $\text{M}(\text{HCO}_3)_2$. Tieto soli nemožno pripraviť v čistom stave; jestvujú len v podobe vodných roztokov, ktoré obsahujú nadbytočný oxid uhličitý.

Hydrogenuhličitán vápenatý $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ zapríčiňuje tzv. *prechodnú tvrdosť vody*. Zahriatím alebo povarením sa vylúči málo rozpustný uhličitán vápenatý

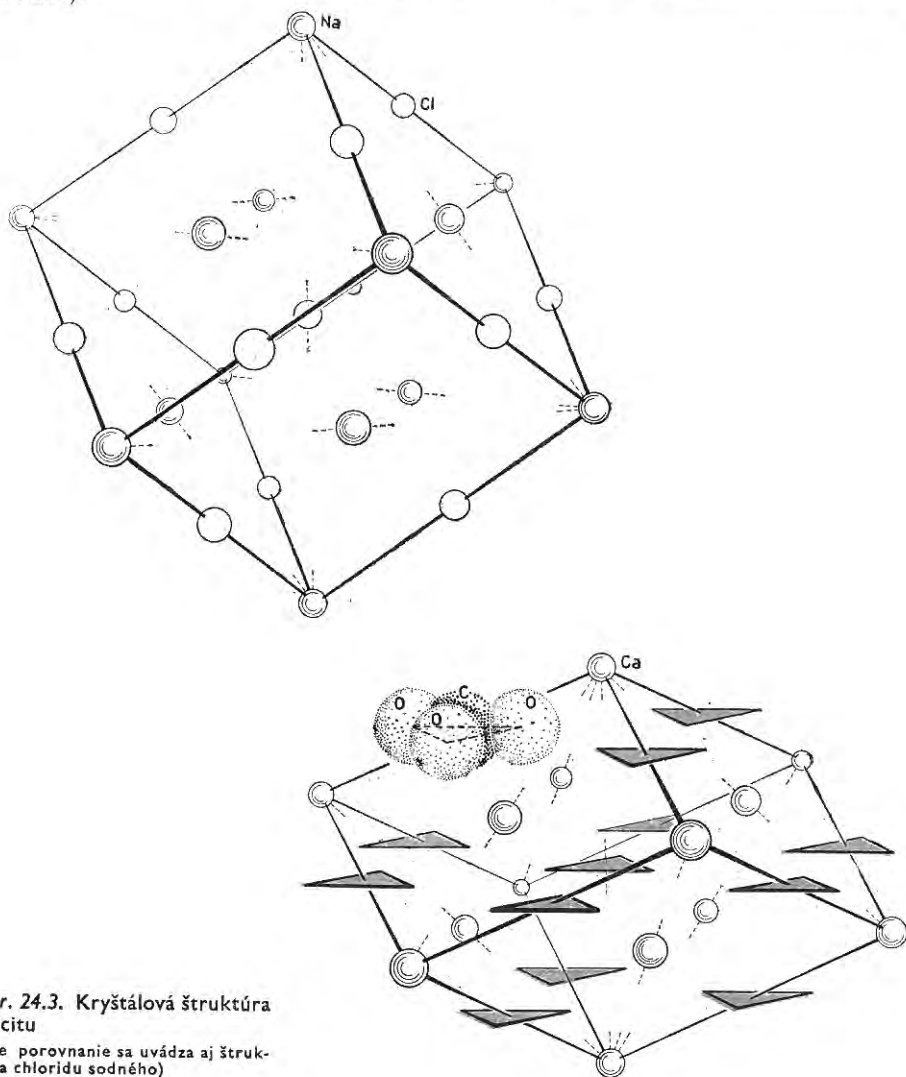


Dusičnany kovov alkalických zemín $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ sú známe ako bezvodé látky, z vodného prostredia za chladu však kryštalizuje **tetrahydrát dusičnanu vápenatého** $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, prípadne **strontnatého** $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ a **dihydrát dusičnanu bárnatého** $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Pri zahrievaní sa najskôr dehydratujú a potom sa rozkladajú za uvoľňovania kyslíka. Rozkladom príslušných *dusiťanov* vznikajú oxidy.

Z *fosforečnanov* $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2$, prípadne *hydrogen-* a *dihydrogenfosforečnanov* kovov alkalických zemín MHPO_4 a $\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ najdôležitejšie sú príslušné vápenaté soli.

Fosforečnan vápenatý $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ sa nachádza v prírode v podobe podvojných zlúčenín ako minerál *apatit* $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ a *fosforit* (pozri str. 386). Kým uvedené fosforečnany sú nerozpustné vo vode, **dihydrogenfosforečnan vápenatý** $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ je rozpustný. **Hydrogenfosforečnan vápenatý** CaHPO_4 je rozpustný iba v kyslých

roztokoch, lebo sa mení na dihydrogenfosforečnan vápenatý. Obidva hydrogenfosforečnany vápenaté sa používajú ako priemyselné hnojivá v poľnohospodárstve (pozri str. 382).

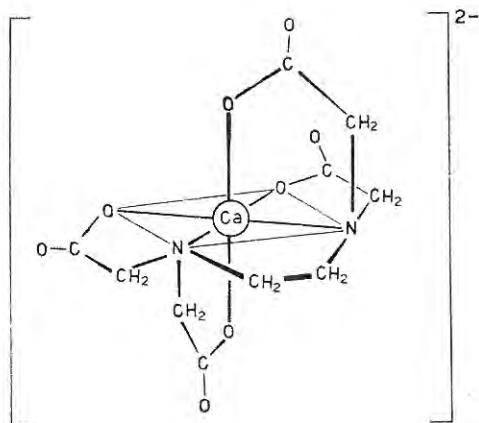


Obr. 24.3. Kryštalová štruktúra kalcitu

(pre porovnanie sa uvádza aj štruktúra chloridu sodného)

Sírany kovov alkalických zemín MSO_4 , na rozdiel od síranu berýlnatého a hořečnatého, sú vo vode prakticky nerozpustné. Rozpustnosť **síranu vápenatého** CaSO_4 je 202 mg v 100 g vody za obvyčajnej teploty. Rozpustený síran vápenatý v prameňitých vodách je hlavnou zložkou tzv. *trvalej tvrdosti vody*, ktorú varom nemožno odstrániť. **Dihydrát síranu vápenatého** $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ktorý vzniká kryštalizáciou z vodného roztoku alebo postupnou hydrataciou bezvodého síranu vápenatého, je známy ako minerál *sadrovec*. Pri zahrievaní vyše 100 °C sa dehydratuje na hemi-

hydrát síranu vápenatého $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, ktorý má technický názov *sadra*. Po zmiešaní s vodou sa opäť hydratuje, pričom tuhne. **Bezvodý síran vápenatý** CaSO_4 , známy ako minerál *anhydrit*, túto vlastnosť už nemá, pretože sa hydratuje len veľmi pozvoľna a nevzniká spleť ihličkovitých kryštálikov, ktorá podmieňuje mechanické vlastnosti hydratovanej sadry.



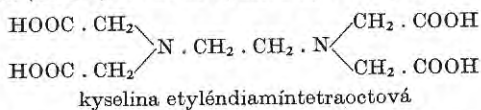
Obr. 24.4. Predpokladaná štruktúra vápenatého chelátu kyseliny etyléndiamíntetraoctovej

Organokovové a komplexné zlúčeniny

Boli pripravené zlúčeniny všeobecného vzorca $\text{M}(\text{CH}_3)_2$, kde M je Ca, Sr alebo Ba. Sú to na vzduchu samozápalné tuhé látky. Väzba medzi atómom uhlíka a atómom kovu je asi na 50 % iónová.

Medzi komplexné zlúčeniny možno zaradiť najmä rôzne hydráty spomínané pri halogenidoch a iných soliach. Iba v prípade vápnika sa pozorovala tvorba veľmi nestálych ammin-komplexov.

V roztokoch sa tvoria komplexy s viacfunkčnými organickými ligandmi, napr. s kyselinou etyléndiamíntetraoctovou (EDTA), ktorá sa využíva aj v analytickej chémii

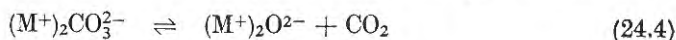


Táto kyselina, prípadne jej anión, môže vystupovať až ako šesťfunkčný ligand. S vápenatými kationmi tvorí chelátový komplexný anión s predpokladanou štruktúrou na obr. 24.4.

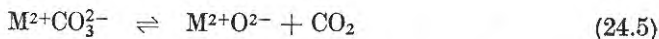
APLIKÁCIA PREDSTÁV O POLARIZÁCII IÓNOV NA OBJASNENIE TERMICKEJ STABILITY LÁTOK

V predchádzajúcom texte sme sa snažili vysvetľovať vlastnosti látok na základe teórie valenčných väzieb, prípadne teórie molekulových orbitálov. Takto možno uspokojivo vysvetliť napr. termickú stálosť látok s definovanými molekulami. Tieto teórie sú však ťažko aplikovateľné na látky s prevažne iónovými štruktúrami.

Na vysvetlenie takýchto prípadov sa osvedčila teória *polarizácie iónov*. Základné predstavy o polarizácii iónov sú uvedené na str. 91 a ďalej. Aplikujme tieto predstavy na termickú stálosť uhličitánov. Termický rozklad možno vyjadriť rovnicami:

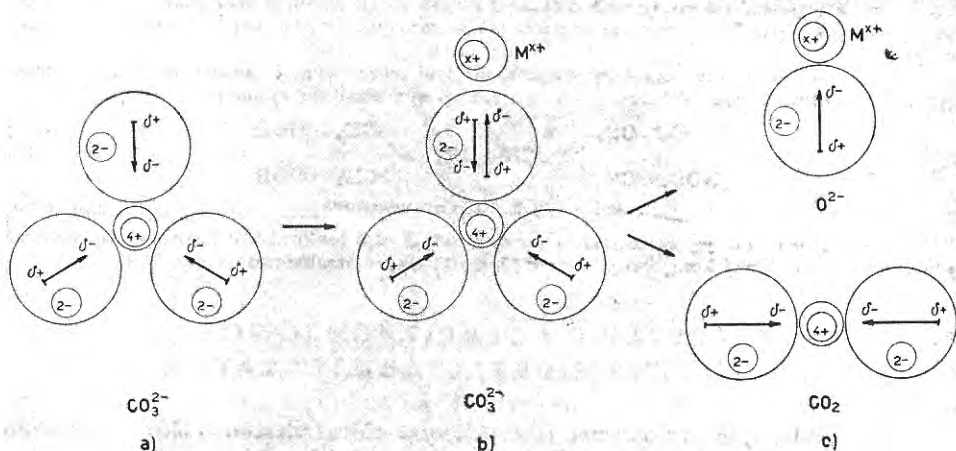


prípadne



Ak sa uhličitánový anión opíše ako zoskupenie jednoatómových iónov, potom oxidové anióny musia byť veľmi deformované od silných polarizačných účinkov predpokladaného katiónu C^{4+} . Na oxidových aniónoch, popri ich celkovom zápornom náboji, bude indukovaný dipól, ako je to znázornené na obr. 24.5a. Odštiepenie jedného aniónu z takéhoto zoskupenia môže nastať vtedy, keď sa prekoná polarizácia v oxidovom anióne, vyvolaná uhličitým katiónom. Takáto polarizácia v opačnom smere, nazvaná *kontrapolarizácia*, spôsobí, že sa oxidový anión môže oddialiť od uhličitého katiónu (obr. 24.5b). Uhličitý katión potom polarizačne pôsobí na zostávajúce oxidové anióny ešte väčším polarizačným účinkom, takže vzniknutá skupina CO_2 sa prejavuje ako typická molekula s kovalentnými väzbami (obr. 24.5c).

Kontrapolarizácia môže nastať tým ľahšie, čím má katión kovu väčšie polarizačné účinky. Na str. 91 a ďalej sa nebral do úvahy vplyv teploty na polarizačné vzťahy. Zvýšený tepelný pohyb častíc zapríčiňuje vzájomné priblíženie iónov v krátkych časových intervaloch. V dôsledku takéhoto priblíženia sa deformácia aniónu ešte zväčší, ako keby ju zapríčinil katión s väčším polarizačným účinkom. Preto rozdiely medzi polarizačnými účinkami sa musia prejaviť na tepelnej stálosti látok. Tieto predstavy sa dobre zhodujú s experimentálne zistenými vlastnosťami, napr. pri spomínaných uhličitánoch druhej skupiny. Najväčší polarizačný účinok by mali mať v rade od horčíka po bárium katióny s najmenším polomerom, lebo



Obr. 24.5. Schéma kontrapolarizácie kyslíkového atómu v uhličitánovom anióne v procese jeho rozkladu

majú rovnakú elektrónovú konfiguráciu a náboje. Skutočne, tepelne najmenej stály je uhličitan horečnatý. V porovnaní s prechádzajúcimi uhličitanmi, uhličitaný alkalických kovov sú preto tepelne stálejšie, lebo na katióne je iba jednotkový náboj. Podobne možno vysvetliť nejestvovanie bezvodého uhličitanu berylnatého, lebo hypotetický berylnatý katión by mal héliovú konfiguráciu elektrónov, pri ktorej sa predpokladajú veľmi veľké polarizačné účinky.

Uhličitaný kovov podskupiny zinku sú oveľa menej stále ako uhličitaný kovov alkalických zemín, hoci ich náboje a polomery sú rovnaké. Rozdiely v stálosti sa vysvetľujú tým, že katióny s osemnástelektrónovou konfiguráciou na poslednej sfére majú podstatne väčšie polarizačné účinky a zároveň aj deformovateľnosť ako katióny s oktetovou konfiguráciou.

Pri porovnaní tepelnej stálosti uhličitanov a príslušných hydrogenuhličitanov možno vysvetliť menšiu stálosť hydrogenuhličitanov extrémne silným polarizačným účinkom hypotetického vodíkového katiónu, ktorý spôsobí takú veľkú kontrapolarizáciu oxidového aniónu, že napr. hydrogenuhličitaný kovov alkalických zemín sú nestále a môžu jestvovať len v zriedených vodných roztokoch v prítomnosti nadbytočného oxidu uhličitého.

Podobne možno vysvetliť aj tepelnú stálosť hydroxidov, siričitanov a niektorých iných solí, najmä tých, kde pri tepelnom rozklade nedochádza k oxidačno-redukčným reakciám.

Vo všetkých týchto úvahách treba mať na zreteli, že sa ióny považujú za guľovité elektrické častice bez konkrétnej štruktúry elektrónových obalov a operuje sa taktiež s predstavami o takých iónoch, o ktorých známe, že v skutočnosti nemôžu samostatne jestvovať. Treba si vždy uvedomiť, že predstava o polarizácii iónov vedie k deformovaným iónom, kedy už vznikajú smerovo určené priťažlivé sily medzi iónmi, čo je iný opis vzniku kovalentnej väzby. Aj pri spomínaných nedostatkoch, prednosti tejto metódy sú v tom, že ju možno použiť pri kvalitatívnych odhadoch na sústavách, ktoré sú kvantovo-chemickými metódami dosiaľ prakticky nezvládnuteľné.

VÝSKYT V PRÍRODE A POUŽITIE KOVOV ALKALICKÝCH ZEMÍN

Vápnik je veľmi rozšírený prvok a v zemskej kôre naň pripadá 2,0 mólových %. Stroncium a bárium sa nachádzajú len v tisícinách mólového percenta a obsah rádia je poriadku 10^{-12} mólových %.

Vápnik sa hojne nachádza ako súčasť rôznych kremičitanových minerálov (pozri str. 418) a v podobe uhličitanov, síranov a fosforečnanov. Čistý makrokryštalický uhličitan vápenatý je *islandský vápenec*, ktorý sa vyznačuje charakteristickým dvojlomom svetla. Rôzne znečistený je známy ako *mramor*, *krieda*, *travertín*, *slieň* a pod. Síran vápenatý sa nachádza ako minerál *sadrovec* a *anhydrit*.

Stroncium a bárium sa nachádzajú v prírode najmä ako sírany, *celestín* SrSO_4 a *baryt* BaSO_4 . Z fosforečnanov sú dôležité najmä *apatity*.

Rádium netvorí samostatné nerasty; nachádza sa len ako nepatrná prímes v uránových nerastoch, napr. v *smolínci*.

Kovový vápnik sa používa do niektorých špeciálnych zliatin a na prípravu iných kovov. Ostatné kovy nemajú praktické využitie.

Použitie vápenatých zlúčenín je také rôznorodé, že je nemožné ho v danom rozsahu čo i len vymenovať. Zmienime sa len o niektorých najdôležitejších odvetviach. V stavebníctve sa využíva nielen *vápn*o a *sad*ra, ale aj rôzne *cementy*. Silikátové cementy sú hydraulické spojivá (tuhnúce aj pod vodou), ktoré obsahujú kremičitany a hlinitany vápenaté v takých modifikáciách, že ako jemné prášky sú schopné reagovať s vodou a pritom vytvárať tuhú a tvrdú látku. Cementy sa pripravujú žiňaním východiskových surovín do teploty slinovania (povrchového natavenia zŕn) s nasledujúcim prudkým ochladením. Vzniknutý produkt sa potom jemne rozomelie. Minerály, ktoré takto vznikli, povrchovo reagujú s vodou, pričom nastáva premena ich modifikácií, ako aj ich hydratácia.

Okrem silikátových cementov pripravuje sa aj hlinitanový cement, ktorého zložkou je hlinitan vápenatý CaAl_2O_4 . Rôzne kremičitany a hlinitokremičitany vápenaté sú podstatnou zložkou keramických výrobkov, ako je *porcelán*, *kamenina*, *tehly* a i.

Zlúčeniny stroncia a bária majú menšie použitie. V žiari plameňa ho charakteristicky sfarbuje, stroncium do červena a bárium do zelena. Síran bárnatý sa používa najmä v analytickej chémii pre jeho nerozpustnosť ($S(\text{BaSO}_4) = 10^{-10} \text{ M}^2$). Rozpustné zlúčeniny strontnaté a najmä bárnaté sú jedovaté. Síran bárnatý sa ako nerozpustná látka obsahujúca prvok s veľmi vysokým atómovým číslom využíva na zachytávanie röntgenových lúčov, napr. v omietkach miestností so žiaričmi alebo pri vyšetrovaní gastrointestinálneho traktu v medicíne.

25. VŠEOBECNÉ VLASTNOSTI PRECHODNÝCH PRVKOV

V období pred objasnením elektrónovej štruktúry atómov sa chemici domnievali, že prvky v prostriedku periodickej tabuľky, umiestnené medzi kovmi alkalických zemín na ľavej strane a prvkami 3b podskupiny na pravej strane (pozri obr. 3.27), majú prechodné vlastnosti medzi kovmi a nekovmi. Hoci sa tento názor nepotvrdil, dodnes sa používa aj tradičné pomenovanie — prechodné kovy — ktoré však už nemožno chápať doslovne v pôvodnom význame.

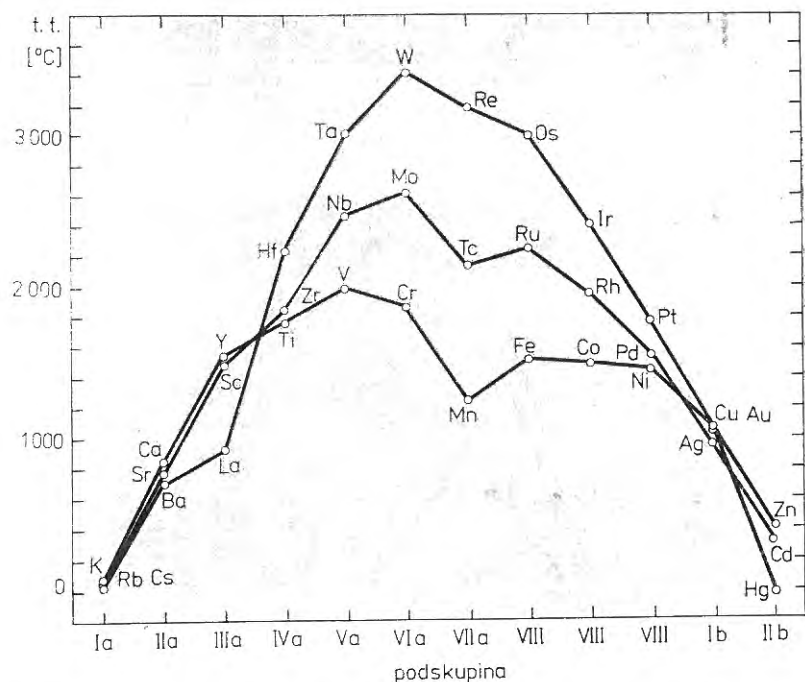
Prečo je i naďalej potrebné vyčleňovať uvedenú skupinu prvkov v periodickej sústave? Odpoveď na túto otázku vyplýva z objasnenia vzťahov medzi elektrónovou štruktúrou a vlastnosťami ich atómov. V súčasnosti ako **prechodné prvky** označujeme tie prvky, ktorých atómy v nezlúčenom alebo v zlúčenom stave majú len čiastočne zaplnené orbitály d alebo f. Rozdeľujeme ich obvykle na d-prechodné prvky, čiže **hlavné prechodné prvky** (porov. tab. 25.1) a na f-prechodné prvky, nazývané **vnútorne prechodnými prvkami**, ktoré členíme na **lantanoidy** (porov. kap. 28) a na **aktinoidy** (porov. kap. 29). V atómoch hlavných prechodných prvkov $(n-1)d$ -orbitály spolu s čiastočne alebo úplne obsadenými ns -orbitálmi majú najvyššiu energiu v elektrónovom obale atómov a sú preto valenčnými orbitálmi atómov prechodných prvkov (pozri obr. 3.23 a tab. 3.3). Počet a spôsob rozmiestnenia valenčných elektrónov vo valenčných orbitáloch, symetria a pomerné veľkosti týchto orbitálov, ako aj usporiadanie im zodpovedajúcich energetických hladín zapríčínujú nezvyčajnú rozmanitosť vlastností prvkov tejto skupiny.

Prvýkrát sú orbitály d obsadené elektrónmi pri skandii ($Z = 21$), ktoré má o jeden elektrón viac než vápnik ($Z = 20$). Tento dvadsiaty prvý elektrón vstupuje do orbitálu 3d, ktorý má najbližšie vyššiu energiu než elektrónmi úplne obsadený orbitál 4s. Keďže v atómoch jestvuje päť orbitálov 3d s tou istou energiou, nielen atóm skandia, ale aj atómy ďalších deviatich prvkov, ktoré za ním nasledujú v periodickej sústave, dopĺňajú si elektróny do 3d-orbitálov. Postupné pravidelné dopĺňanie orbitálov d po jednom elektróne je porušené pri chróme ($Z = 24$) a medi ($Z = 29$). Atóm chrómu má totiž nižšiu energiu, ak jeden elektrón prejde z orbitálu 4s do orbitálov 3d, pričom vznikne na polovicu zaplnený súbor 3d-orbitálov a na polovicu zaplnený 4s-orbitál: $d^4d^1d^1d^1d^1s^1$. Atóm medi má zasa nižšiu energiu, ak súbor 3d-orbitálov je úplne obsadený elektrónmi a 4s-orbitál je zaplnený len do polovice: $d^2d^2d^2d^2s^1$. V dôsledku toho sa elektrónová konfigurácia $(3d)^{10}$ dosiahne už pri atóme medi. Keďže posledným prvkom, ktorého atóm má ešte neobsadené orbitály 3d, je nikel ($Z = 28$), zahrňuje sa niekedy medzi prechodné prvky len skupina prvkov od skandia po nikel. Jednako však aj meď, striebro a zlato treba považovať za prechodné prvky,

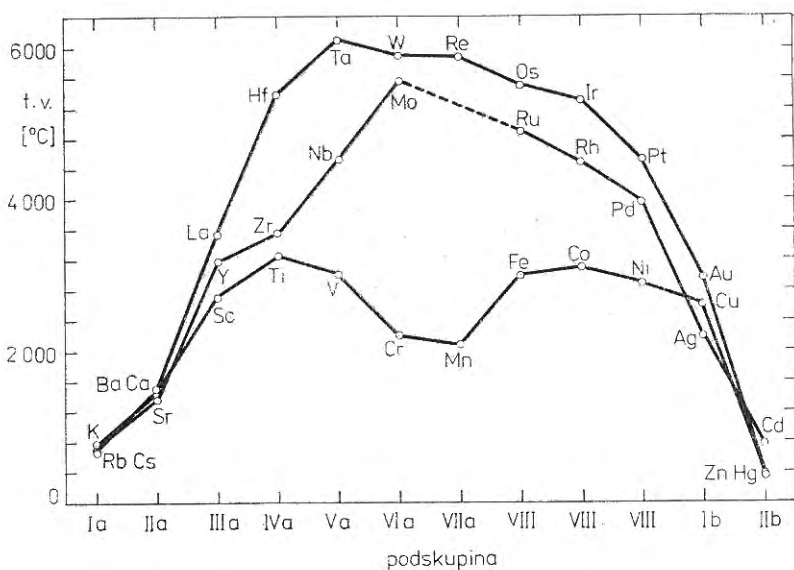
Tabuľka 25,1

Prvok	Z	Elektrónová konfigurácia v nezlúčenom stave			Počet d-elektrónov centrálneho atómu komplexu v oxidačných stupňoch ¹⁾												
					-III	-II	-I	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
Ca	20	18	3d ⁰	4s ²							d ⁰						
Sc	21	18	3d ¹	4s ²								d ⁰					
Ti	22	18	3d ²	4s ²		d ⁶	d ⁵	d ⁴		d ²	d ¹	d ⁰					
V	23	18	3d ³	4s ²			d ⁶	d ⁵	d ⁴	d ³	d ²	d ¹	d ⁰				
Cr	24	18	3d ⁵	4s ¹	d ⁹	d ⁸	d ⁷	d ⁶	d ⁵	d ⁴	d ³	d ²	d ¹	d ⁰			
Mn	25	18	3d ⁵	4s ²	d ¹⁰	d ⁹	d ⁸	d ⁷	d ⁶	d ⁵	d ⁴	d ³	d ²	d ¹	d ⁰		
Fe	26	18	3d ⁶	4s ²		d ¹⁰	d ⁹	d ⁸	d ⁷	d ⁶	d ⁵	d ⁴	d ³	d ²			
Co	27	18	3d ⁷	4s ²			d ¹⁰	d ⁹	d ⁸	d ⁷	d ⁶	d ⁵					
Ni	28	18	3d ⁸	4s ²			d ¹⁰ s ¹	d ¹⁰	d ⁹	d ⁸	d ⁷	d ⁶	d ⁵				
Cu	29	18	3d ¹⁰	4s ¹					d ¹⁰	d ⁹	d ⁸	d ⁷					
Zn	30	18	3d ¹⁰	4s ²					d ¹⁰ s ¹	d ¹⁰							
Sr	38	36	4d ⁰	5s ²							d ⁰						
Y	39	36	4d ¹	5s ²								d ⁰					
Zr	40	36	4d ²	5s ²						d ²	d ¹	d ⁰					
Nb	41	36	4d ⁴	5s ¹			d ⁶	d ⁵	d ⁴	d ³	d ²	d ¹	d ⁰				
Mo	42	36	4d ⁵	5s ¹		d ⁸		d ⁶	d ⁵	d ⁴	d ³	d ²	d ¹	d ⁰			
Tc	43	36	4d ⁶	5s ¹				d ⁷		d ⁵	d ⁴	d ³			d ⁰		
Ru	44	36	4d ⁷	5s ¹		d ¹⁰		d ⁸		d ⁶	d ⁵	d ⁴	d ³	d ²	d ¹	d ⁰	
Rh	45	36	4d ⁸	5s ¹			d ¹⁰	d ⁹	d ⁸	d ⁷	d ⁶	d ⁵	d ⁴	d ³			
Pd	46	36	4d ¹⁰	5s ⁰				d ¹⁰		d ⁸	d ⁷	d ⁶	d ⁵	d ⁴			
Ag	47	36	4d ¹⁰	5s ¹					d ¹⁰	d ⁹	d ⁸						
Cd	48	36	4d ¹⁰	5s ²					d ¹⁰ s ¹	d ¹⁰							
Ba	56	54	5d ⁰	6s ²							d ⁰						
La	57	54	5d ¹	6s ²								d ⁰					
Hf	72	68	5d ²	6s ²							d ¹	d ⁰					
Ta	73	68	5d ³	6s ²			d ⁶		d ⁴	d ³	d ²	d ¹	d ⁰				
W	74	68	5d ⁴	6s ²		d ⁸		d ⁶	d ⁵	d ⁴	d ³	d ²	d ¹	d ⁰			
Re	75	68	5d ⁵	6s ²			d ⁸	d ⁷	d ⁶	d ⁵	d ⁴	d ³	d ²	d ¹	d ⁰		
Os	76	68	5d ⁶	6s ²				d ⁸	d ⁷	d ⁶	d ⁵	d ⁴	d ³	d ²	d ¹	d ⁰	
Ir	77	68	5d ⁷	6s ²					d ⁹	d ⁸	d ⁷	d ⁶	d ⁵	d ⁴	d ³		
Pt	78	68	5d ⁹	6s ¹				d ¹⁰		d ⁸	d ⁷	d ⁶	d ⁵	d ⁴		d ²	
Au	79	68	5d ¹⁰	6s ¹					d ¹⁰		d ⁸		d ⁶				
Hg	80	68	5d ¹⁰	6s ²					d ¹⁰ s ¹	d ¹⁰							

¹⁾ Elektrónové konfigurácie, ktoré sú podčiarknuté, sa častejšie vyskytujú



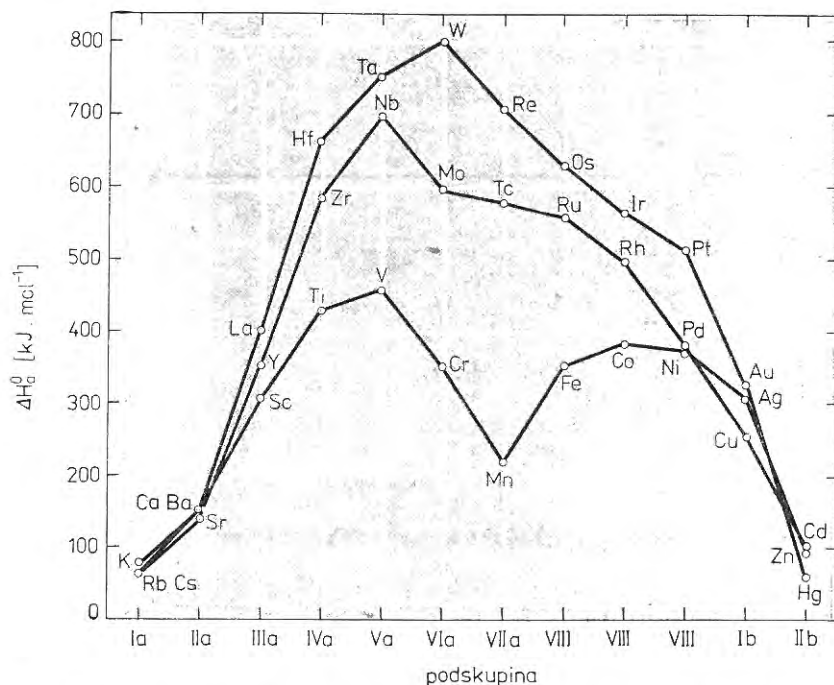
Obr. 25.1. Body topenia prechodných prvkov a s nimi susediacich prvkov



Obr. 25.2. Body varu prechodných prvkov a s nimi susediacich prvkov

lebo Cu^{II} má elektrónovú konfiguráciu $[\text{Ar}](3d)^9$, Ag^{II} $[\text{Kr}](4d)^9$ a Au^{III} $[\text{Xe}](5d)^8 1$. Naproti tomu zinok, kadmium a ortuť nie sú prechodné prvky, lebo v nijakej zlúčenine nemajú menej než 10 elektrónov v $(n-1)d$ -orbitáloch.

Okrem radu 3d-prechodných prvkov jestvujú analogické rady 4d-prechodných prvkov a 5d-prechodných prvkov (tab. 25.1).



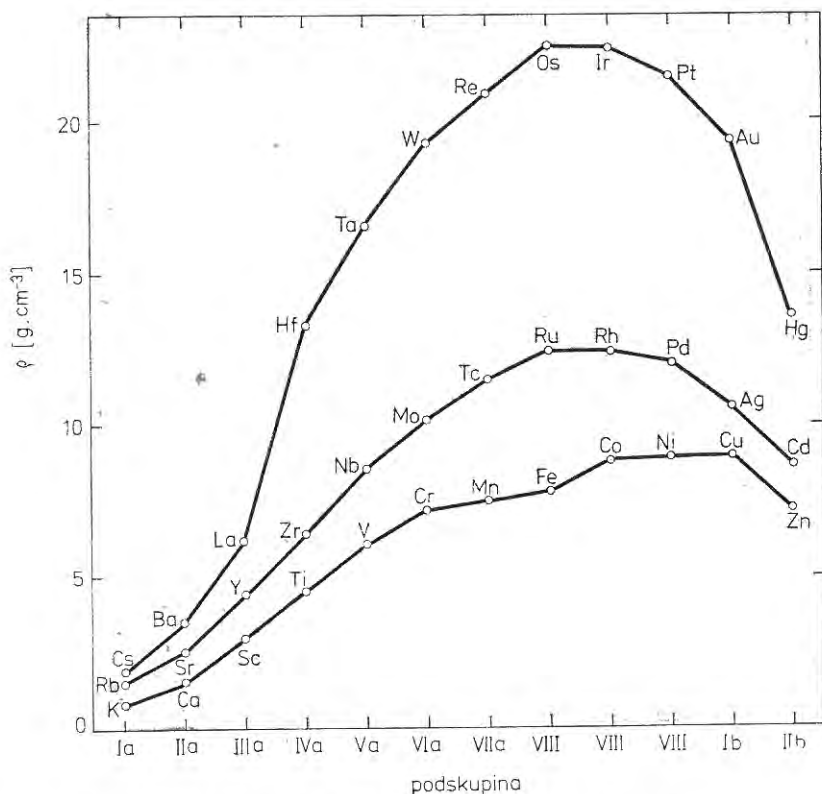
Obr. 25.3. Atomizačné teplá ΔH_0^0 prechodných prvkov a s nimi susediacich prvkov

Všetky prechodné prvky sú za obvyčajných podmienok tuhé látky kovových vlastností, obvykle jasnosivého zafarbenia, ktoré možno vyhladiť do vysokého lesku. Vo všeobecnosti sú tvrdé, kujné a tvárne. Tvorí spravidla zliatiny jednak navzájom, jednak s mnohými inými kovmi. Dobré vedú teplo a elektrinu (pozri str. 454). Pre tieto ich vlastnosti sa rozsiahle využívajú v rozličných odvetviach praxe.

Prechodné prvky majú vysoké body topenia a varu, vysoké atomizačné teplá, ako aj vysoké hustoty. Tieto vlastnosti poukazujú na to, že atómy týchto prvkov sú navzájom pútané veľmi pevnými kovovými väzbami (pozri str. 449), ktoré sa uchovávajú aj v roztavenom stave. Pevnosť väzieb medzi atómami kovov závisí od interakcie elektrónov v ich valenčných orbitáloch. Čím väčší je počet nespárených d-elektrónov a čiastočne zaplnených d-orbitálov, tým väčší je počet vznikajúcich väzieb a tým pevnejšie je spojenie medzi atómami kovu. Takáto situácia je vždy pri-

¹⁾ Značka vzácného plynu v hranatých zátvorkách predstavuje elektrónovú konfiguráciu jeho atómu.

blízne uprostred jednotlivých prechodných radov, kde sú d-orbitály v atónoch prvkov obsadené elektrónmi približne na polovicu. V súhlase s tým prvky, ktoré sú približne v prostriedku prechodných radov, majú spravidla najvyššie *body topenia* (obr. 25.1) a *body varu* (obr. 25.2) najvyššie *atomizačné teplá* (obr. 25.3), ako aj najvyššie *hustoty* (obr. 25.4), Mierny posun najvyšších hustôt prechodných kovov smerom napravo



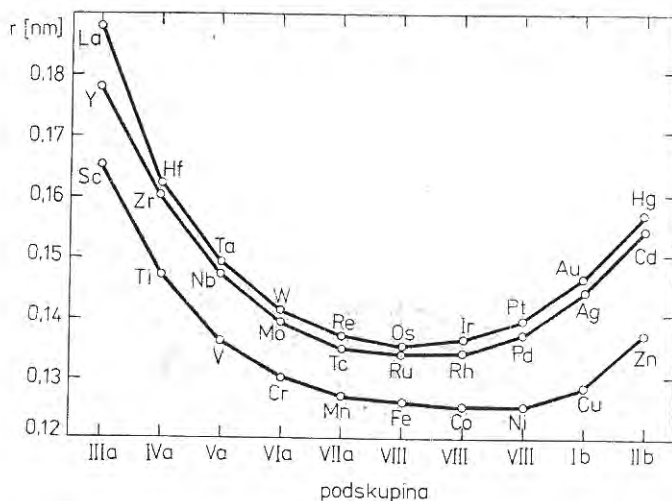
Obr. 25.4. Hustoty ρ prechodných prvkov a s nimi susediacich prvkov

je spôsobený predovšetkým postupným vzrastom hmotností atómových jadier týchto prvkov. Významné je, že alkalické kovy a kovy alkalických zemín, ktorých atómy majú prázdne d-orbitály, ako aj zinok, kadmium a ortuť, v ktorých sú d-orbitály úplne obsadené a teda nie sú využiteľné pre väzbu, majú nízke body topenia a varu (ortuť je kvapalný kov). Táto vlastnosť sa prakticky využíva pri rafinácii (čistení) uvedených kovov destiláciou. Všetky prechodné kovy vytvárajú navzájom i s mnohými druhými kovmi zliatiny (pozri str. 461).

Kovové polomery prechodných kovov sú vo všeobecnosti menšie, než pri neprechodných kovoch v tej istej perióde, keďže v atónoch prechodných kovov vstupujú elektróny do vnútorných $(n-1)d$ -orbitálov, kde je príťažlivý vplyv jadra na elektróny väčší než pri vonkajších ns - alebo np -orbitáloch. Vzhľadom na jestvovanie väzieb

medzi atómami kovov a na vzájomné odpudzovanie elektrónov, kovové polomery sú najmenšie približne na prostriedku jednotlivých prechodných radov (obr. 25.5).

Iónové polomery sú aj pri prechodných kovoch vždy menšie než polomery zodpovedajúcich atómov (pozri str. 89). Súvisí to s tým, že kladný náboj atómového jadra pri vzniku katiónu ostáva nezmenený, avšak poklesne počet elektrónov. V dôsledku toho sa zmenší ich vzájomné odpudzovanie v elektrónovom obale a zvýši sa príťažlivý účinok atómového jadra tým viac, čím menší je počet elektrónov (t. j. čím väčší je kladný náboj iónu).



Obr. 25.5. Kovové polomery r atómov prechodných prvkov

Ionizačné energie prechodných prvkov sú navzájom blízke. Vzťahuje sa to predovšetkým na prvé ionizačné energie (prevažne ns -elektrónov), kde postupný vzrast náboja atómových jadier, ktorý by mal spôsobiť vzrast ionizačných energií, je podstatne zoslabený tienением jadra, spôsobeným elektrónmi, vstupujúcimi do vnútorných $(n-1)d$ -orbitálov.

Už prv (pozri str. 73) sme uviedli, že prechodné prvky majú často viaceré oxidačné stupne. Ako príklad možno uviesť zlúčeniny v tab. 25.2.

Ako je vidieť, v nízkych oxidačných stupňoch sa obvykle vyskytujú atómy takých prvkov (umiestnených spravidla uprostred prechodných radov), ktorých elektrónová štruktúra umožňuje, aby boli nielen akceptormi elektrónových párov od ligandov, ale súčasne aj donormi elektrónových párov do neobsadených protiväzbových π -orbitálov, prípadne d_n -orbitálov ligandov (pozri str. 547). Medzi π -akceptorové ligandy s týmito vlastnosťami, umožňujúcimi tvorbu datívnej π -väzby, patrí napr. molekula CO, anión CN^- , molekula PR_3 (R — alkyl alebo aryl, pozri str. 547), a i.

Rovnako ako nízke oxidačné stupne, aj vysoké oxidačné stupne vytvárajú prednostne atómy prvkov uprostred prechodných radov (tab. 25.1). Na ich stabilizáciu

Tabuľka 25.2

Oxidačný stupeň.	Počet d-elektrónov centrálného atómu v komplexe	
— I	d ¹⁰	Co(NO)(CO) ₃
0	d ⁹	[Co(CN) ₄] ⁴⁻
I	d ⁸	[Co(CO) ₃ (PR ₃) ₂] ^{+ 1)}
II	d ⁷	[Co(NH ₃) ₆] ²⁺
III	d ⁶	[Co(NH ₃) ₆] ³⁺
IV	d ⁵	[CoF ₆] ²⁻
V	d ⁵	PtF ₅
VI	d ⁴	PtF ₆
VII	d ⁰	[ReF ₈] ⁻
VIII	d ²	PtF ₈ (CO) ₂
	d ¹⁰	[Rh(CO) ₄] ⁻
	d ⁸	Os(CO) ₅
	d ⁸	[Rh(CO) ₂ Cl] ₂
	d ⁶	[Ru(NH ₃) ₆] ²⁺
	d ⁵	[OsCl ₆] ³⁻
	d ⁴	[OsCl ₆] ²⁻
	d ⁴	[IrF ₆] ⁻
	d ³	RhF ₆
	d ¹	RuO ₄ ⁻
	d ⁰	OsO ₄

1) Symbol R označuje organický radikál

záciu sú však potrebné atómy prvkov s vysokou elektronegativitou (kyslíka, fluóru), schopné vytvárať veľmi polárne väzby M—L (M — atóm prechodného kovu, L — ligand), v dôsledku čoho sa primerane zníži počet elektrónov (presnejšie elektrónová hustota) v oblasti centrálného atómu v porovnaní s nezlúčeným stavom. Čím vyšší oxidačný stupeň má centrálny atóm kovu, tým ťažšie odovzdáva valenčné elektróny atómu liganda. Väzby M—L majú preto vo väčšine prípadov kovalentný charakter, takže prechodné prvky vo vyšších oxidačných stupňoch svojimi vlastnosťami (s výnimkou oxidačno-redukčných vlastností) často pripomínajú nekovové prvky zodpovedajúcich b podskupín periodickej sústavy. Napríklad CrO₄²⁻ a SO₄²⁻, prípadne MnO₄⁻ a ClO₄⁻ sú tetraedrické anióny, ich analogické soli sú izomorfné (sú schopné vytvárať zmesové kryštály) a pod.

Naproti tomu ak atóm prechodného prvku má oxidačný stupeň II alebo III, väzby M—F sú silno polárne. Zodpovedajúce fluoridy sú tuhé látky s prevažne iónovým charakterom (napr. FeF₂, NiF₂ a i.). Ich hydráty (napr. FeF₂ · 8 H₂O, NiF₂ · 3 H₂O) sú však už komplexné zlúčeniny, kde sa vytvára väzba M—OH₂ (pozri str. 271).

Schopnosť prechodných prvkov tvoriť komplexné zlúčeniny s najrozmanitejšími ligandmi, kde sa centrálny atóm vyskytuje vo viacerých oxidačných stupňoch a môže mať rozličné koordinačné čísla a stereochemiu, je príčinou nezvyčajnej pestrosti chémie prechodných prvkov. Rozmanitosť vlastností každého jednotlivého prechodného prvku a jeho zlúčenín, ako aj rozdiely medzi odlišnými prechodnými prvkami treba posudzovať vzhľadom na dva hlavné faktory, ktoré ovplyvňujú vlastnosti všetkých látok: sú to ich termodynamické a kinetické charakteristiky.

O chemických vlastnostiach prechodného prvku napr. vo vodnom roztoku je obťažné hovoriť vo všeobecnosti, keďže chemická reaktivita kovov závisí od vzájomného spolupôsobenia viacerých faktorov, z ktorých najdôležitejšie sú:

1. štandardné oxidačno-redukčné potenciály E° ,
2. relatívna stálosť vznikajúcich produktov v porovnaní s použitými činidlami (schopnosť iónov tvoriť komplexy alebo nerozpustné látky s rozličnými zložkami v roztoku),
3. rýchlosť, akou reakcia prebieha.

Rozmanitosť oxidačno-redukčných reakcií prechodných prvkov vo vodných roztokoch charakterizujú diagramy ich oxidačno-redukčných potenciálov (pozri str. 231) v porovnaní s diagramami vodíka a kyslíka, ktoré sú zložkami vody.

Diagram oxidačno-redukčných potenciálov vodíka

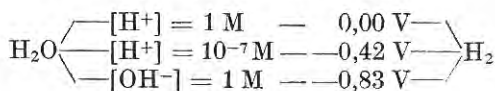
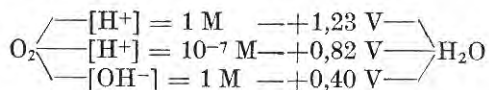


Diagram oxidačno-redukčných potenciálov kyslíka



Napríklad meď má pozitívny štandardný potenciál: $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})|\text{Cu}$; $E^\circ = +0,34 \text{ V}$, preto nie je schopná redukovať kationy H_3O^+ , v dôsledku čoho s vodou ani so zriedenými kyselinami nereaguje. Reaguje však s kyselinami s oxidačnými vlastnosťami, ako aj s vodnými roztokmi kyanidov alkaličných kovov. (pozri str. 674 a 675). Naproti tomu železo so zriedenými kyselinami reaguje (oxiduje sa) a uvoľňuje sa vodík, lebo štandardný potenciál pre túto reakciu je negatívny: $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})|\text{Fe}$; $E^\circ = -0,44 \text{ V}$. Ale ak železo ponoríme do kyseliny so silnými oxidačnými účinkami (napr. do koncentrovanej kyseliny dusičnej), pasivuje sa, to znamená, že sa pokrýva súvislou, veľmi tenkou vrstvičkou oxidu, nerozpustného v roztoku kyseliny, ktorá zabráňuje ďalšiemu styku železa s kyselinou a uvoľňovanie vodíka neprebícha.

Kovy, ktoré majú kladné štandardné potenciály E° , nazývajú sa *ušľachtilé kovy* (pozri str. 230). Sústredené sú v pravej časti prechodných radov (meď, striebro, zlato), a to najmä v piatej a šiestej perióde (platinové kovy). Hoci štandardný potenciál indikuje termodynamickú výhodnosť reagovať, niektoré prechodné kovy sú za istých podmienok kineticky málo reaktívne, lebo na priebeh reakcie je potrebná vysoká aktivačná energia. Napríklad mangán je pomerne silné redukčné činidlo: $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})|\text{Mn}$; $E^\circ = -1,18 \text{ V}$, jednako však s kyselinami reaguje len veľmi pomaly. Niektoré prechodné kovy naproti tomu reagujú s kyselinami veľmi rýchlo. Napríklad kovové skandium: $\text{Sc}^{3+}(\text{aq})|\text{Sc}$; $E^\circ = -2,08 \text{ V}$ intenzívne rozkladá aj vodu za uvoľňovania plynného vodíka, takže táto termodynamicky priaznivá reakcia skutočne za krátky čas dosiahne rovnovážny stav.

Na reakčnú rýchlosť kovov v tuhom stave má často veľký vplyv aj spôsob ich mechanického spracovania, kompaktnosť povrchu a pod. Napríklad nikel alebo chróm s vysoko vylešteným povrchom s kyselinami reaguje len veľmi pomaly a za obvyčajnej teploty sa na vzduchu neoxiduje, čo sa rozsiahle využíva aj v praxi (poniklovanie, pochrómovanie). Naproti tomu jemný niklový prášok, pripravený redukciou oxidu nikelnatého vodíkom pri 200°C , je na vzduchu samozápalný (pyroforický) a s kyselinami intenzívne reaguje. Avšak ten istý niklový prášok, zahriaty najprv na 400°C v inertnej atmosfére, sa na vzduchu neoxiduje ani po opätovnom zahriatí na 300°C .

Tepelné a mechanické podmienky v priebehu prípravy prechodných prvkov môžu často ovplyvňovať aj ich kryštálovú štruktúru. V kryštáloch väčšiny prechodných kovov atómy obvykle vytvárajú hexagonálnu, prípadne kubickú plošne alebo priestorovo centrovanú štruktúru (pozri str. 457). V prvých dvoch prípadoch majú atómy kovu koordináčne číslo 12, v treťom prípade koordináčne číslo $8 + 6$.

Význačnou vlastnosťou väčšiny prechodných prvkov je ich veľká tendencia reagovať s atómami nekovov, ktoré majú malý polomer, ako je napr. uhlík, dusík, bór alebo vodík, za tvorby *intersticiálnych (medzimriežkových) zlúčenín*, v ktorých atómy nekovu obsadzujú dutiny medzi atómami kovu bez toho, že by sa pôvodná kryštálová štruktúra kovu výraznejšie deformovala (pozri str. 466). Napríklad obsadením všetkých oktaedrických dutín v priestorovo centrovanej kryštálovej štruktúre titánu atómami uhlíka, prípadne dusíka vznikajú zlúčeniny TiC a TiN, obsadením všetkých tetraedrických dutín atómami vodíka vzniká zlúčenina TiH₂. Keďže chemické zloženie týchto zlúčenín nemožno odvodiť podľa klasických predstáv o mocenstve, používa sa pre ne niekedy historický názov *nevalenčné zlúčeniny*. Pretože dutiny medzi atómami kovu sa môžu atómami nekovov obsadzovať postupne, vznikajú pri tom zlúčeniny *premenného zloženia*, t. j. *nestechiometrické*, pričom konštantné konečné zloženie sa dosiahne až po úplnom obsadení všetkých dutín.

Intersticiálne zlúčeniny majú veľký praktický význam, lebo zaplnením všetkých dutín a vznikom chemických väzieb medzi atómami kovu a atómami nekovu sa často vynikajúco zlepšia vlastnosti kovu, ba často vznikajú nové materiály s význačnými mechanickými vlastnosťami (vysoká tvrdosť a pevnosť, žiaruvzdornosť a pod.). Ako príklad možno uviesť oceľ, ktorá vzniká rozpúšťaním uhlíka pri vysokých teplotách v plošne centrovanej modifikácii železa. Rozpúšťaním uhlíka v železe vzniká nová veľmi tvrdá zlúčenina, karbid triželeza Fe₃C (pozri str. 641). Tento stechiometrický vzorec však neznamená, že by vznikli molekuly zloženia Fe₃C, ale len to, že v novo vzniknutej ortorombickej kryštálovej štruktúre sú usporiadané atómy železa a uhlíka vo vzájomnom pomere 3 : 1 (obsah uhlíka v zlúčenine je 6,67 %).

Zlúčeniny premenného zloženia môžu vznikať nielen v priebehu tvorby intersticiálnych zmesových kryštálov, ale aj ako dôsledok porúch (defektov) v kryštálových štruktúrach zlúčenín (pozri str. 174). Napríklad v tuhom oxide železnom by mal byť pomer atómov Fe : O = 1 : 1. V skutočnosti je tam však premenný nadbytok atómov kyslíka, takže jeho zloženie možno vyjadriť vzorcom Fe_{0,94-0,84}O. V kryštálovej štruktúre oxidu železnateho sa teda vyskytujú neobsadené prázdne miesta (vakancie) po atómoch železa. Elektroneutralita (vyrovnanie nábojov atómov O^{-II}) sa dosiahne tým, že zodpovedajúci počet miest je obsadený atómami Fe^{III} namiesto atómov Fe^{II}. Ako príklady ďalších zlúčenín premenného zloženia tohto typu možno uviesť FeS_{1,00-1,14}, TiO_{0,69-1,33}, CeO_{1,65-1,812}, UO_{2,25-2,375} atď. Hoci existencia zlúčenín premenného zloženia nie je obmedzená na oblasť prechodných prvkov, je pre ňu veľmi typická.

Inou typickou vlastnosťou zlúčenín prechodných prvkov je ich *farebnosť*, ktorá obvykle súvisí s neúplne obsadenými d-orbitálmi atómov týchto prvkov v zlúčeninách, ako aj s elektrónovou štruktúrou ostatných zlúčených atómov. Z podobných dôvodov sú mnohé zlúčeniny prechodných prvkov *paramagnetické* (pozri str. 150).

Ak berieme do úvahy elektrónovú štruktúru prechodných prvkov, možno medzi nimi zistiť ako horizontálne podobnosti (pozdĺž periód), tak aj vertikálne podobnosti (pozdĺž skupín). Horizontálne podobnosti, ako sme videli, obvykle súvisia s podobnými kovovými a iónovými polomermi, s blízkymi ionizačnými energiami, ako aj s tým, že sa obsadzujú elektrónmi d-orbitály tej istej vrstvy a i. Vertikálne podobnosti spravidla súvisia s analogickými elektrónovými štruktúrami v podskupinách periodickej sústavy. Podrobnejšie sa objasnia pri rozoberaní chemických vlastností jednotlivých podskupín prechodných prvkov.

26. KOORDINAČNÉ ZLÚČENINY

V kapitole o chemickej väzbe sme uviedli, že osobitným druhom kovalentnej väzby je tzv. *koordinačná väzba*. Chceli sme poukázať na ďalší zo spôsobov vzniku kovalentnej väzby, keď elektróny pre väzbu pochádzajú len z jedného atómu, tzv. donoru, a väzba vzniká použitím voľného elektrónového páru donoru a prázdneho, energeticky podľa možnosti nízkeho orbitálu vhodnej symetrie, ktorý patrí atómu označenému ako akceptor. V tejto kapitole sa budeme podrobnejšie zaoberať *koordinačnými zlúčeninami*. Pokúsime sa poukázať na niektoré charakteristiky a vysvetliť niektoré pojmy spojené s týmto druhom zlúčenín, ktorými v súčasnosti, s ich obrovským počtom a niektorými osobitosťami, sa zaoberá odbor *koordinačná chémia*.¹⁾

Vznik pojmu koordinačná zlúčenina má predovšetkým historické opodstatnenie, podmienené skutočnosťou, že na niektoré zlúčeniny nebolo možné aplikovať klasické predstavy o mocenstve. Napríklad existencia rôznych amoniakátov, hydrátov a početných zložitých iónov, ako PtCl_6^- a pod., podnietili švajčiarskeho chemika A. Wernera koncom minulého storočia zaviesť triedenie zlúčenín na zlúčeniny *prvého poriadku* (jednoduché zlúčeniny) a *vyššieho poriadku* (produkty zlúčenín prvého poriadku). Tie zlúčeniny vyššieho poriadku, ktoré sa vo vodných roztokoch nerozkladali alebo sa rozkladali len veľmi málo, označovali sa ako *komplexné*. Pojem komplexná zlúčenina (doteraz často používaný) sa v súčasnosti čoraz viac nahradzuje pojmom *koordinačná zlúčenina*.

Charakter príčin vzniku a existencie koordinačných zlúčenín mohol Werner objasňovať len zavedením určitých viac alebo menej formálnych predstáv a pojmov. Takým pojmom bol aj pojem *koordinácia*. Pod pojmom koordinácia Werner rozumel chemickú afinitu ako silu, ktorá rovnomerne účinkuje vo všetkých smeroch v priestore a spôsobuje, že sa každý atóm usiluje rovnomerne obklopiť atómami alebo skupinami atómov — *ligandmi*, ktoré sú potom priamo viazané s tzv. *centrálnym atómom*, vystupujúcim ako centrum priťahovania. Od pojmu koordinácia bol odvodený dosiaľ používaný pojem *koordinačné číslo*, ktoré je totožné s počtom atómov, priamo viazaných na centrálny atóm v jeho *koordinačnej sfére*.

Aj keď sa mnohé pojmy z čias Wernera zachovali, v oblasti koordinačnej chémie nastal obrovský rozvoj, ktorý často podstatne prekonal i zavrhol klasické predstavy o koordinačných zlúčeninách a v otázke vysvetľovania charakteru väzieb, ktoré spô-

¹⁾ Koordinačným zlúčeninám je venovaný veľký počet rôznych učebníc a monografií. Pre podrobnejšie štúdium odporúčame v češtine knihu A. A. Vlček: *Struktúra a vlastnosti koordinačných zlúčenín*, Academia, Praha 1966 a preklad z ruštiny knihy A. A. Grinberg: *Úvod do chémie komplexných zlúčenín*, Nakl. ČSAV, Praha 1954.

sobujú vznik koordináčnej zlúčeniny, podstatne prekročil aj rámec predstáv o podmienosti vzniku koordináčnej zlúčeniny v súvislosti so vznikom len donorno-akceptornej väzby.

Pojem koordináčna zlúčenina dnes nemožno chápať ako typ pojmu s presným vymedzením, ostro odlišujúcim tieto zlúčeniny od iných. Súčasná analýza štruktúrnych vlastností tých zlúčenín, ktoré sa označujú ako koordináčné zlúčeniny, jednoznačne ukázala, že ich vznik má základnú charakteristiku vzniku chemickej zlúčeniny. Vznik koordináčnych zlúčenín je totiž podmienený vznikom chemických väzieb, s ktorým súvisí *prebudovávanie elektrónových obalov* atómov a ich určitá *kolektivizácia* vo vzniknutej zložitej častici. Experimentálne dôkazy takýchto zmien nachádzame pri štruktúrnom štúdiu koordináčnych zlúčenín, napr. pri výskumoch ich elektrónových spektier alebo pri štúdiu ďalších fyzikálnych a chemických vlastností, ktoré sú typické pre mnohoatómovú sústavu. Posledné jednoznačne dokazuje, že vznik koordináčnej zlúčeniny, tzv. wernerovskej zlúčeniny vyššieho poriadku, nie je podmienený inými príčinami, ako sú chemické väzby.

Skutočnosť, že vznik koordináčnej zlúčeniny má základné charakteristiky vzniku hociakej inej chemickej zlúčeniny, je príčinou ťažkostí pri prísnom vymedzovaní tohto pojmu a existencie veľkého počtu rozmanitých definícií, ktoré sa líšia v zdôrazňovaní tej alebo inej čiastkovej vlastnosti týchto zlúčenín. Keďže nejednotnosť prechodu v hociakej vlastnosti medzi koordináčnou a jednoduchou zlúčeninou (napr. v energii väzby, stabilite v roztokoch a pod.), každá z týchto definícií je viac-menej nedokonalá. Túto skutočnosť si treba uvedomiť a chápať, že takmer každú zlúčeninu možno do istej miery považovať za koordináčnú. Predsa však praktické príčiny, skutočnosť, že pri tých zlúčeninách, ktoré označujeme ako koordináčné, treba sa intenzívnejšie zamerať na určité vlastnosti (symetria, koordináčné číslo, určité osobitné typy väzbových interakcií, najmä vtedy, keď sú centrálnymi atómami atómy prechodných kovov, izoméria, termodynamická stabilita v roztokoch a pod.), zdôvodňujú vyčleňovanie koordináčnej chémie z anorganickej chémie. Z uvedeného vyplýva, že sa takmer vždy pred definovaním toho, čo ktorý z autorov chápe pod pojmom koordináčna zlúčenina, odôvodňujú problémy a ťažkosti jej definovania a v učebniciach sa ráta aj s tým, že tento pojem čitateľ pochopí predovšetkým nielen z uvedenej definície, ale z opísania vlastností koordináčnych zlúčenín.

V tejto učebnici pod pojmom **koordináčna zlúčenina** budeme chápať *zložitý molekulový alebo iónový útvar*, v ktorom možno vymedziť *centrálny atóm* a *ligandy*, prípadne i *viac centrálnych atómov vo viacjadrových zlúčeninách*, pričom aj centrálny atóm aj ligandy, prípadne donorové atómy v daných oxidačných stupňoch môžu *samostatne jestvovať v bežných chemických podmienkach* a v takých istých podmienkach taký útvar vytvorí. V tejto súvislosti možno chápať ako komplexné častice napr. CuCl_4^{2-} , AlF_6^{3-} , $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$, avšak nie SO_4^{2-} , CH_4 , ClO_3^- . Skutočnosť, že v bežných chemických podmienkach nejednotnosť v čiste iónových stavoch také zložky, ako Ti^{4+} , Al^{3+} , Cu^{2+} a pod. (pozri str. 92), alebo že niektoré oxidačné stupne centrálnych atómov, prípadne, že niektoré ligandy môžu jestvovať len ako súčasť koordináčnej zlúčeniny, poukazuje na to, že i naša definícia koordináčnej zlúčeniny nie je vyčerpávajúca a celkom presne vymedzená. Vzhľadom na existenciu takých zložitých iónov ako PCl_6^- , SiF_6^{2-} a pod., ktoré jednoznačne označujeme ako komplexné (pričom v bežných podmienkach ióny P^{5+} a Si^{4+} nejednotnosť), a ktoré vznikajú napr. reakciami typu $\text{SiF}_4 + 2 \text{F}^- = \text{SiF}_6^{2-}$, je nevyhnutné ďalej pod pojmom koordináčna zlúčenina chápať aj taký zložitý útvar, ktorý vzniká *pričlenením ligandov k molekule*, v ktorej *centrálny atóm*, prípadne *potenciálny centrálny atóm* *nedosiahol maximálne koordináčné číslo*.

Základné typy koordinačných zlúčenín

Koordinačné zlúčeniny môžeme rozdeliť na *jednojadrové* a *viacjadrové*. Jednojadrové koordinačné zlúčeniny majú jeden centrálny atóm a viacjadrové niekoľko centrálnych atómov. Najskôr sa budeme zaoberať niektorými najbežnejšími typmi jednojadrových koordinačných zlúčenín.

Jednojadrové koordinačné zlúčeniny možno triediť podľa viacerých hľadísk. Tieto hľadiská sa, pravda, objavujú aj pri viacjadrových koordinačných zlúčeninách, a preto náš rozbor jednojadrových komplexov bude užitočný aj pre viacjadrové komplexy.

Jedna z možností systematizácie je podľa koordinačných čísiel centrálnych atómov. Stretávame sa s koordinačnými číslami 2, 3, 4, 5, 6, 7, ako aj s niektorými vyššími koordinačnými číslami centrálnych atómov.

Zlúčeniny s koordinačným číslom *dva* sa vyskytujú pomerne zriedkavo. Známe sú najmä pri komplexoch Cu^{I} , Ag^{I} , Au^{I} a Hg^{II} . Pre komplexy s týmto koordinačným číslom je typická lineárna konfigurácia.

Pomerne zriedkavé sú zlúčeniny s koordinačným číslom *tri*. Je síce veľký počet zlúčenín, pri ktorých by sa na základe zloženia dalo predpokladať takéto koordinačné číslo (FeCl_3 , CsCuCl_3 a i.), tieto zlúčeniny sú však najčastejšie viacjadrové s vyšším koordinačným číslom centrálného atómu než tri. Príkladom komplexu s koordinačným číslom tri môže byť HgI_3^- so štruktúrou približne rovnostranného trojuholníka s atómom ortuti v strede.

Koordinačné číslo *štyri* je veľmi časté. Najmä časté sú prípady s tetraedrickým usporiadaním ligandov okolo centrálného atómu. Ako centrálné atómy s týmto koordinačným číslom pri tetraedrickej symetrii vystupujú mnohé neprechodné prvky (Be^{II} , B^{III} , Zn^{II} , Al^{III} a i.) a prechodné prvky (Fe^{III} , Co^{II} , Ni^{II} , V^{III} , Mn^{II}). Okrem tetraedrického usporiadania ligandov pri komplexoch s koordinačným číslom štyri sú známe aj komplexy so štvorcovým usporiadaním ligandov. Pomerne dobre sú preskúmané takéto komplexy Pt^{II} .

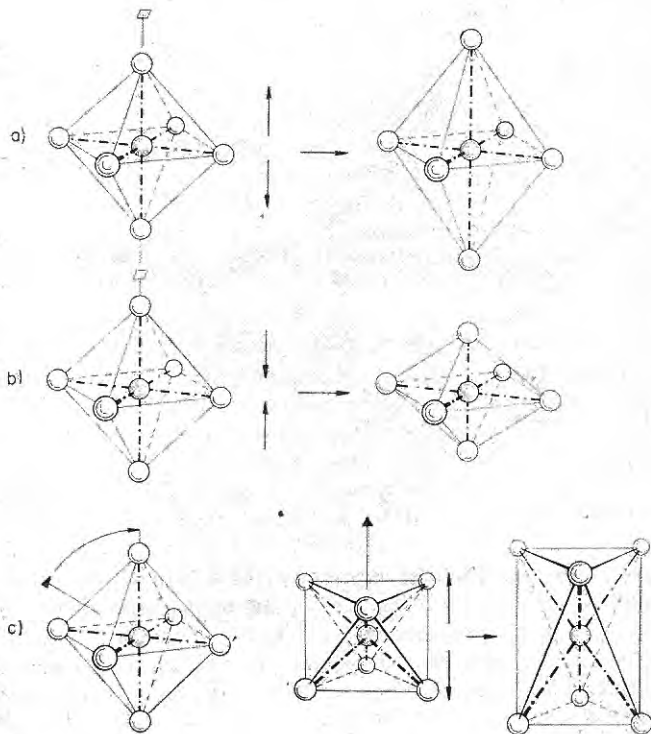
Pre zriedkavé (i keď častejšie ako sa pôvodne myslelo) zlúčeniny s koordinačným číslom *päť* sú známe usporiadania ligandov v trigonálnej bipyramíde (napr. pri komplexe $\text{Fe}(\text{CO})_5$) a tetragonálnej pyramíde (napr. pri komplexe $\text{CuCO}_3(\text{NH}_3)_2$), s centrálnymi atómami v strede základne.

Najčastejším je koordinačné číslo *šesť*. Typické je tu usporiadanie ligandov v podobe oktaédra (mimoriadne dobre sú preskúmané oktaedrické komplexy Co^{III}). Známe sú aj iné koordinačné polyédre pri tomto koordinačnom čísle, ktoré sa môžu odvodiť aj ako dôsledok deformácie oktaédra: tetragonálna bipyramída s predĺženou alebo skrátanou výškou a trigonálna antiprizma (obr. 26.1). V súvislosti s týmto sú napr. časté komplexy Cu^{II} , ktoré sa vyznačujú koordináciou v podobe tetragonálnej bipyramídy s predĺženou výškou (pozri str. 670).

Vyššie koordinačné čísla sedem, osem a deväť sa niekedy vyskytujú najmä pri ťažších a objemnejších centrálnych atómoch, a to pri prechodných prvkoch druhého a tretieho radu a pri lantanoidoch a aktinoidoch. Na príslušných miestach budeme písať o zlúčeninách s týmito koordinačnými číslami a uvedieme ich základné charakteristiky.

Keď sa uvádzali typy koordinačných polyédrov pri zlúčeninách s príslušnými koordinačnými číslami, do určitej miery sa idealizovala skutočná symetria konkrétnych komplexov. Je prirodzené, že v prípade *heterogénnej* koordinačnej sféry, ktorá sa skladá z rozdielnych ligandov, i keď má centrálny atóm koordinačné číslo napr. šesť a pripisuje sa mu oktaedrické usporiadanie ligandov,

všetky väzby centrálny atóm-ligand nebudú rovnako dlhé, a tým sa naruší pravidelnosť oktaedrickej symetrie (napr. v komplexe $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$). Deformácie môžu vzniknúť aj pri *homogénnych* komplexoch len s jedným druhom ligandov, avšak z iných dôvodov. Tieto príčiny môžu mať vnútorný charakter, podmienený centrálnym atómom (pozri napr. stereochemické dôsledky efektu Jahn-Tellera, str. 542), ale aj vonkajší, ktorý prichádza do úvahy najmä v tuhom skupenstve, keď na deformáciu koordinačnej sféry môžu vo výraznej miere vplývať celkové interakcie v kryštálovej štruktúre (napr. v dôsledku vodíkových mostíkov, reťazenia v štruktúre a pod.).

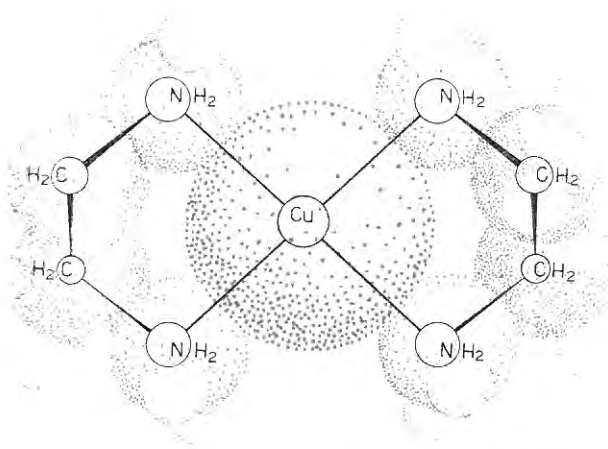


Obr. 26.1. Deformácie oktaédra za vzniku a) predĺženej tetragonálnej bipyramídy, b) skrátenej tetragonálnej bipyramídy a c) trigonálnej antiprizmy

Iný prístup k systematizácii koordinačných zlúčenín, ktorý môžeme chápať ako ďalší krok pri ich triedení, je rozčleňovanie podľa centrálnych atómov pri danom koordinačnom čísle a symetrii a ďalej triedenie komplexov daného centrálného atómu s tým istým koordinačným číslom, oxidačným stupňom a geometriou koordinácie podľa zloženia ich koordinačnej sféry. Príkladom sú kobaltité komplexy.

Pri oktaedrických kobaltitých komplexoch poznáme napr. prechodný rad komplexov typu $[\text{Co Y}_z\text{A}_x]^{3-x\gamma}$, kde x môže dosiahnuť maximálnu hodnotu šesť a y hodnotu $6 - x$ (z je mocnstvo aniónového ligandu Y). Ligandom A môže byť rôzna koordinačne jednofunkčná a viacfunkčná molekula (keď je molekula koordinačne n -funkčná, potom maximálna hodnota x je $6/n$) a Y predstavuje ligand so zá-

porným nábojom (keď je Y koordinačne n -funkčný ligand, maximálne dosiahnuteľná hodnota y bude prirodzene $6/n$). Aj keď jestvuje obrovský počet kobaltitých komplexov uvedeného typu s rôznou kombináciou ligandov, prirodzene pre rozhodnutie, či konkrétny komplex s danými ligandami existuje alebo nie, nepostačuje poznať len uvedené všeobecné vzorce, ale treba mať experimentálne informácie, ktoré takmer jediné sú schopné korektne odpovedať na uvedenú otázku. Pochopiteľne takýto spôsob systematizácie koordinačných zlúčenín môžeme zvoliť aj pri iných centrálnych atónoch, aj s inými koordinačnými číslami a inými typmi symetrie (napr. pri štvorcových platnatých komplexoch).



Obr. 26.2. Model bis(etyléndiamín)meďnatého katiónu

Práve uvedená systematizácia nijako nepredstavuje uzavretú sústavu triedenia komplexov. Mnohé látky, ktoré sú členmi spomínaných prechodných radov, môžu mať určité charakteristiky, ktoré umožňujú ich ďalšie rozdeľovanie. Napríklad komplexy typu $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Y}_2\text{A}_4]^+$ môžu vystupovať v *cis*- a *trans*-konfigurácii; niektoré komplexy s viacfunkčnými ligandami poznáme v podobe rôznych optických izomérov (pozri str. 557) a pod.

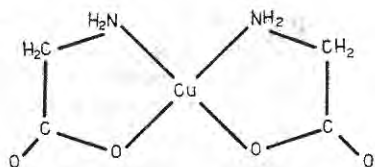
Pri niektorých typoch komplexov sa zavádzajú aj ďalšie spôsoby triedenia. Uvedme niektoré typy komplexov, ktoré sa vyznačujú určitými osobitosťami.

Pre relatívne vysokú termodynamickú stabilitu sú často predmetom záujmu tzv. *chelátové komplexy*. Sú to komplexy, v ktorých sa v dôsledku vyššej koordinačnej schopnosti ligandu tvoria uzavreté štvor-, častejšie päť- i viacčlenné cyklické útvary (šesť- a najmä päťčlenné cykly sú pritom najstálejšie, — empirické tzv. *Čugajevovo pravidlo*). Príkladom takého komplexu je komplex Cu^{II} s dvoma molekulami etyléndiamínu ako ligandmi (obr. 26.2.).

Pre niektoré chelátové komplexy sa dodnes používa názov *vnútorne komplexné soli*. Tento pojem, používaný najmä v analytickej chémii,¹⁾ má skôr historické opodstatnenie a jeho vznik súvisel s tým, že bolo známych veľa koordinačných zlúčenín, v ktorých sa centrálny atóm viazal s ligandom cez jeden atóm bežnou väzbou, akou sa viažu kovy v soliach, a druhá väzba bola koordinačná (donorne-akceptorná).

¹⁾ Pozri napr. A. Okáč: Analytická chémia kvalitatívni, ČSAV, Praha, 1961, str. 79 až 107.

Takouto vnútorne komplexnou soľou je napr. bis(glycináto-O, N)meďnatý komplex (aminooctan meďnatý), v ktorom sa atóm medi viaže s molekulou kyseliny aminooctovej (glycínu) aj atómom kyslíka karboxylovej skupiny, aj atómom dusíka aminoskupiny, pričom tieto atómy sú donormi elektrónových párov (obr. 26.3).



Obr. 26.3. Štruktúrny vzorec bis(glycináto-O, N) meďnatého chelátu

Vychádzajúc z poznatkov o väzbách v koordinačných zlúčeninách je zrejmé, že nejedná sa o zásadný rozdiel medzi chelátmi a vnútorne komplexnými soľami, tak ako nie je rozdiel medzi bežnou kovalentnou väzbou a väzbou koordinačnou (rozdiely sú iba v spôsobe odvodenia týchto väzieb).

Určité špecifikosti v spôsobe viazania ligandov na centrálny atóm prispeli k vyradovaniu niektorých nových skupín koordinačných zlúčenín. Pre niektoré sa v ostatnom čase formujú dokonca aj celkom nové vedné odbory. Platí to pre organokovové zlúčeniny (pozri str. 390), π -komplexy (pozri str. 549), zlúčeniny s centrálnymi atómami toho istého prvku, ktoré vystupujú vo viacerých oxidačných stupňoch a iné. Na vysvetlenie základných charakteristík väčšiny z týchto zlúčenín potrebujeme objasniť niektoré ďalšie otázky chemickej väzby, najmä problémy väzieb v koordinačných zlúčeninách prechodných kovov.

Do skupiny *viacjadrových* koordinačných zlúčenín sa zahrňujú také, ktoré majú viacej koordinačných sfér navzájom viazaných atómami alebo atómovými skupinami, ktoré sú ligandmi nielen jedného, ale najmenej dvoch centrálnych atómov. Takéto spájajúce atómy, prípadne atómové skupiny sa označujú ako *mostíky*. Jednoduchým prípadom viacjadrového komplexu (ide o dvojjadrový komplex, v ktorom ako mostíky vystupujú ligandy Cl) je dimér chloridu hlinitého (obr. 20.4). Viacjadrové komplexy sa môžu navzájom líšiť nielen počtom centrálnych atómov, ale aj inými charakteristikami, napr. tým, či sú centrálné atómy tie isté, či sú v rovnakých oxidačných stupňoch, či je koordinačná sféra centrálnych atómov taká istá alebo rozdielna, či sú všetky mostíky rovnakého typu, prípadne i v inom. Viaceré kritériá, ktoré sa zvolili ako základ systematizácie jednojadrových koordinačných zlúčenín, môžu byť východiskom aj pri triedení viacjadrových koordinačných zlúčenín. Osobitným druhom viacjadrových koordinačných zlúčenín sú izopoly- a heteropolykyseliny a ich soli (pozri str. 599 a 614).

Z uvedeného a zo skutočnosti, že veľa prvkov má schopnosť byť centrálnym, prípadne donorovým atómom vyplýva, že je možná obrovská rôznorodosť i počet koordinačných zlúčenín. V predchádzajúcich kapitolách sme už niektoré komplexy opisovali a objasňovali sme aj ich vlastnosti. V nasledujúcich kapitolách budeme písať o ďalších koordinačných zlúčeninách, avšak toto všetko ani zďaleka nevyčerpáva problematiku, o ktorej, v súvislosti s jej veľkým významom pre teoretickú i aplikovanú chémiu, treba hľadať poznatky v špecializovanej literatúre.

CHEMICKÁ VÄZBA V KOORDINAČNÝCH ZLÚČENINÁCH

Z predchádzajúceho textu vyplýva, že pôvodné názory na väzby, ktoré sa vyskytujú v koordinačných zlúčeninách, boli do značnej miery formálne, takže nemohli (a ani sa o to nepokúšali) podať hlbší fyzikálny výklad podstaty týchto väzieb. A. Werner sa domnieval, že atómy v molekulách majú okrem *hlavných valencií*, zodpovedajúcich ich stechiometrickému mocenstvu, ešte tzv. *vedľajšie valencie*, ktorými sú schopné viazať ióny alebo neutrálne molekuly za vzniku koordinačných zlúčenín. Napríklad v molekule PtCl_4 môže atóm Pt^{IV} viazať vedľajšími valenciami dve molekuly HCl za vzniku komplexnej zlúčeniny $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$. Nebolo však možné uspokojivo vysvetliť príčinu existencie dvoch rôznych druhov valencie a skoro sa ukázalo, že medzi hlavnými a vedľajšími valenciami nie je podstatný rozdiel. Ukazuje to už uvedený príklad komplexu $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, v ktorom pri oktaedrickom rozložení atómov chlóru okolo centrálného atómu Pt^{IV} nie je možné dve valencie rozlíšiť od ostatných.

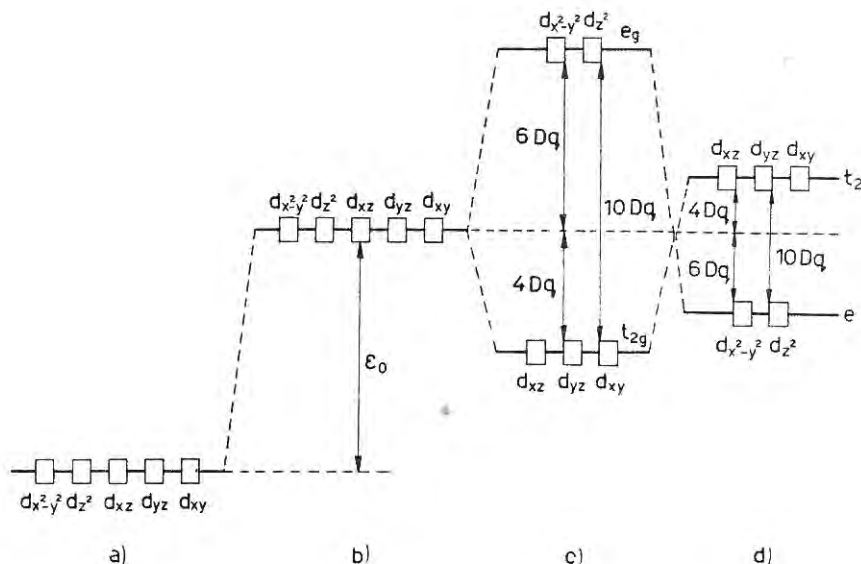
Hlbšie rozvinutie predstáv o charaktere väzieb v koordinačných zlúčeninách umožnil až vznik elektrónovej teórie chemickej väzby a kvantovomechanického modelu atómu.

Na základe teórie iónovej väzby (pozri str. 82) vyslovili W. Kossel a A. Magnus okolo r. 1920 predpoklad, že väzbové sily v komplexoch majú pôvod v elektrostatickej súdržnosti medzi centrálnym atómom (katiónom) a ligandmi (aniónmi, prípadne polárnymi molekulami). Tieto častice pokladali za tuhé, elektricky nabitú guľu, ktoré sa navzájom ovplyvňujú silami, danými ich nábojmi, prípadne dipólovými momentmi a polomermi. Prehlbenie elektrostatickej teórie prinieslo neskôr zavedenie predstáv o polarizačnom účinku (pozri str. 91) centrálného atómu na ligandy alebo aj opačne. *Elektrostatická teória komplexov* umožnila v niektorých prípadoch vypočítať energiu väzby v súlade s experimentálnymi hodnotami, ako aj odvodiť pre koordinačné čísla štyri a šesť tetraedrické, prípadne oktaedrické usporiadania ligandov, ktoré sa vyznačujú najnižšou potenciálnou energiou. Nebola však schopná vysvetliť v prípade koordinačného čísla štyri výskyt štvorcovej konfigurácie a neumožňovala ani interpretáciu niektorých významných vlastností komplexov, napr. magnetických alebo optických.

Základným nedostatkom jednoduchej elektrostatickej teórie bolo, že neuvažovala o energetických zmenách centrálného atómu, ktoré nastávajú poruchovým účinkom elektrického poľa ligandov. H. Bethe r. 1929 ukázal, že zmeny energetických stavov iónov lantanoidov v kryštálovej štruktúre závisia od charakteru elektrického poľa produkovaného ostatnými iónmi, tzv. *kryštálového poľa*. Tak vznikla *teória kryštálového poľa*, ktorá sa v tridsiatych rokoch používala najmä na vysvetľovanie magnetických vlastností komplexov prechodných kovov. Rozsiahlejšie aplikácie a nimi podnietený nový rozvoj tejto teórie nastali však až v päťdesiatych rokoch. Pri riešení väčšiny otázok, súvisiacich s fyzikálnymi i chemickými vlastnosťami komplexov prechodných kovov, stačí uvažovať len o elektrickom poli častíc priamo viazaných s centrálnym atómom, t. j. ligandov, teda o tzv. *ligandovom poli*. Naproti tomu pod názvom „kryštálové pole“ sa obvykle rozumie silové pole *všetkých častíc* zúčastňujúcich sa na stavbe danej kryštálovej štruktúry (porovnaj str. 87). V ďalšom texte namiesto názvu teória kryštálového poľa budeme používať vhodnejšie označenie *elektrostatická teória ligandového poľa*.

Elektrostatická teória ligandového poľa

V elektrostatickej teórii ligandového poľa sa hodnotia zmeny energie, ktoré nastávajú pri elektrónovom systéme d-orbitálov iónov prechodných kovov v ligandovom poli danej symetrie. Väzby medzi centrálnym atómom a ligandmi, stotožnenými s bodovými nábojmi, prípadne dipólmi, sa pritom považujú za úplne elektrostatické. V kapitole o stavbe atómu sme spoznali (pozri str. 66) priestorové rozloženie elektrónovej hustoty d-orbitálov v atóme vodíka. Úplne obdobné pomery nastávajú v prípade jedného elektrónu, umiestneného v d-orbitáloch iónu prechodného kovu, napr. Ti^{3+} , ktorého elektrónová konfigurácia je $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3d)^1$, čiže stručne $[Ar] (3d)^1$. Ak vložíme ión Ti^{3+} do guľovo symetrického poľa záporného elektrického náboja, zvýši sa energetická hladina d-orbitálov o určitú hodnotu ϵ_0 (obr. 26.4a, b), zostáva však



Obr. 26.4. Energetické hladiny d-orbitálov s jedným elektrónom;

a) vo voľnom ióne, b) v guľovo-symetrickom elektrickom poli c) v elektrickom poli symetrie O_h a d) v elektrickom poli symetrie T_d

nadalej päťkrát degenerovaná (stavy s elektrónom v ľubovoľnom z piatich d-orbitálov sú energeticky rovnocenné). Situácia sa však zmení, ak premiestnime ión Ti^{3+} do stredu elektrického poľa, tvoreného šiestimi záporne nabitými rovnakými ligandmi, ktoré sa nachádzajú v rohoch oktaédra, ktorého tri štvornásobné osi sú totožné so súradnicovými osami x , y a z . Hovoríme, že ión Ti^{3+} je vystavený ligandovému poľu *oktaedrickej symetrie*, ktorá sa označuje symbolom O_h . V tomto ligandovom poli sa odstraňuje pôvodná degenerácia piatich d-orbitálov. Je zrejmé, že po prechode z guľového do oktaedrického ligandového poľa bude elektrón, nachádzajúci sa pozdĺž osí x , y a z , teda v orbitáloch $d_{x^2-y^2}$ a d_{z^2} , odpudzovaný podstatne silnejšie, kým elektrón umiestnený diagonálne s týmito osami, t. j. v orbitáloch d_{xz} , d_{yz} a d_{xy} , bude zasa odpudzovaný trochu menej. Z toho dôvodu sa päť d-orbitálov rozštiepi na dve energetické hladiny: nižšiu, označovanú obvykle t_{2g} (niekedy aj d_g), ktorá obsahuje degenerované orbitály d_{xz} , d_{yz} a d_{xy} , a vyššiu, označovanú e_g (alebo d_g), ktorej patria orbitály $d_{x^2-y^2}$ a d_{z^2} , ktoré sú v súhlase z teóriou grúp tiež degenerované (obr. 26.4c).

Výpočtom metódou porúch možno odvodiť, že energie hladín t_{2g} a e_g sú vzhľadom na energiu d-orbitálov vo voľnom ióne určené vzťahmi:

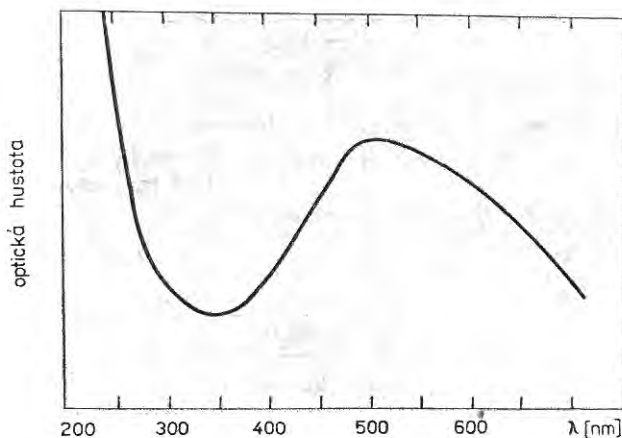
$$E(t_{2g}) = \varepsilon_0 - 4 Dq \quad (26.1)$$

$$E(e_g) = \varepsilon_0 + 6 Dq \quad (26.2)$$

v ktorých veličina Dq sa označuje ako *parameter ligandového poľa*. Rozdiel medzi energiou hladiny e_g a t_{2g} je:

$$E(e_g) - E(t_{2g}) = \Delta = 6 Dq - (-4 Dq) = 10 Dq \quad (26.3)$$

Tento rozdiel $\Delta = 10 Dq$ udáva tzv. **silu ligandového poľa**. Jej hodnotu možno získať z absorpčných spektier oktaedrických komplexov, ktoré majú pásy zodpovedajúce excitácii elektrónu z hladiny t_{2g} do hladiny e_g .



Obr. 26.5. Absorpčné spektrum roztoku chloridu hexaakvatitanitého

Na obr. 26.5 je uvedené absorpčné spektrum vodného roztoku chloridu hexaakvatitanitého $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (H. Hartmann a H. L. Schläfer 1951). Absorpčný pás vo viditeľnej oblasti je podmienený absorpciou svetelnej energie, potrebnej na prechod z konfigurácie $(t_{2g})^1$ na konfiguráciu $(e_g)^1$, takže vlnččet jeho maxima 20 300 cm^{-1} udáva približne hodnotu Δ pre komplex $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

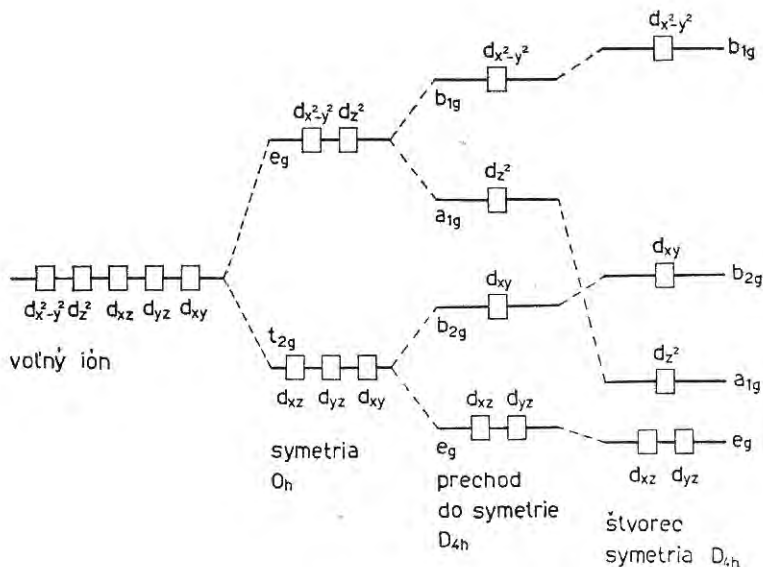
Na základe teórie dá sa pre daný ión kovu určovať počet možných $d \leftarrow d$ -prechodov a pomocou experimentálne získanej hodnoty Δ aj ich energia; tieto údaje sa väčšinou dobre zhodujú so získanými spektrami. Vyskytli sa aj pokusy o kvantovo-mechanický výpočet veličiny Δ , neposkytli však dostatočne vyhovujúce výsledky.

V prípade ligandového poľa *tetraedrickej symetrie*, označovanej symbolom T_d , možno podobnou úvahou ukázať, že orbitály d_{xz} , d_{yz} a d_{xy} sú energeticky vyššie než orbitály $d_{x^2-y^2}$ a d_{z^2} , takže poradie energetických hladín je v porovnaní s oktaedrickým poľom obrátené (obr. 26.4d). Celková elektrostatická odpudivosť je však menšia než v oktaedrickom poli a odvodiť sa, že pri tom istom katióne, ako aj rovnakých ligandoch v rovnakej vzdialenosti platí:

$$\Delta T_d = 4/9 \Delta O_h \quad (26.4)$$

Predstavme si teraz, že v oktaedrickom komplexe sú dva ligandy, nachádzajúce sa v *trans*-polohe na osi z , postupne oddalované od centrálného atómu. Týmto spôsobom prechádza oktaedrická (O_h) symetria komplexu na *tetragonálnu* (D_{4h}), až pri úplnom odstránení obidvoch uvažovaných ligandov rezultuje *štvorcový* komplex. Takou deformáciou zoslabuje sa ligandové pole v smere osi z , v dôsledku čoho vznikajú ďalšie energetické zmeny d-orbitálov a nové energetické hladiny, ako je to schematicky znázornené na obr. 26.6. Je prirodzené, že stabilizácia elektrónu v tetragonálnom poli je v porovnaní s oktaedrickým poľom väčšia, čo výrazne napomáha tvorbe tetragonálnych, prípadne štvorcových komplexov.

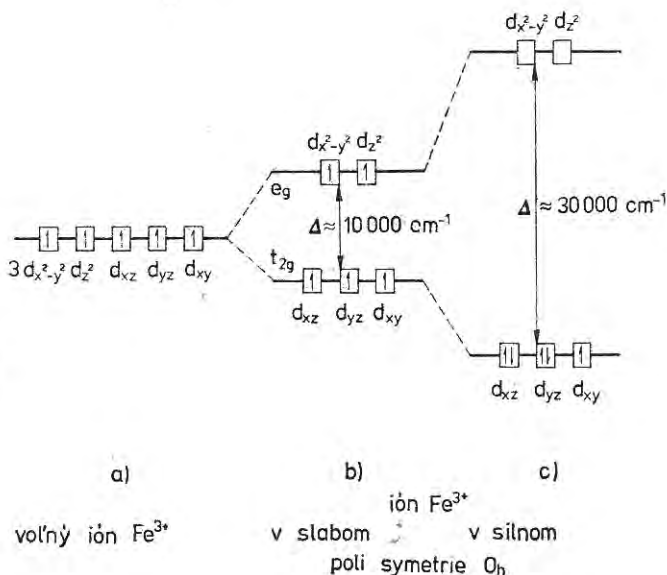
Ióny prechodných kovov, ktoré obsahujú v d-orbitáloch väčší počet elektrónov. Pri obsadzovaní obidvoch energetických hladín (t_{2g} a e_g) iónu s konfiguráciou $(d)^m$ v oktaedrickom ligandovom poli elektrónmi prejavujú sa dve protichodné tendencie. Predovšetkým tendencia vytvárať v zmysle Hundovho pravidla maximálnej multiplicity (pozri str. 69) v základnom stave konfiguráciu s maximálne možným počtom nespárených elektrónov a úsilie prednostne obsadzovať energeticky nižšiu hladinu t_{2g} . Pri iónoch $(d)^1$, $(d)^2$ a $(d)^3$ sa uplatňujú obidve požiadavky súčasne, pretože hladina t_{2g} prijme až tri nespárené elektróny. Avšak pri iónoch $(d)^4$, $(d)^5$, $(d)^6$ a $(d)^7$ je uskutočniteľný, v závislosti od sily ligandového poľa, len jeden z obidvoch spôsobov distribúcie d-elektrónov.



Obr. 26.6. Štiepenie energetických hladín d-orbitálov s jedným elektrónom pri tetragonálnej deformácii oktaedrického poľa (ako voľný ión sa v tomto prípade rozumie ión v poli guľovej symetrie)

Ak je ligandové pole slabé, prevláda tendencia po dosiahnutí maximálnej hodnoty výsledného spinu a vznikajú *vysokospinové komplexy*. Naopak, v prípade *silného poľa* je energeticky výhodnejší stav so spárenými elektrónmi na nižšej hladine t_{2g} a výsledkom sú *komplexy nízokospinové*. Experimentálnou pomôckou na rozlíšenie obidvoch typov komplexov je zistenie magnetického momentu, ktorý väčšinou umožňuje priamo určiť počet nespárených elektrónov (pozri str. 150). Príkladom môže byť ión Fe^{3+} s konfiguráciou $[\text{Ar}] (3d)^5$ (obr. 26.7a). V slabom ligandovom poli symetrie O_h , aké existuje napr. v komplexoch $[\text{FeF}_6]^{3-}$ alebo $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6)^{3+}$, je hodnota $\Delta \approx 10\,000\text{ cm}^{-1}$ malá v porovnaní s energiou odpudivého pôsobenia medzi elektrónmi s opačnými spinmi. Preto ión Fe^{3+} v uvedených komplexoch, ktoré sú vysokospinové, udržiava pri konfigurácii $(t_{2g})^3 (e_g)^2$ päť nespárených elektrónov (obr. 26.7b), ako na to ukazujú aj hodnoty magnetického momentu. Naproti tomu pri silnom ligandovom poli symetrie O_h , vyskytujúcom sa napr. v komplexe $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, hodnota $\Delta \approx 30\,000\text{ cm}^{-1}$ presahuje energiu medzielektrónového pôsobenia a ión Fe^{3+} v predchádzajúcom komplexe — nízokospinovom — nadobúda konfiguráciu $(t_{2g})^5$ s jedným nespáreným elektrónom (obr. 26.7c); to potvrdzuje nízka hodnota magnetického momentu. Pri iónoch $(d)^8$ a $(d)^9$ sú pomery celkom podobné ako v prípade iónov $(d)^2$ a $(d)^1$, až na to, že nespárené elektróny teraz obsadzujú hladinu e_g .

Vysvetlené zákonitosti, týkajúce sa vzniku vysoko- a nízkospinových oktaedrických komplexov, dajú sa aplikovať aj na komplexy nižšej symetrie. Uvažujme napr. o štvorcových komplexoch iónu Ni^{2+} s elektrónovou konfiguráciou $[\text{Ar}](3d)^8$. Osem d-elektrónov rozdeľuje sa na energetické hladiny, znázornené na pravej strane obr. 26.6, a pretože energetický rozdiel medzi hladinami b_{1g} a b_{2g} je veľmi veľký, dochádza ku spáreniu elektrónov na nižšej hladine b_{2g} . Má teda ión Ni^{2+} vo štvorcových komplexoch konfiguráciu $(e_g)^4 (a_{1g})^2 (b_{2g})^2$, ktorá spôsobuje diamagnetizmus týchto komplexov. Tetragonálne komplexy Ni^{II} typu $[\text{NiY}_2\text{A}_4]$ môžu byť vysokospinové i nízkospinové, čo závisí od rozdielu energií $b_{1g} - a_{1g}$ (pozri stred obr. 26.6); prvé majú magnetický moment zodpovedajúci dvom nespáreným elektrónom, kým druhé sú diamagnetické.



Obr. 26.7. Schéma elektrónovej konfigurácie kationu Fe^{3+} vo vysokospinovom a nízkospinovom komplexe (ako voľný ión sa v tomto prípade rozumie ión v poli gufovej symetrie)

Zistilo sa, že pri niektorých komplexoch prechodných kovov, ktoré obsahujú šesť totožných ligandov, je oktaedrické usporiadanie vždy do istej miery deformované. Je to dôsledok všeobecného pravidla, ktoré r. 1937 vyslovili H. A. Jahn a E. Teller: konfigurácia nelineárnej molekuly, ktorá sa vyznačuje degenerovaným elektrónovým stavom, nie je stála a nastáva deformácia tejto konfigurácie, pri ktorej sa odstraňuje degenerovanosť a znižuje sa energia. Uvedené pravidlo vysvetlíme na príklade oktaedrických komplexov iónu Cu^{2+} s konfiguráciou $[\text{Ar}](3d)^9$. Elektrónový stav $(t_{2g})^6(e_g)^3$ tohto iónu je degenerovaný, pretože existujú dve rovnocenné konfigurácie na hladine e_g : $(d_{x^2-y^2})^1(d_z^2)^2$ a $(d_{x^2-y^2})^2(d_z^2)^1$. Deformáciou oktaédra, napr. predĺžením v smere osi z , sa však táto degenerovanosť odstraňuje (pozri str. 540) a energeticky nižším sa stane stav s nespáreným elektrónom v orbitáli $d_{x^2-y^2}$. Obdobne je to pri deformácii skrátením v smere osi z , lenže potom je energeticky nižší stav s nespáreným elektrónom v orbitáli d_z^2 . Jahnov – Tellerov efekt sa napr. uplatňuje ešte pri oktaedrických vysokospinových komplexných iónoch konfigurácie $(d)^4$: $(t_{2g})^3(e_g)^1$, ako Cr^{2+} alebo Mn^{3+} a pri nízkospinových komplexných iónoch konfigurácie $(d)^7$: $(t_{2g})^6(e_g)^1$, ako Co^{2+} alebo Ni^{3+} .

Elektrostatická teória ligandového poľa dokázala úspešne vysvetliť absorpčné spektrá, magnetické i termodynamické vlastnosti komplexov prechodných kovov, objasniť ich stereochemiu a vplyv stereochemie na reakčné mechanizmy, ako aj predvídať najvýhodnejšie koordinačné čísla.

a priestorové usporiadania. Napriek tomu však mnohé nejasnosti, najmä kvantitatívneho charakteru, i rad experimentálnych údajov jasne nasvedčovali, že čiste elektrostatický prístup k väzbe centrálnej atóm–ligand nie je dost' oprávnený. Dokonalejšia teória preto musí nevyhnutne rátať s možnosťou interakcie medzi elektrónovými obalmi centrálneho atómu a ligandov, ktorá spôsobuje kovalentný charakter väzieb.

Teória valenčných väzieb

Objasnenie väzieb v komplexoch prechodných kovov, vychádzajúce z princípov *metódy valenčných väzieb* (pozri str. 94), podal r. 1931 L. Pauling. Vychádzal pritom z elektrónovej konfigurácie centrálneho atómu, ako aj z orbitálov, ktoré sú na centrálnom atóme voľné a schopné prijímať elektrónové dvojice od ligandov (pozri str. 84). Napríklad pri vzniku oktaedrických komplexov sa podľa Paulingovej teórie v ióne prechodného kovu kombinujú dva ($n-1$)d-orbitály, jeden ns-orbitál a tri np-orbitály pri vzniku šiestich hybridných orbitálov d^2sp^3 , zameraných do vrcholov oktaédra (porovnaj str. 107), a tie sa potom prekrývajú s príslušnými orbitálmi donorových atómov. Ak nie sú potrebné dva ($n-1$)d-orbitály v niektorom ióne kovu voľné, predpokladá sa, že sa spárením patričného počtu d-elektrónov pri prechode do valenčného stavu uvoľnia. Tak je to napr. v prípade iónu Fe^{3+} , ktorý má elektrónovú konfiguráciu $[Ar]3d^5$, a teda podľa Hundovho pravidla má všetkých päť d-orbitálov obsadených nespárenými elektrónmi. Napriek tomu vo valenčnom stave získava konfiguráciu $[Ar](3d)^2(3d)^2(3d)^1(3d)^0(3d)^0$, to znamená len s jedným nespáreným elektrónom a dvoma voľnými d-orbitálmi, použiteľnými pre hybridizáciu D^2SP^3 . Tomu nasvedčujú magnetické momenty niektorých komplexov Fe^{III} , napr. $[Fe(CN)_6]^{3-}$, ktoré sú blízke hodnote 1,73 B. M., vypočítanej pre jeden nespárený elektrón. Obdobne pri štvorcových komplexoch Ni^{II} sa pripisuje katiónu Ni^{2+} valenčný stav s konfiguráciou $[Ar](3d)^2(3d)^2(3d)^2(3d)^2(3d)^0$, ktorá umožňuje hybridizáciu DSP^2 a spôsobuje diamagnetizmus.

Ukázalo sa však, že nie všetky komplexy možno uspokojivo vysvetliť pomocou prechádzajúcich predstáv. Mnohé komplexy Fe^{II} , napr. $[FeF_6]^{3-}$, majú magnetické momenty zodpovedajúce piatim nespáreným elektrónom, takže nemožno predpokladať použitie dvoch d-orbitálov pre väzby. Pauling sa domnieval, že väzby v komplexoch tohto druhu, ktoré označil ako *iónové*, majú elektrostatický charakter, kým v uvedených komplexoch — *kovalentných* — ide o pevné kovalentné väzby. To bol podstatný nedostatok Paulingovej teórie, pretože experimentálne výsledky ukazovali, že medzi vlastnosťami oboch druhov komplexov nie je zásadný kvalitatívny rozdiel.

Prínos Paulingovej teórie bol najmä v tom, že dokázala jednoducho vysvetliť väzby v komplexoch a názorne ich spojiť so zistenou stereochemiou. Inak bol vplyv tejto teórie v podstate brzdiaci. Pretože neuvažovala o zmenách d-orbitálov centrálneho atómu pod vplyvom ligandov, nebola schopná odôvodniť spárenie d-elektrónov, ktoré sprevádzalo vznik niektorých komplexov, ani interpretovať magnetické vlastnosti (okrem spinových hodnôt magnetických momentov) a absorpčné spektrá komplexov. Napriek mnohým zásadným nedostatkom bola však pre svoju jednoduchosť experimentálnymi chemikmi bežne používaná ešte v päťdesiatych rokoch.

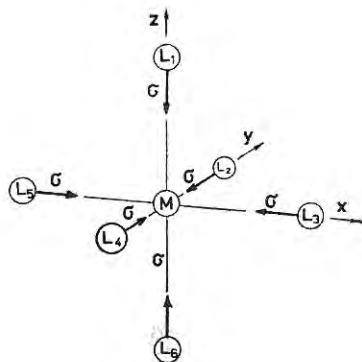
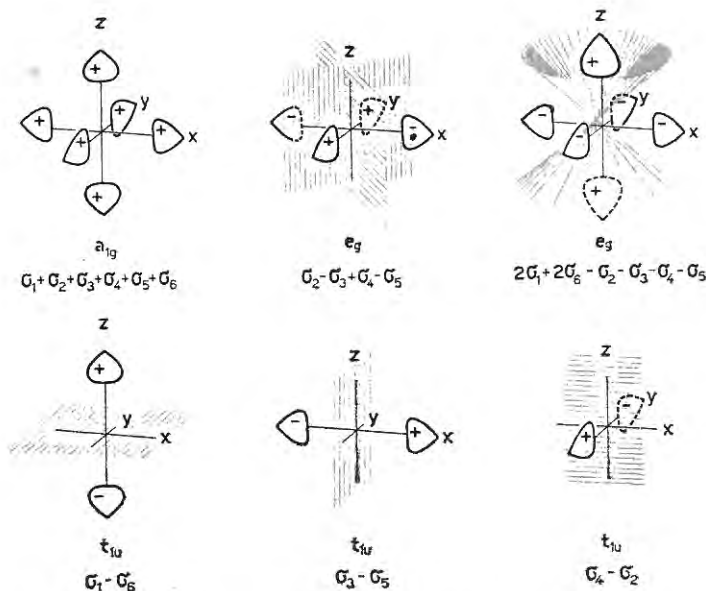
Teória molekulových orbitálov (ligandového poľa)

Teória molekulových orbitálov prináša zatiaľ najvšeobecnejšie a najucelenejšie vysvetlenie väzieb v komplexných zlúčeninách. Toto pojmie, ktoré objasnil r. 1935 J. H. van Vleck, zachováva základné výsledky elektrostatickej teórie ligandového poľa, súčasne však umožňuje chápanie kovalentného charakteru väzieb medzi centrálnym atómom a ligandmi. Z toho dôvodu sa molekulovo-orbitálový opis komplexov často označuje krátko ako *teória ligandového poľa*. Základnou metódou, ktorá sa používa na zostrojenie molekulových orbitálov v komplexoch, je *lineárna kombinácia atómových orbitálov* (pozri str. 114), pričom výber možných molekulových orbitálov sa robí podľa pravidiel teórie grúp. Je prirodzené, že v tejto stati sa musíme obmedziť len na podanie najdôležitejších výsledkov v kvalitatívnej forme.

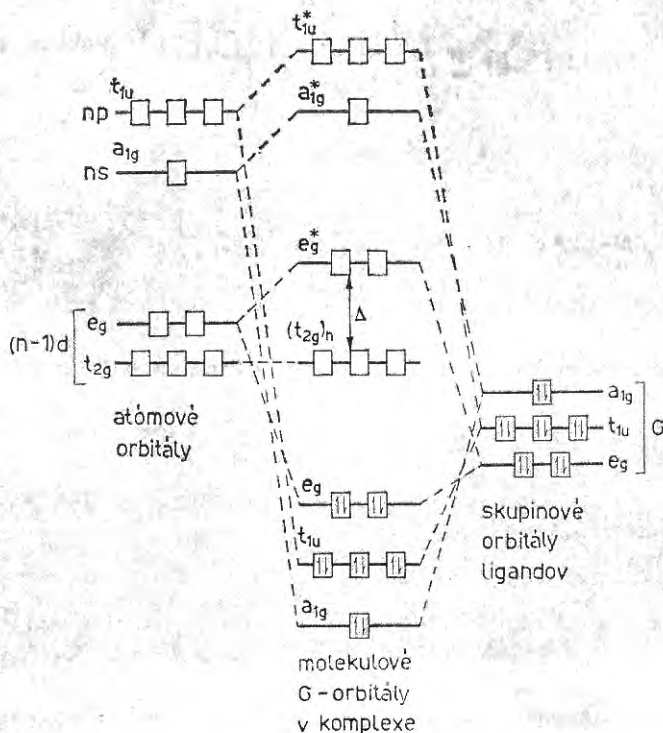
Na zostrojenie molekulových σ -orbitálov v oktaedrickom komplexe $M(L)_6$ pri ióne prechodného kovu M použijeme orbitály $(n-1)d_{x^2-y^2}$, $(n-1)d_{z^2}$, ns, np_x , np_y a np_z . Tieto orbitály sa v rámci symetrie O_h rozdeľujú podľa svojich symetrických vlastností na tri skupiny¹⁾: a_{1g} (s-orbitál),

¹⁾ Toto rozdelenie sa robí na základe príslušnosti jednotlivých orbitálov k tzv. *neredukovateľnej reprezentácii* (a_{1g} , t_{1u} a e_g) bodovej grupy O_h ; podrobnejšie pozri napr. A. A. Vlček: *Struktúra a vlastnosti koordinačných zlúčenín*, Academia, Praha 1966.

t_{1u} p_x , p_y a p_z -orbitály) a e_g ($d_{x^2-y^2}$ a d_{z^2} -orbitály). Orbitály každej tejto skupiny sa môžu kombinovať jedine s takými orbitálmi ligandov L, ktoré majú práve takú istú symetriu a poskytujú s nimi tiež možnosť maximálneho prekryvania. Také orbitály možno získať vhodnými lineárnymi kombináciami šiestich orbitálov ligandov, symetrických vzhľadom na spojnicu M—L. Môžu to byť orbitály s alebo p, prípadne do určitej miery hybridizované orbitály sp; budeme ich všeobecne označovať ako σ -orbitály (obr. 26.8). Výsledkom lineárnych kombinácií σ -orbitálov

Obr. 26.8. Atómové σ -orbitály ligandovObr. 26.9. Skupinové σ -orbitály a_{1g} , t_{1u} a e_g ligandov

ligandov sú symetrické tzv. *skupinové orbitály*, a to jeden orbitál a_{1g} , ktorý je guľovo symetrický, tri orbitály t_{1u} , majúce po jednej uzlovej rovine a dva orbitály e_g , každý s dvoma uzlovými plochami (obr. 26.9). Lineárnymi kombináciami skupinových orbitálov so zodpovedajúcimi orbitálmi centrálného atómu vznikajú jednotlivé *molekulové σ -orbitály*. Každá lineárna kombinácia má výsledok vo vzniku *väzbového orbitálu*, energeticky nižšieho než obidva pôvodné orbitály a sústredeného prevažne pri ligandoch, a *protiväzbového orbitálu*, energeticky vyššieho než pôvodné orbitály, sústredeného najmä pri centrálnom atóme. Orbitály d_{zz} , d_{yz} a d_{xy} , ktoré tvoria v symetrii O_h skupinu t_{2g} , zostávajú nezmenené a možno ich považovať za *neväzbové*. Energetický

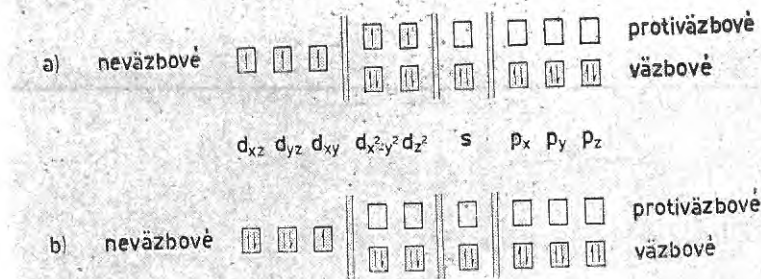


Obr. 26.10. Energetický diagram molekuly σ -orbitálov v komplexe ML_6 (hranatou zátvorkou sú spojené degenerované orbitály)

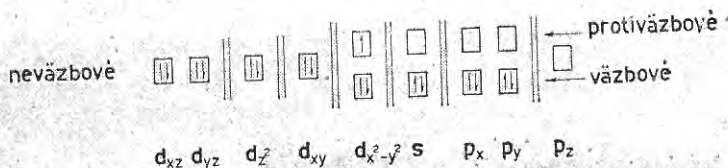
diagram molekuly σ -orbitálov v komplexe $M(L)_6$ je znázornený na obr. 26.10. Výberom orbitálov centrálného atómu pre σ -väzby v komplexe zahrňuje teória ligandového poľa zjavne základný postulát teórie valenčných väzieb (porovnaj str. 543). Súčasne však dochádza i k tomu istému štiepeniu d-orbitálov centrálného atómu, aké vyplýva z elektrostatickej teórie ligandového poľa. Rozdiel medzi energiou protiväzbovej hladiny e_g^* a neväzbovej hladiny t_{2g} je totožný s veľičinou $\Delta = 10 Dq$, ktorú zaviedla práve táto teória. Napriek tomu v teórii ligandového poľa nie je sila ligandového poľa určená len elektrostatickými efektmi ligandov, ale aj efektmi „kovalencie“, podmienenými ako účasťou σ -väzieb, tak aj, ako uvidíme neskôr, π -väzieb.

Akým spôsobom sa teraz obsadzuje systém molekuly σ -orbitálov na obr. 26.10? Šesť elektrónových dvojíc zo σ -orbitálov ligandov vstupuje do šiestich väzbových orbitálov, takže ak máme ión s konfiguráciou $(d)^m$, zostáva ešte rozmiestniť jeho m elektrónov. Tieto elektróny majú

k dispozícii neväzbové orbitály $(t_{2g})_n$ a protiväzbové orbitály e_g^* a obsadzujú ich podľa zásad celkom analogických tým, ktoré sme už vysvetlili na str. 541. Elektronové konfigurácie tam uvedení komplexov, vysokospinového $[\text{FeF}_6]^{3-}$ a nízko-spinového $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, môžeme na základe teórie ligandového poľa znázorniť zjednodušenými schémami, vyznačenými na obr. 26.11 (dvojité zvislé čiary oddeľujú energetické hladiny). Podobné schémy molekulových σ -orbitálov môžeme zostrojiť aj pre komplexy inej symetrie, ak určíme použiteľné orbitály centrálného atómu a ich energetické hladiny v ligandovom poli; ako príklad uvádzame na obr. 26.12 zjednodušený molekulovo-orbitálový diagram komplexu $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.



Obr. 26.11. Zjednodušený molekulovo-orbitálový diagram komplexu a) $[\text{FeF}_6]^{3-}$ a b) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$



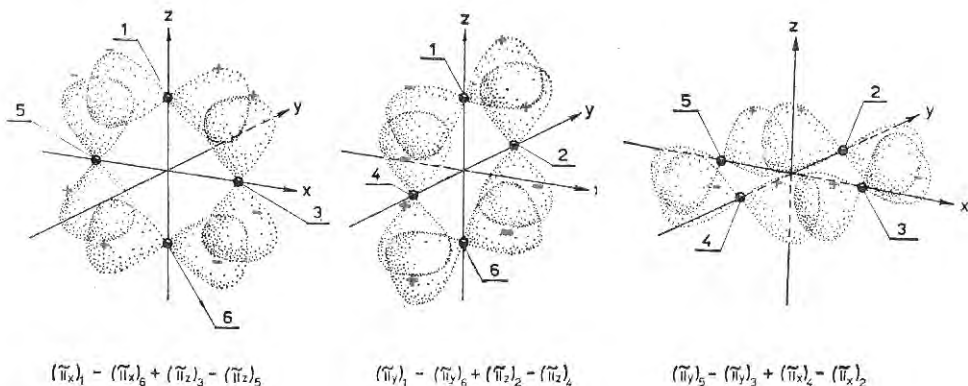
Obr. 26.12. Zjednodušený molekulovo-orbitálový diagram komplexu $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Doteraz sme neuvažovali o možnosti vzniku *molekulových π -orbitálov*. Takáto možnosť však jestvuje, pretože t_{2g} -orbitály centrálného atómu sú prípustné interakcii s π -orbitálmi ligandov, t. j. s orbitálmi, antisymetrickými vzhľadom na spojnicu M—L. Môžu nimi byť atómové p_{π} -orbitály, ktoré sa vyskytujú napr. pri halogenidových alebo oxidových aniónoch, ďalej d_{π} -orbitály, napr. pri fosfánoch alebo arzánach, alebo molekulové π -orbitály viacatómových ligandov s násobnými väzbami, ako CN^- , NO_2^- , CO, pyridín a i.

Vzhľadom na to, že pre π -väzby máme k dispozícii tri t_{2g} -orbitály centrálného atómu, treba vytvoriť tri skupinovú orbitály t_{2g} , ktoré sa s nimi najlepšie dokážu prekrývať. Také orbitály zostrojíme symetrickými kombináciami vždy štyroch π -orbitálov ligandov¹⁾, ako sa to pre prípad p_{π} -orbitálov uvádza na obr. 26.13.

¹⁾ Ak máme byť dôslední, možno uskutočniť celkom dvanásť podobných kombinácií π -orbitálov ligandov; tým získame štyri skupiny vždy po troch orbitáloch: t_{2g} , t_{1u} , t_{1g} a t_{2u} . Orbitály skupiny t_{1g} a t_{2u} sú však úplne neväzbové, pretože nemajú na centrálnom atóme partnerov a orbitály skupiny t_{1u} sú tiež prakticky neväzbové, pretože zodpovedajúce orbitály t_{1u} centrálného atómu sa už použili na tvorbu σ -väzieb.

Rozoberme teraz, aký vplyv má vznik π -väzieb v komplexe na veľkosť Δ . Uvažujme najskôr o prípade, že na ligandoch sú voľné π -orbitály, ktoré majú vyššiu energiu ako t_{2g} -orbitály centrálného atómu. Vo vzniknutej sústave molekulových π -orbitálov (obr. 26.14a) získava t_{2g} -orbitál centrálného atómu čiastočne väzbový charakter, takže hodnota Δ sa v porovnaní s hodnotou v komplexe, ktorý má čiste σ -väzby, zväčšuje. π -orbitály ligandov stávajú sa zasa čiastočne protiväzbovými a zostávajú neobsadené. Obvykle hovoríme, že sa tu vytvárajú *datívne* π -väzby prenosom elektrónov z centrálného atómu na ligandy. Ako príklad možno uviesť komplexy s fosfánmi alebo arzánmi.



Obr. 26.13. Skupinové π -orbitály t_{2g} ligandov

Druhý prípad je ten, že na ligandoch sú zaplnené π -orbitály, avšak energeticky naopak nižšie než t_{2g} -orbitály centrálného atómu. Vytvorením molekulových π -orbitálov (obr. 26.14b) prechádzajú obsadené π -orbitály ligandov čiastočne do väzbového stavu, kým t_{2g} -orbitály centrálného atómu do protiväzbového stavu a tým sa hodnota Δ znižuje. Príkladom môžu byť komplexy s fluoridovými alebo oxidovými aniónmi.

Ďalej sa môže vyskytnúť prípad, že na ligandoch sú ako voľné, tak aj zaplnené π -orbitály. Napríklad halogenidové anióny Cl^- , Br^- a I^- majú voľné d_π -orbitály a zaplnené p_π -orbitály, alebo anión CN^- , prípadne molekula CO majú voľné protiväzbové π -orbitály a zaplnené väzbové π -orbitály. Obvykle však pri takých ligandoch v konečnom výsledku prevládajú buď π -donorové alebo π -akceptorové vlastnosti. Uvedené halogenidové anióny vystupujú obvykle ako π -donory, kým ligandy CN^- alebo CO pôsobia spravidla ako silné π -akceptory.

Z teoretického rozboru i experimentálnych údajov jasne vyplýva, že hodnotu Δ určujú v podstate tieto štyri činitele:

1. elektrostatické pôsobenie ligandov, $+\Delta_{el}$;
2. σ -interakcia ligand $\rightarrow$ centrálny atóm, $+\Delta_\sigma$;
3. π -interakcia centrálny atóm $\rightarrow$ ligand, $+\Delta_\pi$;
4. π -interakcia ligand $\rightarrow$ centrálny atóm, $-\Delta_\pi$.

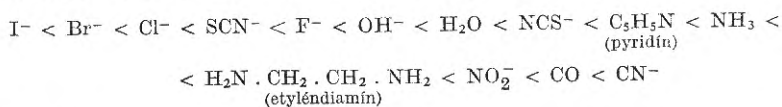
Na základe toho možno pre silu ligandového poľa písať približný výraz

$$\Delta = (+\Delta_{el}) + (+\Delta_\sigma) + (+\Delta_\pi) + (-\Delta_\pi) \quad (26.5)$$

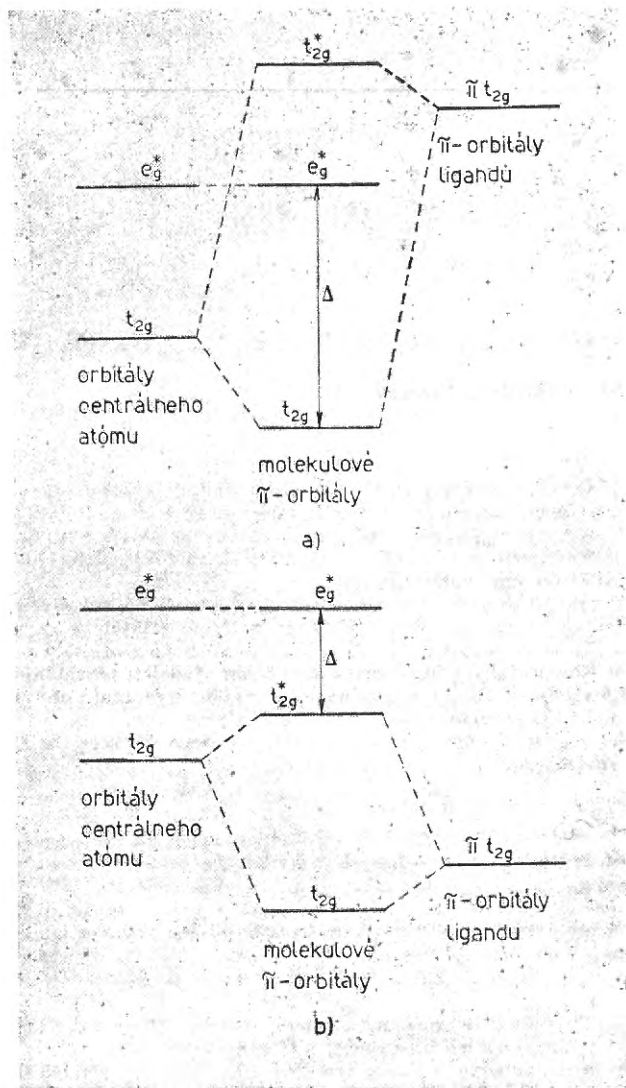
Teória ligandového poľa teda umožňuje pochopiť závislosť veľičiny Δ od elektrónovej štruktúry ligandov, ktorá podmieňuje ich prístupnosť k tvorbe väzieb σ i π .

Ako sa už naznačilo, veľičinu Δ možno stanoviť rozborom absorpčných spektier oktaedrických komplexov. Na základe rozsiahleho experimentálneho materiálu boli bežnejšie ligandy zostavené podľa stúpajúcej hodnoty Δ do radu, ktorý platí pre ľubovoľný centrálny atóm v obvyklom

oxidačnom stupni. Tento tzv. *spektrochemický rad* je v zjednodušenej forme takýto:



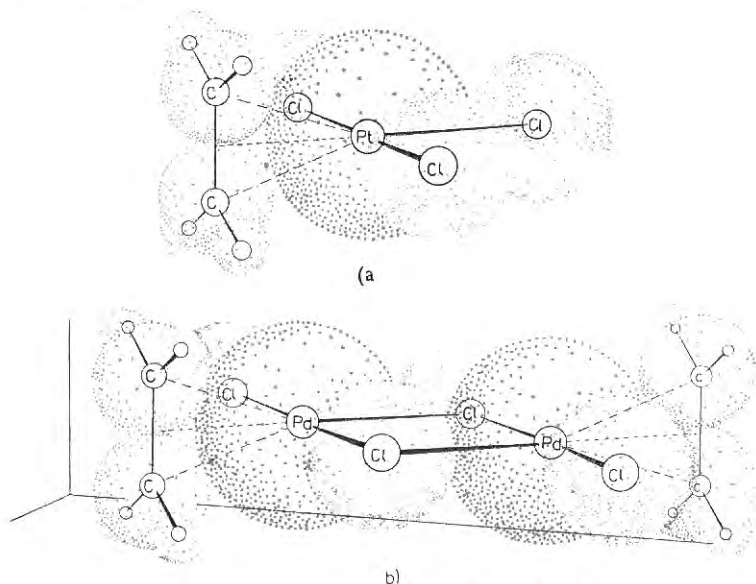
Spektrochemický rad je veľmi užitočný pre interpretáciu spektrálnych, magnetických aj iných vlastností komplexov, ktoré závisia od sily ligandového poľa.



Obr. 26.14. Vplyv vzniku π -väzieb na veľkosť parametra Δ

Väzby v komplexoch prechodných kovov s nenasýtenými uhľovodíkmi

Niektoré prechodné kovy, napr. Pt, Pd, Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Mo a i. v nízkych oxidačných stupňoch a tiež kovy s konfiguráciou d^{10} , ako Cu^I , Ag^I alebo Hg^{II} , majú schopnosť vytvárať stále komplexy s rôznymi *nenasýtenými uhľovodíkmi ako ligandmi*. Najznámejším príkladom komplexov tohto typu je di- μ -chloro-1,3-dichloro-2,4-bis(η -etylén)dipaládnatý komplex $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ a trichloro-(η -etylén)platnatový anión $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$, ktorý je súčasťou tzv. *Zeiseho soli* $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$. V oboch týchto komplexoch sú ligandy usporiadané okolo centrálneho atómu Pd^{II} , prípadne Pt^{II} štvorcovo, pričom väzby C—C molekúl etylénu sú orientované kolmo na roviny väzieb (obr. 26.15).



Obr. 26.15. Model a) aniónu $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ a b) komplexu $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$

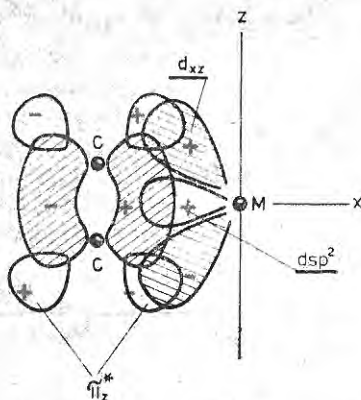
Štúdium fyzikálnych vlastností predchádzajúcich komplexov viedlo k nasledujúcemu objasneniu ich chemickej štruktúry. Molekula etylénu tvorí koordinačnú väzbu s centrálnym atómom nie voľným elektrónovým párom, ale pomocou väzbového páru, nachádzajúceho sa na molekulovom π_z -orbitáli, ktorý sa prekrýva so σ -orbitálom centrálneho atómu, za ktorý sa obvykle volí hybridný orbitál d_{sp^2} . Okrem toho d_{xz} -orbitál centrálneho atómu, ktorý obsahuje dva elektróny, prekrýva sa s voľným protiväzbovým molekulovým π_z^* -orbitálom molekuly etylénu, čím sa vytvára datívna π -väzba. Vznik väzieb medzi centrálnym atómom a molekulou etylénu je schematicky znázornený na obr. 26.16.

Väzby podobného typu sa môžu vyskytovať aj v komplexoch s acetylénom a jeho derivátmi, ktoré majú dve dvojice degenerovaných molekulových π -orbitálov: obsadené väzbové orbitály π_y a π_z a voľné protiväzbové orbitály π_y^* a π_z^* . Z toho dôvodu sú schopné vytvárať väzby s dvoma atómami kovu, ako sa to zistilo napr. pri komplexe $\text{Co}_2(\text{CO})_8(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$. Častejšie však acetylény vystupujú pri

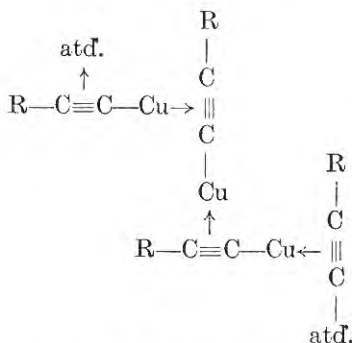
Obr. 26.16. Schéma vzniku väzieb

M—etylén;

(orbitály obsadené elektrónovým párom sú vyšrafované)



tvorbe komplexov vo forme aniónov, pričom sa uplatňujú ako normálne σ -donory, prípadne i súčasne ako σ -donory a donory väzbového π -páru. Posledným spôsobom je acetylidový anión $[R \cdot C \equiv C]^-$ viazaný napr. v komplexe s Cu^I , ktorý má polymérnu štruktúru



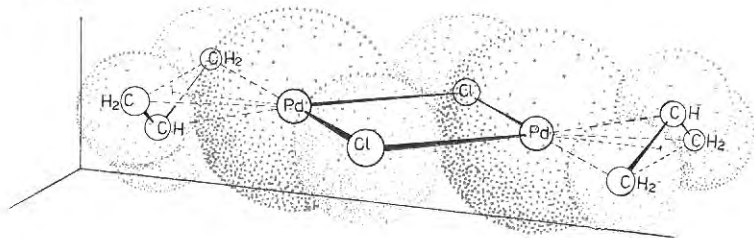
Početnú skupinu predstavujú aj tzv. π -allylové komplexy, ktoré obsahujú ako ligand radikál allyl $HC \begin{smallmatrix} \nearrow CH_2 \\ \searrow CH_2 \end{smallmatrix}$. Allylový radikál má obdobný systém delokalizovaných molekulových π -orbi-

tálov ako molekula ozónu (pozri str. 130) a má ich obsadené tromi elektrónmi; ak je vo forme aniónu, štyrmi elektrónmi. Príkladom π -allylových komplexov môže byť di- μ -chloro-bis(allyl)-dipaládnatý komplex $[Pd_2Cl_2(C_3H_5)_2]$, ktorého štruktúra je na obr. 26.17.

Prekrytím obsadených orbitálov allylu, väzbového π a neväzbového π_n , s vhodným σ , prípadne π -orbitálom atómu Pd^{II} tvoria sa koordinačné väzby typu σ a π , kým prekrytím voľného protiväzbového π^* -orbitálu allylu s iným π -orbitálom atómu Pd^{II} vzniká datívna π -väzba. Väzbový systém $Pd^{II}-C_3H_5$ je do istej miery podobný väzbovému systému $M^{II}-C_2H_4$.

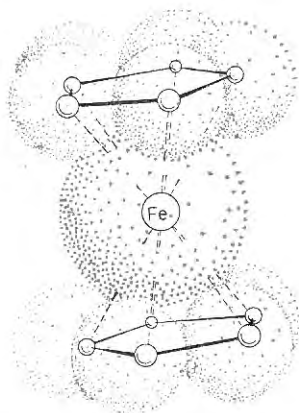
V ostatnom čase (asi 20 rokov) sa venuje veľká pozornosť komplexom prechodných kovov s cyklickými nenasýtenými uhľovodíkmi, ktoré sa pre svoju štruktúru označujú súborne ako komplexy *sendvičového typu*. Ich typickým príkladom je bis- $(\eta$ -cyklopentadienyl)železnatý komplex $Fe(C_5H_5)_2$, ktorý sa bežne označuje ako

ferocén. Samotný cyklopentadienylový anión $C_5H_5^-$ tvorí pravidelný päťuholník z uhlíkových atómov, z ktorých každému po vytvorení σ -väzieb hybridnými orbitálmi sp^2 zostáva jeden orbitál $2p_z$, ktorý je orientovaný kolmo na rovinu päťuholníka. Vzájomným prekryvaním všetkých týchto piatich orbitálov $2p_z$ vzniká systém piatich delokalizovaných molekulových π -orbitálov, a to troch väzbových a dvoch protiväzbových, pričom väzbové orbitály obsahujú tri elektrónové páry. Molekula ferocénu má tvar pentagonálnej antiprizmy, v ktorej strede je umiestnený atóm Fe^{II} (obr. 26.18).

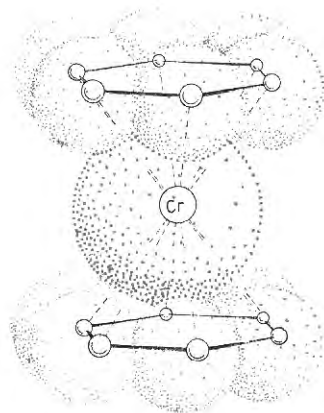


Obr. 26.17. Model komplexu $[Pd_2Cl_2(C_3H_5)_2]$

Objasnenie väzieb v tejto molekule je zložité a môžeme ho opísať len veľmi stručne. Na centrálnom atóme Fe^{II} sú pre väzby s aniónmi $C_5H_5^-$ použiteľné jednotlivé atómové orbitály $3d$, $4s$ a $4p$, to znamená celkove deväť orbitálov, ktoré sa v rámci danej symetrie komplexu rozdeľujú podľa svojich symetrických vlastností na viaceré skupiny. Prekryvaním orbitálov všetkých týchto skupín s desiatimi π -orbitálmi oboch aniónov $C_5H_5^-$, ktoré im symetriou zodpovedajú, vzniká deväť väzbových, osem protiväzbových a dva neväzbové molekulové orbitály, z ktorých prvé sú obsadené šiestimi d-elektrónmi atómu Fe^{II} a dvanástimi π -elektrónmi aniónov $C_5H_5^-$. Z toho vyplýva, že molekula ferocénu je nevyhnutne diamagnetická. Sú v nej koordinačné väzby typu σ i π , ako aj datívne väzby typu δ , ktorých elektrónové oblaky majú dve uzlové roviny, prechádzajúce osou väzby (porovnaj str. 553).



Obr. 26.18. Model molekuly ferocénu

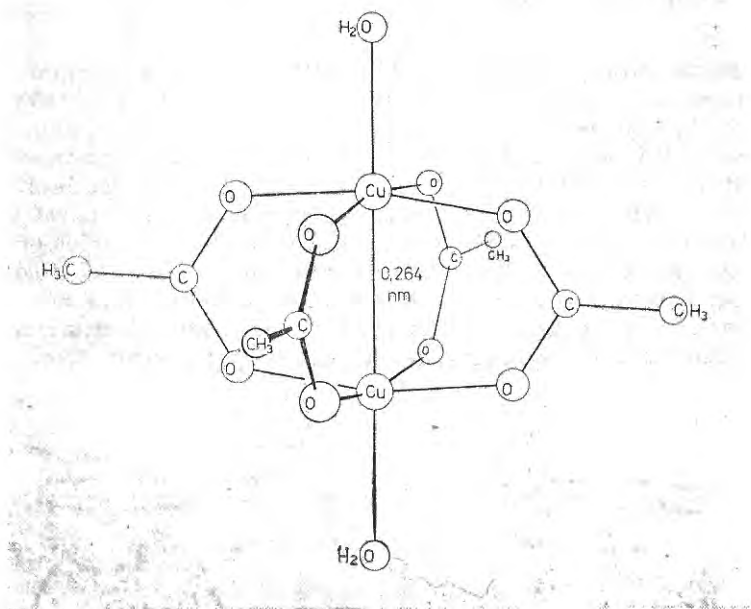


Obr. 26.19. Model molekuly bis(benzén)chrómu

Tak isto možno interpretovať väzby v cyklopentadienylových komplexoch Co, Ni, Cr, V alebo Ru, ktoré sú štruktúrnymi analógmi ferocénu; takéto komplexy sa všeobecne označujú ako *metallocény*. Sú známe aj komplexy kovov formálne podobné ferocénu, ktoré sú podľa svojich vlastností prevažne iónové, napr. $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ alebo $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Jestvujú však aj mnohé iné stále komplexy sendvičového typu, napr. bis(η -benzén)chróm $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, ktorého štruktúra je znázornená na obr. 26.19. Väzby vo všetkých týchto komplexoch sú zo všeobecného hľadiska toho istého druhu, ako väzby vo ferocéne.

Väzba kov — kov¹⁾ v komplexoch - Klastery

Výskumy v novšom čase ukázali, že jestvuje početná skupina komplexov, v ktorých sa vyskytuje priama väzba medzi dvoma, prípadne viacerými atómami kovu, tzv. *väzba kov—kov*. Experimentálne dôkazy o prítomnosti väzby kov—kov poskytuje röntgenová štruktúrna analýza a merania magnetickej susceptibility. V prípade väzby kov—kov je totiž medzijadrová vzdialenosť medzi príslušnými atómami kovu všeobecne kratšia, než je to obvyklé v zlúčeninách bez tejto väzby.



Obr. 26.20. Model molekuly $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$

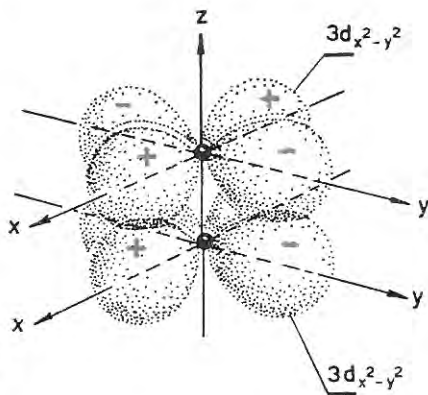
Okrem toho väzbou kov—kov dochádza k čiastočnému alebo aj úplnému spáreniu elektrónových spinov obidvoch atómov kovu, v dôsledku čoho sa hodnota magnetického momentu znižuje v porovnaní s hodnotou pre očakavaný počet nespárených

¹⁾ Hoci ide o väzbu medzi dvoma atómami kovu, používa sa skrátený názov väzba kov — kov.

elektrónov, prípadne sa prejavuje diamagnetizmus. Medzi atómami kovu môže existovať jedna alebo aj viac väzieb kov—kov, ktoré môžu byť typu σ , π , prípadne δ , a to lokalizované aj delokalizované. Väzba kov—kov sa môže zásadne vytvoriť medzi atómami toho istého kovu aj medzi atómami rôznych kovov. V každom z obidvoch prípadov môžu jestvovať zlúčeniny, ktoré obsahujú v molekule nielen dva atómy kovu, ale aj tri, prípadne viac navzájom viazaných atómov kovu. Zlúčeniny, ktoré obsahujú zoskupenie troch a viac atómov kovu, sa všeobecne označujú názvom *klastery*.²⁾ R. S. Nyholm a kol. analyzovali rôzne faktory, ovplyvňujúce stabilitu väzby kov—kov a dospeli k záveru, že táto väzba vzniká väčšinou najľahšie vtedy, ak

- a) atóm kovu má nepárny počet elektrónov,
- b) atóm prechodného kovu má nízky oxidačný stupeň,
- c) ligandy viazané s atómom kovu majú nízku elektronegativitu a v prípade prechodných kovov majú π -akceptorovú schopnosť.

Príkladom zlúčenín s σ -väzbou medzi dvoma rovnakými atómami kovu môžu byť rôzne dvojjadrové karbonyly kovov, ako $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ alebo $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ (podrobnejšie pozri str. 652), ďalej niektoré organokovové zlúčeniny, ako $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn—Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ a tiež zlúčeniny Hg^{I} , ako Cl—Hg—Hg—Cl alebo Ga^{II} , ako S=Ga—Ga=S .



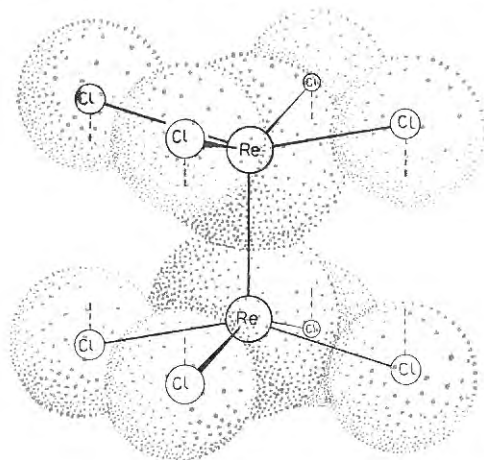
Obr. 26.21. Vznik δ -väzby bočným prekrytím $d_{x^2-y^2}$ orbitálov

Zaujímavým a dosiaľ nie úplne objasneným prípadom je väzba kov—kov v komplexe $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$. V tomto komplexe sú dva atómy medi v krátkej vzdialenosti 0,264 nm spojené mostíkmi zo štyroch octanových skupín a molekuly vody sú na atómy medi viazané v axiálnych koncových polohách (obr. 26.20). Magnetický moment je znížený pod čisto spinovú hodnotu 1,73 B.M. pre jeden nespárený elektrón iónu Cu^{2+} na hodnotu 1,40 B.M. pri izbovej teplote, a s poklesom teploty sa ďalej výrazne znižuje. Predtým sa predpokladalo, že medzi obidvoma atómami medi dochádza ku vzniku veľmi slabej kovalentnej väzby, a to bočným prekrytím ich $d_{x^2-y^2}$ -orbitálov, obsahujúcich po jednom nespárenom elektróne (obr. 26.21). Je zrejmé, že výsledný elektrónový oblak má dve uzlové roviny, prechádzajúce osou väzby (os z); väzba tohto druhu sa označuje ako δ -väzba. Predsa však novšie experimentálne výsledky i kvantovo-chemické výpočty ukazujú, že skutočné väzbové pomery v komplexe $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ sú podstatne zložitejšie, takže predstava o δ -väzbe med—med je naskrze hrubým zjednodušením.

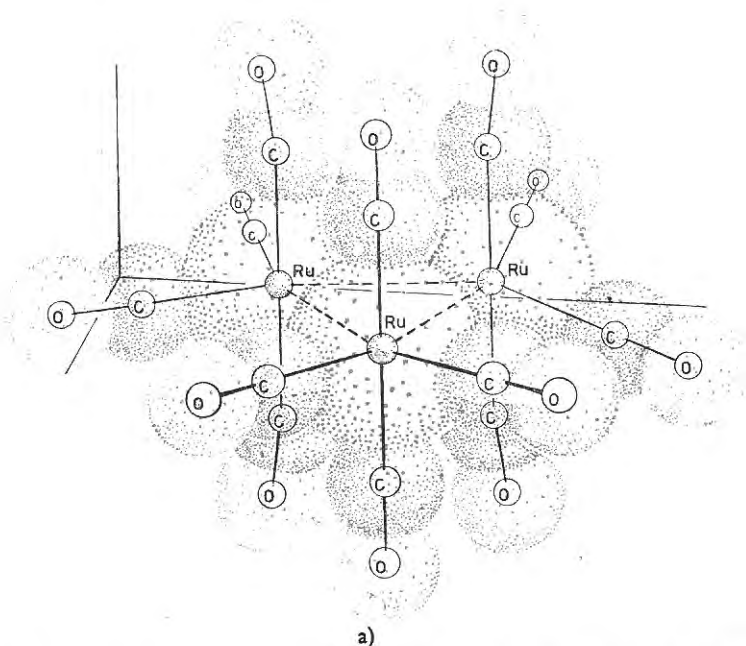
²⁾ Názov klastery je slovenský prepis anglického slova „cluster“, ktoré v doslovnom preklade značí strapec, chumáč alebo zhluk. Pretože dosiaľ nebol pre tento druh zlúčenín zavedený výstižný slovenský názov, považujeme za najvhodnejšie použiť fonetický prepis pôvodného anglického názvu.

Ešte zložitejšia situácia nastáva zrejme v prípade komplexu $[\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, ktorého štruktúra je analogická ako štruktúra komplexu $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ a ktorý už pri izbovej teplote je prakticky diamagnetický.

Anióny $[\text{Re}_2\text{X}_8]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ alebo Br) sú tiež diamagnetické a toto, ako aj ich „začlenená“ štruktúra (obr. 26.22) s mimoriadne krátkou medzijadrovou vzdialenosťou $\text{Re}—\text{Re}$ boli interpretované existenciou štyroch väzieb medzi obidvoma atómami rénia, jednej $\sigma(d_z^2 - d_z^2)$, dvoch $\pi(d_{xz} - d_{xz}, d_{yz} - d_{yz})$ a jednej $\delta(d_{xy} - d_{xy})^1$ (porovnaj str. 626).



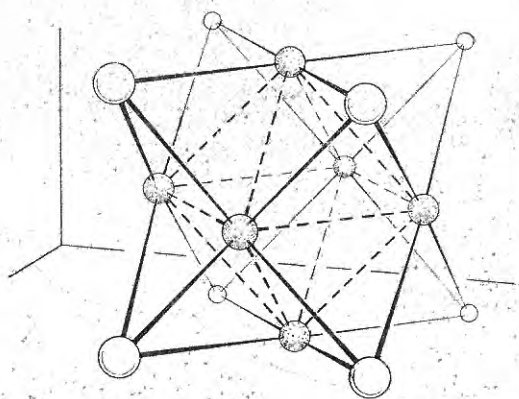
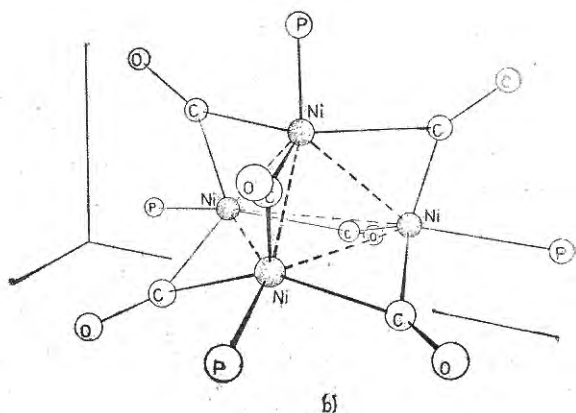
Obr. 26.22. Model aniónu $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$



¹⁾ Je jasné, že orbitály d_{xy} majú pre δ -väzbu tak isto adekvátnu symetriu, ako už uvedené orbitály $d_{x^2-y^2}$.

Do kategórie zlúčenín s väzbou medzi dvoma rôznymi atómami kovu patria viaceré zmiešané karbonyly, napr. $[(\text{CO})_4\text{Co}-\text{Mn}(\text{CO})_5]$ alebo $[(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)]$, alebo také zlúčeniny, ako $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAu}-\text{Co}(\text{CO})_4]$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAu}]_2 = \text{Fe}(\text{CO})_4$ a pod.

Rozsiahlu skupinu zlúčenín, skúmanú najmä v ostatnom čase, tvoria *klastery*. Ako už bolo uvedené, sú to komplexy obsahujúce viac ako dva atómy kovu, medzi ktorými sú vytvorené delokalizované väzby kov—kov alebo priamo, alebo za účasti elektrónov ligandov, nachádzajúcich sa medzi atómami kovu. Pomerne dobre sú preskúmané mnohé klastery s atómami toho istého kovu, z ktorých ako typické prípady uvádzame komplexy $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$, $[\text{Ni}_4(\text{CO})_6\{\text{F}(\text{C}_2\text{H}_4\text{CN})_3\}_4]$ a $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$; ich štruktúry sú znázornené na obr. 26.23. Vidíme, že v prvom klasteri sú atómy kovu usporiadané trigonálne, v druhom obsadzujú rohy tetraédra a v treťom zasa rohy oktaédra.



Obr. 26.23. Model klasteru;

a) $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$,

b) $[\text{Ni}_4(\text{CO})_6\{\text{F}(\text{C}_2\text{H}_4\text{CN})_3\}_4]$ (organické radikály viazané na atómy fosforu sú vynechané) a c) $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$

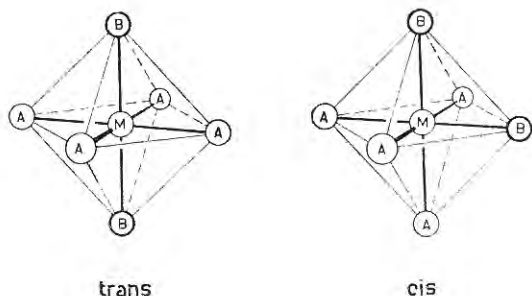


IZOMÉRIA KOORDINAČNÝCH ZLÚČENÍN

Na str. 134 sme uviedli, že je známy jav, keď zlúčeniny s rovnakým stechiometrickým vzorcom a molekulovou váhou majú rozdielne fyzikálne a chemické vlastnosti. Tento jav sme nazvali *izomérou*. Určité typy symetrií komplexov, tendencia udržať dané koordinačné číslo a symetriu, možnosti centrálného atómu viazať sa s ligandmi rozdielnymi typmi väzieb i mať rozdielnu symetriu koordinačnej sféry, spolu s veľkou rôznorodosťou v zložení koordinačných zlúčenín, sú príčinou prvoradého významu i zaujímavosti izomérie koordinačných zlúčenín. Tento jav nielenže mal v minulosti neoceniteľný význam pri formulovaní klasických princípov koordinačnej chémie, ale aj v súčasnosti láka výskumníkov, pretože v sebe zahŕňa nielen možnosti prípravy nových látok, ale umožňuje aj hlbší výskum štruktúrnych otázok a reaktivity chemických zlúčenín. Ďalej uvedieme základné typy izomérie koordinačných zlúčenín.

Stereoizoméria

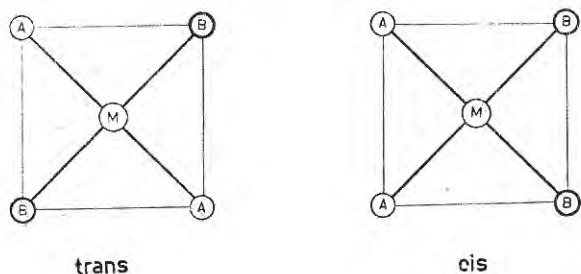
Hoci v období rozpracúvania základov koordinačnej teórie Werner a jeho nasledovníci nemali priame možnosti určovania štruktúry látok, ich závery o štruktúre komplexov boli v podstate správne. Možnosti pre vytváranie záverov o priestorovom usporiadaní ligandov im poskytoval jav *stereoizomérie*. Vychádzajúc z veľkého počtu údajov, Werner so svojimi žiakmi dokázal, že existencia izomérov v komplexoch s koordinačným číslom šesť nezávisí od chemického charakteru koordinovaných skupín. Tým nepriamo ukázal, že závisí od geometrie komplexu, ktorá zostáva v pod-



Obr. 26.24. Izoméria *cis* a *trans* v oktaedrickom komplexe

state zachovaná aj v priebehu substitučných reakcií. Zo zisťovania počtu izomérov a ich niektorých reakcií, najmä substitučných, pri ktorých sa jednofunkčné ligandy nahradzovali dvojfunkčnými a opačne, prišiel Werner k záveru, že komplexy s koordinačným číslom šesť majú oktaedrické usporiadanie ligandov. Z takého záveru bolo potom zreteľné, prečo napr. komplexy typu MA_4B_2 , prípadne MA_2B_4 sú známe vo

forme dvoch izomérov. Werner priradil týmto izomérom *cis*- a *trans*-konfiguráciu (obr. 26.24). Dá sa, prirodzene, ľahko predpokladať, že pri väčšej rôznorodosti ligandov počet izomérov v oktaedrických komplexoch stúpne. Práve chemické empirické dôkazy takéhoto väčšieho počtu izomérov boli jedným z triumfov wernerovskej koordinačnej teórie. Jej potvrdenie pomerne neskôr priniesli priame i nepriame metódy výskumu štruktúry koordinačných zlúčenín (röntgenová štruktúrna metóda, elektrónové spektrá a i.).



Obr. 26.25. Izoméria *cis* a *trans* v štvorcovom komplexe

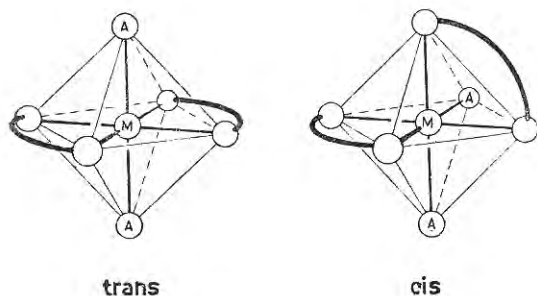
Jav izomérie poslužil i na to, že sa aj bez priamych štruktúrnych metód rozhodlo, že komplexy s koordinačným číslom štyri môžu mať buď tetraedrickú, alebo štvorcovú konfiguráciu. Keď napr. komplex typu MA₂B₂ jestvoval v dvoch izomérnych formách, pripísala sa im konfigurácia *cis*- a *trans*- pri štvorcovom usporiadaní ligandov (obr. 26.25). Keď takýto komplex nemal izoméry, pripísala sa mu tetraedrická konfigurácia. Jav izomérie v takomto prípade, pravda, nie je možný, keďže akékoľvek dva ligandy vždy priamo susedia na hrane štvorstenu.

Na rozdiel od wernerovského klasického obdobia koordinačnej chémie, keď sa len z empirických údajov spätne objasňovali prípady izomérie, v súčasnosti pomocou údajov o elektrónovej štruktúre zložiek komplexu a poznatkov o možných interakciách pri vzniku väzieb môžeme už vopred predpokladať alebo aj vylučovať určité typy izomérov.

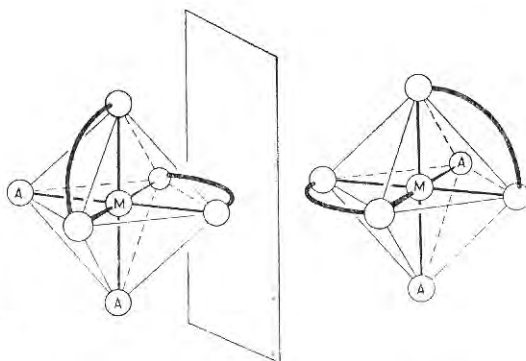
Optická izoméria

Mimoriadny význam pre rozvoj koordinačnej teórie mal aj jav *optickej izomérie*. Ako sme už uviedli (pozri str. 416), v prípade, keď látky obsahujú štruktúrne útvary bez roviny a stredy súmernosti, otáčajú polarizačnú rovinu polarizovaného svetla, t. j. sú opticky aktívne. Oktaedrický model umožňuje predpokladať aj existenciu opticky aktívnych komplexov. Rozoberme prípad komplexu s dvoma koordinačne dvojfunkčnými a dvoma koordinačne jednofunkčnými ligandmi. V takomto prípade možno očakávať nielen jav *cis*- a *trans*-izomérie (obr. 26.26), ale v prípade *cis*-izoméru, ktorý nemá stred a rovinu súmernosti, aj existenciu dvoch útvarov, ktoré nie sú

celkom totožné, ale sa navzájom správajú ako objekt a jeho obraz v zrkadle (obr. 26.27). Symetria obidvoch útvarov podmieňuje, že otáčajú polarizačnú rovinu polarizovaného svetla, pričom jeden je pravotočivý a druhý ľavotočivý.



Obr. 26.26. Izoméria cis a trans v oktaedrickom komplexe s dvoma dvojfunkčnými ligandmi

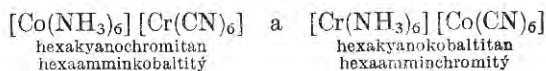


Obr. 26.27. Optická izoméria v cis-oktaedrickom komplexe s dvoma dvojfunkčnými ligandmi

Aj v oblasti skúmania optickej aktivity komplexov sa v porovnaní s Wernerovým obdobím urobil výrazný pokrok. Kým v období klasickej koordinačnej teórie sa optická aktivita komplexov využívala najmä ako nepriamy dôkaz určitého priestorového usporiadania ich koordinačnej sféry, v súčasnosti sa štúdiom *rotačnej disperzie* (vztahu medzi uhlom otáčania polarizačnej roviny polarizovaného svetla a vlnovou dĺžkou vo viditeľnej alebo ultrafialovej oblasti spektra), *Cottonovho efektu* (javy, ktoré sa pozorujú pri vzájomnom pôsobení elektromagnetického žiarenia a opticky aktívnych látok v oblasti vlnových dĺžok absorpčných pásov) a *cirkulárneho dichroizmu* (schopnosti nerovnakej absorpcie ľavého a pravého komponentu cirkulárne polarizovaného svetla) poskytuje možnosť určovania absolútnej konfigurácie a konformácie (tvary) opticky aktívnej látky.

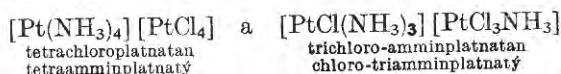
Koordinačná izoméria

Táto izoméria je charakteristická pre zlúčeniny, ktoré majú komplexný kation aj anión. Je podmienená rozdielnou možnosťou rozloženia ligandov v jednotlivých koordinačných sférach, napr.:

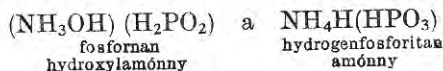


Jav *koordinačnej izomérie* nie je zriedkavý. Koordinačné izoméry sa už na prvý pohľad často výrazne líšia, napr. sfarbením.

Pre túto izomériu nie je podmienkou, aby obidva centrálné atómy boli odlišné; môžu byť aj totožné, napr.:



Koordinačná izoméria je známa aj pri tzv. jednoduchých zlúčeninách, napr.:

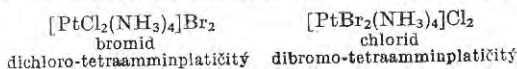


Koordinačná polyméria

Koordinačná polyméria je javom pripomínajúcim koordinačnú izomériu, avšak rozdiely pri týchto látkach sa prejavujú nielen v spôsobe rozloženia ligandov a v zložení komplexných iónov, ale aj v relatívnej molekulovej hmotnosti koordinačných zlúčenín (v tomto ohľade nejde teda o „čistý“ prípad izomérie). Príkladmi koordinačnej polymérie sú látky so stechiometrickým zložením $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$, a to $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ (dimér), $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_3][\text{PtCl}_3\text{NH}_3]$ (dimér), $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{PtCl}_4]$ (trimér) a $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_3\text{NH}_3]_2$ (trimér). Keď uvažujeme, že dichloro-diamminplatnatý komplex môže ešte existovať v podobe *cis* a *trans*-izoméru, zisťujeme, že zlúčenina so stechiometrickým vzorcom $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$ jestvuje v podobe šiestich modifikácií, ktorým už podľa uvedených vzorcov môžeme oprávnenne pripísať podstatne odlišné vlastnosti.

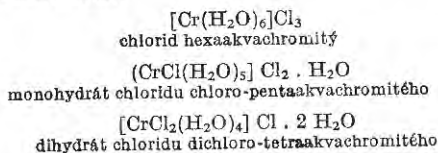
Ionizačná izoméria

Pri niektorých komplexoch s takým istým stechiometrickým zložením zisťujeme, že v roztokoch sa ionizujú odlišne. Príčina tohto javu súvisí s tzv. *ionizačnou izomériou*, ktorá je tiež určitým špecifickým prípadom koordinačnej izomérie. Príkladmi ionizačnej izomérie môžu byť:



Hydratačná izoméria

Aj *hydratačná izoméria* je osobitným druhom koordinačnej, prípadne ionizačnej izomérie. Špecifickosť tejto izomérie je iba v tom, že súvisí s rozdielnym spôsobom viazania molekúl vody v koordinačných zlúčeninách, napr.:



Väzbová izoméria

Nie sú zriedkavé prípady, že izoméria zlúčenín, a teda aj koordinačných zlúčenín, súvisí s rozdielmi v charaktere väzieb medzi ligandmi a centrálnym atómom. Už dávnejšie boli známe prípady tzv. *solnej izomérie*, ktorá je vlastne *väzbovou izomériou*.

Príkladmi sú:

M—CN kyanokomplexy	M—NC izokyanokomplexy
M—SCN tiokyanátokomplexy	M—NCS izotiookyanátokomplexy
M—OCN kyanátokomplexy	M—NCO izokyanátokomplexy

Ďalším príkladom izomérie, podmienenovej rozdielmi v charaktere väzieb, sú zlúčeniny PCl_4F a $[\text{PCl}_4]^+\text{F}^-$. V prvom prípade ide o kvapalinu, v druhom o tuhú látku. Už sme uviedli (pozri str. 376), že aj zlúčenina zloženia PCl_5 môže existovať v neiónovej a iónovej podobe: PCl_5 v plynnom stave a $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$ v kryštalickom stave. Tento typ väzbovej izomérie je známy aj pri niektorých komplexoch arzénu a antimónu.

Určitá vlastnosť (symetria) elektrónových obalov niektorých centrálnych atómov môže spôsobovať vznik ďalšieho typu väzbovej izomérie. Ako určitý druh väzbovej izomérie možno chápať aj *distorznu izomériu*, prejavujúcu sa najmä pri mednatých komplexoch (pozri str. 670), ktorá je podmienená rôznym druhom, prípadne stupňom distorzie (deformácie) koordinačného polyédra centrálného atómu Cu^{II} v porovnaní s ideálnym polyédrom (napr. oktaédrom).

Osobitným druhom väzbovej izomérie je tzv. *konfiguračná izoméria*, prípad, keď komplexný ión môže mať rozdielny základný typ usporiadania ligandov (napr. štvorcové a tetraedrické usporiadanie). Prípady konfiguračnej izomérie sú dobre známe pri komplexoch Ni^{II} a Co^{II} .

Možno oprávnenne predpokladať, že využívaním moderných fyzikálnych metód výskumu koordinačných zlúčenín sa zistia ešte ďalšie druhy väzbovej izomérie.

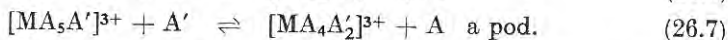
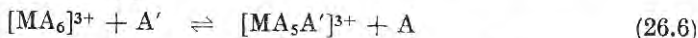
ROVNOVÁHY A STABILITA KOORDINAČNÝCH ZLÚČENÍN V ROZTOKOCH

Už v úvodnej časti tejto kapitoly sme uviedli, že pojem komplex vznikol v súvislosti s poznatkami, že sa zlúčeniny tzv. vyššieho poriadku v roztokoch nerozkladajú, prípadne rozkladajú sa iba do určitého stupňa. Otázka stability a rovnováh koordinačných zlúčenín v roztokoch je dodnes v rôznych súvislostiach veľmi významná a venuje sa jej neustála pozornosť. V nasledujúcom texte stručne poukážeme na niektoré stránky tohto problému.

V súhlase s predchádzajúcim textom je pochopiteľné, že pre rovnováhy koordinačných zlúčenín v roztokoch platia všetky tie pravidlá a zákonitosti, ktoré sú známe aj pre tzv. jednoduché zlúčeniny. Ak je koordinačná zlúčenina slabým, prípadne silným elektrolytom, platia pre ňu všetky zákonitosti rovnováh slabých, prípadne silných elektrolytov. Pravda to, či sa koordinačná zlúčenina bude prejavovať ako silný alebo slabý elektrolyt, bude závisieť od jej chemického charakteru, aj od charakteru rozpúšťadla, v ktorom je rozpustená. Vzhľadom na zložitosť koordinačnej zlúčeniny v roztokoch zvyčajne jestvujú viaceré rovnováhy. Uvedieme tie najbežnejšie.

V roztokoch jestvujú *výmenné rovnováhy*, týkajúce sa zmien v koordinačnej sfére, pri ktorých sa jeden ligand môže substituovať iným, veľmi často molekulou rozpúšťadla. Keď molekulu rozpúšťadla, prípadne inú molekulu liganda, ktorá

v komplexnom ióne $[MA_6]^{3+}$ nahradí ligand A, označíme ako A' , teoreticky môžeme uvažovať o rovnováhach tohto typu:

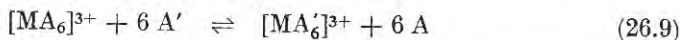


Každá z týchto rovnováh sa môže vyjadriť pomocou *rovnovážnej konštanty*, ktorá pre prípad rovnováhy (26.6) má tvar

$$K_{\text{nest}} = \frac{[MA_5A']^{3+} [A]}{[MA_6]^{3+} [A']} \quad (26.8)$$

a označuje sa ako *konštanta nestálosti* komplexu $[MA_6]^{3+}$. Recipročná hodnota K_{nest} je *konštanta stálosti* K_{st} komplexu $[MA_6]^{3+}$.

Sumárna reakcia substitúcie liganda A ligandom A'



sa vyjadruje *celkovou* konštantou nestálosti daného substitučeného deja.

Komplexné ióny sa zriedením roztoku postupne rozkladajú. Závislosť stupňa ich rozkladu od koncentrácie sa rovnako môže vyjadriť pomocou Ostwaldovho zriedovacieho zákona (pozri str. 210). Vzhľadom na tendenciu centrálneho atómu zachovať koordinačné číslo a na obvykle veľkú koncentráciu molekúl rozpúšťadla, odštiepené ligandy sa v koordinačnej sfére pri tzv. stupňovitom rozklade (postupné odštiepovanie jednotlivých ligandov zriedovaním) nahrádzajú molekulami rozpúšťadla. Pri vzraste koncentrácie komplexného iónu v roztoku alebo pri zvyšovaní koncentrácie liganda nastáva stupňovité obohacovanie komplexu týmto ligandom. Všeobecne sa stupňovitý rozklad alebo vznik komplexného iónu označuje ako *stupňovitá rovnováha komplexu*.

Pre zjednodušenie písania rovnováh takého stupňovitého vzniku alebo rozkladu komplexu sa molekuly rozpúšťadla spravidla neuvádzajú, a píše sa:



.

.

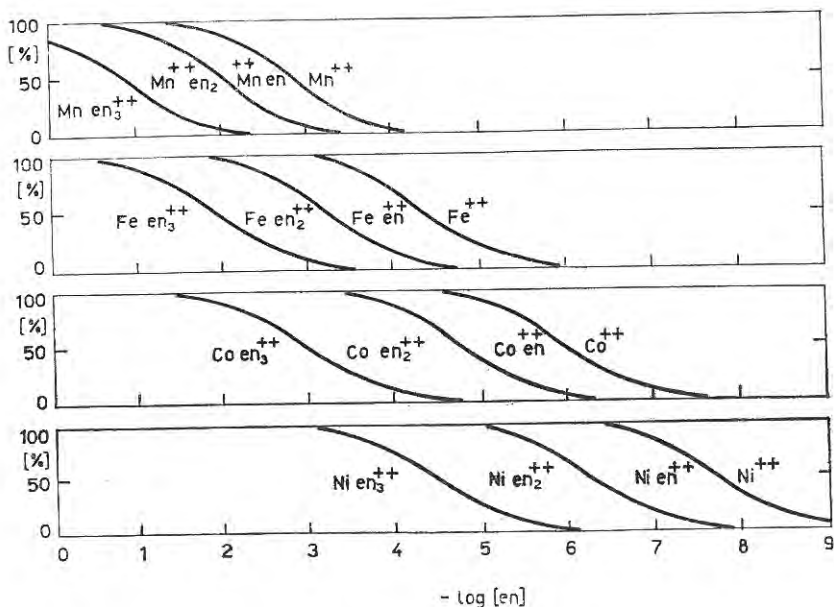
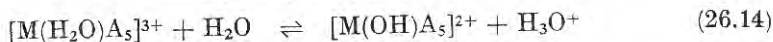


Konštanty nestálosti jednotlivých komplexov pri stupňovitej rovnováhe majú spravidla také hodnoty, že v roztoku sú prítomné v rovnováhe viaceré druhy komplexov. Na obr. 26.28 sú graficky vyznačené oblasti existencie komplexov niektorých centrálnych atómov prechodných kovov s etyléndiamínom v závislosti od rovnovážnej koncentrácie voľného etyléndiamínu. Znalosť jednotlivých konštant nestálosti umožňuje pripravovať roztoky, v ktorých prevláda určitý druh komplexu.

Koordinačné zlúčeniny sú často zlúčeninami iónovými. V tejto súvislosti pre iónovú zlúčeninu, ktorej všeobecný vzorec je $[MA_6]^{3+}(X^-)_3$, existujú rovnováhy, ktoré súvisia so vznikom tzv. *iónových párov* (asociované útvary, ktoré vznikli iba v dôsledku elektrostatickej príťažlivosti iónov). Stabilita týchto asociovaných útvarov sa môže vyjadriť pomocou rovnovážnej konštanty, napr.:

$$K = \frac{[\text{iónový pár } [MA_6]^{3+}(X^-)_3]}{[MA_6]^{3+} [X^-]^3} \quad (26.13)$$

Tým, že sa nejaká molekula alebo ión stáva ligandom, sa veľmi často výrazne menia aj jeho acido-bázické vlastnosti. Napríklad v komplexoch obsahujúcich ako ligand molekulu vody sa zmení ionizačná schopnosť vody. V tejto súvislosti treba pri vzniku komplexov často rátať s *protolytickými rovnovahami* typu



Obr. 26.28. Oblasti existencie rôznych komplexov s etyléndiamínom

Aj v tomto prípade platia známe pravidlá, o ktorých sme už písali (napr. pri tzv. viacsýtnych kyselinách, pozri str. 220). Ak máme ligand, ktorý je schopný odštepovať viac než jeden protón, prvý sa vždy bude odštepovať ľahšie než druhý. Častejšie sú však prípady, že komplex obsahujúci viac rovnakých ligandov s vodíkovými atómami odštiepuje stupňovite protóny po jednom z rôznych ligandov. Odštiepenie druhého, prípadne ďalších protónov nastáva postupne čoraz v menšom meradle.

Okrem spomínaných typov rovnováh sú známe aj ďalšie. Nie zriedka treba rátať aj s rovnovahami súvisiacimi so vznikom viacjadrových komplexov (pozri str. 537).

Vzhľadom na rýchlosť ušľachťovania jednotlivých rovnováh môžeme všetky komplexy rozdeliť do dvoch skupín. Komplexy, pri ktorých sa rovnováhy ušľachťujú prakticky okamžite, označujeme ako *kineticky labilné komplexy*; pri ktorých sa rovnováhy ušľachťujú pomaly, ako *kineticky inertné komplexy*. Kineticky inertné sú napr. komplexy Pt^{II} , Pt^{IV} , Co^{III} a i. Vlastnosti jednotlivých zložiek komplexu, nachádzajúcich sa v rovnováhe, ako aj kinetika ušľachťovania rovnováhy, ovplyvňujú metódy ich výskumu. Dodnes sú vypracované viaceré metódy zisťovania konštant nestálosti komplexov pri použití rôznych fyzikálnych a fyzikálno-chemických metód

(spektrálna fotometria, elektrochemické metódy, extrakcia a i.). Existencia viacerých rovnováh v roztokoch komplexov a zložitosť ich výskumu spôsobila, že v súčasnosti sa v tejto oblasti čím ďalej tým viac využívajú samočinné počítaacie stroje. Zložitosť výskumu rovnováh je príčinou, že sa často používajú rôzne metodiky, čo prináša aj pomerne rozdielne hodnoty konštánt nestálosti komplexov.¹⁾

¹⁾ Otázkam rovnováh komplexov v roztokoch je venované viacero špeciálnych kníh. Pre hlbšie štúdium odporúčame okrem už spomínanej knihy A. A. Grinberga aj knihu M. Beck: *Chemistry of Complex Equilibria*, Akadémiai kiadó, Budapest 1970; vyšiel aj ruský preklad: *Chimija ravnovesij reakcij kompleksobrazovanija*, Izdatelstvo „Mir“, Moskva 1973.

27. PODSKUPINA SKANDIA

Skandium, ytrium, lantán a aktínium ako prvky podskupiny skandia sú umiestnené v IIIa podskupine periodickej sústavy. Súčasne sú prvými členmi jednotlivých radov prechodných kovov (pozri str. 524), lebo ich atómy majú jeden elektrón v $(n-1)d$ -orbitáli (tab. 27.1). Skandium, ytrium a lantán tvoria spolu s lantanoidmi skupinu *prvkov vzácnych zemín* (pozri str. 567).

Tabuľka 27.1

ATÓMOVÉ VLASTNOSTI PRVKOV PODSKUPINY SKANDIA

	Sc	Y	La	Ac
Ionizačná energia [eV]				
$M = M^+ + e$	6,54	6,6	5,61	6,9
$M^+ = M^{2+} + e$	12,80	12,3	11,43	12,1
$M^{2+} = M^{3+} + e$	24,75	20,4	20,4	20,0
Kovový polomer [nm]	0,165	0,178	0,188	0,188
Iónový polomer M^{3+} [nm]	0,081	0,092	0,114	0,118
Kovalentný polomer [nm]	0,1439	0,1616	0,1690	...
Elektronegativita podľa Paulinga	1,3	1,2	1,1	1,1

Spôsob väzby

Atómy prvkov podskupiny skandia majú v ns -orbitáli dva a v $(n-1)d$ -orbitáli jeden elektrón, ktoré pomerne ľahko odštiepujú za tvorby trojmocných katiónov M^{3+} . Ióny s vyšším mocenstvom netvoría, pretože napr. pri skandii na odštiepenie štvrtého elektrónu je potrebná podstatne vyššia energia (73,9 eV), než na odštiepenie prvých troch elektrónov dovedna (44,09 eV). Ióny skandité, ytritité, lantanité a aktínité majú osemelektrónovú konfiguráciu vzácnych plynov, podobne ako analogické dvojmocné katióny prvkov alkalických zemín, na ktoré sa vlastnosťami podobajú. Okrem toho majú podobné vlastnosti ako trojmocné katióny lantanoidov (pozri str. 567). Keďže trojmocné katióny prvkov podskupiny skandia už nemajú nijaké elektróny v orbitáloch d , neprejavujú vlastnosti iónov prechodných kovov, v dôsledku čoho sú bezfarebné a diamagnetické.

PRVKY PODSKUPINY SKANDIA AKO JEDNODUCHÉ LÁTKY

Všetky štyri prvky sú neušľachtilé kovy (tab. 27.2), reagujúce s kyslíkom, vodou a s kyselinami. Pripravujú sa elektrolýzou roztavených chloridov. Skandium a lantán majú dve kryštálové modifikácie (hexagonálnu a kubickú), ytrium kryštalizuje v hexagonálnej a aktínium v kubickej štruktúre. Lantán sa s roztaveným hliníkom zlučuje na pekne kryštalizujúcu zlúčeninu LaAl_4 , ktorá je na vzduchu stála.

Tabuľka 27.2

VLASTNOSTI PRVKOV PODSKUPINY SKANDIA
AKO JEDNODUCHÝCH LÁTK

	Sc	Y	La	Ac
Bod topenia [°C]	1 539	1 509	920	1 050
Bod varu [°C]	2 727	3 200	3 469	3 027
Hustota [g . cm ⁻³]	(2,5)	5,51	6,15 (20°)	10,06
Atomizačné teplo pri 25 °C [kJ . mol ⁻¹]	(343)	(419)	(431)	(301)
Štandardný potenciál $\text{M}^{3+} \text{M}$ [V]	-2,08	-2,37	-2,52	...

ZLÚČENINY PRVKOV PODSKUPINY SKANDIA

Zlúčeniny prvkov podskupiny skandia majú prevažne iónový charakter, lebo tieto prvky majú nízku elektronegativitu. Pretože skanditý kation má podstatne menší polomer než kationy ostatných troch prvkov, hydroxid skanditý je najmenej zásaditý a soli skandité ľahšie hydrolyzujú ako soli ytřité, lantanité a aktinité. Tieto závislosti majú podobné príčiny, súvisiace najmä s polarizačným účinkom iónov, ako pri zlúčeninách kovov alkalických zemín alebo lantanoidov (pozri str. 516 a 569). Ďalšou analógiou s týmito prvkami je menšia rozpustnosť fluoridov v porovnaní s chloridmi, malá rozpustnosť uhličitanov, síranov, fosforečnanov a šľaveľanov, väčšia prchavosť chloridu skanditého v porovnaní s chloridmi ostatných troch prvkov, ľahšia termická disociácia uhličitanu, dusičnanu a šľaveľanu skanditého v porovnaní s analogickými soľami ytřitými, lantanitými a aktinitými a i. Pretože ión Sc^{3+} má väčší polarizačný účinok, než ióny Y^{3+} , La^{3+} a Ac^{3+} , ľahšie tvorí komplexné zlúčeniny, napr. $\text{K}_3[\text{ScF}_6]$, $\text{Na}_3[\text{Sc}(\text{OH})_6] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Sc}(\text{dipy})_3]$, $(\text{SCN})_3$, $[\text{Sc}(\text{acetylaceton})_3]$ a pod.

Oxidy M_2O_3 možno pripraviť žiňaním hydroxidov, uhličitanov alebo šľaveľanov. Takto pripravený oxid skanditý Sc_2O_3 sa v zriedených kyselinách ťažko rozpúšľa, na rozdiel od oxidu lantanitého La_2O_3 .

Hydroxidy $\text{M}(\text{OH})_3$ sa tvoria ako biele gélovité zrazeniny zráňaním vodných roztokov zodpovedajúcich solí roztokmi hydroxidov alkalických kovov. Ich zásaditosť stúpa so vzrastajúcim iónovým polomerom kovu. Kým hydroxid skanditý má skôr zloženie a vlastnosti hydratovaného oxidu $\text{Sc}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ a je amfotérny, hydroxid lantanitý $\text{La}(\text{OH})_3$ je najsilnejšou zásadou spomedzi hydroxidov prvkov s oxidačným stupňom III, takže uvoľňuje amoniak z amónnych solí a intenzívne reaguje s oxidom uhľičitým na uhličitan lantanitý.

Mnohé soli prvkov podskupiny skandia tvoria často *kryštalohydráty*, napr. $\text{ScCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{LaCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ a pod. **Uhličitan lantanitý** $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ sa vyskytuje v prírode ako minerál *lantanit*. Zahrievaním sa tieto kryštalohydráty dehydratujú, často za súčasnej hydrolýzy, pričom sa tvoria zásadité soli (napr. nerozpustný chlorid-oxid skanditý ScOCl), prípadne až oxidy. Napríklad dehydratáciou kryštalohydrátu $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ postupne vznikajú produkty $\text{Sc}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{ScO}(\text{NO}_3)$ a napokon termickým rozkladom oxid Sc_2O_3 .

VÝSKYT V PRÍRODE

Prvky podskupiny skandia sú prímiesou rozličných nerastov, ktoré sa vyskytujú často spolu s lantanoidmi. Napríklad skandium a ytrium s yterbiom, erbiom a terbiom, prípadne inými lantanoidmi sa vyskytujú v *gadolinite* $\text{Be}_2\text{Y}_2\text{FeSi}_2\text{O}_{10}$, kým lantán je prímiesou v *cerite* a *monazite* (pozri str. 572). Aktínium sa v nepatrných množstvách vyskytuje v uránových rudách a v odpadkoch po ich spracovaní bolo aj objavené (1899). Je rádioaktívne. Vzhľadom na jeho veľkú podobnosť s lantanoidmi bolo v podobe čistej zlúčeniny izolované až r. 1950 pri použití vymieňačov iónov a extrakčných metód.

28. LANTANOIDY

Skupina 14 prvkov s veľmi podobnými chemickými a fyzikálnymi vlastnosťami, ktoré v periodickej sústave nasledujú za lantánom, sa nazýva *lantanoidy*.¹⁾

Skandium, ytrium, lantán a lantanoidy majú aj historické pomenovanie *prvky vzácnych zemín*, keďže sa v minulosti získavali z nerastov, ktoré sa nazývali zeminami. V časoch objavu periodickeho zákona prvky vzácnych zemín patrili medzi najzaujímavejšie problémy vtedajšej anorganickej chémie. Súviselo to s podobnosťou ich vlastností, v dôsledku ktorej sa väčšinou vyskytovali v prírode spolu v tých istých nerastoch, pričom bolo veľmi obťažné ich identifikovať a izolovať v čistom stave, ako aj s ťažkosťami pri ich zaradení do periodickej sústavy prvkov, lebo v nej nemali analógov. Pretože sa v tých časoch prvky zaradovali do periodickej sústavy podľa ich atómových váh (a tie boli stanovené často veľmi nepresne alebo dokonca nesprávne), nevedelo sa, koľko prvkov vzácnych zemín má v prírode jestvovať, ani či sú správne usporiadané (pozri str. 77). Tieto otázky sa rozriešili až vtedy, keď sa prvky vzácnych zemín umiestnili v periodickej sústave podľa ich atómových čísiel.

Objasnenie elektrónovej štruktúry lantanoidov ukázalo, že sa v ich atómoch elektróny dopĺňajú do orbitálov 4f (tab. 28.1) bez podstatnej zmeny v obsadení ostatných orbitálov elektrónmi. Z toho vyplýva, že zmena počtu elektrónov v orbitáloch 4f nemá takmer nijaký vplyv na chemické vlastnosti atómov lantanoidov. Pristupujúce elektróny (okrem jedného z nich) nie sú valenčnými elektrónmi v chemickom význame, keďže nejavia snahu zúčastňovať sa na tvorbe kovalentných väzieb, ani sa ľahko neodovzdávajú pri vzniku iónov. Chemické vlastnosti lantanoidov určujú predovšetkým elektróny v orbitáloch 6s a 5d.

Všetky lantanoidy majú po dva elektróny v orbitáli 6s. Lantán má ešte jeden elektrón v orbitáli 5d (je teda prechodným kovom), avšak nijaký elektrón v orbitáli 4f, hoci podľa výstavbového princípu sú pre to splnené predpoklady (tab. 28.1). Elektróny v orbitáloch 5d sú ešte v atómoch gadolína a lutécia (v dôsledku stability konfigurácie f^7 a f^{14}). Lutécium podľa výstavbového princípu je už prechodný kov.

Spôsob väzby

Všetky lantanoidy sú schopné vytvárať trojmocné katióny, keďže odovzdávajú dva elektróny z orbitálu 6s a jeden elektrón z orbitálu 4f (alebo jeden elektrón z orbitálu 5d, ak v ňom jestvuje). Ak môže vzniknúť stabilná elektrónová štruktúra f^0

¹⁾ V literatúre sa ešte používa aj nesprávne pomenovanie lantanidy. Prípoma -oid vyjadruje podobnosť (napr. metaloid), kým prípona -id označuje elektronegatívnejšiu zložku binárnych zlúčenín (napr. halogenid).

Tabuľka 28.1

ELEKTRÓNOVÉ KONFIGURÁCIE ATÓMOV LANTANOIDOV

Prvok	K	L	M	Počet elektrónov vo vrstvách a orbitáloch				P
				N		O		
				4s4p4d	4f	5s5p	5d	
La	2	8	18	18		8	1	2
Ce	2	8	18	18	2	8		2
Pr	2	8	18	18	3	8		2
Nd	2	8	18	18	4	8		2
Pm	2	8	18	18	5	8		2
Sm	2	8	18	18	6	8		2
Eu	2	8	18	18	7	8		2
Gd	2	8	18	18	7	8	1	2
Tb	2	8	18	18	9	8		2
Dy	2	8	18	18	10	8		2
Ho	2	8	18	18	11	8		2
Er	2	8	18	18	12	8		2
Tm	2	8	18	18	13	8		2
Yb	2	8	18	18	14	8		2
Lu	2	8	18	18	14	8	1	2
Hf	2	8	18	18	14	8	2	2

(neobsadená), f^7 (na polovicu obsadená) alebo f^{14} (obsadená), tvoria sa alebo osobitne stále trojmocné katióny La^{3+} (f^0), Gd^{3+} (f^7) a Lu^{3+} (f^{14}), alebo vznikajú dvojmocné katióny Eu^{2+} (f^7) a Yb^{2+} (f^{14}), prípadne jestvujú aj štvormocné katióny Ce^{4+} (f^0) a Tb^{4+} (f^7) so silnými oxidačnými vlastnosťami (tab. 29.3).

Keďže elektronegativity lantanoidov sú nízke (obr. 4.10) a ich ióny sú objemné, tvoria v zlúčeninách prevažne iónové väzby. Ióny lantanoidov (s výnimkou Lu^{3+}) obsahujú nespárené elektróny v orbitáloch 4f, preto sú tieto zlúčeniny paramagnetické (so spinovým i orbitálovým magnetickým momentom) a sú rozmanito sfarbené (tab. 28.2).

Tabuľka 28.2

SFARBENIE ZLÚČENÍN LANTANOIDOV

Sfarbenie	Ión	Počet nespárených elektrónov	Ión	Sfarbenie
bezfarebný	La^{3+}	0	Lu^{3+}	bezfarebný
bezfarebný	Ce^{3+}	1	Yb^{3+}	bezfarebný
zelený	Pr^{3+}	2	Tm^{3+}	zelený
červenofialový	Nd^{3+}	3	Er^{3+}	červený
ružový, žltý	Pm^{3+}	4	Ho^{3+}	ružový, žltý
žltý	Sm^{3+}	5	Dy^{3+}	žltý
ružový	Eu^{3+}	6	Tb^{3+}	ružový
bezfarebný	Gd^{3+}	7		

LANTANOIDY AKO JEDNODUCHÉ LÁTKY

Lantanoidy sú striebrobiele neušľachtilé kovy. Ich štandardné potenciály pre parciálnu reakciu



sa menia od $-2,52$ V pri lantáne po $-2,25$ V pri lutécii. Vzhľadom na to všetky reagujú s vodou za uvoľňovania vodíka. Lahko sa oxidujú aj vzdušným kyslíkom na oxidy M_2O_3 (s výnimkou céru, kde vzniká oxid CeO_2).

ZLÚČENINY LANTANOIDOV

Veľmi podobné vlastnosti zlúčenín lantanoidov sú podmienené nielen ich rovnakými oxidačnými stupňami a blízkou elektronegativitou, ale aj ich veľmi podobnými kovovými a iónovými polomerami. Spôsobené je to tým, že so stúpajúcim atómovým číslom lantanoidov náboj ich atómového jadra ustavične vzrastá a v dôsledku toho vzrastá aj priťahovanie elektrónov jadrom. Keďže prístupujúce elektróny neobsadzujú vonkajšie orbitály, ale vnútorné 4f-orbitály, nemôžu pôsobiť na vzrast rozmerov atómov. Vo valenčných (6s) orbitáloch je ustavične taký istý počet elektrónov (dva), ktoré sú vzrastajúcim nábojom atómového jadra čoraz viac priťahované, keďže elektróny v orbitáloch 4f len slabo tienia pôsobenie kladného náboja jadra na valenčné elektróny. V dôsledku toho kovové polomery lantanoidov nielen že od prvku k prvku nestúpajú, ale dokonca klesajú. Výnimku tvorí len európium a yterbium, čo sa objasňuje tendenciou vytvárať stabilné ióny Eu^{2+} (4f⁷) a Yb^{2+} (4f¹⁴) v kryštálovej štruktúre týchto prvkov. Podobne klesajú aj iónové polomery lantanoidov v dôsledku čoraz väčšieho priťahovania elektrónov v orbitáloch 4f, ktoré po odstránení valenčných elektrónov určujú rozmery iónov. Ako vidieť na obr. 28.1, pri prechode od La^{3+} k Lu^{3+} iónový polomer klesá z 0,106 nm po stupňoch približne 0,002 nm (t. j. poklesne dovedna o 22 %). Tento jav sa nazýva *lantanoidová kontrakcia*.

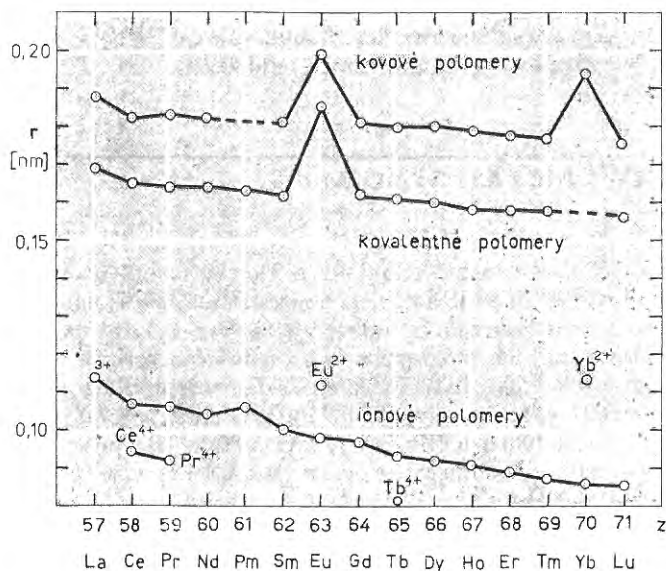
Dôsledky lantanoidovej kontrakcie sú význačné aj pre prechodné kovy typu 5d, ktoré nasledujú za lantanoidmi v šiestej perióde. V dôsledku lantanoidovej kontrakcie sa kovové polomery prechodných kovov typu 5d len nepatrne líšia od kovových polomerov prechodných kovov typu 4d v piatej perióde, čo je jednou z príčin veľkej podobnosti prechodných kovov v piatej a šiestej perióde, na rozdiel od prechodných kovov v štvrtej perióde. Napríklad lutécium má podobné vlastnosti ako ytrium, avšak obidva tieto prvky sa dosť líšia od skandia. Ešte výraznejšie sa to prejavuje v podobnosti hafnia a zirkónia na rozdiel od titánu, ďalej v podobnosti tantalu a nióbu na rozdiel od vanádu atď.

Treba pripomenúť, že podobná kontrakcia (i keď v podstatne menšom meradle) sa prejavuje aj pri prechodných kovoch (typu 3d, 4d i 5d) so stúpajúcim atómovým číslom.

Od iónového polomeru a oxidačného stupňa lantanoidov závisia viaceré vlastnosti ich zlúčenín. Napríklad body topenia fluoridov pomerne pravidelne klesajú s klesajúcim iónovým polomerom lantanoidu. Hydroxidy lantanoidov sú vo vode veľmi málo rozpustné, ich súčiny rozpustnosti takisto klesajú. Tieto hydroxidy majú

zásadité vlastnosti, nerozpúšťajú sa v hydroxidoch alkalických kovov, avšak sú rozpustné v niektorých kyselinách. Ich zásaditosť klesá s klesajúcim iónovým polomerom lantanoidu. Všetky tieto závislosti sú podmienené vzrastajúcim polarizačným účinkom katiónu na anión.

Všetky lantanoidy tvoria vo vode rozpustné chloridy, dusičnany a sírany, avšak prakticky nerozpustné fluoridy, oxidy, uhličitany, fosforečnany a štaveľany.



Obr. 28.1. Iónové, kovalentné a kovové polomery atómov lantanoidov

Chemické vlastnosti lantanoidov sú podstatne jednotvárnejšie, než pri ktorejkoľvek inej skupine prvkov v periodickej sústave. Väčšie rozdiely sú pri ich koordinačných zlúčeninách, pri ktorých atómy lantanoidov pre svoje veľké iónové polomery, majú spravidla vysoké koordinačné čísla (6, 7, 8, 9 aj vyššie) a tvoria koordinačné polyédre málo obvyklé pri komplexoch prechodných kovov (trigonálna prizma, štvorcová antiprizma, dodekaéder). Veľké anióny, napr. Br^- alebo I^- , vyvolávajú zvýšenie odpudivých síl medzi aniónmi v koordinačnej sfére lantanoidu, v dôsledku čoho jeho koordinačné číslo klesá, a to tým viac, čím menší je polomer iónu lantanoidu (od lantánu k lutécii). Ako príklad možno uviesť koordinačné čísla katiónov lantanoidov (skrátene Ln) v bezvodných halogenidoch typu LnX_3 (tab. 28.3). Naproti tomu dvojfunkčné chelátové anióny často spôsobujú zvýšenie koordinačného čísla. Napríklad v uhličitane lantanitomu $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ má lantanitý katión koordinačné číslo 10, pričom v koordinačnom polyédri sú molekuly vody, jednofunkčne viazané uhličitánové anióny a dvojfunkčne (chelátovo) viazané uhličitánové anióny. Vázby kov—ligand sú prevažne iónové, preto komplexy lantanoidov sú obvykle málo stabilné a vo vodných roztokoch sa ľahko disociujú alebo podliehajú rýchlym výmenným reakciám ligandov.

Podstatne odlišné vlastnosti má len cére, ktorý jediný tvorí pomerne stále zlúčeniny ceričité, spôsobilé jestvovať ako v tuhom stave, tak aj vo vodnom roztoku.

Tabuľka 28.3

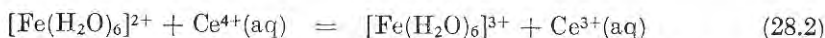
KOORDINAČNÉ ČÍSLA IÓNOV LANTANOIDOV V HALOGENIDOCH LnX_3

Ln	Iónový polomer ¹⁾ [nm]	F ⁻ 0,134	Cl ⁻ 0,180	Br ⁻ 0,190	I ⁻ 0,223
La	0,1061	9	9	9	8
Ce	0,1034	9	9	9	8
Pr	0,1013	9	9	9	8
Nd	0,0995	9	9	8	8
Pm	0,0979		9	8	
Sm	0,0964	9,8	9	8	6
Eu	0,0950	9,8	9	8	6
Gd	0,0938	9,8	9	6	6
Tb	0,0923	9,8	8	6	6
Dy	0,0908	9,8	8, 6	6	6
Ho	0,0864	9,8	6	6	6
Er	0,0881	9,8	6	6	6
Tm	0,0869	9,8	6	6	6
Yb	0,0858	9,8	6	6	6
Lu	0,0848	9,8	6	6	6

¹⁾ Číselné hodnoty pre iónové polomery lantanoidov sa vzťahujú na koordinačné číslo 8. Pri koordinačnom čísle 8, prípadne 9 ich treba vynásobiť faktormi 1,032, prípadne 1,046.

Z binárnych zlúčenín je dôležitý oxid ceričitý CeO_2 . Je to biela tuhá látka, ťažko rozpustná v kyselinách i zásadách. Zrážaním roztokov ceričitých solí hydroxidmi sa tvorí gélovitý hydratovaný oxid ceričitý $\text{CeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, rozpustný v kyselinách na *ceričité soli*. Sírán ceričitý $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ je žltohnedá látka rozpustná vo vode, pričom sa ľahko hydrolyzuje. V hexanitrátoceričitane amónnom $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$, ktorý sa pod názvom dusičnan ceričito-amónny používa ako štandard v analytickej chémii, sú skupiny NO_3^- viazané ako chelátové ligandy, takže atóm Ce^{IV} má koordinačné číslo 12.

Zlúčeniny ceričité sa správajú ako veľmi silné oxidovadlá, pričom oxidačno-redukčný potenciál systému $\text{Ce}^{4+}(\text{aq})|\text{Ce}^{3+}(\text{aq})$ je podstatne ovplyvnený komplexotvornými reakciami ceričitého katiónu. V roztoku kyseliny chloristej s $c = 1 \text{ M}$, kde ióny $\text{Ce}^{4+}(\text{aq})$ prakticky netvoria komplexy, má hodnotu $+1,70 \text{ V}$, kým v roztoku kyseliny chlorovodíkovej s $c = 2 \text{ M}$ klesne na hodnotu $+1,28 \text{ V}$, keďže sa tvoria pomerne stále hexachloroceričitanové anióny $[\text{CeCl}_6]^{2-}$. Oxidačné vlastnosti roztokov ceričitých solí v kyslom prostredí sa využívajú v odmernej analytickej chémii (cerimetria). Ako príklad možno uviesť stanovenie zlúčenín železnatých, chromitých alebo uraničitých



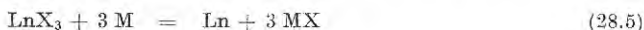
Oddeľovanie lantanoidov sa zakladá na využívaní veľmi malých rozdielov vo vlastnostiach niektorých ich zlúčenín, ako je rozpustnosť (frakčná kryštalizácia, frakčné zrážanie, extrakcia) a najmä tvorba komplexov. Využíva sa tu skutočnosť, že lantanoidy s menším iónovým polomerom tvoria obvykle objemnejšie hydratované katióny (keďže majú väčší iónový potenciál, t. j. pomer náboj : polomer). Rozmer-

nejšie hydratované katióny sa vymieňačmi iónov zadržujú slabšie, než menej objemné hydratované katióny lantanoidov s väčším iónovým polomerom. Podobne možno selektívnu sorpciu a elúciu na vymieňačoch iónov ovplyvniť rozličnými komplexotvornými činidlami (ligandmi).

VÝSKYT V PRÍRODE, PRÍPRAVA A POUŽITIE LANTANOIDOV

V súčasnosti najdôležitejšími nerastmi, ktoré obsahujú prvky vzácnych zemín, sú *monazit* (Ce, La)PO₄, obsahujúci aj iné lantanoidy a *tórium*, ktorý sa vyskytuje v naplaveninách zmiešaný s pieskom (monazitový piesok), a niektoré kremečitaný (*cerit*, *gadolinit*). Hoci tieto prvky a ich zlúčeniny boli kedysi vzácne, dnes je toto označenie už neaktuálne, keďže moderné spôsoby získavania umožňujú ich pripraviť v množstvách, ktoré v súčasnosti väčšinou vysoko prekračujú záujem o ich praktické upotrebenie. Ani z hľadiska výskytu v zemskej kôre nie sú nijako osobitne vzácne.¹⁾ Napríklad túlium, ktoré patrí medzi najmenej rozšírené z nich, vyskytuje sa v zemskej kôre viac, než napr. ortuť, jód, kadmium, arzén alebo selén. Na rozdiel od mnohých technicky vo veľkom rozsahu používaných kovov sa však prvky vzácnych zemín v prírode nevyskytujú v rudných ložiskách, ale sú rozptýlené, a preto sa obťažnejšie koncentrujú a získavajú v čistom stave. Je pozoruhodné, že výskyt lantanoidov v prírode klesá so stúpajúcimi atómovými číslami, pričom lantanoidy s nepárnymi atómovými číslami sú zriedkavejšie (tzv. *Harkinsovo pravidlo*).

Príprava kovových lantanoidov v čistom stave je veľmi obťažná pre ťažkosti s prípravou ich čistých východiskových zlúčenín, ako aj pre ich veľkú reaktivitu a pomerne vysoké body topenia (od 895 °C pri cériu do 1 652 °C pri lutécii). Pripravujú sa preto obvykle v podobe zliatin, ktoré obsahujú viaceré lantanoidy súčasne (najmä cér), a to najčastejšie elektrolýzou ich roztavených solí alebo metalotermicky



(Ln — lantanoid, M — alkalický kov alebo horčík, X — anión).

Použitie lantanoidov a ich zlúčenín je zatiaľ pomerne obmedzené, hoci sa v súčasnosti podrobujú intenzívnemu štúdiu. Asi štvrtina produkcie sa spotrebuje v podobe zliatin v hutníctve na odstraňovanie kyslíka a síry z kovov a ďalej ako prísada do zliatin hliníka, niklu, medi a vanádu na zlepšenie ich mechanických vlastností (pevnosť, tvrdosť). Niektoré oxidy sú farbivami prímesami v keramike a katalyzátormi v organickej chémii. V podobe prímesi, ktoré pôsobia ako aktivátory, sa v ostatnom čase využívajú vo veľkom meradle ako zložka optických kvantových generátorov (laserov) s iónovou štruktúrou. Ako príklad možno uviesť yttrito-hlinitý granát Y₃Al₅O₁₂ s prímесou iónov Nd³⁺ alebo kryštály CaF₂ s prímесou iónov Dy²⁺. Vo všeobecnosti ióny Eu³⁺ podmieňujú produkciu viditeľného žiarenia, ióny Gd³⁺ generujú ultrafialové žiarenie a ióny Pr³⁺, Nd³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, Tu³⁺ a Yb³⁺ sú zdrojom infračerveného žiarenia.

¹⁾ Výnimkou je prométium, ktoré sa v prírode nevyskytuje a bolo objavené až r. 1946 v produktoch štípenia ²³⁵U. Dnes poznáme 14 izotopov prométia; všetky boli pripravené umele a sú rádioaktívne.

29. AKTINOIDY

Pred r. 1940 sa nevedelo o existencii *aktinoidov*, t. j. o skupine prvkov analogickej lantanoidom, ktorých atómy by podľa výstavbového princípu mali predpoklad dopĺňať si elektróny do orbitálov 5f (tab. 29.1). V prírode sa z aktinoidov vyskytujú len prvé tri prvky, ktoré nasledujú za aktíniom, a to tórium, protaktínium a urán. Až rozvoj jadrových metód syntézy nuklidov (pozri str. 578) umožnil pripraviť chýbajúce prvky, nasledujúce v periodickej sústave za uránom, tzv. *transurány*.

Tabuľka 29.1

ELEKTRÓNOVÉ KONFIGURÁCIE ATÓMOV AKTINOIDOV

Prvok	Počet elektrónov vo vrstvách a orbitáloch							P	Q
	K	L	M	N	O				
					5s5p5d	5f	6s6p	6d	7s
Ac	2	8	18	32	18		8	1	2
Th	2	8	18	32	18		8	2	2
Pa	2	8	18	32	18	2	8	1	2
U	2	8	18	32	18	3	8	1	2
Np	2	8	18	32	18	4	8	1	2
Pu	2	8	18	32	18	5	8	1	2
Am	2	8	18	32	18	6	8	1	2
Cm	2	8	18	32	18	7	8	1	2
Bk	2	8	18	32	18	8	8	1	2
Cf	2	8	18	32	18	9	8	1	2
Es	2	8	18	32	18	10	8	1	2
Fm	2	8	18	32	18	11	8	1	2
Md	2	8	18	32	18	12	8	1	2
No	2	8	18	32	18	13	8	1	2
Lr	2	8	18	32	18	14	8	1	2

Do tých čias sa tórium, protaktínium a urán umiestňovali v periodickej sústave pod hafniom, tantalom a volfrámom, keďže sa na ne podobajú viacerými chemickými vlastnosťami, majú podobné oxidačné stupne (tab. 29.3) a podobné typy zlúčenín.

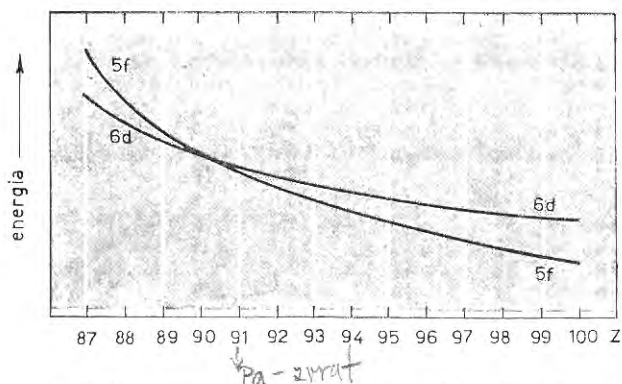
Nasledujúce tri prvky, neptúnium, plutónium a amerícium, sa v mnohom podobajú uránu. Napríklad tvoria viaceré zlúčeniny s analogickým zložením a s podobnou kryštálovou štruktúrou. Pre vzájomnú podobnosť s uránom sa tieto tri transuránové prvky často nazývajú *uranoidy*.

**OBSADZOVANIE $(n-2)f$, $(n-1)d$ A ns ORBITÁLOV V ATÓMOCH
LANTANOIDOV, AKTINOIDOV A PRVKOV 6. PERIÓDY**

Lantanoidy										Aktinoidy					Curoidy					
Z	M	4f	5d	6s	Z	M	4f	5d	6s	6p	Z	M	5f	6d	7s	Z	M	5f	6d	7s
57	La		1	2	71	Lu	14	1	2		89	Ac		1	2					
58	Ce	2		2	72	Hf	14	2	2		90	Th		2	2					
59	Pr	3		2	73	Ta	14	3	2		91	Pa	2	1	2					
60	Nd	4		2	74	W	14	4	2		92	U	3	1	2					
61	Pm	5		2	75	Re	14	5	2		93	Np	4	1	2					
62	Sm	6		2	76	Os	14	6	2		94	Pu	5	1	2					
63	Eu	7		2	77	Ir	14	7	2		95	Am	6	1	2					
64	Gd	7	1	2	78	Pt	14	9	1		96	Cm	7	1	2					
65	Tb	9		2	79	Au	14	10	1		97	Bk	8	1	2					
66	Dy	10		2	80	Hg	14	10	2		98	Cf	9	1	2					
67	Ho	11		2	81	Tl	14	10	2	1	99	Es	10	1	2					
68	Er	12		2	82	Pb	14	10	2	2	100	Fm	11	1	2					
69	Tm	13		2	83	Bi	14	10	2	3	101	Md	12	1	2					
70	Yb	14		2	84	Po	14	10	2	4	102	No	13	1	2					
71	Lu	14	1	2	85	At	14	10	2	5	103	Lr	14	1	2					

Až začínajúce curiom ($Z = 96$) sú transurány ako z hľadiska elektrónovej štruktúry atómov (tab. 29.2), tak aj podľa oxidačných stupňov (tab. 29.3) a mnohých chemických vlastností analógmi lantanoidov. Pre ich vzájomnú podobnosť s curiom dostala skupina prvkov s atómovými číslami 97 až 103 pomenovanie *curioidy*.

Ako vidieť z tab. 29.2, elektrónové štruktúry atómov lantanoidov a prvých aktinoidov nie sú analogické, keďže orbitály 5f majú spočiatku vyššiu energiu, než orbitály 6d a 7s. V dôsledku toho sa elektróny obsadzujú do orbitálov 5f prvýkrát až pri protaktíniu ($Z = 91$), kde energia orbitálov 5f poklesne pod energiu orbitálov 6d (obr. 29.1).



Obr. 29.1. Relatívna energia orbitálov 5f a 6d

Všetky aktinoidy jestvujú v podobe katiónov M^{3+} , ktoré pri väčšine z nich (s výnimkou tória, protaktínia, uránu, plutónia a nobelia) patria medzi najstálejšie oxidačné stupne. Kovové a iónové polomery aktinoidov podliehajú aktinoidovej kontrakcii, ktorá je analogická lantanoidovej kontrakcii (pozri str. 569). Vzhľadom na to sa katióny trojmocných aktinoidov (predovšetkým curoidov) chemickými vlastnos-

Tabuľka 29.3

POROVNANIE Kladných OXIDAČNÝCH STUPŇOV LANTANOIDOV, AKTINOIDOV A ZODPOVEDAJÚCICH PRVKOV 6. PERIÓDY

Lantanoidy

Z	M	II	III	IV	Z	M	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	Z	M	II	III	IV	V	VI	VII	
57	La			×	71	Lu				×					89	Ac				×			
58	Ce			×	+	72	Hf				+	×			90	Th	+	+		×			
59	Pr			×	+	73	Ta	+	+	+	+	×			91	Pa			+	+		×	
60	Nd	+	×			74	W	+	+	+	+	+	×		92	U			+	×	+	×	
61	Pm	+	×			75	Re	+	+	×	×	+	+	×	93	Np	+	×	×	×	×	+	+
62	Sm	+	×			76	Os	+	×	+	×	+	×	+	94	Pu	+	+	×	+	×	×	+
63	Eu	×	×			77	Ir	+	+	+	×	+	+		95	Am	+	×	+	+	+	+	+
64	Gd		×			78	Pt		+	+	×	+	+	+	96	Cm			×	+			
65	Tb		×	+		79	Au	+		×					97	Bk			×	+			
66	Dy	+	×			80	Hg	+	×						98	Cf	+	×	+				
67	Ho		×			81	Tl	×		+					99	Es	+	×					
68	Er		×			82	Pb		×		+				100	Fm	+	×					
69	Tm	+	×			83	Bi			×		+			101	Md	×	×					
70	Yb	×	×			84	Po		×		+				102	No	×	+					
71	Lu		×			85	At				+				103	Lr			×				

× najstálejšie oxidačné stupne
+ menejstále oxidačné stupne

tami veľmi podobajú trojmocným katiónom lantanoidov. Tvoria podobné nerozpustné zlúčeniny (hydroxidy, fluoridy, fosforečnany, štaveľany), ako aj rozpustné komplexy rovnakého typu a rovnakej stálosti, takže sa od lantanoidov len ťažko oddeľujú.

Oxidačný stupeň II je pri aktinoidoch obvykle málo stály (ak vôbec jestvuje). Výnimkou je mendelevium a najmä nobelium, kde ión No^{2+} je dokonca veľmi ťažké zoxidovať na ión No^{3+} .

Na rozdiel od lantanoidov, kde oxidačný stupeň IV je pomerne zriedkavý, pri aktinoidoch sa vyskytuje od tória po berkélium. Pri tórii je to najstálejší oxidačný stupeň. Zo zlúčením uránu v tomto oxidačnom stupni sú dôležité oxidy UO_2 (čierny) a $\text{UO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, ktoré sa v silných kyselinách rozpúšťajú na zodpovedajúce soli, napr. chlorid UCl_4 alebo síran $\text{U}(\text{SO}_4)_2$. Zlúčeniny aktinoidov v oxidačnom stupni IV tvoria ešte menej rozpustné hydroxidy, fluoridy, fosforečnany a štaveľany, než v oxidačnom stupni III. Ich rozpustné soli sa vo vodnom roztoku ľahšie hydrolyzujú a ich komplexy sú stálejšie a ľahšie extrahovateľné do organických rozpúšťadiel, než obdobné zlúčeniny aktinoidov v oxidačnom stupni III.

Analogicky ako pri lantanoidoch, aj atómy aktinoidov (najmä v oxidačných stupňoch IV, V, VI) majú často v komplexoch vysoké koordinačné čísla, nielen 6 a 7, ale aj 8, napr. M_4AmF_8 , $\text{K}_4[\text{U}(\text{NCS})_8]$, ďalej 9, 10 a 12, napr. $\text{M}_2^{\text{I}}[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]$ (skupina NO_3^- tu vystupuje ako dvojfunkčný chelátový ligand).

Zlúčeniny uranoidov v oxidačnom stupni IV sa vo vodnom roztoku disproportionujú:



Oxidačné stupne V a VI sú typické pre uranoidy.

V oxidačnom stupni V jestvujú uranoidy len v podobe oxokatiónov MO_2^+ , ktorých stálosť vzrastá v poradí $\text{UO}_2^+ < \text{PuO}_2^+ < \text{NpO}_2^+ < \text{AmO}_2^+$. Príčinou ich nestálosti je disproportionačná reakcia



Katióny MO_2^+ (s výnimkou AmO_2^+) vo veľmi koncentrovaných roztokoch fluoridov prechádzajú na ióny typu MF_6^- , MF_7^{2-} a MF_8^{3-} , ktoré sa veľmi podobajú obdobným zlúčeninám niobičným a tantalichným, s ktorými sú izoštruktúrne.

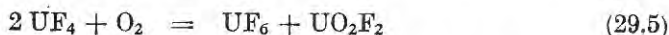
V oxidačnom stupni VI sa uranoidy vo vodných roztokoch vyskytujú v podobe oxokatiónov MO_2^{2+} . Oproti redukcii na M^{V} najstálejší je UO_2^{2+} , potom nasledujú PuO_2^{2+} , NpO_2^{2+} a AmO_2^{2+} . Reakcia je veľmi rýchla, keďže dochádza len k prenosu elektrónu bez zmeny zloženia katiónu



Termickým rozkladom dusičnanu uranylu $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ vzniká oxid uránový UO_3 (žltý), rozpustný v kyselinách na uranylové soli a v hydroxidoch alkalických kovov na uránany. Najdôležitejšie z nich sú *diuránany*, napr. $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, tzv. *uránová žltá*, ktorá sa používa ako farbivo do glazúr a fluorescenčných skiel pre dekoratívne účely.

Soli katiónov MO_2^{2+} sú dobre rozpustné v roztokoch fluoridov za vzniku katiónov UO_2F^+ , čo možno využiť na ich oddelenie od mnohých štiepných produktov vznikajúcich jadrovými reakciami (napr. od zlúčenín trojmocných lantanoidov, ktoré tvoria nerozpustné fluoridy).

Na rozdiel od solí katiónov MO_2^{2+} , ktoré sú tuhé látky, stále až do teplôt niekoľko sto stupňov, fluoridy uranoidov zloženia MF_6 sú ľahko prchavé. Ich stabilita oproti redukcii klesá v poradí $\text{UF}_6 > \text{NpF}_6 > \text{PuF}_6$, kým AmF_6 nie je známy. Rozsiahle upotrebenie má najmä fluorid uránový, sublimujúci pri teplote $56,5^\circ\text{C}$ a tlaku $101,3\text{ kPa}$. Možno ho pripraviť reakciou fluoridu uraničitého s fluórom (pri 500°C) alebo s kyslíkom (pri 800°C)



Fluorid uránový UF_6 je jedna z mála zlúčenín uránu, ktorá sa ľahko vyparuje. Schopnosť molekúl $^{235}\text{UF}_6$ a $^{238}\text{UF}_6$ difundovať v plynnom skupenstve je natoľko rozdielna, že to možno využiť na vzájomné oddeľovanie izotopov ^{235}U a ^{238}U . Urán obohatený nuklidom ^{235}U je dôležitým jadrovým palivom.

Zlúčeniny aktinoidov sa väčšinou výrazne líšia sfarbením. Na rozdiel od zlúčenín Ac^{III} , Th^{IV} a Pa^{V} , ktoré sú bezfarebné, keďže zodpovedajúce atómy majú v týchto oxidačných stupňoch elektrónovú konfiguráciu vzácneho plynu (radónu), zlúčeniny uranoidov majú charakteristické sfarbenie v závislosti od oxidačného stupňa:

	M^{III}	M^{IV}	MO_2^+	MO_2^{2+}
U	červené	zelené	(neznáme)	žlté
Np	modropurpurové	žltozelené	zelené	ružovočervené
Pu	modrofialové	oranžovohnedé	(neznáme)	oranžové
Am	ružové	ružovočervené	žlté	hnedočervené

Kovový stav niektorých aktinoidov (napr. uránu, neptúnia, plutónia) je preskúmaný veľmi podrobne. O metalurgii plutónia je napr. známe viac, než o hutníckej výrobe a vlastnostiach mnohých bežných kovov. Kovové aktinoidy sa obvykle pripravujú redukciou bezvodého fluoridu MF_3 alebo MF_4 alkalickými kovmi alebo kovmi alkalických zemín v inertnej atmosfére vzácnych plynov a v reakčných nádobách z málo reaktívnych kovov (tantal) alebo z niektorých oxidov (berýlnatý, horečnatý, toričitý).

Aktinoidy sú striebrobiele silne elektropozitívne kovy, ktoré ľahko reagujú s kyslíkom i s vodou. S mnohými kovmi tvoria intermetalické zlúčeniny a rozličné zliatiny, s niektorými nekovmi tvoria intersticiálne zlúčeniny (boridy, karbidy, nitridy). Často sa vyskytujú vo viacerých kryštálových modifikáciách v závislosti od teploty.

Napríklad plutónium tvorí jednoklonnú α -modifikáciu do teploty 117°C , jednoklonnú β -modifikáciu do 185°C , ortorombickú γ -modifikáciu do 310°C , plošne centrovanú kubickú δ -modifikáciu do 385°C , priestorovo centrovanú tetragonálnu δ' -modifikáciu do 480°C a priestorovo centrovanú kubickú ε -modifikáciu od 480°C po bod topenia (639°C).

VÝSKYT AKTINOIDOV V PRÍRODE

V prírode sa vo významných množstvách vyskytuje len tórium a urán. Všetky transuránové prvky boli pripravené umele jadrovými reakciami.

Tórium bolo objavené (1829) v neraste *torite* ThSiO_4 . Je východiskovým prvkom rádio-aktívneho rozpadového tóriového radu.

Protaktínium sa vyskytuje v nepatrnom množstve najmä v uránovej rude *smolinci*, kde vzniká β -rozpadom izotopu ^{231}Th . Názov má podľa toho, že jeho α -rozpadom vzniká aktínium.

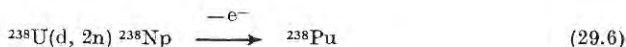
Urán bol objavený (1789) v podobe oxidu UO_2 pri chemickom spracovaní smolinca. Jeho rádioaktivitu objavil H. Becquerel (str. 43). Prírodný urán sa skladá z troch izotopov s veľmi dlhým polčasom rozpadu: ^{234}U (0,005 8 %, 8 · 10⁵ rokov), ^{235}U (0,714 %, 7,13 · 10⁸ rokov) a ^{238}U (99,28 %, 4,5 · 10⁹ rokov). Všetky sú α -žiaričmi. Izotopy ^{238}U a ^{235}U sú prvými členmi dvoch prírodných rádioaktívnych rozpadových radov, uránového a aktinouránového.

Rudami uránu sú *uraninit* UO_2 , *smolinec* U_3O_8 a *karnotit* $\text{K}(\text{UO}_2)\text{VO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

SYNTÉZA TRANSURÁNOV JADROVÝMI REAKCIAMI

Od r. 1940, keď bolo pripravené neptúnium (E. M. MacMillan a P. H. Abelson), bolo jadrovými reakciami pripravených ďalších 12 transuránových prvkov s čoraz ťažšími atómovými jadrami, pričom úhrnný počet ich izotopov prevýšil 100. Objavitelmi ostatných aktinoidov (Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr) sú G. T. Seaborg a A. Ghiorso so spolupracovníkmi (v rokoch 1940 až 1961). Aktinoidy až po kalifornium boli prvýkrát pripravené v cyklotróne Radiačného laboratória Kalifornskej univerzity v Berkeley (USA), einsteinium a fermium boli objavené v produktoch termojadrového výbuchu (1952), mendelevium, nobelium a lawrencium vznikajú bombardovaním nuklidov aktinoidov jadrmi ťažších atómov. Od tých čias boli objavené aj prvky s atómovými číslami 104 (r. 1964), 105 (r. 1970) a 106 (r. 1974), a to takmer súčasne a nezávisle, jednak v Spojenom ústave jadrového výskumu v Dubne v ZSSR (G. N. Flerov a spolupracovníci), jednak v Lawrence Berkeley Laboratory v USA (A. Ghiorso a spolupracovníci). Obidve skupiny objaviteľov navrhli aj pre nové prvky názvy (104 kurčatovium Ku, rutherfordium Rf; 105 nielsbohrium Ns, hahnium Ha). V roku 1976 skupina G. N. Flerova pripravila prvok 107 reakciou ^{209}Bi (^{54}Cr , 2n) 261 107 (porovnaj rovnice 29.21).

Príprava nového prvku jadrovou syntézou je v podstate opačný proces, než je proces rozpadu atómového jadra: do nuklidu určitého prvku sa dodávajú protóny, deuteroný alebo α -častice (He^{2+}) pomocou urýchľovača častíc (cyklotrónu alebo lineárneho urýchľovača), v dôsledku čoho atómové číslo vzniknutého nuklidu vzrastie¹⁾



Pri prechode k ťažším prvkom sa však ukázalo, že bombardovaním východiskového nuklidu (terča) ľahkými nabitými časticami je čoraz ťažšie získať dostatočné množstvo nuklidov nového prvku. Napríklad takto sa v reaktore podarilo pripraviť (1955) len asi 5 · 10⁻⁷ μg einsteinia-253, z ktorého jadrovou reakciou



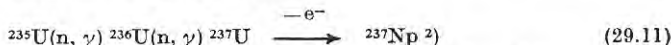
vzniklo mendelevium-256, avšak výťažok bol len jeden atóm za hodinu.

Druhá metóda syntézy prvkov sa zakladá na dodaní jedného alebo viacerých neutrónov do jestvujúcich nuklidov, čo vedie k zvýšeniu hmotnostného čísla izotopu o počet pridaných neutrónov. Tým sa poruší optimálny pomer medzi protónmi a neutrónmi v jadre atómu, v dôsledku

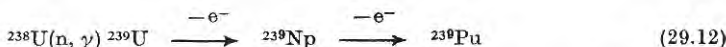
¹⁾ Použitý spôsob symbolického znázornenia jadrových reakcií má takýto význam:

východiskový nuklid	(vstupujúce častice alebo kvantá		vystupujúce častice alebo kvantá	) konečný nuklid
------------------------	--------------------------------------	--	-------------------------------------	---------------------

čoho neutrón v jadre môže vyžiariť elektrón a zmeniť sa na protón. Preto atómové číslo nuklidu vzrastie o jednotku a vzniká nuklid nového prvku, napr.:



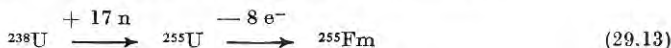
Keďže neutróny nemajú elektrický náboj, prenikajú do atómového jadra ľahšie, než nabité častice (protóny, deuteróny, α -častice). Preto nie je nevyhnutné urýchliť ich na také vysoké energie. Takto sa uskutočnila syntéza plutónia-239 z prírodného uránu-238 v množstve postačujúcom na jeho využitie ako východiskového materiálu pre syntézu ťažších transuránových prvkov



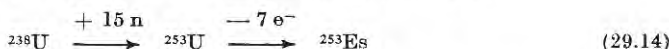
Dnes sa izotop ^{239}Pu , obvykle nazývaný plutónium, vyrába v jadrových reaktoroch v tonových množstvách. Ožiarení izotopu ^{239}Pu neutrónmi možno postupne pripraviť až izotop ^{252}Cf , avšak výťažok je len veľmi malý (0,3 % z východiskového izotopu ^{239}Pu).

Výťažok nuklidu nového prvku za jednotku času je tým vyšší, čím vyššia je intenzita bombardovania východiskového nuklidu neutrónmi (t. j. čím vyšší je neutrónový tok). Zvyšovanie neutrónového toku v jadrových reaktoroch je značne obťažné.

Obrovské zvýšenie neutrónového toku sa dosahuje pri jadrových výbuchoch. Tento poznatok bol základom pre vypracovanie tretej metódy prípravy ťažších transuránových prvkov. Pri výbuchu termonukleárnej bomby (1952) sa zistilo, že z nuklidu ^{238}U pohltením 17 neutrónov a nasledujúcou postupnou osemnásobnou β -premenou vznikol nuklid fermia-255



Podobne vznikajú aj nuklidy viacerých ťažších transuránových prvkov, napr.:



Úsilie bádateľov sa v nasledujúcom období sústredilo na získanie ešte mocnejších impulzových neutrónových zdrojov v podzemných jadrových výbuchoch. Hoci sa neutrónový tok v podzemných jadrových zariadeniach podarilo zvýšiť 10^{15} -krát v porovnaní s reaktormi (jeho trvanie je však iba 10^{-6} s), najťažším syntetizovaným nuklidom bol len ^{257}Fm , vznikajúci po pohltení 19 neutrónov jadrom ^{238}U .

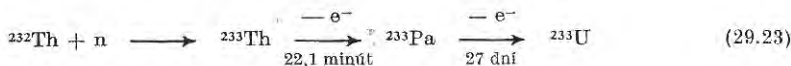
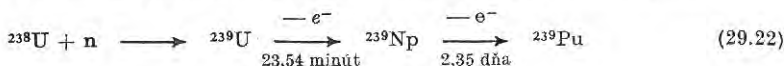
Preto sa experimentátori pri syntéze prvkov s atómovými číslami väčšími ako 101 vrátili k ožarovaniu terčov z pomerne ľahších nuklidov (U, Pu, Cm), prístupných vo väčšom množstve a s dostatočne dlhým polčasom rozpadu, avšak na ich bombardovanie použili ťažšie jadrá než héliové (t. j. iné ako α -častice). Na urýchlenie týchto bombardujúcich častíc (napr. iónov kyslíka alebo uhlíka) boli skonštruované osobitne výkonné urýchľovače, ako je cyklotrón Spojeného ústavu jadrových výskumov v Dubne (ZSSR) a lineárny urýchľovač ťažkých iónov HILAC (Heavy Ion Linear Accelerator) v Lawrenceho radiačnom laboratóriu Kalifornskej univerzity v Berkeley (USA). Predovšetkým na týchto dvoch pracoviskách sa uskutočnili syntézy nuklidov najťažších prvkov, napr.:



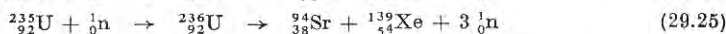
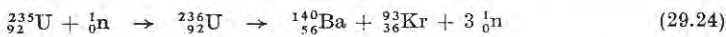
Výťažok nuklidov nových prvkov je však aj tu veľmi malý (od desiatok atómov za hodinu pri nobeliu po jeden atóm za desiatky hodín pri prvku so $Z = 105$).

²⁾ γ je symbol kvanta energie (fotónu).

Na rozdiel od väčšiny nuklidov, v ktorých sa neutróny pohltia za vzniku nových nuklidov s vyšším hmotnostným číslom a ktoré môžu podliehať ďalším jadrovým premenám, napr.:



odlišné vlastnosti majú dva nuklidy uránu (^{233}U , ^{235}U) a jeden nuklid plutónia (^{239}Pu), ktoré sa účinkom neutrónov štiepia za vyžiarenia väčšieho počtu neutrónov, než sa spotrebovalo na začatie reakcie, napr.:



Vyžiarené neutróny s nízkou kinetickou energiou (tzv. tepelné neutróny) spôsobujú štiepenie ďalších prítomných štiepiteľných nuklidov za vyžiarenia ešte väčšieho počtu neutrónov. Takýmto reťazovým mechanizmom (F. Joliot-Curie 1939) sa reakcia ustavične rozširuje, dochádza k lavínovitému štiepeniu uránu-235 (prípadne uránu-233 alebo plutónia-239) za uvoľnenia obrovského množstva energie (niekoľkomiliónkrát väčšieho než pri chemických reakciách). Takto získaná vnútrojadrová energia je príčinou ničivého účinku atómovej bomby, má však aj rozsiahle technické využitie (výroba elektrickej energie v atómových elektrárnach).

Ako jadrové palivo sa využíva predovšetkým prírodný nuklid ^{235}U a ďalej umelý nuklid ^{239}Pu . Perspektívne použitie má aj nuklid ^{233}U , keďže ho možno získať z tória, ktorého obsah v zemskej kôre je vyšší než obsah uránu. Refazové štiepenie týchto nuklidov prebieha rozmanitými mechanizmami. Priamo alebo nepriamo pri ňom vzniká asi 300 izotopov približne 35 prvkov, a to zo stredy periodickej sústavy (od zinku po terbium).

Na oddelenie a izolovanie uranoidov navzájom, ako aj od ostatných štiepných produktov sa používa najmä proces zrážania, výmeny iónov a extrakcia. Pri extrakcii sa využíva rozpustnosť dusičnanov $\text{MO}_2(\text{NO}_3)_2$ v niektorých organických rozpúšťadlách nemiešateľných s vodou. Napríklad vyhorené palivo z uránového reaktora obvykle obsahuje urán, plutónium a mnoho ďalších prvkov zo štiepneho procesu (najmä rádionuklidy cézia, stroncia, ruténia, zirkónia, nióbu a niektorých lantanoidov). Po jeho rozpustení v kyseline dusičnej a po pridaní roztoku dichrómanu draselného sa urán a plutónium zoxidujú na kationy UO_2^{2+} a PuO_2^{2+} , ktoré možno vyextrahovať metylizobutylketónom, kým zlúčeniny ostatných štiepných produktov zostávajú vo vodnej vrstve.

Urán možno od plutónia (ako aj od neptúnia), oddeliť využitím poznatku, že kation UO_2^{2+} sa železnatými soľami, prípadne dusitanmi nezredukuje, na rozdiel od kationu PuO_2^{2+} . V takomto prípade sa extrakciou tributylfosfátom oddelí dusičnan uranylu, kým Pu^{IV} ostáva vo vodnom roztoku. Takýto spôsob sa využíva na oddeľovanie a čistenie plutónia v desiatkach ton ročne.

Vymieňače iónov (ionexy) sa obvykle používajú na skoncentrovanie zlúčenín plutónia z veľmi zriedených roztokov, ako aj na oddelenie aktinoidov od lantanoidov, keďže aktinoidy tvoria väčšinou podstatne stálejšie komplexy.

Na izoláciu a štúdium chemických vlastností prvkov s najvyššími atómovými číslami (v transfermiovnej oblasti), ktoré vznikajú v nepatrných výťažkoch a majú spravidla veľmi krátke polčasy rozpadu (napr. 3 minúty pri nuklide ^{255}No , 45 s pri nuklide ^{256}Lr a 8 s pri nuklide ^{258}Lr), boli vypracované vysokocitlivé ultramikrometódy (koprecipitácia, reakcie v plynnej fáze). Pretože všetky aktinoidy (ako aj ich zlúčeniny) sú rádioaktívne, možno ich podľa tejto vlastnosti identifikovať a kvantitatívne stanoviť aj v mikrogramových množstvách.

Nepriaznivým prejavom rádioaktívneho žiarenia je jeho škodlivý účinok na zdravie ľudí, v dôsledku čoho možno z bezpečnostných dôvodov pri pokusoch s aktinoidmi (s výnimkou tória a uránu) pracovať len s nepatrnými množstvami krátkožíjúcich rádionuklidov alebo používať špeciálnu bezpečnostnú techniku (práca v rukavicových boxoch, diaľkové ovládanie prístrojov a zariadení a i.).

30. PODSKUPINA TITÁNU

Do IVa podskupiny periodickej sústavy patria prvky *podskupiny titánu*: titán, zirkónium, hafnium a r. 1964 syntetizovaný prvok s atómovým číslom 104, *kurčatovium*¹⁾ Ku. Chemickými vlastnosťami sa na ne veľmi podobá *tórium*, ktoré zaraďujeme medzi aktinoidy (porov. str. 573). Atómy všetkých týchto prvkov majú v základnom stave elektrónovú štruktúru valenčných orbitálov $((n-1)d)^2(ns)^2$.

Keďže atómy prvkov podskupiny titánu obsahujú vo valenčných orbitáloch štyri elektróny, najvyšší oxidačný stupeň týchto prvkov je IV. Ako vidieť z údajov o ionizačných energiách (tab. 30.1), na odtrhnutie všetkých štyroch valenčných elektrónov od atómu titánu je potrebná veľmi veľká energia (asi 96 eV), preto v zlúčeninách titaničitých nejestvuje ión Ti^{4+} , ale len atóm Ti^{IV} , viazaný s ostatnými atómami kovalentnými väzbami s viac alebo menej polárnym charakterom. Pretože súčet prvých štyroch ionizačných energií pri atóme zirkónia (asi 79 eV) a hafnia (asi 72 eV) je menší než pri atóme titánu a príslušné kationy M^{4+} sú objemnejšie, väzby Zr^{IV} — elektronegatívny atóm a Hf^{IV} — elektronegatívny atóm sú polárnejšie,

Tabuľka 30.1

ATÓMOVÉ VLASTNOSTI PRVKOV PODSKUPINY TITÁNU A TÓRIA

	Ti	Zr	Hf	Ku	Th
Ionizačná energia [eV]					
$M = M^+ + e$	6,82	6,84	7,0	...	6,95
$M^+ = M^{2+} + e$	13,57	13,13	14,9	...	...
$M^{2+} = M^{3+} + e$	27,47	22,98	23,2	...	...
$M^{3+} = M^{4+} + e$	43,24	34,33	33,3	...	29,38
Kovový polomer [nm]	0,147	0,160	0,162	...	0,180
Iónový polomer [nm]					
M^{2+}	0,090	...	...	...	...
M^{3+}	0,076	...	...	...	...
M^{4+}	0,068	0,079	0,078	...	0,102
Kovalentný polomer [nm]	0,1324	0,1454	0,1442	...	0,1652
Elektronegativita podľa Paulinga	1,5	1,4	1,3	...	1,3

1) Pomenovaný na počesť sovietskeho atómového fyzika I. V. Kurčatova.

než väzby Ti^{IV} —elektronegatívny atóm. Keďže na vznik katiónov s nižšími mocenstvami sú potrebné nižšie ionizačné energie (napr. pri Ti^{3+} asi 48 eV a pri Ti^{2+} asi 20 eV) a nábojový účinok týchto katiónov je menší, s klesajúcim oxidačným stupňom kovov vzrastá iónový charakter jeho väzieb v závislosti od elektronegativity a väzbovej spôsobilosti väzbových partnerov (porovnaj str. 92).

Takisto ako pri ostatných prechodných kovoch, aj v tejto podskupine je veľký rozdiel vo vlastnostiach prvku, ktorý patrí do štvrtej periódy (titánu) a prvkov patriacich do piatej a šiestej periódy (zirkónia a hafnia). Spôsobené je to najmä lantanoidovou kontrakciou (pozri str. 569), v dôsledku ktorej zirkónium a hafnium majú veľmi blízke kovové a iónové polomery a také podobné chemické vlastnosti, že sa tieto dva prvky chemicky dajú len veľmi ťažko odlíšiť a oddeliť. Kurčatovium sa svojimi chemickými vlastnosťami podobá na hafnium. Podobné vlastnosti ako hafnium má aj tórium, ktoré sa však obvykle začleňuje medzi aktinoidy, kde sa o ňom aj píše (pozri str. 573).

TITÁN

Spôsob väzby

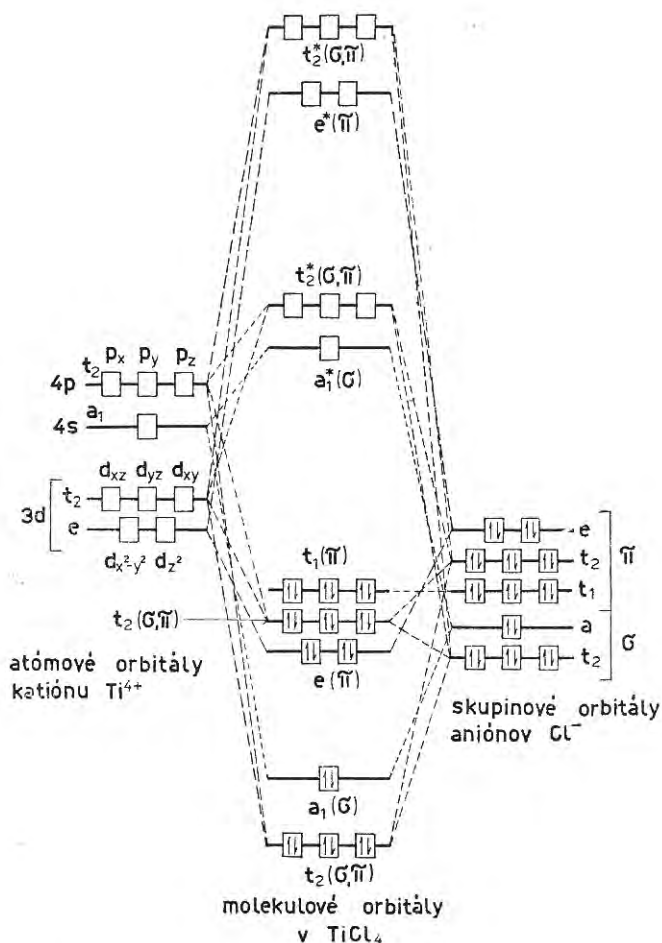
Titán sa v zlúčeninách vyskytuje v oxidačných stupňoch IV, III, II, 0, —I a —II. V zlúčeninách titaničitých má prevažne tetraedrickú koordináciu. Ako príklad možno uviesť molekulu TiCl_4 , v ktorej je atóm Ti^{IV} viazaný s atómami chlóru polárnymi kovalentnými väzbami, využívajúcimi prevažne hybridné d^3s -orbitály s malou účasťou hybridných sp^3 -orbitálov atómu Ti^{IV} (obr. 30.1).

Atóm titánu môže mať v zlúčeninách titaničitých aj oktaedrickú koordináciu, napr. v anióne $[\text{TiCl}_6]^{2-}$, kde sa na väzbách zúčastňujú hybridné orbitály d^2sp^3 . Pretože v zlúčeninách titaničitých sú elektrónmi obsadené len väzbové orbitály, kým v neväzbových alebo protiväzbových orbitáloch nie sú nijaké nespárené elektróny, zlúčeniny titaničité sú diamagnetické a spravidla bezfarebné.

Zlúčeniny titaničité sa niektorými vlastnosťami veľmi podobajú zlúčeninám ciničitým, čo súvisí s tým, že obidva tieto prvky majú v oxidačnom stupni IV stabilnú elektrónovú štruktúru atómov a blízke kovalentné polomery (Ti^{IV} : $[\text{Ar}](3d)^0(4s)^0(4p)^0$, 0,136 nm; Sn^{IV} : $[\text{Kr}](4d)^{10}(5s)^0(5p)^0$, 0,145 nm). Napríklad obidva kovy sa kyselinou dusičnou oxidujú na biele oxidy TiO_2 a SnO_2 , ktoré majú podobnú kryštalovú štruktúru a sú vo vode a v zriedených kyselinách prakticky nerozpustné.

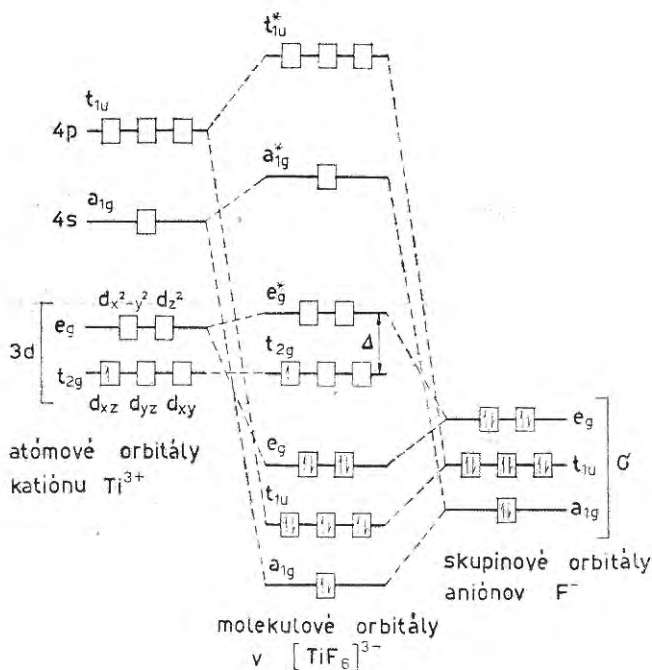
Analogické vlastnosti majú aj viaceré iné zlúčeniny prvkov podskupín IV a IVb v maximálnom oxidačnom stupni IV. Napríklad chloridy TiCl_4 , SiCl_4 , GeCl_4 a SnCl_4 sú bezfarebné prechavé kvapaliny, zložené z tetraedrických molekúl. Všetky na vlhkom vzduchu dymia, lebo ich pary sa hydrolyzujú na biele oxidy MO_2 . V nižších oxidačných stupňoch prvkov obidvoch podskupín sa už podobnosť neprejavuje vzhľadom na rozdielne elektrónové štruktúry atómov a od nich odvodené vlastnosti.

V zlúčeninách titanitých má atóm titánu obvykle oktaedrickú koordináciu (hybridizácia D^2SP^3), menej často trigonálne bipyramídálnu a tetraedrickú koordináciu. Pretože atóm titánu v zlúčeninách titanitých má jeden nespárený elektrón v neväzbových orbitáloch (obr. 30.2), tieto zlúčeniny sú paramagnetické, s magnetickým momentom obvykle blízky m hodnotu pre jeden nespárený elektrón, t. j.



Obr. 30.1. Energetický diagram molekulových orbitálov v molekule TiCl_4
 Uvažuje sa len o vzniku molekulových *-orbitálov

1,73 B. M. a sú rozmanito (obvykle purpurovo, modrofialovo alebo zeleno) sfarbené. Sfarbenie je spôsobené tým, že na vzbudenie nespáreného elektrónu zo základného stavu v neväzbovom orbitále do excitovaného stavu v najbližšom protiväzbovom orbitále je potrebná energia Δ (porovnaj str. 540), ktorá napr. v prípade hexaakvatitanitého kationu $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ je charakterizovaná vlnčottom $20\,300\text{ cm}^{-1}$. Ak na takýto komplex dopadne polychromatické svetlo, pohltí sa v ňom žiarenie s uvedeným vlnčottom, čiže s vlnovou dĺžkou 493 nm , t. j. žltozelená časť viditeľnej oblasti spektra. Komplexom nepohltená červená a modrá časť spektra potom spôsobuje fialové sfarbenie hexaakvatitanitého kationu (porovnaj obr. 26.5).

Obr. 30.2. Energetický diagram molekulových orbitálov v anióne $[TiF_6]^{3-}$

Uvažuje sa len o vzniku molekulových *-orbitálov

Tabuľka 30.2

VLASTNOSTI PRVKOV PODSKUPINY TITÁNU A TÓRIA AKO JEDNODUCHÝCH LÁTOK

	Ti	Zr	Hf	Ku	Th
Bod topenia [°C]	1 668	1 852	2 230	(2 100)	1 750
Bod varu [°C]	3 260	3 580	5 400	(5 500)	4 200
Hustota [g . cm ⁻³]	4,5 (20°)	6,4	13,3	...	11,2
Atomizačné teplo pri 25 °C [kJ . mol ⁻¹]	469	(598)	(703)	...	(565)
Štandardný potenciál [V]: $M^{2+} M$	-1,63	...	...	...	...
$M^{4+} M$	...	-1,53	...	...	...
Merná elektrická vodivosť pri 0 °C [MS . m ⁻¹]	2,3	2,4	3,3	...	8,3

Nízke oxidačné stupne (0, —I, —II) vytvára titán vtedy, keď je zlúčený s ligandmi (napr. s 2,2'-bipyridylom), ktoré sú nielen σ -donormi, ale aj π -akceptormi, t. j. sú súčasne schopné vytvárať aj datívne π -väzby (pozri str. 546).

Príklady zlúčenín titánu v rozličných oxidačných stupňoch a s rozmanitými koordinačnými polyédrami sú v tab. 30.3.

Tabuľka 30.3

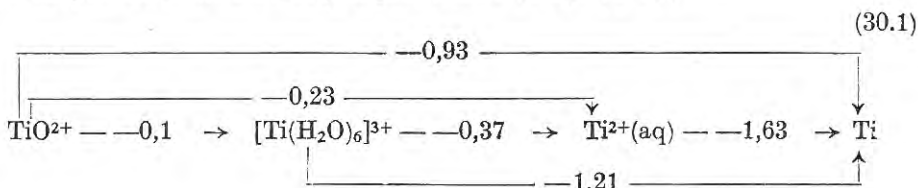
KOORDINAČNÉ POLYÉDRE ATÓMU TITÁNU

Koordinačné číslo	Polyéder	Oxidačný stupeň	Príklady
3	trojuholník	III	$\text{Ti}\{\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\}_3$
4	tetraéder	III IV	$[\text{TiCl}_4]^-$ TiCl_4
5	trigonálna bipyramída tetragonálna pyramída	III IV III	$\text{TiBr}_3\text{N}(\text{CH}_3)_3$ $\text{TiCl}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3$ $[\text{TiOCl}_4]^{2-}$
6	oktaéder	—II —I 0 II III IV	$[\text{Ti}(\text{bipy})_3]^{2-}$ ¹⁾ $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]^-$ $[\text{Ti}(\text{bipy})_3]$ TiCl_2 — polymér $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; $[\text{TiF}_6]^{3-}$ IV $[\text{TiF}_6]^{2-}$; $[\text{TiCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2]$
	pentagonálna pyramída	III	$\text{Ti}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
7	pentagonálna bipyramída	III	$[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{F}_5]^{3-}$
8	dodekaéder	IV	$\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$

¹⁾ bipy = 2,2'-bipyridín

TITÁN AKO JEDNODUCHÁ LÁTKA

Titán je kov oceľového vzhľadu, ktorý kryštalizuje po teplotu 885 °C v najtesnejšej hexagonálnej štruktúre; od 885 °C prechádza na kubickú priestorovo centrovanú modifikáciu. Jeho oxidačno-redukčné reakcie charakterizuje diagram štandardných oxidačno-redukčných potenciálov (údaje vo V)¹⁾



¹⁾ Pri štúdiu týchto diagramov pozri Lutherov vzťah (str. 234).

Hoci kovový titán by mal rozkladať vodu za uvoľňovania plynného vodíka (E° pre článok $\text{H}_2\text{O}|\text{H}_2$ v neutrálnom roztoku je $-0,42\text{ V}$), táto termodynamicky možná reakcia pri obyčajnej teplote prakticky neprebíha. Reaktivita titánu veľmi závisí od vlastností jeho povrchu, od jeho čistoty, ako aj od teploty (pozri str. 530). Vysoko vyleštený titán pri obyčajnej teplote prakticky nereaguje ani s kyselinami, takže sa pre svoju vysokú odolnosť proti korózii a pre viaceré výhodné fyzikálne vlastnosti (tab. 30.2), ako je nízka hustota (je najľahší spomedzi prechodných kovov), vysoký bod topenia, kujnosť, tvrdosť a pevnosť, rozsiahle využíva ako konštrukčný materiál najmä v leteckom priemysle, v raketovej technike a v chemickom priemysle.

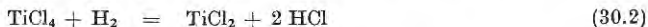
Pri zvýšenej teplote sa titán ľahko zlučuje s väčšinou nekovov. Napríklad s kyslíkom podľa reakčných podmienok vznikajú oxidy približného zloženia Ti_6O , Ti_3O , TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , atď., až napokon Ti_9O_{17} , $\text{Ti}_{10}\text{O}_{19}$ a TiO_2 . Sú to napospol zlúčeniny premenného zloženia. Napríklad oblasť homogénosti TiO je v rozmedzí od $\text{TiO}_{0,69}$ do $\text{TiO}_{1,33}$ a oxidáciou titánu pripravený oxid titaničitý má zloženie $\text{TiO}_{1,985}$ až $\text{TiO}_{1,995}$. Titán sa zlučuje aj s vodíkom (za vzniku TiH , TiH_2 a rozličných hydridov premenného zloženia), s halogénmi alebo so sírou. Táto jeho reaktivita sa priemyselne využíva predovšetkým v hutníctve, kde sa v podobe svojej zliatiny so železom (ferotitán) pridáva do roztavenej ocele na odstránenie zlúčeného kyslíka a dusíka, ktoré sú v oceli škodlivé. S dusíkom, uhlíkom alebo bórom sa titán pri zvýšených teplotách (vyše 800°C) zlučuje na intersticiálne zlúčeniny (pozri str. 466), napr. na nitrídy Ti_2N a TiN , karbidy TiC a TiC_2 a boridy Ti_2B , TiB a TiB_2 , ktoré sa využívajú ako veľmi tvrdé a žiaruvzdorné materiály.

Nielen o vlastnostiach kovového titánu, ale aj o reaktivite, prípadne stálosti jeho zlúčenín možno hovoriť len v súvislosti s podmienkami, v ktorých sa príslušná zlúčenina vyskytuje. Napríklad zlúčeniny, ktoré obsahujú titán v nižších oxidačných stupňoch ($-\text{II}$, $-\text{I}$, 0 , II , III), vo všeobecnosti veľmi ľahko reagujú s kyslíkom i s vodou, preto ich treba uchovávať v ochrannej inertnej atmosfére (napr. v prostredí suchého argónu); v takýchto podmienkach sú už pri obyčajnej teplote stále, t. j. samovoľne sa nerozkladajú.

ZLÚČENINY TITÁNU

Zlúčeniny titánaté

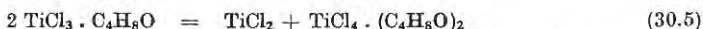
Zlúčenín titánatých poznáme len málo. Medzi najdôležitejšie patrí chlorid titánatý TiCl_2 , ktorý v podobe čierneho pyroforického (na vzduchu samozápalného) prášku vzniká redukciou chloridu titaničitého vodíkom približne pri teplote $1\,000^\circ\text{C}$



Produkt nebýva čistý, keďže chlorid titánatý sa v týchto podmienkach disproportionuje:

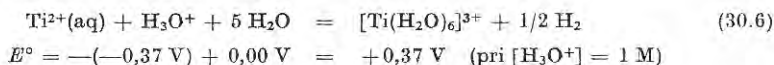


Chlorid titánatý vzniká aj disproportionáciou jemne práškovitého chloridu titanitého alebo jeho komplexu s tetrahydrofuránom $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, ktorá prebieha už pri teplote 300°C

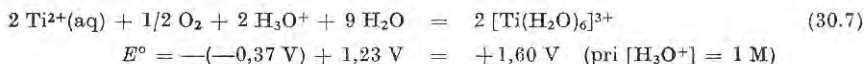


Zlúčeniny titánaté vo vodnom roztoku sú krajne nestále, keďže, ako to vyplýva z diagramu

štandardných oxidačno-redukčných potenciálov, prakticky ihneď redukujú ióny H_3O^+ na plynný vodík, pričom sa oxidujú na titanité zlúčeniny



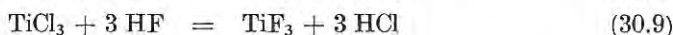
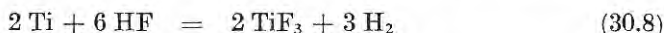
V kyslom vodnom roztoku môžu zlúčeniny titánaté redukovať kyslík (rozpustený v roztoku napr. zo vzdušnej atmosféry) na vodu



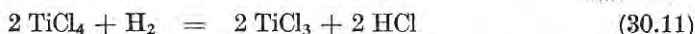
Zlúčeniny titanité

Z bezvodých titanitých zlúčenín najdôležitejšie sú *halogenidy*. Všetky sú kryštalické látky.

Fluorid titanitý TiF_3 modrého sfarbenia možno pripraviť pri zvýšených teplotách viacerými metódami

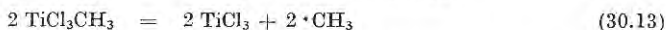
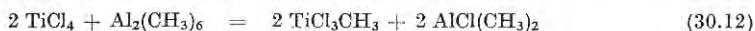


Chlorid titanitý TiCl_3 sa vyskytuje vo viacerých polymorfných modifikáciách. Najdôležitejšie z nich sú modifikácie α (červenofialová) a β (hnedočierna). Modifikácia α sa pripravuje redukciou pár chloridu titaničitého vodíkom približne pri teplote 800°C



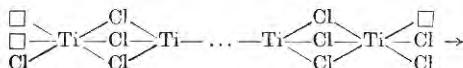
Modifikáciu α tvoria vrstevnaté koordinačné polyméry, kde každý atóm Ti^{III} má koordinačné číslo šesť, pričom je pospájaný so susednými atómami Ti^{III} vo vrstve dvojicami chloridových mostíkov, podobne ako pri chloride chromitom (pozri obr. 12.3).

Modifikácia β sa pripravuje redukciou chloridu titaničitého niektorými organokovovými zlúčeninami, napr. trimetylalánom (tzv. trimetylalumiňom) $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$. Reakcia je veľmi zložitá, prebieha cez viaceré medzistupne, pričom nevzniká čistý produkt



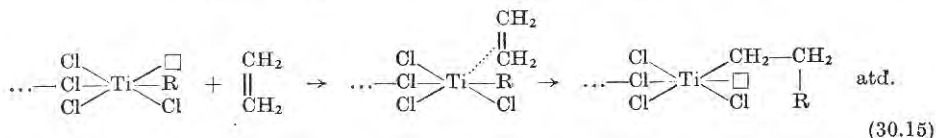
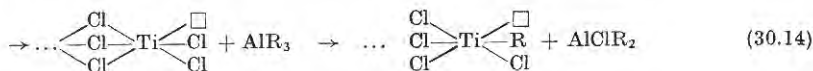
Modifikácie chloridu titanitého majú rozsiahle použitie ako katalyzátory pri polymerizácii nenasýtených uhľovodíkov (olefinov, diénov) na organické polyméry, ktoré sa upotrebovávajú ako konštrukčné materiály, syntetické vlákna (polyetylén, polypropylén, polystyrén), syntetický kaučuk (polybutadién, polyizoprén) a i.

Priebeh polymerizácie možno schematicky znázorniť na príklade modifikácie β - TiCl_3 , ktorá je lineárnym koordinačným polymérom, kde atómy Ti^{III} majú koordinačné číslo šesť a sú so susednými atómami Ti^{III} v reťazci pospájané trojicami chloridových mostíkov



Vzhľadom na zachovanie stechiometrického zloženia TiCl_3 sú v koordinačnej sfére atómov Ti^{III} na oboch koncoch každého reťazca dovedna tri neobsadené miesta (vakancie znázornené $\square$), ktoré majú funkciu aktívnych centier katalyzátora. Na tieto centrá sa môže koordinovať

molekula nenasýteného uhľovodíka (napr. etylénu) za tvorby π -komplexu (pozri str. 549). Reakcie sa ako zložka katalytického systému zúčastňuje aj trialkylalán (skrátene AlR_3), ktorý okrem iného substituie jeden atóm chlórú v chloride titanitom za skupinu R (napr. CH_3), vstupujúcu do ďalšej reakcie

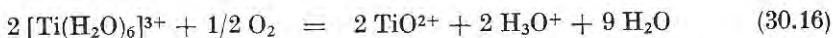


Ako vidieť, po skončení jedného katalytického cyklu namiesto skupiny R je na atóm Ti^{III} viazaná väčšia skupina $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}$, pričom na atóme Ti^{III} vzniká nová vakancia, na ktorú sa môže koordinovať ďalšia molekula etylénu. Po každom cykle narastá teda organický reťazec o ďalší článok CH_2CH_2 (vo všeobecnosti CHRCHR' v prípade iného nenasýteného uhľovodíka), až kým vznikne polymér relatívnej molekulovej hmotnosti až niekoľko tisíc.

Ako polymerizačné katalyzátory sa používajú aj **bromid titanitý** TiBr_3 (modročierny) a **jodid titanitý** TiI_3 (fialovočierny).

Chlorid titanitý reaguje za vzniku komplexných zlúčenín s mnohými donormi elektrónových párov, najmä s vodou, v ktorej sa rozpúšťa na fialovo sfarbený roztok chloridu hexaakvatitanitého. Elektrónová štruktúra, absorpčné spektrum a magnetické vlastnosti kationu $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ sú objasnené na str. 540. Tento kation je aj v kryštalohydrátoch, napr. v hexahydráte $\text{TiCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, ďalej v kamencoch titanitých $\text{MTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Rb}, \text{Cs}$) a i. Kamence titanité sú izomorfné s kamencami iných kovov oxidačného stupňa III, ktorých atómy majú rovnaký náboj a podobné rozmery (pozri str. 176).

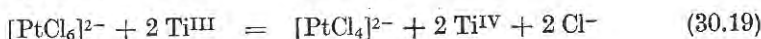
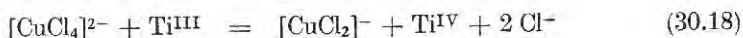
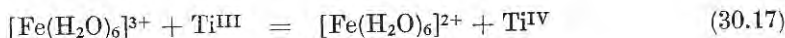
Titanité zlúčeniny sú už vo vodnom roztoku za neprítomnosti kyslíka stále (nemôžu redukovať ióny H_3O^+ na plynný vodík), avšak v prítomnosti kyslíka sa oxidujú na zlúčeniny titaničité



$$E^\circ = -(-0,1 \text{ V}) + 1,23 \text{ V} = +1,33 \text{ V} \quad (\text{pre } [\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ M})$$

Treba ich preto uchovávať v ochrannej inertnej atmosfére (napr. pod argónom alebo dusíkom).

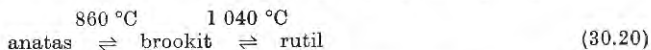
Ako vidieť z diagramu štandardných oxidačno-redukčných potenciálov, titanité zlúčeniny sú miernymi redukčnými činidlami, čo sa využíva najmä v analytickej chémii (titanometria), napr. pri stanovení železitých, meďnatých alebo platičitých zlúčenín¹⁾



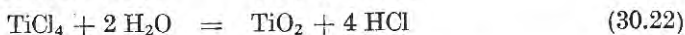
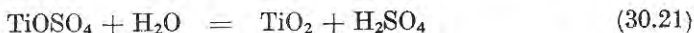
¹⁾ Aby bola splnená kvantitatívna stránka takéhoto rovníc, treba s vyznačenými oxidačnými stupňami počítať ako s nábojmi iónov, hoci hypotetických (pozri str. 135).

Zlúčeniny titaničité

Najobvyklejšou zlúčeninou titaničitou je **oxid titaničitý** TiO_2 . Vyskytuje sa v troch polymorfných modifikáciách: ako *rutil* (tetragonálny), *brookit* (ortorombický) a *anatas* (tetragonálny). Kryštálová štruktúra rutilu, kde atóm titánu má koordinačné číslo šesť, je typická pre mnohé zlúčeniny všeobecného zloženia MX_2 (pozri str. 169). Jednotlivé modifikácie pri zahrievaní podliehajú vratným polymorfným premenám

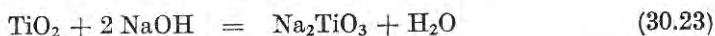


Rutil a anatas sa používajú ako veľmi stály, prakticky nerozpustný pigment (*titánová bieloba*), ktorý sa získava hydrolýzou oxid-síranu titaničitého alebo chloridu titaničitého



Z podvojných oxidov (pozri str. 259) dôležité sú oxidy typu **ilmenitu** FeTiO_3 (patrí sem napr. MgTiO_3 a MnTiO_3), ďalej typu **perovskitu** CaTiO_3 (patrí sem napr. SrTiO_3 a BaTiO_3) a napokon typu **spinelu** (patrí sem napr. Mg_2TiO_4 a Zn_2TiO_4). Názov „titaničitany“ pre tieto zlúčeniny nie je správny, keďže sa tu nevyskytujú nijaké izolované anióny TiO_3^{2-} , prípadne TiO_4^{4-} . Spomedzi týchto zlúčenín má praktické usporiadanie najmä oxid bárnato-titaničitý BaTiO_3 , ktorý má feroelektrické vlastnosti (t. j. v elektrickom poli sa elektricky polarizuje). Jeho relatívna permitivita veľmi závisí od teploty.

Titaničitany alkalických kovov M_2TiO_3 možno pripraviť tavením oxidu titaničitého s hydroxidmi alebo uhličitami alkalických kovov

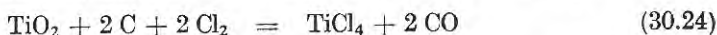


Tieto zlúčeniny sa rozpustením vo vode ľahko hydrolyzujú na hydratovaný oxid titaničitý, rozpustný v koncentrovaných kyselinách.

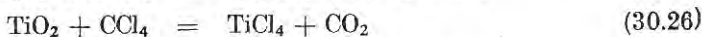
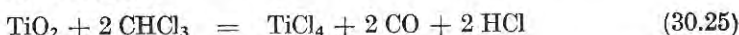
Rozpúšťaním hydratovaného oxidu titaničitého (ako aj rutilu alebo ilmenitu) v koncentrovanej kyseline sírovej vzniká po vykryštalizovaní **oxid-síran titaničitý** $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. V jeho kryštálovej štruktúre sú atómy kyslíka a titánu pospájané do klukatého reťazca $-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-$, okolo ktorého sú zoskupené anióny SO_4^{2-} a molekuly vody.

Charakteristickou reakciou kyslých roztokov titaničitých zlúčenín je tvorba **peroxokomplexov** približného zloženia $[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{OH} \cdot a\text{q}]^+$ účinkom peroxidu vodíka. Tieto peroxokomplexy sú intenzívne žlté až červeno sfarbené, čo sa využíva pri kolorimetrickom stanovení zlučenin titánu, prípadne peroxidu vodíka.

Z halogenidov najpodrobnejšie preskúmaný je **chlorid titaničitý** TiCl_4 . Je to bezfarebná, ľahko prchavá kvapalina. Pripravuje sa obvykle zahrievaním zmesi oxidu titaničitého (rutilu) a uhlíka (sadze, drevené uhlie) na 900 až $1\,000^\circ\text{C}$ v prúde chlóru



Reakciu možno uskutočniť aj pri nižších teplotách (približne 500°C) účinkom chlóroformu alebo chloridu uhličitého

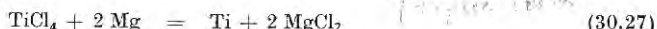


Chlorid titaničitý je surovinou na výrobu titánu a väčšiny jeho priemyselne dôležitých zlúčenín (titánová biela, chlorid titanitý). Keďže je silnou Lewisovou kyselinou, tvorí veľký počet komplexných zlúčenín s látkami, ktoré sú donormi elektrónových párov. Napríklad z roztoku chloridu titaničitého v koncentrovanej kyseline chlorovodíkovej sa účinkom chloridu amónneho vyzráža **hexachlorotitaničitan amónny** $(\text{NH}_4)_2[\text{TiCl}_6]$. Podobné komplexné zlúčeniny tvoria aj ostatné halogenidy titaničité. Najstálejšie z nich sú **hexafluortitaničitany** $\text{M}_2[\text{TiF}_6]$, ktoré sa však v zriedenom vodnom roztoku hydrolyzujú, pričom anión $[\text{TiF}_6]^{2-}$ prechádza na anión $[\text{TiOF}_4]^{2-}$.

VÝSKYT V PRÍRODE A PRÍPRAVA TITÁNU

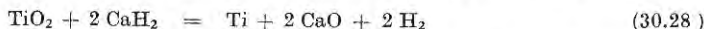
Titán patrí medzi najrozšírenejšie prvky v zemskej kôre, ktorá ho obsahuje približne 0,25 mólových %. Je siedmym kovom čo do výskytu (po hliníku, železe, vápniku, sodíku, draslíku a horčíku), a vyskytuje sa hojnejšie než napr. mangán, chróm alebo meď. V prírode je rozptýlený v malých množstvách v takmer všetkých typoch nerastov. Jeho najdôležitejšie rudy sú **ilmenit** FeTiO_3 a **rutil** TiO_2 .

Najväčšie problémy pri získavaní kovového titánu robí jeho veľká reaktivita s uhlíkom, kyslíkom, dusíkom a vodíkom pri vysokých teplotách, takže nemožno využiť procesy bežné pri hutníckej výrobe iných kovov. Najčastejšie sa vyrába pomerne nákladným a zložitým postupom (*Krollov proces*), pri ktorom sa pary chloridu titaničitého redukuje horčíkom približne pri 900 °C v ochrannej atmosfére argónu

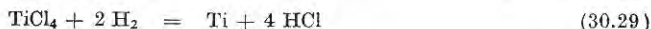


Titán sa vyredukuje ako pórovitá tuhá látka, keďže reakčná teplota je nízko pod bodom topenia titánu. Roztopený chlorid horečnatý sa odleje a jeho zvyšky na povrchu a v póroch titánu sa súčasne s nezreagovaným horčíkom alebo odparia pri vysokej teplote vo vákuu, alebo sa vylúžia zriedenou kyselinou chlorovodíkovou. Surový titán sa roztaví v elektrickom oblúku v atmosfére argónu a odleje sa do ingotov. Namiesto horčíka možno použiť aj sodík. Reakcia je veľmi exotermická.

V laboratóriu sa titán pripravuje redukciou oxidu titaničitého hydridom vápenatým pri teplote 900 °C



Pri tomto spôsobe, podobne ako pri redukcii pár chloridu titaničitého vodíkom pri teplote asi 2 000 °C



sú ťažkosti s odstraňovaním vodíka rozpusteného v titáne, ktorý zhoršuje jeho mechanické vlastnosti.

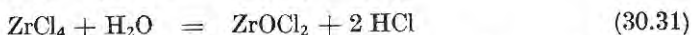
Technický titán sa rafinuje prevedením na jodid titaničitý reakciou s jódmi pri 150 až 200 °C. Termickým rozkladom pár jodidu titaničitého pri teplote 1 300 °C vzniká veľmi čistý titán (*van Arkelova a de Boerova metóda*, pozri str. 460):



ZIRKÓNÍUM A HAFNÍUM

Obidva tieto prvky sa v zlúčeninách vyskytujú prevažne v oxidačnom stupni IV. Pre zirkónium a hafnium, keďže majú väčšie polomery atómov než titán, sú typické vyššie koordinačné čísla (6, 7, 8), ako to vidieť na príklade zlúčenín $\text{Li}_2[\text{ZrF}_6]$,

$\text{Na}_3[\text{ZrF}_7]$, $\text{K}_2[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$ a pod. Vázy M^{IV} —elektronegatívny atóm v zlúčeninách zirkoničitých a hafničitých sú polárnejšie než v zlúčeninách titaničitých. Prejavuje sa to napr. v tom, že chloridy ZrCl_4 a HfCl_4 (na rozdiel od chloridu TiCl_4) sú tuhé látky, ktoré sa vo vode rozpúšťajú za čiastočnej hydrolyzy



Oxid-chlorid zirkoničitý ZrOCl_2 je vo vode rozpustný a možno ho získať v podobe kryštallohydrátu $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$.

Oxid zirkoničitý ZrO_2 (b. t. 2700°C) i oxid hafničitý HfO_2 (b. t. 3050°C) sa pre ich žiaruvzdornosť a vysokú odolnosť oproti chemickým účinkom používajú napr. na zhotovovanie taviacich téglikov a na vymurovky pecí. Rozžeravený oxid zirkoničitý vyžaruje biele svetlo. Ťažko sa rozpúšťa v kyselinách (okrem kyseliny fluorovodíkovej), s roztavenými hydroxidmi alkalických kovov dáva *zirkoničitany* M_2ZrO_3 .

V prírode sú zirkónium a hafnium oveľa zriedkavejšie než titán. Hoci v zemskej kôre je koncentrácia zirkónia len $4 \cdot 10^{-3}$ mólových % a hafnia $5 \cdot 10^{-5}$ mólových %, jednako zirkónium je rozšírenejšie než napr. chróm, vanád, meď, zinok, cín, nikel alebo olovo, a hafnium je rozšírenejšie než urán, bór, ortuť, jód, striebro, zlato alebo platina. Na rozdiel od týchto prvkov sa však nevyskytujú v rudách, ale sú v prírode rozpptýlené. Hlavnými nerastmi obsahujúcimi zirkónium sú *zirkón* ZrSiO_4 a *baddeleyit* ZrO_2 .

Hafnium je prímiesou v nerastoch zirkónia (0,1 až 7 hm. %). Pre veľkú chemickú podobnosť oboch týchto prvkov je veľmi obtiažné ich od seba oddeliť. Najúčinnnejšie, i keď veľmi práce a zdĺhavé, je oddeľovanie ich zlúčenín použitím vymieňačov iónov, chromatografiou na stĺpci silikagélu, extrakciou alebo frakčnou kryštalizáciou hexafluorokomplexov.

Kovové zirkónium a hafnium sa pripravujú v princípe rovnakými spôsobmi ako titán. Ich fyzikálne a chemické vlastnosti sú podobné ako pri titáne. V kyselinách sú okrem kyseliny fluorovodíkovej a lúčavky kráľovskej nerozpustné. Ich praktické upotrebenie je pomerne obmedzené. Zirkónium pre svoju malú schopnosť absorbovať neutróny a hafnium zasa pre veľkú schopnosť absorbovať neutróny sú konštrukčnými materiálmi jadrových reaktorov.

Kurčatovium

Prvok s atómovým číslom 104 prvýkrát pripravili G. H. Flerov a spolupracovníci (1964) v Spojenom ústave jadrových výskumov v Dubne (ZSSR) bombardovaním nuklidu ^{242}Pu jadrami ^{22}Ne



Vzniklo pritom len niekoľko atómov kurčatovia s polčasom rozpadu 0,5 s. Kurčatovium má podobné chemické vlastnosti ako zirkónium a hafnium, čo sa potvrdilo štúdiom jeho prechového chloridu.

31. PODSKUPINA VANÁDU

Do Va podskupiny patria prvky *podskupiny vanádu*: vanád, niób, tantal a r. 1970 syntetizovaný prvok so $Z = 105$, pre ktorý objavitelia navrhujú názov *nielsbohrium* Ns^1) (G. N. Flerov, Dubno, ZSSR) alebo *hahnium* Ha^2) (A. Ghiorso, Berkeley, USA).

Atómy prvkov podskupiny vanádu majú vo valenčných orbitáloch päť elektrónov. Hoci ich usporiadanie v základnom stave pri vanáde a tantale je $((n-1)d)^3 (ns)^2$, a je teda odlišné než pri nióbe, kde je $((n-1)d)^4 (ns)^1$, rozdiel v elektrónových konfiguráciách sa pozorovateľne neprejavuje v chemických vlastnostiach týchto prvkov. Všetky tri prvky sú typickými prechodnými kovmi, ktoré sa môžu v zlúčeninách vyskytovať v rozmanitých oxidačných stupňoch. Z počtu elektrónov vo valenčných orbitáloch ich atómov vyplýva pre ne ako najvyšší oxidačný stupeň V.

Pretože energia, potrebná na odštiepenie všetkých piatich valenčných elektrónov, je veľmi vysoká (tab. 31.1), najmä pri vanáde (asi 164 eV), v zlúčeninách nejstávajú kationy M^{5+} , ale len kovalentne viazané atómy MV. Obdobne aj pri nižších oxidačných stupňoch ide o atómy vanádu, nióbu a tantalu, viazané s ostatnými atómami viac alebo menej polárnymi kovalentnými väzbami, iónový charakter ktorých sa s klesajúcim oxidačným stupňom kovu zvyšuje.

Pri všetkých troch prvkoch najstálejší je oxidačný stupeň V. Osobitne výrazne sa to vzťahuje na niób a najmä na tantal. Kým vanadičnaný sa v kyslom roztoku zinkom redukuje na vanádnaté soli, niobičnaný sa redukuje len na niobité soli a tantaličnaný sa v tých istých podmienkach neredukujú vôbec.

Vo všeobecnosti sa vlastnosti vanádu výrazne líšia od vlastností nióbu a tantalu, čo súvisí s dôsledkami lantanoidovej kontrakcie (pozri str. 569). Prejavuje sa to napr. v kovových polomeroch (tab. 31.1), ktoré pri nióbe a tantale sú prakticky rovnaké. Aj chemické vlastnosti týchto dvoch prvkov sú veľmi blízke, takže ich väčšinou len ťažko možno od seba chemicky odlíšiť a oddeliť.

Dôsledkom malého kovového polomeru tantalu je jeho vysoká hustota (tab. 31.2). Všetky tri prvky majú vysoké body topenia. V tuhom stave kryštalizujú v priestorovo centrovanej kubickej štruktúre. S uhlíkom, bórom alebo s dusíkom tvoria intersticiálne nevalenčné zlúčeniny.

Prvé ionizačné energie majú hodnoty obvyklé pre prechodné kovy (asi 7 eV)

¹) Na počesť dánskeho fyzika N. Bohra, laureáta Nobelovej ceny, jedného zo zakladateľov atómovej fyziky.

²) Na počesť nemeckého fyzika O. Hahna, laureáta Nobelovej ceny, objaviteľa lavínového štiepenia atómového jadra.

Tabuľka 31.1

ATÓMOVÉ VLASTNOSTI PRVKOV PODSKUPINY VANÁDU

	V	Nb	Ta
Ionizačná energia [eV]			
$M = M^+ + e$	6,74	6,88	7,88
$M^+ = M^{2+} + e$	14,65	14,32	16,2
$M^{2+} = M^{3+} + e$	29,31	25,04	...
$M^{3+} = M^{4+} + e$	48	38,3	...
$M^{4+} = M^{5+} + e$	65	50	...
Kovový polomer [nm]	0,136	0,147	0,149
Iónový polomer [nm]			
M^{2+}	0,088	...	...
M^{3+}	0,074	...	...
M^{4+}	...	0,074	...
M^{5+}	0,059	0,069	0,068
Kovalentný polomer [nm]	0,1224	0,1342	0,1343
Elektronegativita podľa Paulinga	1,6	1,6	1,5

a sú nižšie než pri zodpovedajúcich prvkoch Vb podskupiny (napr. pri fosfore asi 10,5 eV a pri arzéne asi 9,8 eV). Prvky obidvoch podskupín sa do určitého stupňa navzájom formálne podobajú len v oxidačnom stupni V. Napríklad niektoré vanaďčnany majú podobné zloženie ako fosforečnany, avšak líšia sa štruktúrou i chemickými vlastnosťami. Podobné priestorové usporiadanie (tetraedrické) a fyzikálne vlastnosti majú napr. molekuly $VOCl_3$ a $POCl_3$.

Štandardné elektródové potenciály týchto prvkov v kovovom stave nie sú presne známe, lebo všetky tri kovy sa ľahko pasivujú a v kompaktnom stave sa stávajú odolnými oproti väčšine kyselín. Pri zvýšenej teplote sú reaktívnejšie, napr. v kyslíku zhoria na oxidy zloženia M_2O_5 .

Tabuľka 31.2

VLASTNOSTI PRVKOV PODSKUPINY VANÁDU AKO JEDNODUCHÝCH LÁTKO

	V	Nb	Ta
Bod topenia [°C]	1 890	2 468	2 997
Bod varu [°C]	3 000	4 930	6 100
Hustota [$g \cdot cm^{-3}$]	5,96	8,4 (20°)	16,6
Atomizačné teplo pri 25 °C [$kJ \cdot mol^{-1}$]	515	(745)	(782)
Štandardný potenciál [V]: M^{2+}/M	cca -1,18	...	...
M^{3+}/M	...	cca -1,1	...
Merná tepelná vodivosť pri 25 °C [$kJ \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}$]	...	...	0,54
Merná elektrická vodivosť pri 0 °C [$MS \cdot m^{-1}$]	5,3	7,7	8,1

VANÁD

Spôsob väzby

V zlúčeninách sa vanád vyskytuje v oxidačných stupňoch V, IV, III, II, I, 0 a —I. Priestorové usporiadanie a príklady zlúčení uvádza tab. 31.3. Vysoké oxidačné stupne sa obvykle stabilizujú ligandmi s vysokou elektronegativitou, nízke oxidačné stavy ligandmi schopnými vytvárať datívne π -väzby. Zlúčeniny vanadičné sú diamagnetické, zlúčeniny vanadičité, vanadité a vanádnaté sú v dôsledku prítomnosti nespárených d-elektrónov paramagnetické a rozmanito sfarbené.

VANÁD AKO JEDNODUCHÁ LÁTKA

Vanád je ocelovosivý tvrdý kov, ktorý sa vyznačuje nízkou hustotou a vysokým bodom topenia (tab. 31.2). V dôsledku pasivácie je značne odolný oproti chemickým vplyvom. Pri izbovej teplote nereaguje s kyslíkom ani so zriedenými kyselinami

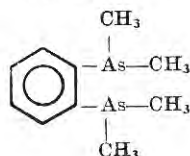
KOORDINAČNÉ POLYÉDRE ATÓMU VANÁDU

Tabuľka 31.3

Koordinačné číslo	Polyéder	Oxidačný stupeň	Príklady
4	tetraéder	III	$[\text{VCl}_4]^-$
		IV	VCl_4
		V	$[\text{VO}_4]^{3-}$; VOCl_3
5	trigonálna bipyramída	III	<i>trans</i> - $[\text{VCl}_3\{\text{S}(\text{CH}_3)_2\}_2]$
		V	VF_5
	tetragonálna pyramída	IV	$[\text{VO}(\text{acac})_2]^{1)}$
6	oktaéder	—I	$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$
		0	$\text{V}(\text{CO})_6$
		I	$[\text{V}(\text{bipy})_3]^+$
		II	$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; $[\text{V}(\text{CN})_6]^{4-}$
		III	$[\text{V}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; $[\text{V}(\text{CN})_6]^{3-}$
		IV	$[\text{VCl}_6]^{2-}$
8	dodekaéder	V	$[\text{VF}_6]^-$; V_2O_5
		IV	$[\text{VCl}_4(\text{diars})_2]^{2)}$
		V	$[\text{V}(\text{O}_2)_4]^{3-}$

¹⁾ acac = acetylacetonátový anión $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3^-$

²⁾ diars = diarzín, presne 1,2-bis(dimetylarzino)benzén



(s výnimkou kyseliny fluorovodíkovej) alebo s roztokmi hydroxidov alkalických kovov. S roztavenými hydroxidmi alkalických kovov sa zlučuje za uvoľňovania vodíka na zodpovedajúce vanadičnany. V koncentrovaných oxidujúcich kyselinách (kyselina chloristá, sírová, dusičná, lúčavka kráľovská) sa za horúca rozpúšťa. Na rozdiel od kompaktného vanádu, jemne práškový vanád je na vzduchu samozápalný.

ZLÚČENINY VANÁDU

Halogenidy

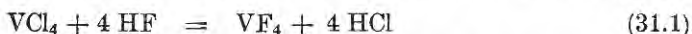
Fluór, keďže má vysokú elektronegativitu, stabilizuje vo fluoridoch vanád s vysokými oxidačnými stupňami (V, IV), naproti tomu v jodidoch existuje vanád len v nízkych oxidačných stupňoch (III, II). Prehľad halogenidov a oxid-halogenidov vanádu je zoskupený v tab. 31.4.

Tabuľka 31.4

HALOGENIDY A OXID-HALOGENIDY VANÁDU

V	VF ₅ VOF ₃	VOCl ₃	VOBr ₃	
IV	VF ₄ VOF ₂	VCl ₄ VOCl ₂	VOBr ₂	
III	VF ₃	VCl ₃ VOCl	VBr ₃ VOBr	VI ₃
II	VF ₂	VCl ₂	VBr ₂	VI ₂

Priamym zlučovaním vanádu s chlórrom vzniká chlorid vanadičitý VCl₄ v podobe hnedej kvapaliny, ktorá so suchým fluorovodíkom reaguje na fluorid vanadičitý VF₄



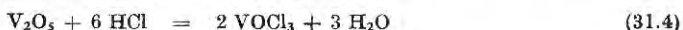
Fluorid vanadičný VF₅ nevzniká priamou reakciou obidvoch prvkov, ale disproporcionáciou fluoridu vanadičitého (zahrievaním na 600 °C)



Oxid-fluorid vanadičný VOF₃ možno pripraviť oxidáciou fluoridu vanadičitého kyslíkom



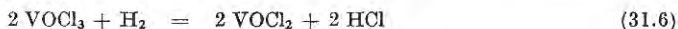
Oxid-chlorid vanadičný VOCl₃ sa tvorí zlučovaním chlorovodíka s oxidom vanadičným v prítomnosti oxidu fosforečného (na viazanie vznikajúcej vody)



alebo zahrievaním oxidu vanadičného s uhlíkom v prúde chlórrom



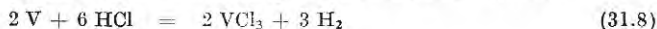
Redukciou oxid-chloridu vanadičného vodíkom alebo zinkom pri zvýšenej teplote vzniká **oxid-chlorid vanadičitý** VOCl_2



Možno ho pripraviť aj hydrolyzou chloridu vanadičitého



Chlorid vanaditý VCl_3 vzniká zahrievaním vanádu v prúde suchého chlorovodíka



alebo termickým rozkladom chloridu vanadičitého



kým **bromid vanaditý** VBr_3 a **jodid vanaditý** VI_3 vznikajú priamym zlučováním vanádu s brómom, prípadne s jódom. **Fluorid vanaditý** VF_3 sa tvorí reakciou chloridu vanadičitého so suchým fluorovodíkom.

Zahrievaním na 800°C možno z chloridu vanadičitého disproportionáciou pripraviť **chlorid vanádnatý** VCl_2



ktorý má silno redukčné vlastnosti. Vo vode sa najprv rozpúšťa na fialový roztok akvakomplexu vanádnateho, ktorý sa však vodou oxiduje na zelený roztok akvakomplexu vanadičitého a uvoľňuje sa vodík.

Kyslíkaté zlúčeniny

Vanád tvorí predovšetkým oxidy zloženia VO (sivočierny), V_2O_3 (čierny), VO_2 (tmavomodrý) a V_2O_5 (žltočervený), ako aj viacero oxidov premenného zloženia. Sú to tuhé látky prakticky nerozpustné vo vode. Zodpovedajúce hydroxidy, vanádnatý a vanaditý, sa vylučujú v podobe ľahko oxidovateľných zrazenín účinkom hydroxidov alkalických kovov na vodné roztoky vanádnatých, prípadne vanaditých solí. Rozpúšťajú sa vo vodných roztokoch neoxidujúcich kyselín na zodpovedajúce soli. Naproti tomu **oxid vanadičitý** VO_2 je amfotérny, ľahko sa rozpúšťa ako v roztokoch kyselín, tak aj v roztokoch hydroxidov na zodpovedajúce vanadičité soli, prípadne vanadičitany. Vanadičitany rozmanitého zloženia, napr. $\text{M}^{\text{II}}\text{VO}_3$ alebo $\text{M}_2^{\text{II}}\text{VO}_4$, možno získať aj priamou reakciou VO_2 s oxidmi kovov alkalických zemín za zvýšenej teploty. Najvýraznejšie kyselinotvorné vlastnosti má **oxid vanadičný** V_2O_5 , ktorý sa v neredukujúcich kyselinách rozpúšťa len celkom nepatrne, kým s redukujúcimi kyselinami, napr. s kyselinou chlorovodíkovou, reaguje za uvoľňovania chlóru a tvorby **oxid-chloridu vanadičitého** (chloridu vanadylu) VOCl_2 .

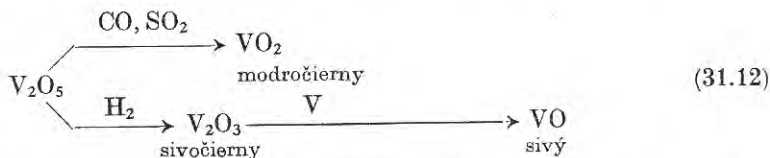
Z kyslíkatých zlúčenín vanádu najobvyklejší je **oxid vanadičný** V_2O_5 . Je to oranžová kryštalická látka polymérnej štruktúry, tvorenej vrstvami nepravidielných tetragonálnych pyramíd $\text{VO}_1(\text{O}_{\text{II}})_{1/2}$ ($3 \text{ O}_{\text{III}})_{1/3}$, kde sú atómy kyslíka viazané tromi spôsobmi (obr. 31.1). Atóm O_I je viazaný len s jedným atómom vanádu, atóm O_{II} spája dva atómy vanádu a tri atómy O_{III} sú mostíkmi k trom atómom vanádu.

Oxid vanadičný je konečným produktom oxidácie kovového vanádu alebo nižších oxidov vanádu, ako aj produktom termického rozkladu vanadičnanu amónneho NH_4VO_3 (rovnica (31.23)). Pri teplotách 700 až $1\,125^\circ\text{C}$ vratne termicky disociuje:

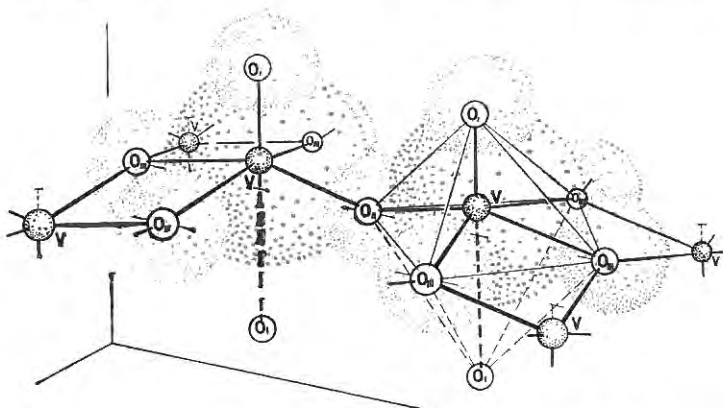


čo do istej miery podmieňuje jeho význačné katalytické vlastnosti, napr. pri oxidácii oxidu siričitého na oxid sirový (pozri str. 326).

Redukciou oxidu vanadičného pri zvýšenej teplote možno pripraviť kryštalické oxidy s nižším oxidačným stupňom vanádu

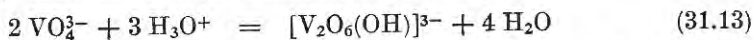


Oxid vanadičný sa rozpúšťa v roztokoch hydroxidov alkalicých kovov na bezfarebné *vanadičnany*. Z veľmi silno zásaditého prostredia ($\text{pH} > 13$) možno kryštalizáciou pripraviť vanadičnany (tridraselný alebo trisodný) v podobe kryštalo-hydrátov $\text{K}_3\text{VO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ alebo $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Pri postupnom znižovaní pH



Obr. 31.1. Koordinácia atómu vanádu kyslíkovými atómami v oxide vanadičnom

prebiehajú rozmanité, najmä kondenzačné reakcie aniónu VO_4^{3-} v závislosti od reakčných podmienok, najmä od koncentrácie a pH (obr. 31.2); vznikajú pritom anióny HVO_4^{2-} , $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$ pri pH 13 až 9 a $(\text{VO}_3)_n^{n-}$ pri pH 9 až 8. Štruktúru aniónov HVO_4^{2-} alebo $\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$ lepšie vyjadrujú vzorce $[\text{VO}_3(\text{OH})]^{2-}$ alebo $[\text{V}_2\text{O}_6(\text{OH})]^{3-}$, čo je v súhlase aj s reakciami ich tvorby, napr.:

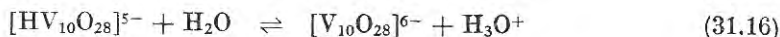
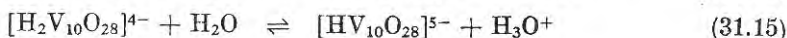
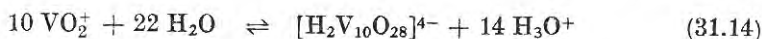


Vo všetkých týchto aniónoch sú atómy vanádu koordinované *tetraedricky*. Účin-
kom chloridu amónneho sa z roztoku vanadičnanov vyzráža bezfarebná kryštalická látka zloženia NH_4VO_3 , ktorá však nie je „metavanadičnanom“, keďže neobsahuje anióny VO_3^- , ale je polymérom zloženým z reťazcov tetraédrov $\text{V}(\text{O}_\text{I})_2(2 \text{O}_\text{II})_{1/2}$, pospájaných atómami kyslíka O_II .

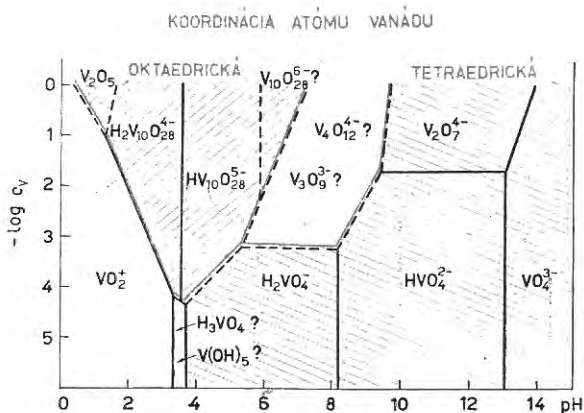
Anióny VO_3^- sa vyskytujú len zriedkavo, napr. v kryštalo-hydráte $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, kde atómy kyslíka vytvárajú trigonálne bipyramidálnu koordináciu atómu vanádu.

Zloženie *polyvanadičnanových aniónov* v neutrálnom a kyslom prostredí nie je do-
teraz spoľahlivo preskúmané. V rozmedzí pH 0 až 2 je hlavnou zložkou ión dioxovaná-

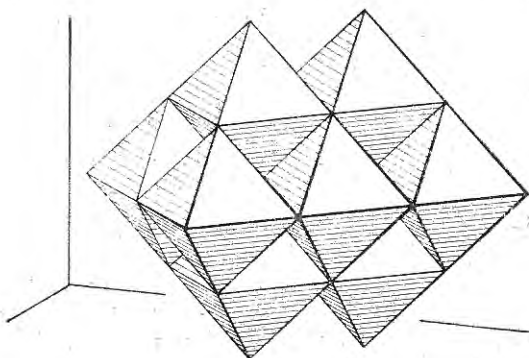
dičný VO_2^+ , pri vyššom pH prevládajú dekanadičnanové anióny $[\text{H}_n\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{n-6}$, napr.:



Tieto anióny sa zachovávajú aj v kryštalických soliach, napr. $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$, pričom sú zložené z desiatich rozličným spôsobom kondenzovaných oktaédrov VO_6 (obr. 31.3). Čím vyšší je kondenzačný stupeň polyvanadičnanov, tým tmavšie sú sfarbené. Ión dioxovanadičný VO_2^+ je žltý, trivanadičnan $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$ má zlaté sfarbenie a pentavanadičnan $\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ tvorí tmavočervené kryštály.



Obr. 31.2. Približné oblasti existencie vanadičnanových iónov v závislosti od pH a celkovej koncentrácie vo vodnom roztoku



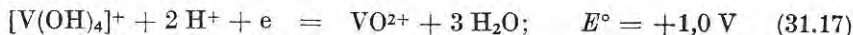
Obr. 31.3. Schéma spojenia oktaédrov VO_6 v anióne $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$

Polyvanadičnany sú príkladom *izopolyzlúčenín*, t. j. kondenzačných polymérov, v ktorých sú viaceré atómy toho istého prvku (napr. vanádu) pospájané kyslíkovými mostíkmi. Ak by centrálnymi atómami navzájom pospájaných koordinačných polyédrov boli atómy rôznych prvkov, išlo by o *heteropolyzlúčeniny* (pozri str. 614).

Pri pH ≈ 2 sa z roztoku polyvanadičnanov vyzráža hydratovaný oxid vanadičný, ktorý sa rozpúšťa napr. v kyseline sírovej na **síran dioxidovanadičný** $(\text{VO}_2)_2\text{SO}_4$. Jeho redukciou možno postupne pripraviť **pentahydrát síranu vanadylu** $\text{VOSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (VO^{2+} má názov kation vanadylu, prípadne kation oxovanadičitý), ktorý je zo štruktúrneho hľadiska síranom oxopentaakvavanadičitým $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4$, ako aj akvakomplexy vanadité a vanádnaté.

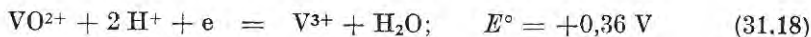
Vanadičnany v závislosti od reakčných podmienok vytvárajú s peroxidom vodíka intenzívne červeno sfarbené *peroxokomplexy*, napr. $[\text{VO}(\text{O}_2)_2]^-$ alebo $[\text{VO}(\text{O}_2)]^+$.

Zlúčeniny vanadičité sú vo vodnom roztoku mimoriadne stálie. Neprejavujú výrazné oxidačné ani redukčné vlastnosti a v kyslom prostredí sú stále oproti oxidácii vzdušným kyslíkom

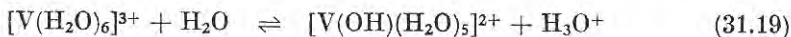


Oxidovať ich možno napr. manganistanom draselným, čo sa využíva na ich stano-venie. Vodné roztoky vanadičitých zlúčenín majú obvykle modré sfarbenie, spôsobené kationom $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$. Skupina VO^{2+} (*kation vanadylu*) je veľmi stála a ucho- váva sa aj vo väčšine zlúčenín vanadičitých, napr. $\text{VOSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $[\text{VOCl}_4]^{2-}$, $[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$, $[\text{VO}(\text{bipy})_2]^{2+}$ a pod.

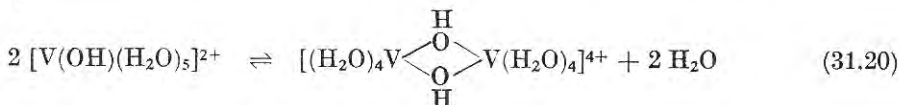
Na rozdiel od vanadičitých zlúčenín majú zlúčeniny vanadité vo vodnom roz- toku redukčné vlastnosti



Vodné roztoky majú obvykle modré sfarbenie kationu $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, ktorý však môže jestvovať len v kyslom prostredí:



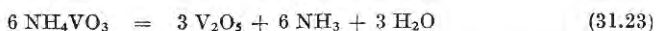
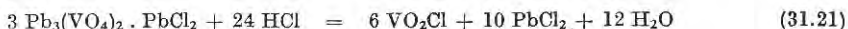
Ďalšou kondenzáciou vznikajú dvojjadrové komplexy obsahujúce hydroxidové mostíky



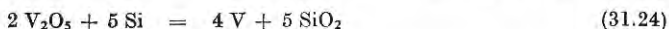
Ešte silnejšie redukčné vlastnosti majú vodné roztoky zlúčenín vanádnatých, ktoré sa na vzduchu rýchlo oxidujú. Pripraviť ich možno redukciou vanadičnanu amónneho zinkom v kyslom prostredí. Vodné roztoky sú rozmanito sfarbené podľa toho, aké ióny sa v roztoku vyskytujú: $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ fialovo, $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]$ modro $[\text{VCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ zeleno atď.

VÝSKYT V PRÍRODE, PRÍPRAVA A POUŽITIE VANÁDU

Vanád je v zemskej kôre málo rozšírený ($6 \cdot 10^{-3}$ mólových %), avšak vyskytuje sa len rozptýlený, a to v zlúčenom stave v podobe asi šesťdesiatich minerálov, z ktorých najdôležitejšie sú polysulfid *patronit* VS_4 , ako aj vanadičnany *vanadinit* $3 Pb_3(VO_4)_2 \cdot PbCl_2$ a *karnotit* $K(UO_2)(VO_4) \cdot 1,5 H_2O$ (ktorý je súčasne dôležitou uránovou rudou). Uvedené nerasty sa prevedú na oxid vanadičný, napr. z vanadinitu rozpustením v koncentrovanej kyseline chlorovodíkovej vznikne rozpustný chlorid dioxovanadičný. Do tohto sa po oddelení nerozpustného chloridu olovnatého pridá amoniak, pričom sa v prítomnosti vzniknutého chloridu amónneho vyzráža vanadičnan amónny, ktorý sa termicky rozloží na oxid vanadičný

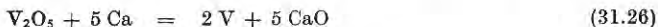


Z oxidu vanadičného sa vanád priemyselne získava redukciou ferosilíciom (pozri str.411) v elektrickej peci. Redukčným činidlom je kremík, pričom vzniknutý vanád s prítomným železom vytvára zliatinu *ferovanád* (obsahujúcu 35 až 95 % vanádu). Ďalší reakčný produkt, oxid kremičitý, sa prísadou vápna prevádza na ľahšie tavitelný kremičitan vápenatý, ktorý tvorí trosku



Ferovanád sa používa v hutníctve na odstránenie kyslíka a dusíka z ocele (reaguje s nimi pri vysokých teplotách na oxid V_2O_5 , prípadne nitrid VN), ďalej v podobe zliatin s oceľou (4 až 5 % vanádu) na zlepšenie rovnomernej zrnitosti a zvýšenie tvrdosti ocele pri vysokých teplotách (rýchlorezná oceľ).

Čistý vanád sa pripravuje dosť obťažne, keďže sa pri vysokých teplotách ľahko zlučuje nielen s kyslíkom a dusíkom, ale aj s uhlíkom (na stabilný karbid V_4C_3) a s vodíkom (hydrid zloženia asi $VH_{0,94}$ veľmi zvyšuje krehkosť vanádu) a pod. Možno ho pripraviť redukciou oxidu vanadičného vápnikom alebo chloridu vanadičného sodíkom, prípadne vodíkom



Van Arkelova a de Boerova metóda (pozri str. 460) je menej výhodná, lebo jodid vanádnatý je málo prchavý

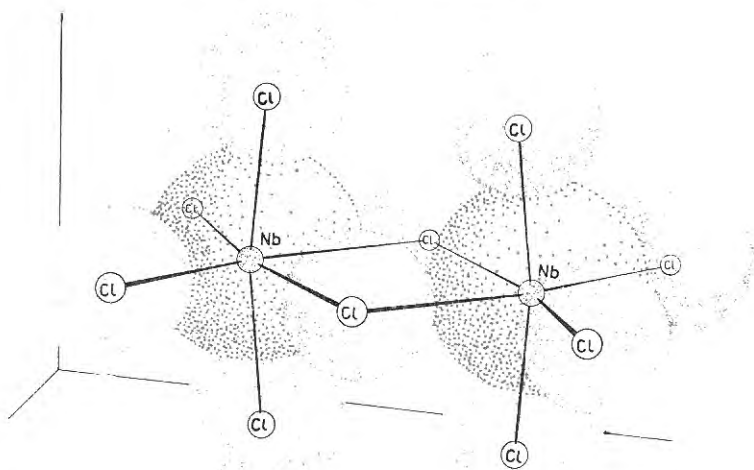
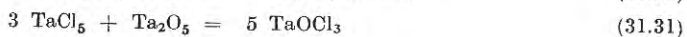
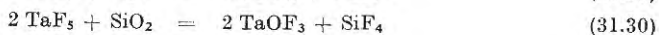
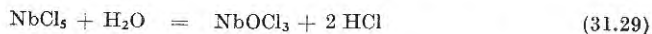


NÍÓB A TANTAL

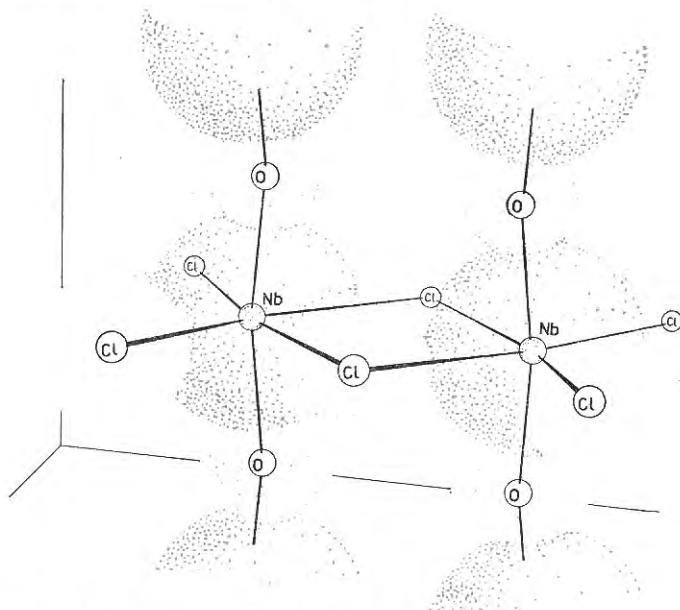
Niób a tantal sú striebrosivé kovy. Na vzduchu sú stále. Sú odolné proti kyselinám aj lúčavke kráľovskej a rozpúšťajú sa len v kyseline fluorovodíkovej.

Niób a tantal sa v zlúčeninách vyskytujú najčastejšie v oxidačnom stupni V, ktorý je v tomto prípade stálejší než pri vanáde. Napríklad halogenidy MX_5 sa tvoria so všetkými štyrmi halogénmi. Chlorid niobičný $NbCl_5$ a chlorid tantaličný $TaCl_5$, ako aj zodpovedajúce bromidy sú monomérmí len v plynnom skupenstve, kým v tuhom skupenstve vznikajú diméry M_2X_{10} , zložené z dvoch deformovaných oktaédrov spojených hranou (obr. 31.4).

Okrem *oxid-trihalogenidov* MOX_3 jestvujú aj *dioxid-halogenidy* MO_2X . Prvé možno pripraviť napr. týmito reakciami



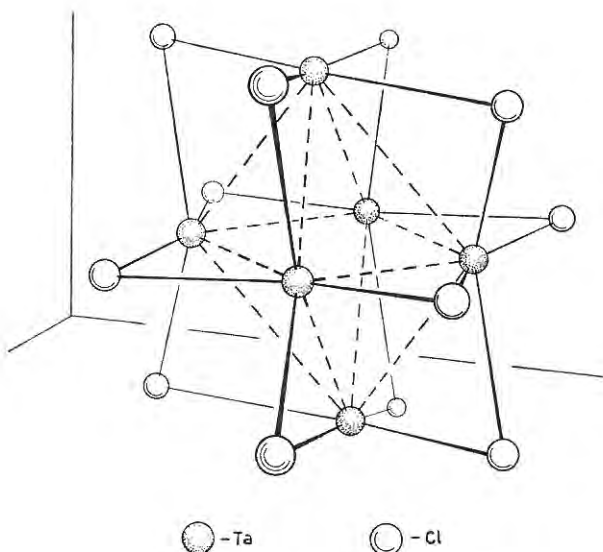
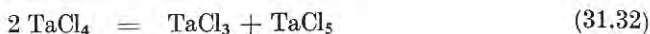
Obr. 31.4. Model molekuly $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$



Obr. 31.5. Model časti reťazca oxid-chloridu niobičného

Oxid-halogenidy sú polymérmi, napr. **oxid-chlorid niobičný** NbOCl_3 má štruktúru znázornenú na obr. 31.5. Hydrolýzou viacerých halogenidov MX_5 (napr. chloridu tantaličného) vzniká priamo hydratovaný oxid M_2O_5 .

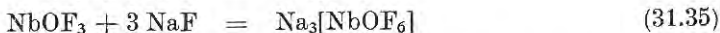
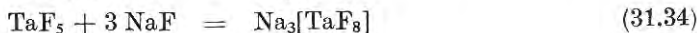
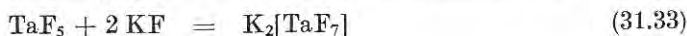
Halogenidy MX_5 sa len obťažne (napr. hliníkom) redukujú na halogenidy MX_4 , ktoré majú silno redukčné vlastnosti (napr. vyredukujú vodík z vody). **Chlorid tantaličitý** TaCl_4 zahriatím disproporcionuje:



Obr. 31.6. Model klasteru $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ v zlúčenine $\text{Ta}_6\text{Cl}_{14}$

Halogenidy MX_2 nie sú známe, jestvujú však klasterové zlúčeniny steehiometrického zloženia $\text{MX}_{2,33}$, stabilizované väzbou „kov—kov“. Napríklad zlúčeniny $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$ a $\text{Ta}_6\text{Cl}_{14}$ možno považovať za chloridy komplexných iónov $[\text{M}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$ (obr. 31.6).

Halogenidy a oxid-halogenidy niobičné a tantaličné tvoria rozmanité komplexné zlúčeniny, v ktorých majú atómy týchto kovov vysoké koordinačné čísla.

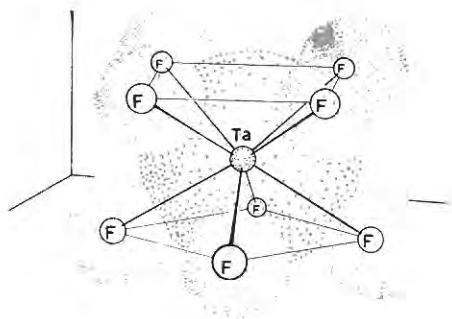


Anión $[\text{TaF}_8]^{-3}$ má tvar štvorcovej antiprizmy (obr. 31.7).

Oxid niobičný Nb_2O_5 i **oxid tantaličný** Ta_2O_5 sa takisto ťažšie redukujú než oxid vanadičný. Napríklad redukciou oxidu niobičného horčíkom vzniká **oxid niobitý**

Nb_2O_3 , kým oxid tantaličný sa redukuje len na oxid tantaličitý TaO_2 . Redukciou oxidu niobičného vodíkom sa tvorí oxid niobičitý NbO_2 .

Oxid niobičný a tantaličný majú kyselinotvorné vlastnosti. Tavením oxidu niobičného s hydroxidom sodným vzniká niobičnan trisodný Na_3NbO_4 , tavením s uhličitanom sodným vzniká oxid sodno-niobičný NaNbO_3 s perovskitovou štruktúrou (t. j. neobsahuje anión NbO_3^-). Podobne ako vanád, aj niób a tantal tvoria kondenzované polyanióny, napr. $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ a $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$.



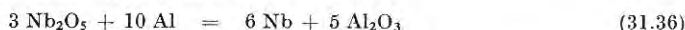
Obr. 31.7. Model aniónu $[\text{TaF}_6]^{3-}$

VÝSKYT V PRÍRODE, PRÍPRAVA A POUŽITIE NIÓBU A TANTALU

Obidva tieto prvky sa v zemskej kóre vyskytujú veľmi vzácne (niób $2 \cdot 10^{-4}$ mólových %, tantal $1,8 \cdot 10^{-5}$ mólových %) v podobe minerálu premenného zloženia $(\text{Fe}, \text{Mn})[(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3]_2$. Ak obsahuje viac nióbu než tantalu, nazýva sa *kolumbitom*, v opačnom prípade *tantalitom*.

Oddeľovanie nióbu a tantalu navzájom je zložité. Konečnými produktmi sú zlúčeniny K_2NbOF_6 (rozpustnejšia) a K_2TaF_7 (menej rozpustná); z prvej sa niób vyredukuje hliníkom a z druhej sa tantal vylúči elektrolýzou jej taveniny.

Niób možno aluminotermicky pripraviť aj z oxidu



Niób sa pridáva do austenitických ocelí na zabránenie medzizrnovej korózie. Tantal pre svoju chemickú odolnosť sa používa na zhotovovanie reakčných nádob.

32. PODSKUPINA CHRÓMU

Do VIa podskupiny periodickej sústavy patria prvky *podskupiny chrómu*: chróm, molybdén a volfrám.

Chróm a molybdén majú analogickú elektrónovú konfiguráciu valenčných orbitálov $((n-1)d^5 (ns)^1$, na rozdiel od volfrámu, ktorý v základnom stave má elektrónovú konfiguráciu valenčných orbitálov $((n-1)d^4 (ns)^2$. Jednako pre podobné kovové a iónové polomery (tab. 32.1) sa molybdén a volfrám po chemickej stránke navzájom veľmi podobajú a podstatne sa líšia od chrómu.

Tabuľka 32.1

ATÓMOVÉ VLASTNOSTI PRVKOV PODSKUPINY CHRÓMU

	Cr	Mo	W
Ionizačná energia [eV]			
M = M ⁺ + e	6,764	7,10	7,98
M ⁺ = M ²⁺ + e	16,49	16,15	17,7
M ²⁺ = M ³⁺ + e	30,95	27,13	...
M ³⁺ = M ⁴⁺ + e	50	46,4	...
M ⁴⁺ = M ⁵⁺ + e	73	61,2	...
M ⁵⁺ = M ⁶⁺ + e	91	68	...
Kovový polomer [nm]	0,130	0,139	0,141
Iónový polomer [nm]			
M ²⁺	0,084	...	...
M ³⁺	0,063	...	...
M ⁴⁺	...	0,070	0,070
M ⁶⁺	0,052	0,062	0,062
Kovalentný polomer [nm]	0,1186	0,1296	0,1304
Elektronegativita podľa Paulinga	1,6	1,8	1,7

Najvyšší oxidačný stupeň všetkých týchto prvkov je VI v súhlase s počtom elektrónov vo valenčných orbitáloch ich atómov. Chrómové zlúčeniny sú silné oxidačné činidlá a jestvujú len ako kyslíkaté zlúčeniny, napr. CrO₃ a Cr₂O₇²⁻, avšak nie v podobe halogenidov. Naproti tomu zlúčeniny molybdénové a volfrámové nemajú výrazné oxidačné vlastnosti a vystupujú tiež ako stabilné halogenidy, napr. MoF₆, WBr₆ a i. Pri molybdéne a volfráme najstálejšou formou sú kyslíkaté zlúčeniny

molybdénové a volfrámové, na rozdiel od chrómu, kde najstálejšie sú zlúčeniny chromité.

Podobnosť s prvkami VIb podskupiny, najmä so sírou, do istej miery prejavuje len chróm v oxidačnom stupni VI; napr. anióny CrO_4^{2-} a SO_4^{2-} majú tetraedrickú konfiguráciu, viaceré ich soli sú izomorfné a majú podobnú rozpustnosť, oxidy CrO_3 a SO_3 reagujú s vodou na kyseliny, dioxid-chloridy CrO_2Cl_2 a SO_2Cl_2 majú podobnú molekulovú štruktúru, sú prehavé, ľahko sa hydrolyzujú a pod.

Vlastnosti prvkov podskupiny chrómu ako jednoduchých látok sú uvedené v tab. 32.2.

Tabuľka 32.2

VLASTNOSTI PRVKOV PODSKUPINY CHRÓMU AKO JEDNODUCHÝCH LÁTKO

	Cr	Mo	W
Bod topenia [°C]	1 875	2 610	3 410
Bod varu [°C]	2 199	5 560	5 900
Hustota [g . cm ⁻³]	6,92	10,2	19,3
Atomizačné teplo pri 25 °C [kJ . mol ⁻¹]	397	(653)	(837)
Tvrdosť v Mohsovej stupnici	9,0	...	...
Štandardný potenciál M^{3+}/M [V]	-0,74	cca -0,2	...
Merná tepelná vodivosť pri 25 °C [kJ . m ⁻¹ . s ⁻¹ . K ⁻¹]	0,67	1,46	1,7
Merná elektrická vodivosť pri 0 °C [MS . m ⁻¹]	6,6	19,9	20,4

CHRÓM

Spôsob väzby

Chróm prejavuje v zlúčeninách najčastejšie oxidačný stupeň II, III a VI, v zlúčeninách sa však vyskytuje vo všetkých oxidačných stupňoch od -II do VI (tab. 32.3).

Atóm chrómu stratou troch elektrónov prechádza na kation Cr^{3+} , ktorý má pri oktaedrickej koordinácii elektrónovú konfiguráciu d-orbitálov (t_{2g})³, a to v slabom aj v silnom ligandovom poli. Keďže orbitály t_{2g} sú na polovicu obsadené (po jednom elektróne), chromité komplexy, napr. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ alebo $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$, sú paramagnetické ($\mu_{\text{ef}} = 3,8 \text{ B.M.}$) a kineticky inertné, t. j. vo vodnom roztoku podliehajú len veľmi pomaly substitučným reakciám (pozri str. 562).

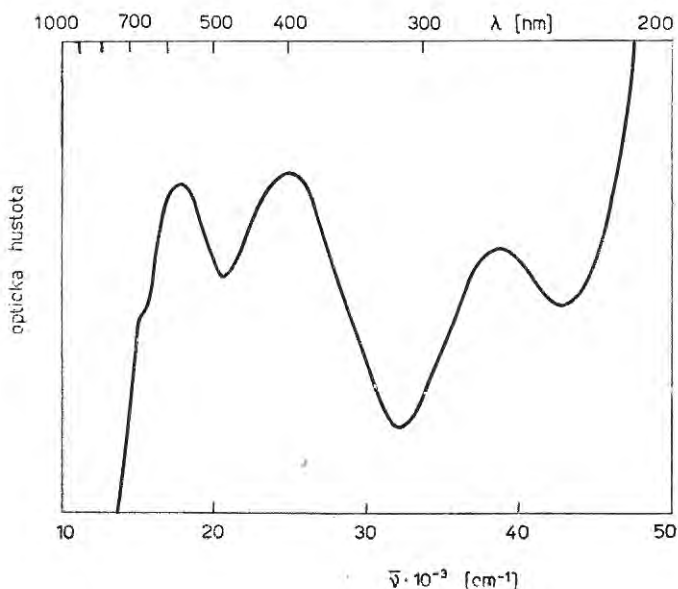
Chromité soli sú obvykle sfarbené fialovo alebo zeleno. Napríklad hexaakvachromitý kation absorbuje svetelné žiarenie pri 17 400 cm⁻¹ a 24 600 cm⁻¹ (t. j. pri cca 570 nm a pri cca 400 nm), čiže v žltej a čiastočne v modrej oblasti spektra (obr. 32.1), v dôsledku čoho je sfarbený fialovo. Týmto dvom absorpčným pásmo zodpovedajú prechody (t_{2g})² (e_g)¹ $\leftarrow$ (t_{2g})³ a (t_{2g})^a (e_g)^{3-a} $\leftarrow$ (t_{2g})³ iónu Cr^{3+} v slabom oktaedrickom poli (obr. 32.2). Ďalší možný prechod (t_{2g})^b (e_g)^{3-b} $\leftarrow$ (t_{2g})³ spôsobuje absorpciu v blízkej ultrafialovej oblasti (pri 37 000 cm⁻¹, t. j. cca 270 nm).

Tabuľka 32.3

KOORDINAČNÉ POLYÉDRE ATÓMU CHRÓMU

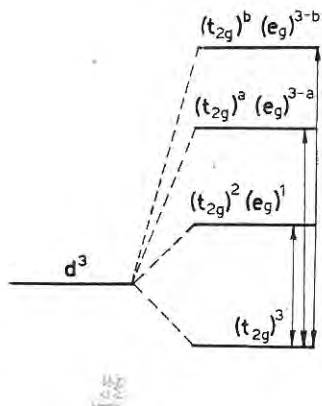
Koordinačné číslo	Polyéder	Oxidačný stupeň	Príklady
4	tetraéder	IV V VI	CrO_4^{4-} CrO_4^{3-} CrO_4^{2-} ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; CrO_2Cl_2
6	oktaéder	-I 0 I II III IV V	$\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ $\text{Cr}(\text{CO})_6$ $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^+$ $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ $[\text{CrF}_6]^{2-}$ $[\text{CrOCl}_5]^{2-}$
8	deformovaný dodekaéder	V	$[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]^{3-}$

Existujú aj zlúčeniny chrómu s oxidačným stupňom – II, ich štruktúra však nie je jasná.



Obr. 32.1. Absorpčné spektrum hexaakvachromitého kationu

Na rozdiel od chromitého katiónu má chrómnatý katión odlišné usporiadanie štyroch elektrónov v d-orbitáloch podľa toho, či je umiestnený v slabom ligandovom poli: $(t_{2g})^3 (e_g)^1$ alebo v silnom ligandovom poli $(t_{2g})^4$ (symetrie O_h). Príslušné oktaedrické chrómnaté zlúčeniny sú v oboch prípadoch paramagnetické, avšak magnetický moment vysokospinového komplexu zodpovedá štyrom nespáreným elektrónom (asi 4,9 B.M.), na rozdiel od nízko-spinového komplexu, kde zodpovedá len dvom nespáreným elektrónom (asi 2,8 B.M.).



Obr. 32.2. Štiepenie základného stavu iónu Cr^{3+} v oktaedrickom ligandovom poli

V označení elektrónovej konfigurácie druhého a tretieho vzbudeného stavu a b nadobúdajú necelistvých hodnôt medzi 1 a 2

Zatiaľ čo pre chromité a chrómnaté zlúčeniny je charakteristická oktaedrická konfigurácia atómu chrómu, v zlúčeninách chrómových má atóm Cr^{VI} tetraedrickú koordináciu. Elektrónová štruktúra aniónu CrO_4^{2-} je vo všeobecných rysoch obdobná elektrónovej štruktúre aniónu MnO_4^- (pozri str. 618), s ktorým je izoelektrónový. Chrómanový anión má absorpčný pás vo viditeľnej oblasti spektra ($\epsilon^* \leftarrow t_1$; $27\,000\text{ cm}^{-1}$), ktorý zodpovedá absorpcii modrofialového svetla, v dôsledku čoho sú chrómany sfarbené žlté. Keďže v elektrónovej štruktúre aniónu CrO_4^{2-} nie sú nespárené elektróny, chrómany sú prakticky diamagnetické (ich slabý teplotne nezávislý paramagnetizmus má odlišný pôvod).

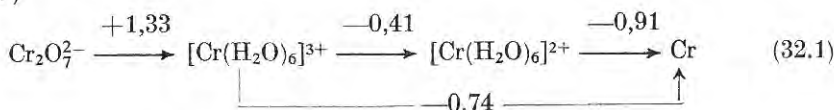
Na rozdiel od vysokých oxidačných stupňov, ktoré sa rovnako ako pri iných prechodných kovoch stabilizujú ligandmi s vysokou elektronegativitou (kyslík, fluór), nízke oxidačné stupne stabilizujú ligandy schopné vytvárať datívne π -väzby. Ako príklad možno uviesť hexakarbonyl chrómu $\text{Cr}^0(\text{CO})_6$ alebo pentakarbonylchromidový anión $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{CO})_5]^{2-}$, prípadne zlúčeniny s tzv. sendvičovou štruktúrou (pozri str. 550), ako je bis(cyklopentadienyl)chrómnatý komplex $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr}^{\text{II}}$ (chromocén) alebo bis(η -benzén)-chróm $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}^0$.

CHROM AKO JEDNODUCHÁ LÁTKA

Chróom je striebrobiely kov, ktorý sa dá vysoko vyleštiť. Kryštalizuje v kubickej priestorovo centrovanej štruktúre. Hoci je neušľachtilým kovom, pri obvyčajnej teplote odoláva atmosférickej korózii, lebo sa rýchlo pofahuje tenkou neviditeľnou vrstvičkou oxidu, ktorá ho chráni pred ďalšími účinkami atmosféry. Pre túto vlastnosť sa chróm používa ako povrchová ochrana železa (elektrolytické pochromovanie).

Chemickú pasiváciu chrómu možno ešte viac prehĺbiť jeho anodickou oxidáciou alebo ponorením do roztokov oxidačných činidiel (koncentrovaná kyselina dusičná, kyselina dichrómová, peroxid vodíka), čím sa stáva odolný aj proti účinku zriedených kyselín, keďže sa tým jeho elektródový potenciál stáva značne pozitívnym (až $+1,3$ V namiesto $-0,71$ V v aktívnom stave).

Oxidačno-redukčné vlastnosti chrómu a jeho zlúčenín v kyslom vodnom prostredí charakterizuje jeho diagram štandardných oxidačno-redukčných potenciálov (údaje vo V)



ZLÚČENINY CHRÓMU

Spomedzi zlúčenín chrómu najobvyklejšie sú *zlúčeniny chromité* a *chrómové*. V ostatných oxidačných stupňoch je chróm na vzduchu nestály, keďže reaguje s kyslíkom a často i s vodou (vlhkosťou). Preto takéto zlúčeniny treba pripravovať a uchovávať v ochrannej inertnej atmosfére.

Podobne ako pri ostatných prechodných prvkoch aj pri chróme vysoké oxidačné stupne sa stabilizujú ligandmi s vysokou elektronegativitou. Preto napr. pri halogenidoch najvyššie oxidačné stupne sa dosahujú pri fluoridoch (porovnaj tab. 32.4).

Tabuľka 32.4

HALOGENIDY CHRÓMU

VI	CrF ₆			
V	CrF ₅			
IV	CrF ₄	CrCl ₄	CrBr ₄	
III	CrF ₃	CrCl ₃	CrBr ₃	CrI ₃
II	CrF ₂	CrCl ₂	CrBr ₂	CrI ₂

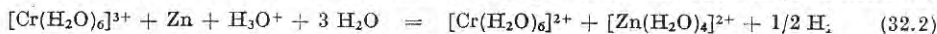
Niektoré z nich sú veľmi nestále: **fluorid chrómový** CrF₆ sa rozkladá už nad -100 °C, **jodid chromitý** CrI₃ za obyčajnej teploty. Stabilný je najmä **fluorid chromitý** CrF₃ a **chlorid chromitý** CrCl₃.

Zlúčeniny chrómnaté

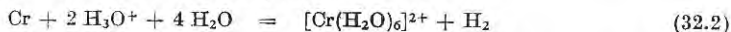
Ako vidieť z diagramu štandardných oxidačno-redukčných potenciálov, vo vodnom prostredí sú chrómnaté zlúčeniny silným redukčným činidlom. Môžu sa oxidovať atmosférickým kyslíkom i hydroxóniovými kationmi na zlúčeniny chromité.

Kým oxidácia kationmi H_3O^+ prebieha pomaly, oxidácia chrómnatých zlúčenín v roztoku účinkom kyslíka je taká rýchla, že sa táto reakcia využíva na kvantitatívne stanovenie alebo na odstraňovanie stopových množstiev kyslíka z plynu (napr. z dusíka) bubľajúceho cez roztok chrómnatej soli.

V kyslom vodnom roztoku možno chrómnaté soli pripraviť redukciov chromitých soli zinkom



alebo rozpúšťaním práškoveho chrómu v zriedenej kyseline

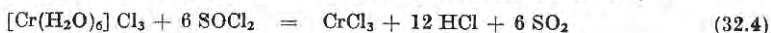


Obvykle touto reakciou vznikajú modro sfarbené soli hexaakvachrómnaté, ktoré možno izolovať aj v kryštaličkom stave. Z vodného roztoku sa vylučuje ako pentahydrát $\text{CrSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. **Monohydrát síranu hexaakvachrómnateho** $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ je izomorfny so zelenou skalicou $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pozri str. 636), lebo kation chrómnatý a železnatý majú podobné iónové polomery. Známe sú však aj komplexy s inými ligandmi, nielen s molekulami vody, napr. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $\text{K}_4[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ a i. Komplex s hydrazínom zloženia $\text{CrCl}_2 \cdot 2 \text{N}_2\text{H}_4$ je vo vode nerozpustný a na vzduchu sa prakticky neoxiduje. Podobne stály je aj **monohydrát octanu chrómnateho** $[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, ktorý na rozdiel od ostatných zlúčenín chrómnatých je diamagnetický, keďže má štruktúru diméru, kde štyri elektróny z d-orbitálov každého atómu chrómu sú navzájom spárené za tvorby väzieb chróm—chróm, podobne ako pri octane mednatom s analogickou štruktúrou (pozri str. 553).

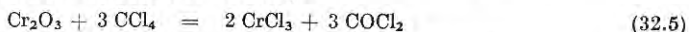
Bezvodé soli (napr. halogenidy) chrómnaté nemožno pripraviť zahrievaním kryštalohydrátov, lebo spravidla nastáva ich hydrolyza. Pripravujú sa obvykle reakciou chrómu s plynými halogenovodíkmi (fluorovodíkom, chlorovodíkom, bromovodíkom), prípadne priamym zlučováním chrómu s jódom.

Zlúčeniny chromité

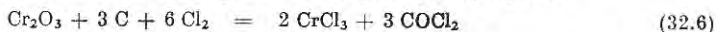
Priamou reakciou chrómu s chlóróm vzniká **chlorid chromitý** CrCl_3 v podobe fialových kryštálov, ktoré možno pripraviť aj dehydratáciou kryštalohydrátu chloridom tionylu



ďalej zahrievaním oxidu chromitého s chloridom uhličitým



alebo reakciou oxidu chromitého s uhlíkom v prúde chlóru pri zvýšenej teplote



Bezvodý chlorid chromitý sa vo vode prakticky nerozpúšťa. Jeho rozpúšťanie sa veľmi urýchli pridaním malého množstva chloridu chrómnateho.

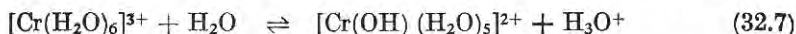
Zo zeleného roztoku chloridu chromitého vykryštalizuje tmavozelený dihydrát chloridu dichloro-tetraakvachromitého $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, ktorý je jedným z izomérov hexahydrátu chloridu chromitého $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Ďalšie dva hydrátové izoméry sú jasnozelený monohydrát chloridu chloro-pentaakvachromitého $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a sivomodrý chlorid hexaakvachromitý $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$. V roztoku jestvujú všetky tri izoméry vo vzájomnej rovnováhe závislej od teploty, koncentrácie a zloženia roztoku.

Okrem akvakomplexov jestvuje aj veľký počet jednojadrových i viacjadrových komplexných zlúčenín chromitých s inými ligandmi, ako je napr. amoniak, etyléndiamín, anióny kyanidové, tiokyanatanové, štaveľanové a i. Atóm chrómu má v týchto komplexoch spravidla koordinačné číslo šesť a oktaedrickú koordináciu. Pretože chromité komplexy v roztoku podliehajú len pozvoľna substitučným reakciám (t. j. sú kineticky inertné), možno z roztokov izolovať veľký počet „zmiešaných“ komplexov s heterogénnou koordinačnou sférou. Tieto komplexy majú

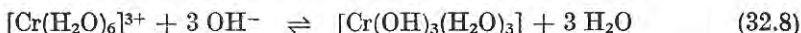
rozmanité sfarbenie. Ako príklad možno uviesť chlorid hexaamminchromitý $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, ktorý je predstaviteľom tzv. *luteosolí* (latinsky luteus znamená žltý), chlorid chloro-pentaamminchromitý $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ ako predstaviteľa tzv. *purpureosolí* (latinsky purpureus znamená purpurový), ďalej tetraamminodiamminchromitan amónny $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, tzv. *Reineckeho soli* a t.

Katión hexaakvachromitý $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ je zložkou mnohých chromitých solí, napr. tmavofialového síranu chromito-draselného $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, tzv. *kamenca chromitého*, ktorý je izomorfny s ostatnými kamencami (pozri str. 482). Modrofialový roztok kamenca chromitého je stály len za studena. Zahriatím sa sfarbuje na zeleno, keďže v dôsledku hydrolyzy vznikajú rozličné viacjadrové chromité komplexy s kyslíkovými a síranovými mostíkmi. Kamenec chromitý a od neho odvodené komplexy sa používajú v garbiarstve pri vyčiňovaní koží.

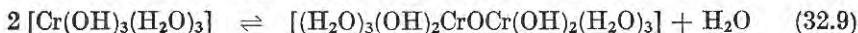
Za studena hydrolyza hexaakvachromitého katiónu neprebíha tak hlboko ako pri zvýšenej teplote, ale vzniká spravidla len hydroxo-pentaakvachromitý katión



Postupným pridávaním roztoku hydroxidu sa odstraňujú protóny aj z ďalších koordinovaných molekúl vody, až kým vznikne neutrálny trihydroxo-triakvachromitý komplex, zodpovedajúci hydratovanému hydroxidu chromitému



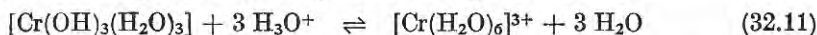
Tento komplex má malú rozpustnosť, ktorá sa ešte zníži v dôsledku jeho pozvoľnej kondenzácie za vzniku viacjadrových komplexov pospájaných kyslíkovými mostíkmi, čo sa prejaví ako vylučovanie sivozelenej gélovej zrazeniny



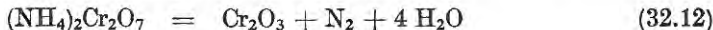
atď. V nadbytku hydroxidových aniónov sa zrazenina hydroxidu chromitého začína opäť rozpúšťať na zelený roztok chromitanu



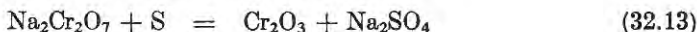
Hydroxid chromitý je amfotérny, rozpúšťa sa nielen v roztokoch hydroxidov alkalických kovov, ale aj v roztokoch kyselín na zodpovedajúce soli



Dehydratáciou možno z neho pripraviť zelenosfarbený oxid chromitý Cr_2O_3 , ktorý sa používa ako pigment (*chrómová zeleň*). Obvyklejší spôsob prípravy oxidu chromitého je však termický rozklad dichrómanu amónneho

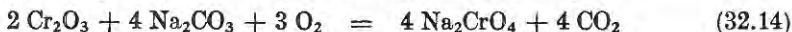


alebo redukcia dichrómanu alkalického kovu sírou

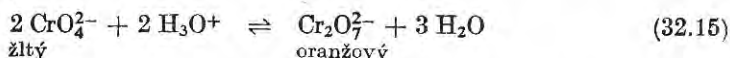


Zlúčeniny chrómové

Oxidáciou oxidu chromitého kyslíkom pri zvýšenej teplote (t. j. pražením na vzduchu) v zásaditom prostredí vznikajú žlté sfarbené *chrómany*

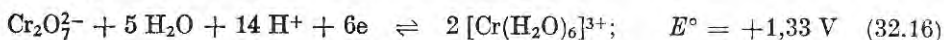


Chrómanový anión CrO_4^{2-} je vo vodnom roztoku stály len v zásaditom prostredí, okysľovaním sa rovnováha rýchlo posúva k tvorbe oranžovo sfarbených **dichrómanových aniónov** $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

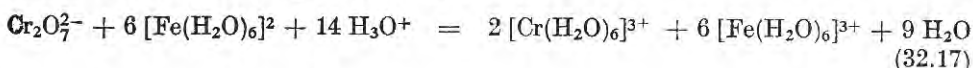


V koncentrovaných silno kyslých roztokoch jestvujú aj vyššie kondenzované **kyseliny trichrómové** $\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ a **tetrachrómové** $\text{H}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$.

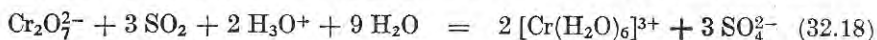
Dichrómanový anión, ktorý má štruktúru dvoch tetraédrov spojených navzájom atómom kyslíka, má silno oxidačné vlastnosti



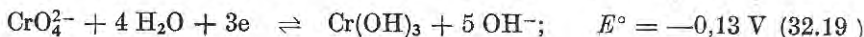
Táto jeho schopnosť sa využíva v odmernej analýze pri stanovení rozličných oxidovateľných látok, napr. železnatých katiónov



alebo pri príprave chromitých solí z dichrómanov redukciou oxidom siričitým

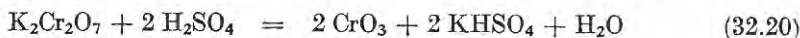


Chrómany majú podstatne slabšie oxidačné účinky než dichrómany

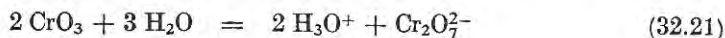


preto sa na tento účel prakticky takmer nevyužívajú.

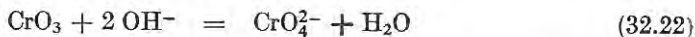
Pridaním koncentrovanej kyseliny sírovej do koncentrovaného roztoku dichrómanu draselného sa vylúčia tmavočervené ihličkovité kryštály **oxidu chrómového** CrO_3



Oxid chrómový je dobre rozpustný vo vode na **kyselinu dichrómovú** $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, ktorá je stála len v roztoku

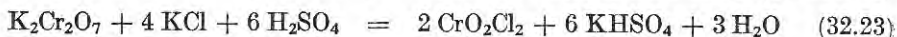


V zásaditých roztokoch vznikajú chrómany

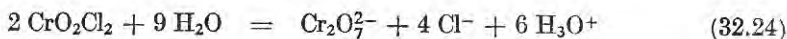


Chrómany a dichrómany alkalických kovov, ako aj amónne soli sú vo vode dobre rozpustné. Málo rozpustný **chróman olovnatý** PbCrO_4 sa upotrebuje ako pigment (*chrómová žltá*).

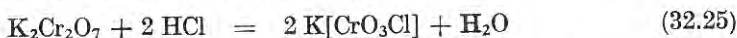
Zahrievaním dichrómanu draselného s chloridom draselným v prostredí koncentrovanej kyseliny sírovej vydestiluje z reakčnej zmesi **chlorid chromylu** CrO_2Cl_2



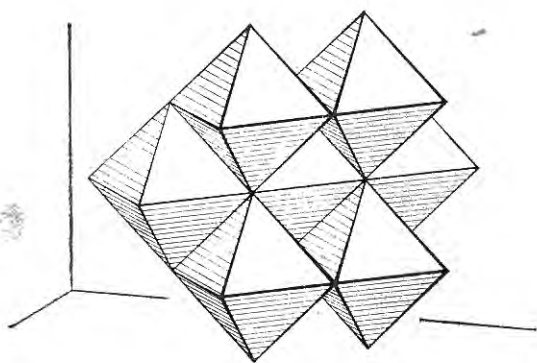
Je to tmavočerveno sfarbená prehavá kvapalina so silno oxidačnými vlastnosťami, ktorá sa vodou ihneď hydrolyzuje na kyselinu dichrómovú a kyselinu chlorovodíkovú



Z roztoku dichrómanu draselného v kyseline chlorovodíkovej vykryštalizuje oranžovo sfarbený **chlorochróman draselný** $K[CrO_3Cl]$



Známe sú aj rozličné *peroxokomplexy* chrómu. Napríklad okyslený roztok dichrómanu draselného vytvára s peroxidom vodíka modro sfarbený peroxokomplex $Cr^{VI}O(O_2)_2$, ktorý možno extrahovať do éteru, kde je stálejší. Ak sa do tohto éterového roztoku pridá pyridín alebo podobná Lewisova zásada, vykryštalizuje po odparení éteru oxo-diperoxochrómový adičný produkt zloženia $Cr^{VI}O(O_2)_2 \cdot py$, ktorý má molekulu tvaru pentagonálnej pyramídy.



Obr. 32.3. Model aniónu $Mo_7O_{24}^{4-}$

V zásaditom prostredí reaguje chróman draselný s peroxidom vodíka na červeno-hnedo sfarbený peroxokomplex chromičný $M_3^I[Cr^V(O_2)_4]$. Kyslíkové atómy štyroch rovnocenných peroxoskupín tu vytvárajú okolo atómu Cr^V deformované dodekaedrické usporiadanie.

Zlúčeniny chromičné a chromičité sú spravidla stále len v bezvodom stave, napr. v podobe halogenidov a oxid-halogenidov. Vo vodnom roztoku sa rýchlo disproportionujú:



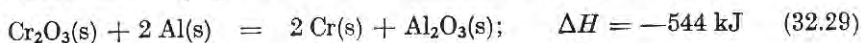
VÝSKYT V PRÍRODE, PRÍPRAVA A POUŽITIE CHRÓMU

Chróm sa v zemskej kôre vyskytuje dosť zriedkavo ($6 \cdot 10^{-3}$ mólových %), najmä v podobe minerálu *chromitu* $FeCr_2O_4$. Je to podvojný oxid železnato-chromitý so štruktúrou spinelu (pozri str. 259). Redukciou chromitu uhlíkom v elektrickej peci



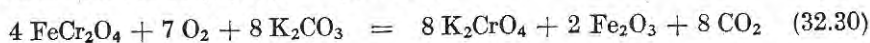
vzniká zliatina chrómu a železa, tzv. *ferochróm*, ktorý sa pridáva ako prísada do ocelí, keďže podstatne zlepšuje ich vlastnosti. Malé množstvá chrómu (1 až 2 %) zvyšujú pevnosť a húževnatosť ocele, väčšie množstvá (4 až 10 %) zvyšujú pevnosť pri vysokých teplotách a odolnosť proti korózii. Zliatiny železa s chrómom a niklom (napr. 18 % chrómu a 8 % niklu) sa nazývajú *nehrdzavejúce ocele* a pre ich odolnosť proti chemickým a atmosferickým vplyvom sa rozsiahle upotrebovávajú v chemickom a potravinárskom priemysle.

Čistý chróm možno pripraviť z oxidu chromitého aluminotermicky



alebo elektrolýzou roztoku chrómanu chromitého $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3$, obsahujúceho rozličné prísady (síraný, fosforečnaný, boritany).

Okrem ferochrómu sa chromit spracúva na chrómany pražením na vzduchu v prítomnosti zásadito reagujúcej látky, napr. potaše



Chróman draselný sa od nerozpustného zvyšku oddelí vylúžením vodou a po okyslení sa z roztoku kryštalizáciou získa dichróman draselný.

Značná časť chromitu sa upotrebuje aj na výrobu žiaruvzdorných chrómmagnezitových tehál, používaných ako výmurovka vysokých pecí.

MOLYBDÉN A VOLFRÁM

Molybdén a volfrám sa viacerými fyzikálnymi vlastnosťami podobajú na chróm (tab. 32.2). Sú to sivé kovy, kryštalizujúce v kubických priestorovo centrovaných štruktúrach. Vyznačujú sa vysokými bodmi topenia a varu (volfrám je najťažšie taviteľný kov). Lahko sa pasivujú a sú potom značne odolné oproti účinku kyselín a atmosferických vplyvov.

ZLÚČENINY MOLYBDÉNU A VOLFRÁMU

Molybdén a volfrám sa v zlúčeninách vyskytujú v oxidačných stupňoch VI, V, IV, III, II, I, 0 a —II. Najstálejšie z nich sú zlúčeniny molybdénové a volfrámové, ktoré majú podstatne slabšie oxidačné vlastnosti než analogické zlúčeniny chrómové, pričom zlúčeniny volfrámové sú z tohto hľadiska stálejšie než zlúčeniny molybdénové. Odlišnosť od chrómu sa prejavuje aj na zložení halogenidov, keďže pri molybdéne a volfráme sa vyskytujú vo väčšom počte aj halogenidy s vyššími oxidačnými stupňami atómov kovu (tab. 32.5).

Halogenidy molybdénaté a volfrámnaté MX_2 sa podstatne líšia od halogenidov chrómnatých. Napríklad vzorec MoCl_2 vyjadruje len stechiometrické zloženie tejto zlúčeniny, ktorá neobsahuje nijaký jednoduchý ión Mo^{2+} , prípadne atóm Mo^{II} , ale jej štruktúru možno vyjadriť vzorcom $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$. Kation $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ je klasterovým komplexom (pozri str. 552), v ktorom šesť atómov molybdénu sa navzájom viaže väzbami kov-kov, pričom sú umiestnené v rohoch oktaédra, kým osm atómov chlóru je umiestnených v rohoch kocky (obr. 26.23c).

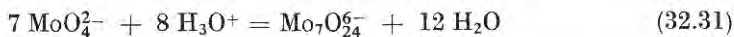
HALOGENIDY MOLYBDÉNU A VOLFRÁMU

VI	MoF ₆ WF ₆	WCl ₆	WBr ₆	
V	MoF ₅	MoCl ₅ WCl ₅	WBr ₅	
IV	MoF ₄ WF ₄	MoCl ₄ WCl ₄	MoBr ₄ WBr ₄	MoI ₄
III	MoF ₃	MoCl ₃	MoBr ₃ WBr ₃	MoI ₃
II		MoCl ₂ WCl ₂	MoBr ₂ WBr ₂	MoI ₂ WI ₂

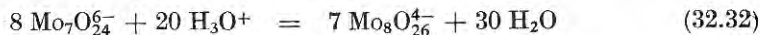
Zlúčenina $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4$ sa nerozpúšťa vo vode, ani v lúčavke kráľovskej. Štyri atómy chlóru, viazané mimo klasterového komplexu, možno nahradiť inými aniónmi, napr. aniónom OH^- za vzniku $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8](\text{OH})_4 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$. Volfrám tvorí obdobné klasterové komplexy.

Ani vyššie halogenidy molybdénu a volfrámu nie sú v tuhom skupenstve monomérmí. Napríklad fluorid molybdeničný MoF_6 je tetramér a chlorid molybdeničný MoCl_5 je dimér (obdobne ako chlorid niobičný, pozri str. 600). V týchto polyméroch sú atómy kovu pospájané prostredníctvom halogenidových mostíkov a majú oktaedrickú koordináciu.

Spomedzi zlúčenín molybdénu a volfrámu najdôležitejšie sú *molybdénany* a *volfrámny*. Možno ich pripraviť reakciou oxidov MoO_3 , prípadne WO_3 s hydroxidmi. Tetraedrické anióny MoO_4^{2-} , prípadne WO_4^{2-} vznikajú len v silno zásaditom prostredí, kým v menej zásaditom až kyslom prostredí sa v závislosti od pH tvoria rozličné *izopolyanióny* (pozri str. 599). Napríklad z roztoku, vznikajúceho rozpúšťaním oxidu molybdénového MoO_3 v koncentrovanom roztoku amoniaku, vykryštalizuje po ochladení molybdénan amónny $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, odparením alebo zneutralizovaním nadbytku amoniaku možno zasa získať kryštalizáciu takmer neutrálneho roztoku ($\text{pH} = 6$) heptamolybdénan hexaamónny $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Jeho vznik možno objasniť kondenzáciou aniónov MoO_4^{2-}



V kyslom prostredí ($\text{pH} = 3$) prebieha kondenzácia ešte hlbšie a vznikajú *okta-molybdénany*



Polymolybdénanové, prípadne *polyvolfrámanové anióny* sú zložené z oktaédrov MO_6 , pospájaných navzájom atómami kyslíka, pričom atómy Mo^{VI} , prípadne W^{VI} , na rozdiel od atómov Cr^{VI} v polychrómanoch (pozri str. 611), majú koordinačné číslo šesť. Napríklad štruktúru aniónu $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ možno znázorniť podľa obr. 32.3.

Volfrám má ešte výraznejšiu tendenciu tvoriť polyanióny než molybdén. Najobvyklejšie sú *hexavolfrámny* s aniónom $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ a *dodekavolfrámny* s aniónom $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$, tzv. *paravolfrámny*, ako aj tzv. *metavolfrámny* s aniónom $\text{W}_{12}\text{O}_{39}^{8-}$. Molybdénany a volfrámny sú spravidla bezfarebné (na rozdiel od chrómanov). S výnimkou solí amónnych a solí alkalických kovov sa vo vode len málo rozpúšťajú.

Okrem izopolyaniónov, vznikajúcich kondenzáciou samotných molybdénanov, prípadne volfrámanov, jestvuje ešte veľký počet *heteropolyaniónov* vznikajúcich

kondenzáciou molybdénanových alebo volfrámanových aniónov s inými kyslíkatými aniónmi, napr. s kremičitanovými, fosforečnanovými, arzeničnanovými, boritanovými, telúranovými a pod. V týchto aniónoch sa nachádza centrálny tetraéder, napr. SiO_4^{4-} alebo PO_4^{3-} , prípadne centrálny oktaéder, napr. TeO_6^{6-} , okolo ktorého sú usporiadané oktaédre MoO_6 , prípadne WO_6 , pospájané atómami kyslíka v rohoch alebo hranách polyédrov. Ako príklad možno uviesť:

$\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$	dodekamolybdátokremičitan
$\text{AsMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$	dodekamolybdátoarzeničnan
$\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$	dodekavolframátosfosforečnan
$\text{BW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$	dodekavolframátoboritan
$\text{TeMo}_6\text{O}_{24}^{6-}$	hexamolybdátotelúran

Redukciou volfrámanov alkalických kovov (napr. vodíkom, volfrámom alebo elektrochemicky) vznikajú intenzívne sfarbené, málo reaktívne tuhé látky premenného zloženia M_xWO_3 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), kde $1 \geq x \geq 0$. V kryštálovej štruktúre týchto látok, nazývaných *volfrámové bronz*y, so stúpajúcim obsahom iónov alkalického kovu zodpovedajúca časť atómov W^{VI} sa nahrádza atómami W^V (čo je nevyhnutné pre zachovanie elektrickej neutrálnosti kryštálu). Volfrámové bronz

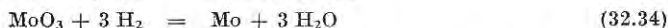
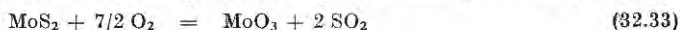
Y majú polovodičové vlastnosti. Sú známe aj obdobné *molybdénové bronz*y. Zlúčeniny molybdénu a volfrámu sa vo všeobecnosti ťažšie redukujú než zlúčeniny chrómu. Nižšie oxidačné stupne sú málo stáť (najmä pri volfráme). Možno ich stabilizovať ligandmi, ktoré môžu tvoriť datívne π -väzby s atómami molybdénu alebo volfrámu. Napríklad Mo^{IV} a W^{IV} sa stabilizujú v podobe oktačyanokomplexov s aniónmi $[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-}$ a $[\text{W}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Redukciou vodnej suspenzie oxidu molybdénového slabými redukovadlami vznikajú tmavomodro sfarbené zrazeniny poväčšinou koloidného charakteru. Dokázala sa existencia viacerých chemických individuí, ktorých spoločnou vlastnosťou je, že priemerný oxidačný stupeň sa pohybuje od päť do šesť, napr. $\text{MoO}_{2,0}(\text{OH})$, $\text{MoO}_{2,5}(\text{OH})_{0,5}$, $\text{MoO}_{2,88} \cdot \text{H}_2\text{O}$ a i. Ich modré sfarbenie sa využíva v analytickej chémii a vo farbiarstve.

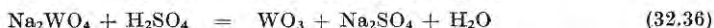
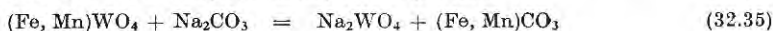
VÝSKYT V PRÍRODE, PRÍPRAVA A POUŽITIE MOLYBDÉNU A VOLFRÁMU

Molybdén a volfrám sú pomerne vzácné prvky. V zemskej kôre sa nachádza poriadkovo 10^{-5} mólových % molybdénu, prípadne volfrámu. V prírode sa vyskytujú najmä v podobe minerálov *molybdenitu* MoS_2 , *volframitu* $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ a *scheelitu* CaWO_4 .

Molybdén sa vyrába redukciou oxidu molybdénového, pripraveného pražením molybdenitu



Oxid volfrámový, potrebný na výrobu volfrámu redukciou vodíkom, sa pripraví z volframitu prevedením na volfráman sodný a nasledujúcim okyslením



Pretože molybdén a volfrám majú veľmi vysoké body topenia, redukciou nevznikajú roz-tavené kovy, ale len kovové prášky, ktoré sa na kompaktný kov požadovaného tvaru a rozmerov spracúvajú lisovaním pri vysokých teplotách a tlakoch (tzv. *prášková metalurgia*). Keďže molybdén a volfrám sa pri vysokej teplote ľahko zlučujú s kyslíkom, treba lisovanie uskutočňovať v ochrannej atmosfére (napr. pod argónom).

Obidva kovy majú rozsiahle priemyselné upotrebenie ako legovacie prísady do ocelí, lebo zvyšujú ich tvrdosť a odolnosť proti vysokým teplotám a korózii. Volfrám sa pre svoj vysoký bod topenia všeobecne používa na zhotovovanie žiarovkových vlákien.

33. PODSKUPINA MANGÁNU

Do VIIa podskupiny periodickej sústavy sa zaraďujú prvky *podskupiny mangánu: mangán, technécium a réniu*.

Atómy všetkých troch prvkov majú elektrónovú konfiguráciu valenčných orbitálov $((n-1)d)^5(ns)^2$. Napriek tomu, podobne ako pri prvkoch v predchádzajúcich podskupinách a aj v VIIa podskupine sa prvok s najnižším atómovým číslom, mangán, vlastnosťami podstatne líši od ďalších dvoch prvkov, technécia a rénia. Z hodnôt kovalentných polomerov (tab. 33.1), ako aj z kovových polomerov (tab. 33.2) možno usúdiť, že vlastnosti rénia sú veľmi ovplyvnené lantanoidovou kontrakciou, takže sú podobné vlastnostiam technécia. Jej dôsledkom je aj vysoká hustota a vysoký bod topenia rénia (tab. 33.2), ktoré prevyšuje len volfrám.

Tabuľka 33.1

ATÓMOVÉ VLASTNOSTI PRVKOV PODSKUPINY MANGÁNU

	Mn	Tc	Re
Ionizačná energia [eV]			
M = M ⁺ + e	7,432	7,28	7,87
M ⁺ = M ²⁺ + e	15,636	15,26	16,6
M ²⁺ = M ³⁺ + e	33,69	29,54	...
M ³⁺ = M ⁴⁺ + e	52	...	...
Kovový polomer [nm]	0,127	0,135	0,137
Iónový polomer [nm]			
M ²⁺	0,080	...	...
M ³⁺	0,066	...	...
M ⁴⁺	0,060	...	0,07
M ⁷⁺	...	0,056	0,056
Kovalentný polomer [nm]	0,1178	0,1271	0,1283
Elektronegativita podľa Paulinga	1,5	1,9	1,9

Hoci všetky tri prvky majú sedem valenčných elektrónov a vzhľadom na to ich maximálny oxidačný stupeň je VII, jednako manganistany sa svojimi silnými oxidačnými vlastnosťami výrazne líšia od technecistanov a renistanov. Najstálejšími zlúčeninami mangánu sú zlúčeniny mangánaté, naproti tomu zodpovedajúce zlúčeniny technécia a rénia v oxidačnom stupni II nie sú známe.

Tabuľka 33.2

VLASTNOSTI PRVKOV PODSKUPINY MANGÁNU AKO JEDNODUCHÝCH LÁTKO

	Mn	Tc	Re
Bod topenia [°C]	1 244	2 140	3 180
Bod varu [°C]	2 097	...	5 900
Hustota [g . cm ⁻³]	7,2 (20°)	...	20,53
Atomizačné teplo pri 25 °C [kJ . mol ⁻¹]	280	(649)	(791)
Tvrdosť v Mohsovej stupnici	5,0	...	...
Štandardný potenciál M ²⁺ M [V]	-1,18	...	...
Merná elektrická vodivosť pri 0 °C [MS . m ⁻¹]	...	...	5,0

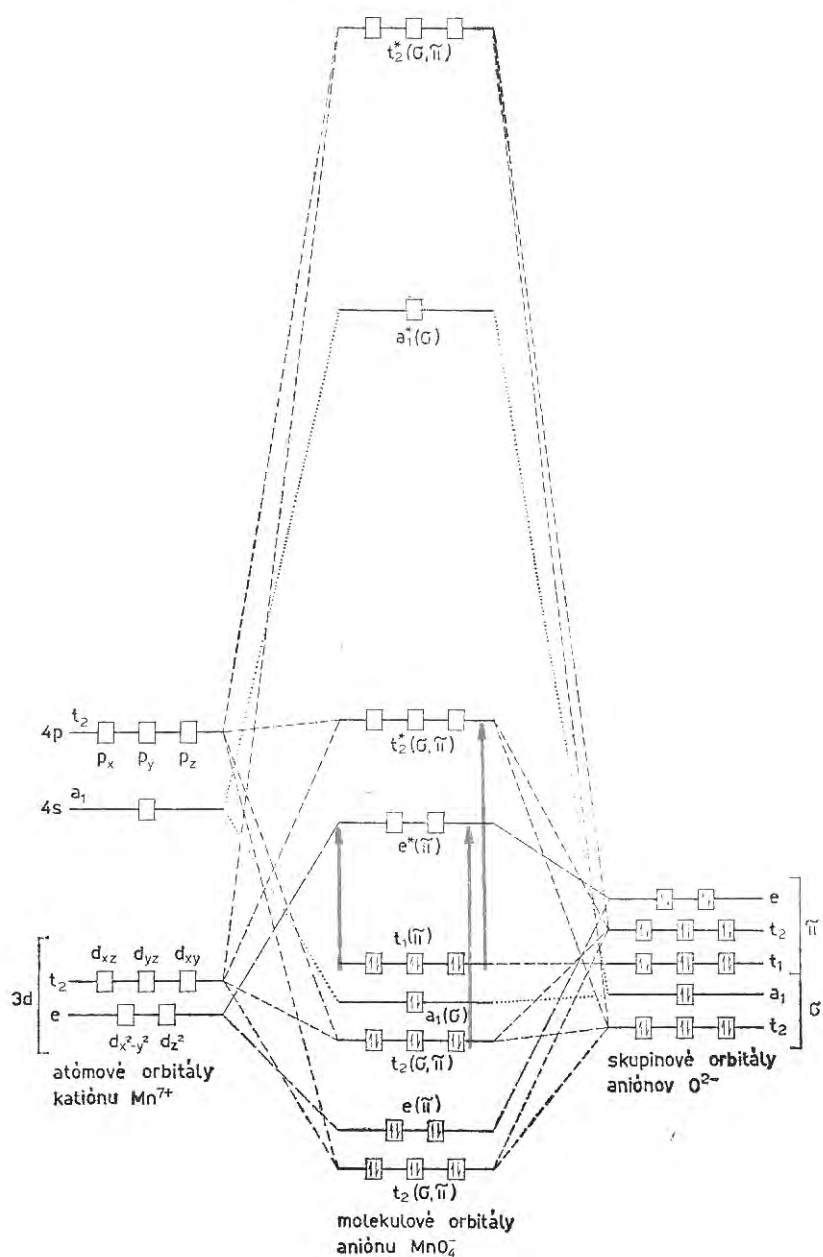
Uvedené prvky majú však aj niektoré spoločné znaky; napr. ich oxidy typu MO₂ sú značne stabilné. Podobnosť sa prejavuje aj oproti susedným prvkom v rámci periódy: všetky tvoria anióny typu MO₄²⁻, napr. v chrómanoch, mangánanoch a železanoch. V oxidačnom stupni VII možno pozorovať aj podobnosť s prvkami VIIb podskupiny, halogénmi, keďže napr. atómy Cl^{VII} a Mn^{VII} majú formálne podobnú (osemelektrónovú) konfiguráciu vonkajšej elektrónovej vrstvy. Napríklad manganištany i chloristany majú tetraedrickú štruktúru aniónov, sú izomorfné (vytvárajú zmesové kryštály), majú oxidačné vlastnosti a pod.

MANGÁN

Spôsob väzby

Pri atóme mangánu je všetkých päť 3d-orbitálov obsadených po jednom elektróne, čo je také stabilné usporiadanie, že sa najľahšie odovzdávajú dva elektróny zo 4s-orbitálu; tým je podmienená mimoriadna stálosť oxidačného stupňa II. Atóm mangánu v zlúčeninách mangánatých má najčastejšie oktaedrickú koordináciu. Zlúčeniny mangánaté sú paramagnetické. Magnetický moment vysokospinových mangánatých komplexov, t. j. komplexov s ligandmi vytvárajúcimi slabé ligandové pole symetrie O_h, ako je napr. [Mn(H₂O)₆]²⁺, zodpovedá elektrónovej konfigurácii d-orbitálov (t_{2g})³ (e_g)² s piatimi nespárenými elektrónmi (μ_{ef} ≈ 5,92 B.M.). Pri nízko-spinových mangánatých komplexoch, s ligandmi vytvárajúcimi silné ligandové pole symetrie O_h, napr. [Mn(CN)₆]⁴⁻, magnetický moment zodpovedá elektrónovej konfigurácii d-orbitálov (t_{2g})⁵ s jedným nespáreným elektrónom (μ_{ef} ≈ 1,73 B.M.).

Vysokospinové oktaedrické zlúčeniny mangánaté a manganité s konfiguráciou (t_{2g})³ (e_g)², prípadne (t_{2g})³ (e_g)¹, sú kineticky labilné a ľahko podliehajú substitučným reakciám vo vodnom roztoku. Naproti tomu nízko-spinové oktaedrické komplexy mangánu s konfiguráciou (t_{2g})⁶, (t_{2g})⁵ a (t_{2g})⁴, napr. [Mn^I(CN)₆]⁵⁻, [Mn^{II}(CN)₆]⁴⁻ a [Mn^{III}(CN)₆]³⁻, sú kineticky inertné (pozri str. 562).



Obr. 33.1. Energetický diagram molekulových orbitálov v anióne MnO_4^{2-}
 Farebnými šipkami sú vyznačené tri elektrónové prechody (pozri text)

Všetky zlúčeniny mangánu, ktoré majú elektróny v d-orbitáloch, sú farebné. Intenzívne sfarbené sú však aj zlúčeniny manganisté, napriek tomu, že atóm Mn^{VII} neobsahuje v d-orbitáloch elektróny. Absorpcia viditeľného žiarenia je tu podmienená iným typom elektrónových prechodov ako $d \leftarrow d$ -prechodmi.

Anión MnO_4^- má atóm Mn^{VII} tetraedricky koordinovaný štyrmi atómami kyslíka a jeho energetický diagram molekulových orbitálov je znázornený na obr. 33.1. Tento ukazuje na veľmi významnú účasť π -väzieb vo väzbovom systéme aniónu MnO_4^- .

Tabuľka 33.3

KOORDINAČNÉ POLYÉDRE ATÓMU MANGÁNU

Koordinačné číslo	Polyéder	Oxidačný stupeň	Príklady
4	tetraéder	—III	$[Mn(NO)_3CO]$
		II	$[MnCl_4]^{2-}$
		V	MnO_4^{3-}
		VI	MnO_4^{2-}
		VII	MnO_4^-
5	štvorec	II	$[Mn(H_2O)_4]^{2+}$
		—I	$[Mn(CO)_5]^-$
		III	$[MnCl_5]^{2-}$
6	oktaéder	0	$[Mn_2(CO)_{10}]$
		I	$[Mn(CN)_6]^{3-}$
		II	$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$; $[Mn(CN)_6]^{4-}$
		III	$[Mn(CN)_6]^{3-}$; $[MnF_6]^{3-}$
		IV	$[MnCl_6]^{2-}$

Pretože v manganistanovom anióne niet nespárených elektrónov, mal by byť diamagnetický. V skutočnosti prejavuje slabý teplotne nezávislý paramagnetizmus, ktorý nesúvisí s nespárenými elektrónmi. Purpurové sfarbenie manganistanového aniónu je spôsobené vzbudením elektrónu z neväzbového orbitálu do najbližšieho protiväzbového orbitálu ($e^* \leftarrow t_1$), ktoré nastáva pri $18\,300\text{ cm}^{-1}$ (asi 546 nm), čím sa absorbuje žltozelená oblasť spektra a prechádza modré a fialové žiarenie, ktoré vnímame ako fialové sfarbenie. Ďalšie dva spôsoby vzbudenia elektrónov vyžadujú absorpciu ultrafialového žiarenia ($e^* \leftarrow t_2$; $32\,200\text{ cm}^{-1}$ a $t_2^* \leftarrow t_1$; $44\,000\text{ cm}^{-1}$), a preto neovplyvňujú sfarbenie manganistanového aniónu.

Okrem zlúčenín mangánatých, manganických a manganistých, ktoré sú najbežnejšie, sa mangán vyskytuje vo všetkých oxidačných stupňoch od VII po —III (tab. 33.3). Obdobne ako pri zlúčeninách iných prechodných prvkov, nízke oxidačné stupne sú stabilizované ligandmi, schopnými vytvárať datívne π -väzby, napr. molekulami CO, kým vysoké oxidačné stupne prednostne vznikajú s ligandmi s vysokou elektronegativitou (atómy O-II).

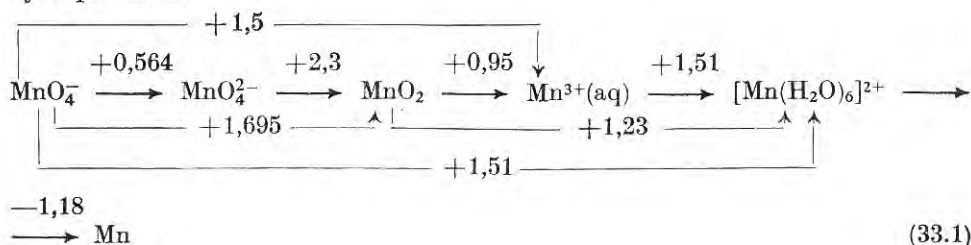
MANGÁN AKO JEDNODUCHÁ LÁTKA

Mangán je striebrobiely kov vzhľadom podobný železu. Na rozdiel od železa nie je feromagnetický. Kryštalizuje v troch modifikáciách v závislosti od spôsobu prípravy. Aluminotermicky vznikajú kubické modifikácie α a β so zložitou štruktúrou, ktoré sú krehké a veľmi tvrdé (rýpu aj sklo). Elektrolyticky sa tvorí modifikácia γ s kubickou plošne centrovanou štruktúrou, ktorá je ohybná, ťažná a mäkká.

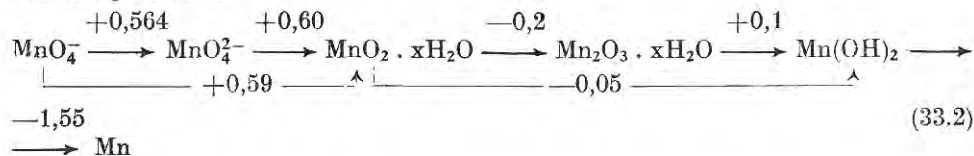
Mangán je neušľachtilý kov, ktorý sa môže rozpustiť v kyslých aj v zásaditých roztokoch na mangánaté zlúčeniny, pričom sa uvoľňuje vodík. V práškovom stave reaguje aj s vodou a patrí teda medzi najelektropozitívnejšie kovy podobne ako hliník. Na rozdiel od kovov, ktoré sú v periodickej sústave pred ním (napr. od chrómu), mangán sa nepasivuje, lebo oxidová vrstvička na povrchu ho nechráni pred ďalším účinkom oxidačných činidiel.

Oxidačno-redukčné vlastnosti mangánu a jeho zlúčenín vo vodnom roztoku v neprítomnosti ligandov, ktoré by sa s atómom mangánu viazali pevnejšie než molekula H_2O alebo anión OH^- , vyjadrujú oxidačno-redukčné diagramy (údaje vo V)

kyslé prostredie



zásadité prostredie



ZLÚČENINY MANGÁNU

Zlúčeniny mangánaté

Spomedzi zlúčenín mangánu je v kyslom a neutrálnom prostredí najstálejší oxidačný stupeň Mn^{II} (mangánaté zlúčeniny), ktorý je obvykle reprezentovaný ružovo sfarbeným kationóm hexaakvamangánatým $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Naproti tomu

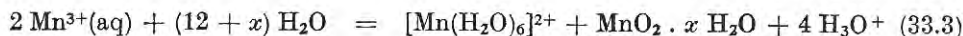
v zásaditom prostredí môže málo rozpustný biely **hydroxid mangánatý** Mn(OH)_2 jestvovať len v neprítomnosti kyslíka, ktorým sa rýchlo oxiduje na tmavohnedý nerozpustný hydratovaný oxid manganiť, prípadne až na čiernu zrazeninu hydratovaného oxidu manganičitého. Redukciou vyšších oxidov mangánu vodíkom vzniká zelený **oxid mangánatý** MnO , vo vode takmer nerozpustný.

Mangánaté soli jestvujú so všetkými známymi aniónmi. Vo vode rozpustné soli sa vyskytujú v roztoku obvykle v podobe katiónu $[\text{Mn(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$. V tuhom stave jestvujú obvykle v podobe ružovo sfarbených kryštallohydrátov, z ktorých najdôležitejšie sú $\text{MnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn(NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ a $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Z málo rozpustných soli má upotrebenie v analytickej chémii pletovo sfarbený **sulfid mangánatý** MnS a na bielo sfarbený **heptahdrát fosforečnanu mangánatého** $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, ktoré sa využívajú na dôkaz mangánatých iónov.

Rozpustnosť mangánatých solí sa vo všeobecnosti podobá rozpustnosti podobných solí horečnatých a železnatých, čo je podmienené rovnakým nábojom a blízkymi iónovými polomerami iónov Mn^{2+} , Mg^{2+} a Fe^{2+} , ako aj ich neschopnosťou vytvárať analogické ióny $[\text{M(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$.

Zlúčeniny manganité, manganičité, manganičnany a mangánany

Manganité soli sú vo vodnom roztoku nestále a samovoľne sa disproportionujú:

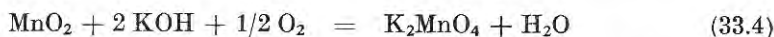


Vo vodnom prostredí sú teda stále len také zlúčeniny manganité, ktoré sú nerozpustné, napr. $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, alebo také, ktoré vytvárajú rozpustné veľmi stále komplexy, napr. $[\text{Mn(CN)}_6]^{3-}$ alebo $[\text{MnF}_4]^-$. Z halogenidov v manganiťoch je v tuhom skupenstve známy len červenofialovo sfarbený **fluorid manganiť** MnF_3 a jeho dihydrát $\text{MnF}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

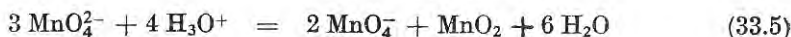
Sedočierno sfarbený kryštalický **oxid manganičitý** MnO_2 je pomerne stály, pretože sa nerozpúšťa v zásaditom ani v neutrálnom prostredí (oxiduje len veľmi silné redukčné činidlá, napr. jodidy alebo sirovodík). Naproti tomu v kyslom prostredí má silné oxidačné vlastnosti, napr. kyselinu chlorovodíkovú oxiduje na chlór (rovnica 12.7). Vzhľadom na to nebol v čistom stave izolovaný napr. chlorid manganičitý MnCl_4 , poznáme však **fluorid manganičitý** MnF_4 .

Hydratovaný hnedočierno sfarbený oxid manganičitý $\text{MnO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ možno pripraviť redukciami vodného roztoku manganistanu draselného v zásaditom prostredí. Je reaktívnejší ako kryštalický MnO_2 . Používa sa najmä v organickej chémii ako oxidačné činidlo.

V zásaditom prostredí (tavením s hydroxidom draselným) sa oxid manganičitý oxiduje vzdušným kyslíkom na tmavozeleno sfarbený mangánan

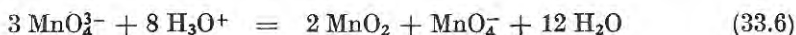


Mangánany M_2MnO_4 sú vo vode dobre rozpustné. Stále sú len v silno zásaditom prostredí, kým v neutrálnom prostredí sa rýchlo disproportionujú:



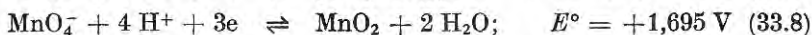
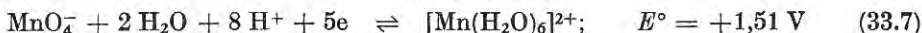
Mangánany sa siričitanom sodným redukujú na tmavomodré *manganičnany*

Mn_2MnO_4 . Manganičnany sa kyslíkom ľahko oxidujú a v kyslom vodnom roztoku sa disproportionujú

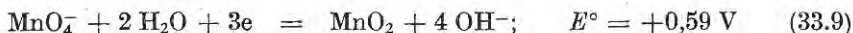


Zlúčeniny manganisté

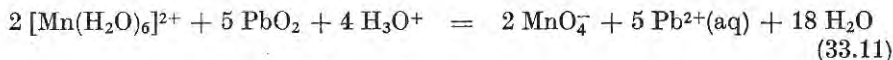
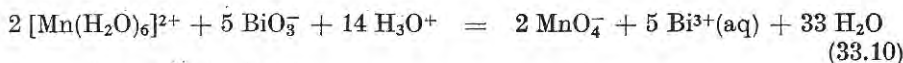
Manganistany $MnMnO_4$ sú veľmi silné oxidačné činidlá, a to ako v kyslom prostredí



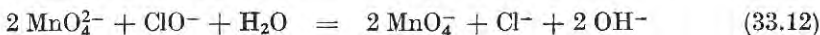
tak aj v zásaditom prostredí



Vzhľadom na to len najsilnejšie oxidačné činidlá sú schopné zoxidovať mangan z niektorých nižších oxidačných stupňov na manganistan, napr. bizmutičnan sodný alebo oxid olovičitý v prostredí kyseliny dusičnej



Mangánan sa privádzaním chlóru do zásaditého roztoku zoxiduje vzniknutým chlórnanom na manganistan



Výhodným spôsobom prípravy manganistanu, využívaným aj priemyselne, je elektrochemická oxidácia mangánanu



Silné oxidačné vlastnosti manganistanu draselného $KMnO_4$, ktorý je najobvyklejším manganistanom, sa využívajú najmä v analytickej chémii na stanovenie rozličných redukujúcich látok (*manganometria*), napr. železnatých solí alebo peroxidu vodíka



Koniec reakcie indikuje zánik intenzívneho purpurového sfarbenia manganistanového aniónu (prítomný mangánatý kation je v roztoku len veľmi slabo ružový).

Reakcia s redukčným činidlom je spočiatku pomalá, avšak urýchľuje sa so vzrastaním koncentrácie mangánatého kationu v priebehu reakcie (*autokatalýza*, pozri str. 189).

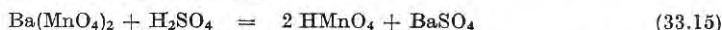
Zlúčeniny oxidov mangánu s vodou veľmi zreteľne ilustrujú pokles ich zásaditých vlastností a vzrast kyslého charakteru so vzrastom oxidačného stupňa mangánu (tab. 33.4).

Tabuľka 33.4

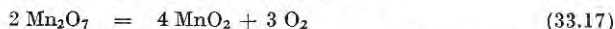
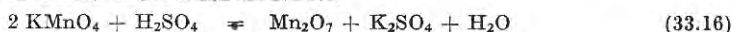
ACIDOBÁZICKÉ VLASTNOSTI HYDRÁTOV OXIDOV MANGÁNU

Oxidačný stupeň	Vzorec	Acidobázický charakter	Typická soľ	Sfarbenie
II	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	zásaditý	$\text{MnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	ružové
III	$\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	slabo zásaditý	MnF_3	červenofialové
IV	$\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	amfotérny	$\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$	hnedočierne
VI	(H_2MnO_4) nestála	kyslý	K_2MnO_4	zelené
VII	HMnO_4	silno kyslý	KMnO_4	purpurové

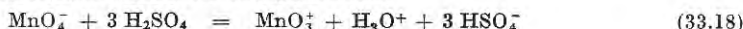
Kyselina mangánová nie je známa, kyselina manganistá HMnO_4 jestvuje len vo vodnom roztoku. Možno ju pripraviť reakciou manganistanu bárnateho $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$ so zriedenou kyselinou sírovou, pričom vzniká nerozpustný síran bárnatý



Účinkom koncentrovanej kyseliny sírovej na tuhé manganistany vzniká oxid manganistý Mn_2O_7 v podobe explozívnej tmavozelenej olejovitej látky



V nadbytku koncentrovanej kyseliny sírovej sa manganistan draselný rozpúšťa na zelený roztok obsahujúci kationy trioxomanganisté MnO_3^+

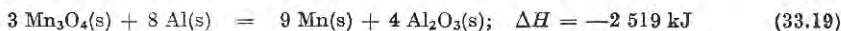


VÝSKYT V PRÍRODE, PRÍPRAVA A POUŽITIE MANGÁNU

Mangán je v prírode veľmi rozšírený (0,032 mólových % v zemskej kôre). Vyskytuje sa výlučne v podobe zlúčenín, z ktorých najdôležitejšie sú oxidy *burel* čiže *pyroluzit* MnO_2 , *braunit* Mn_2O_3 , *manganit* $\text{MnO}(\text{OH})$ a *hausmanit* Mn_3O_4 , ktorý je podvojným oxidom $2 \text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$. Významný je aj *dialogit* MnCO_3 . Mangánové rudy často obsahujú železo.

Čistý mangán nemožno pripraviť redukciou oxidov uhlíkom pre veľkú tendenciu mangánu reagovať s uhlíkom na karbid trimangánu Mn_3C . Hlavná priemyselná metóda výroby čistého mangánu je elektrolýza roztoku síranu alebo chloridu mangánateho v elektrolýzéri, kde anódový a katódový priestor sú oddelené diafragmou. Anódová časť elektrolýzéra obsahuje silno kyslý roztok mangánatej soli ($\text{pH} = 1$), kým v katódovej časti, kde sa vylučuje kovový mangán, je roztok takmer neutrálny ($\text{pH} \approx 7,5$). Je to preto, lebo z kyslého roztoku mangánatej soli by sa mangán nevytlúčil ($E^\circ = -1,18 \text{ V}$).

Mangán možno pripraviť aj aluminotermicky. Reakcie hliníka s oxidmi mangánu sú veľmi exotermické, napr.:



Zo značnej časti mangánových rúd, obsahujúcich železo, sa nevyrába čistý mangán, ale jeho zliatiny so železom, tzv. *feromangán* (75 až 80 % Mn) a *zrkadlovina* (15 až 20 % Mn). Tieto zliatiny, obdobne ako to bolo napr. pri ferotitáne, ferovanáde a ferochróme sa vyrábajú redukciou zmesi oxidov železa a mangánu uhlíkom. Po-

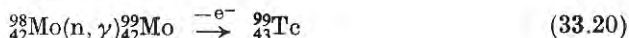
užívajú sa vo veľkom množstve pri výrobe ocele. Mangán tu má dve hlavné funkcie. Najdôležitejšia je jeho veľká reaktivita pri vysokých teplotách, ktorá umožňuje odstrániť z roztavenej ocele zvyšky rozpustených zlúčenín kyslíka a síry, ktoré v podobe oxidu alebo sulfidu manganatého prechádzajú do trosky, čím sa zlepšuje kvalita ocele. Druhým spôsobom využitia mangánu je príprava manganových ocelí (obsahujúcich asi 10 % Mn), ktoré sú veľmi tvrdé a odolné proti opotrebeniu.

Čistý mangán sa používa na výrobu zliatin. *Manganín* (84 % Cu, 12 % Mn, 4 % Ni) sa používa na výrobu elektrických odporov, lebo jeho elektrická vodivosť sa so zmenou teploty takmer nemení. *Heuslerove zliatiny*, ktoré okrem mangánu obsahujú aj hliník, cín alebo antimón, sú feromagnetické (pozri str. 471).

Zo zlúčenín mangánu má rozsiahle priemyselné upotrebenie burel, a to jednak v sklárstve na čírenie skla (železnaté zlúčeniny, sfarbujece sklo na tmavozeleno, zoxiduje na nefarebné zlúčeniny železité), jednak pri výrobe suchých elektrických článkov ako depolarizačný prostriedok.

TECHNÉCIUM A RÉNIUM

Technécium sa v prírode nevyskytuje. Jeho izotop ^{97}Tc (polčas rozpadu 90 dní) bol pripravený r. 1937 bombardovaním molybdénu deuteronmi. Všetky izotopy technécia sú rádioaktívne. Jeho pomerne stabilný izotop ^{99}Tc (polčas rozpadu $2,2 \cdot 10^5$ rokov) vzniká jadrovou reakciou



a je aj produktom štiepenia uránu v jadrových reaktoroch.

Rénium je veľmi vzácny prvok; v prírode bol objavený až r. 1925. Vyskytuje sa najmä ako prímes v molybdenite.

Napriek ich vzácnosti chemické vlastnosti oboch prvkov sú už pomerne dobre preskúmané. V zlúčeninách sa vyskytujú v oxidačných stupňoch od $-I$ do VII (tab. 35.5).

Pri technécii najstálejšie sú oxidačné stupne VII a IV , pri réniu oxidačné stupne VII , V , IV a III . Obe dva prvky iba zriedkavo tvoria vo vodných roztokoch katióny.

Tabuľka 33.5

OXIDAČNÉ STUPNE ATÓMOV TECHNÉCIA A RÉNIA

Počet d-elektrónov centrálného atómu v zlúčenine

$-I$	d^8		$K[\text{Re}(\text{CO})_5]$
0	d^7	$\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$	$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$
I	d^6	$[\text{Tc}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{Re}(\text{CN})_6]^{5-}$
II	d^5	$[\text{TcCl}_2(\text{diars})_2]$	$[\text{ReCl}_2(\text{diars})_2]; [\text{Re}(\text{CN})_5]^{3-}$
III	d^4	$[\text{TcCl}_2(\text{diars})_2]^+$	Re_2Br_6
IV	d^3	$[\text{TcCl}_6]^{2-}; \text{TcO}_2$	$[\text{ReCl}_6]^{2-}; \text{ReF}_4$
V	d^2	TcOBr_3	$\text{ReOF}_3; [\text{Re}(\text{CN})_8]^{3-}$
VI	d^1	TcF_6	$\text{ReF}_6; \text{ReO}_3$
VII	d^0	$\text{KTcO}_4; \text{Tc}_2\text{S}_7$	$\text{KReO}_4; \text{ReF}_7$

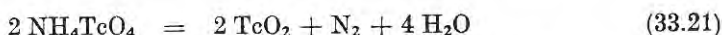
Z aniónov najobvyklejšie sú tetraedrické anióny TcO_4^- a ReO_4^- , ktoré na rozdiel od aniónu MnO_4^- majú len málo výrazné oxidačné vlastnosti.

Obdobne ako pri prechodných kovoch v prechádzajúcich podskupinách periodickej sústavy, technécium a rénium sa chemickými vlastnosťami navzájom značne podobajú a líšia sa výrazne od mangánu.

ZLÚČENINY TECHNÉCIA A RÉNIA

Oxidáciou technécia a rénia na vzduchu vznikajú prechavé *oxidy* Tc_2O_7 a Re_2O_7 (na rozdiel od mangánu, kde oxid Mn_2O_7 nemožno pripraviť priamou syntézou). Sú to hygroskopické látky, rozpustné vo vode na silné *kyseliny* HTcO_4 a HReO_4 , ktoré tvoria bezfarebné *solí* (na rozdiel od manganistanov, ktoré sú purpurovofialové).

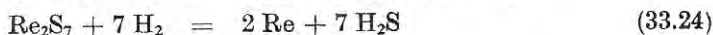
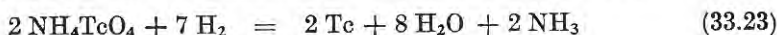
Tepelne najstálejším oxidom technécia je **oxid technecičitý** TcO_2 , ktorý bez rozkladu sublimuje pri 1 000 °C. Možno ho pripraviť tepelným rozkladom **technecistanu amónneho**



Oxid reničitý ReO_2 , ktorý vzniká redukciou **oxidu renistého** Re_2O_7 , je menej stály a zahrievaním sa disproportionuje



Technécium a rénium možno pripraviť redukciou *technecistanov* MTcO_4 a *renistanov* MReO_4 , prípadne **sulfidu technecistého** Tc_2S_7 alebo **renistého** Re_2S_7 vodíkom



Vzhľadom na vysoké body topenia možno týmito reakciami technécium a rénium pripraviť len v práškovom stave (obdobne ako molybdén a volfrám). Proti účinkom kyselín sú stálejšie než mangan. Kyselina chlorovodíková a fluorovodíková na rénium prakticky nepôsobia, naproti tomu možno rénium rýchlo rozpustiť v kyseline dusičnej, pričom vzniká **kyselina renistá** HReO_4 .

Technécium a rénium sa od mangánu líšia aj stabilitou *halogenidov*. Kým pri mangáne boli známe len halogenidy manganaté a fluorid manganitý a manganičitý, pri technécii a najmä pri rénii halogenidy typu MX_2 vôbec nejstávajú a stále sú predovšetkým halogenidy s vysokým oxidačným stupňom kovu. Vo všeobecnosti stabilita halogenidov s vysokým oxidačným stupňom kovu stúpa od technécia k rénii a klesá of fluoridu k jodidu. Známe fluoridy a chloridy technécia a rénia sú uvedené v tab. 33.6.

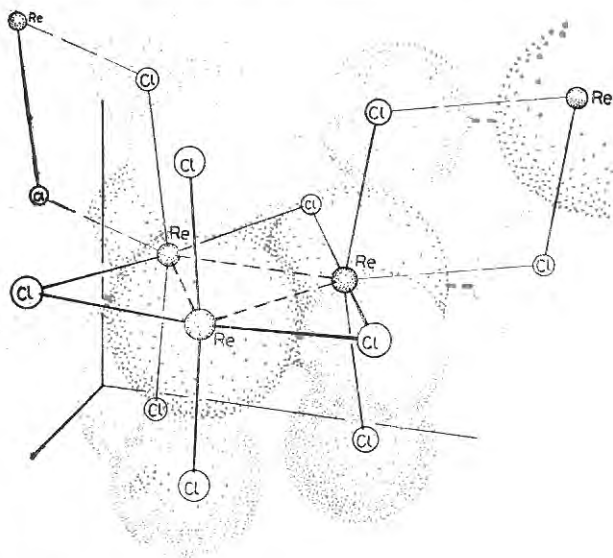
Tabuľka 33.6

FLUORIDY A CHLORIDY TECHNÉCIA A RÉNIA

	TcCl_4		TcF_6	
	ReF_4	ReF_5	TcCl_6	
		ReCl_5	ReF_6	ReF_7
Re_3Cl_9	ReCl_4		ReCl_6	

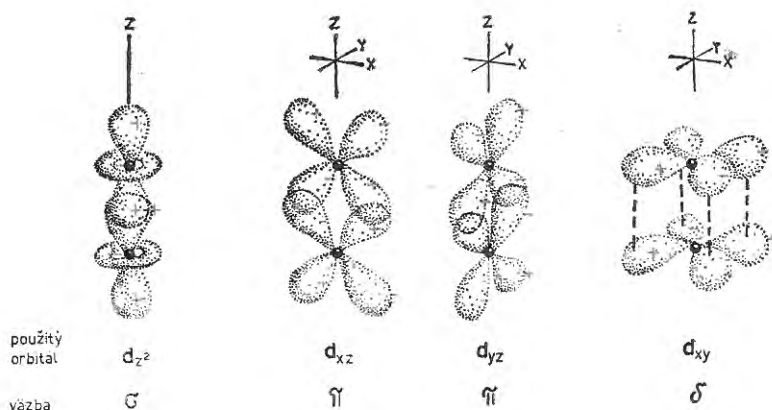
Chlorid Re_3Cl_9 má klusterovú štruktúru (obr. 33.2), ktorá je stabilizovaná väzbami kov—kov (pozri str. 552).

Priama väzba Re—Re je aj vo viacerých iných zlúčeninách, napr. v ióne $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ (obr. 26.22), kde sú dva atómy rénia navzájom viazané štvoritou väzbou: jednou σ -väzbou tvorenou prekrývaním orbitálov d_{z^2} ; dvoma π -väzbami tvorenými prekrývaním d_{xz} -a d_{yz} -orbitálov centrálnych atómov; a napokon jednou δ -väzbou tvorenou prekrývaním orbitálov d_{xy} týchto atómov (obr. 33.3). Podobný anión tvorí aj technécium.



Obr. 33.2. Model klasteru Re_3Cl_9

(čiarkovanými spojnicami sú vyznačené dlhšie väzby k susedným molekulám)



Obr. 33.3. Vznik štyroch väzieb medzi dvoma atómami rénia v $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$

34. ÔSMA SKUPINA PERIODICKEJ SÚSTAVY

Ôsma skupina periodickej sústavy sa skladá z troch tzv. *triád*. Triáda, v ktorej sú *železo, kobalt a nikel*, je súčasťou štvrtej periódy, triády — *ruténium, ródium a paládium*, prípadne *osmium, irídium a platina* sú súčasťou piatej, prípadne šiestej periódy periodickej sústavy prvkov. Na rozdiel od ostatných skupín periodickej sústavy v ôsmej skupine nie sú prvky prvých troch periód. Všetky prvky ôsmej skupiny majú elektrónovú konfiguráciu (tab. 34.1) a vlastnosti typické pre prechodné prvky (pozri str. 526 až 531). V tab. 34.2 sú uvedené niektoré atómové vlastnosti prvkov ôsmej skupiny.

Prvky ôsmej skupiny tvoria stred dlhých periód. Všetky majú výrazné kovové vlastnosti. Sú sfarbené do siva až sivobiela, majú vysoké body topenia a varu a pomerne malý mólový objem. Ich body topenia, vzhľadom na ich postavenie v periodickej sústave, stúpajú zhora nadol a sprava doľava, takže najvyšší bod topenia má osmium a najnižší nikel (tab. 34.3). Všetky majú schopnosť tvoriť rôzne zliatiny a intermetalické zlúčeniny, rozpúšťajú vodík a majú dobrú katalytickú účinnosť v rôznych procesoch. Pre tieto prvky je typická schopnosť vystupovať v rôznych oxidačných stupňoch a tvorba koordinačných zlúčenín.

Analógie vo vlastnostiach prvkov ôsmej skupiny prejavujú niektoré špecifikosti. I keď trojice prvkov vo vertikálnych stĺpcoch majú analogické elektrónové konfigurácie atómov (Fe, Ru, Os a pod.), predsa sa navzájom veľmi líšia. Výraznejšia je vzájomná podobnosť prvkov prvej triády (Fe, Co, Ni), ako aj podobnosť medzi vertikálnymi dvojicami prvkov piatej a šiestej periódy (Ru, Os; Rh, Ir; Pd, Pt). Niekedy sa osobitne vyčleňujú tzv. *ľahké* (Ru, Rh, Pd) a *ťažké* (Os, Ir, Pt) *platinové kovy*.

Určité rozdiely medzi prvkami triády železa a zvýraznená podobnosť medzi prvkami druhej a tretej triády sú len pokračovaním javu, ktorý sme mohli zaznamenať pri predchádzajúcich podskupinách prechodných kovov začínajúc podskupinou titánu. Sú to dôsledky lantanoidovej kontrakcie (pozri str. 569), ktorá spôsobuje, že sa kovové polomery prechodných prvkov piatej a šiestej periódy navzájom len málo líšia a sú veľmi rozdielne od kovových polomerov prechodných prvkov štvrtej periódy.

V ôsmej skupine sa koncové prvky triády do určitej miery podobajú susedným prvkom danej periódy; železo sa čiastočne podobá manganu, nikel medi, paládium striebru, platina zlatu. Aj v tejto skupine nachádzame vyššie oxidačné stupne predovšetkým pri prvkoch s vyššími atómovými číslami vo vertikálnom stĺpci. Na rozdiel od predchádzajúcich prechodných kovov, charakteristický oxidačný stupeň VIII,

Tabuľka 34.1

ELEKTRÓNOVÉ KONFIGURÁCIE ATÓMOV PRVKOV ÔSMEJ SKUPINY

Prvok						Prvok						Prvok					
Počet elektrónov vo vrstvách						Počet elektrónov vo vrstvách						Počet elektrónov vo vrstvách					
K	L	M	N	O	P	K	L	M	N	O	P	K	L	M	N	O	P
Fe						Co						Ni					
2	8	14	2			2	8	15	2			2	8	16	2		
Ru						Rh						Pd					
2	8	18	15	1		2	8	18	16	1		2	8	18	18	0	
Os						Ir						Pt					
2	8	18	32	14	2	2	8	18	32	15	2	2	8	18	32	17	1

ORBITÁLY POUŽITELNÉ NA VÄZBY A ICH OBSADENIE V ATÓME

Fe			Co			Ni					
	3d	4s	4p		3d	4s	4p		3d	4s	4p
Ru			Rh			Pd					
	4d	5s	5p		4d	5s	5p		4d	5s	5p
Os			Ir			Pt					
	5d	6s	6p		5d	6s	6p		5d	6s	6p

zodpovedajúci číslu skupiny, je známy len pri osmiu, ruténii a platine ¹⁾ (pozri str. 657). Zlúčeniny ostatných prvkov i v nižších oxidačných stupňoch než VIII majú často mimoriadne silné oxidačné vlastnosti (napr. Fe^{VI}, Ni^{IV}, Ir^{VI} atď.). V tab. 34.4 sú uvedené len typické oxidačné stupne prvkov ôsmej skupiny. V texte o jednotlivých prvkoch sa uvedú aj ostatné oxidačné stupne, v ktorých sa v zlúčeninách vyskytujú (tab. 25.1, 25.2, 34.4 až 34.7).

Špecifickosti v analógiach pri prvkoch ôsmej skupiny ovplyvňujú spôsob písania o ich chémii. Vzhľadom na význam a určité analógie budeme písať o železe osobitne, potom spoločne o kobalte a nikle a napokon osobitne o každej vertikálnej dvojici ťažších prvkov tejto skupiny.

¹⁾ Informácie o zlúčeninách Pt^{VIII} sa objavili až v ostatnom čase.

Tabuľka 34.2

ATÓMOVÉ VLASTNOSTI PRVKOV ÔSMEJ SKUPINY PERIODICKEJ SÚSTAVY

	Fe	Co	Ni
Ionizačná energia [eV]			
$M = M^+ + e$	7,87	7,86	7,633
$M^+ = M^{2+} + e$	16,18	17,05	18,15
$M^{2+} = M^{3+} + e$	30,643	33,49	35,16
$M^{3+} = M^{4+} + e$	56,8	83,1	...
Kovový polomer [nm]	0,126	0,125	0,125
Iónový polomer [nm]			
M^{2+}	0,074	0,072	0,069
M^{3+}	0,064	0,063	0,062
M^{4+}	...	...	...
Kovalentný polomer [nm]	0,1170	0,1162	0,1154
Elektronegativita podľa Paulinga	1,8	1,8	1,8
	Ru	Rh	Pd
Ionizačná energia [eV]			
$M = M^+ + e$	7,364	7,46	8,33
$M^+ = M^{2+} + e$	16,76	18,07	19,42
$M^{2+} = M^{3+} + e$	28,46	31,05	39,92
$M^{3+} = M^{4+} + e$	...	...	...
Kovový polomer [nm]	0,134	0,134	0,137
Iónový polomer [nm]			
M^{2+}	...	...	0,080
M^{3+}	...	0,068	...
M^{4+}	0,067	...	0,065
Kovalentný polomer [nm]	0,1246	0,1252	0,1283
Elektronegativita podľa Paulinga	2,2	2,2	2,2
	Os	Ir	Pt
Ionizačná energia [eV]			
$M = M^+ + e$	8,5	9	9,0
$M^+ = M^{2+} + e$	17	...	18,56
$M^{2+} = M^{3+} + e$	...	...	...
$M^{3+} = M^{4+} + e$	...	...	...
Kovový polomer [nm]	0,135	0,136	0,139
Iónový polomer [nm]			
M^{2+}	...	...	0,080
M^{3+}	...	...	...
M^{4+}	0,069	0,068	0,065
Kovalentný polomer [nm]	0,1260	0,1265	0,1295
Elektronegativita podľa Paulinga	2,2	2,2	2,2

Tabuľka 34.3

VLASTNOSTI PRVKOV ÔSMEJ SKUPINY AKO JEDNODUCHÝCH LÁTKO

	Fe	Co	Ni
Bod topenia [°C]	1 535	1 490	1 452
Bod varu [°C]	3 000	3 100	2 900
Hustota [g . cm ⁻³]	7,86 (20°)	8,9 (20°)	8,9 (20°)
Atomizačné teplo pri 25 °C [kJ . mol ⁻¹]	(414)	427	422
Tvrdosť v Mohsovej stupnici	4–5	...	6
Štandardný potenciál M ²⁺ M [V]	–0,440	–0,277	–0,250
Merná tepelná vodivosť pri 25 °C [kJ . m ⁻¹ . s ⁻¹ . K ⁻¹]	0,46	0,67	0,59
Merná elektrická vodivosť pri 0 °C (MS . m ⁻¹)	11,5	19,8	16,5

	Ru	Rh	Pd
Bod topenia [°C]	2 250	1 960	1 550
Bod varu [°C]	4 900	4 500	3 980
Hustota [g . cm ⁻³]	8,6	12,5 (20°)	11,97 (0°)
Atomizačné teplo pri 25 °C [kJ . mol ⁻¹]	(602)	(556)	(393)
Tvrdosť v Mohsovej stupnici	6,5	...	4,8
Štandardný potenciál [V]: M ²⁺ M	...	...	+0,987
M ³⁺ M	...	cca +0,8	...
Merná tepelná vodivosť pri 25 °C [kJ . m ⁻¹ . s ⁻¹ . K ⁻¹]	...	0,88	0,71
Merná elektrická vodivosť pri 0 °C (MS . m ⁻¹)	13,1	23,2	9,2

	Os	Ir	Pt
Bod topenia [°C]	3 000	2 410	1 769
Bod varu [°C]	5 500	5 300	4 530
Hustota [g . cm ⁻³]	22,48 (20°)	22,42 (20°)	21,45 (20°)
Atomizačné teplo pri 25 °C [kJ . mol ⁻¹]	(669)	(628)	(565)
Tvrdosť v Mohsovej stupnici	7,0	6,5	4,3
Merná tepelná vodivosť pri 25 °C [kJ . m ⁻¹ . s ⁻¹ . K ⁻¹]	...	0,59	0,71
Merná elektrická vodivosť pri 0 °C [MS . m ⁻¹]	...	21,8	10,2

ŽELEZO

Spôsob väzby

Okrem bežných oxidačných stupňov železa II a III sú známe zlúčeniny železa aj s inými oxidačnými stupňami, napr. –II v $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$; 0 v $\text{Fe}(\text{CO})_5$; I v $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+}$; IV v $[\text{FeCl}_2(\text{diars})_2]^{2+}$; V v FeO_3^- a VI v FeO_4^- (tab. 34.5). Zlúčeniny železa v týchto oxidačných stupňoch sú však dosť zriedkavé, mnohé sú veľmi reaktívne a pripravujú sa často za mimoriadnych podmienok.

Pre atóm železa sú najčastejšie koordinačné čísla štyri a šesť. Známe sú však aj zlúčeniny, v ktorých má atóm železa koordinačné číslo päť, prípadne sedem. Pre atómy s najbežnejšími oxidačnými stupňami Fe^{II} a Fe^{III} je typické koordinačné číslo šesť s oktaedrickým usporiadaním ligandov, napr. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $\{\text{Fe}_2\text{O}_4\}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ a i. Sú však známe aj železnaté a železité zlúčeniny s tetraedrickým usporiadaním atómov okolo atómu železa, napr. FeCl_4^- , FeCl_4^- , Fe^{III} v oxide Fe_3O_4 a i.

Tabuľka 34.4

TYPICKÉ OXIDAČNÉ STUPNE PRVKOV ÔSMEJ SKUPINY PERIODICKEJ SÚSTAVY

Fe II, III	Co II, III	Ni II
Ru IV	Rh III	Pd II (IV)
Os VIII	Ir III, IV	Pt II, IV

Tabuľka 34.5

KOORDINAČNÉ POLYÉDRE ATÓMU ŽELEZA

Koordinačné číslo	Polyéder	Oxidačný stupeň	Príklady
4	tetraéder	— II	$[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$
		II	$[\text{FeCl}_4]^{2-}$
		III	Fe_2Cl_6 ; $[\text{FeCl}_4]^-$
		V VI	FeO_4^{3-} FeO_4^{2-}
5	trigonálna bipyramída	0	$\text{Fe}(\text{CO})_5$
6	oktaéder	0	$[\text{Fe}(\text{CO})_5\text{H}]^+$
		I	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+}$
		II	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
		III IV	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ $[\text{FeCl}_2(\text{diars})_2]^{2+ \text{ 1)}}$

¹⁾ diars (pozri tab. 31.3)

Väzby atómu železa v zlúčeninách, prípadne v komplexoch majú obvykle nízky stupeň iónovosti. Veľmi často ide o násobné väzby za účasti datívnych π -väzieb, na ktoré sa využívajú 3d-orbitály atómu železa. Tieto väzby sú príčinou zníženia efektívneho náboja na atóme železa, ako aj možnosti vzniku zlúčenín, v ktorých má atóm železa nižší oxidačný stupeň ako II (I, 0, —II).

Obdobne ako pri iných prvkoch, aj pri železe s rastom oxidačného stupňa vzrastá kovalentný charakter väzieb jeho atómu s atómami iných prvkov. Napríklad kým pri chloride železnatom badáme niektoré vlastnosti zodpovedajúce iónovým zlúčeninám, chlorid železitý má vlastnosti vyslovene kovalentnej zlúčeniny (dobro sa rozpúšťa v málo polárnych rozpúšťadlách, je ľahko prechavý a pod.). Charakter väzieb atómu železa, pravda, nezávisí iba od oxidačného stupňa atómu železa, ale aj od vlastností atómu, s ktorým je viazaný. Napríklad stupeň iónovosti niektorých vybraných väzieb atómu Fe^{III} je takýto: $\text{Fe}-\text{F}$ 49 %, $\text{Fe}-\text{Cl}$ 27 %, $\text{Fe}-\text{Br}$ 21 %, $\text{Fe}-\text{S}$ 13 %. Stupeň iónovosti obdobných väzieb atómu Fe^{II} je väčšia v rozmedzí 3 až 5 %.

Vychádzajúc zo skutočnosti, že ión Fe^{2+} má elektrónovú konfiguráciu $[\text{Ar}]\text{d}^6$ a ión Fe^{3+} konfiguráciu $[\text{Ar}]\text{d}^5$, a že spárenie d-elektrónov pri týchto iónoch môžu vyvolať len ligandy so silným ligandovým polom (pozri str. 541), prevažná väčšina zlúčenín železa je silne paramagnetická s vysokými hodnotami magnetických momentov (napr. väčšina vysokospinových oktaedrických komplexov Fe^{III} má magnetické momenty veľmi blízke čisto spinovej hodnote pre päť nespárených elektrónov, 5,92 B.M.). V zlúčeninách, v ktorých je atóm železa viazaný s ligandmi so silným polom, napr. s aniónmi CN^- , sa ich paramagnetizmus v dôsledku spárenia d-elektrónov silne znižuje (napr. ión $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ je diamagnetický).

Pre zlúčeniny Fe^{III} je typické, že spektrálne pásy, spojené s prechodom elektrónov z orbitálov ligandov do vhodných orbitálov pri centrálnom atóme, tzv. *pásy prenosu náboja*, sa nachádzajú v blízkej ultrafialovej oblasti, pričom tieto pásy (prípadne ich časť) často presahujú aj do viditeľnej časti spektra a takmer úplne pokrývajú pásy d $\leftarrow$ d-prechodov (pozri str. 152).

ŽELEZO AKO JEDNODUCHÁ LÁTKA

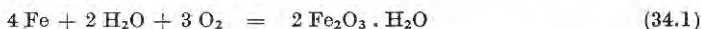
Aj keď sa v súčasnosti používa v technickej praxi mnoho rôznych kovov, vzhľadom na spotrebované množstvá i rozsah použitia, môžeme železo právom považovať za základný kov súčasnej civilizácie.

Okrem údajov uvedených v tab. 34.3 spomenieme ešte niektoré ďalšie, ktorými doplníme informácie o vlastnostiach tohto významného kovu. Železo vystupuje v troch alotropických modifikáciách. Do 906 °C je to tzv. α -železo (α -ferit) s kubickou priestorovo centrovanou štruktúrou. Ďalej pri vyššej teplote do 1 401 °C má železo najtesnejšiu kubickú plošne centrovanú štruktúru a označuje sa ako γ -železo (γ -ferit). Pri teplote 1 401 °C prechádza na δ -železo, opäť s kubickou priestorovo centrovanou štruktúrou. Do teploty 768 °C sa železo v magnetickom poli stáva silne magnetické — je feromagnetické; nad touto teplotou, označovanou ako *Curieov bod*, železo stráca feromagnetické vlastnosti. Na krivke chladnutia (pozri str. 467) sa pri tejto teplote objavuje zdržanie. Toto viedlo k zavedeniu označovania železa v rozmedzí od 768 do 906 °C ako β -železo, hoci sa priestorovými usporiadaním atómov v kryštálovej štruktúre β -železo nelíši od α -železa. Na rozdiel od ocele (pozri str. 641), čisté železo prestáva mať vlastnosti magnetu okamžite, len čo naň prestane pôsobiť magnetické pole.

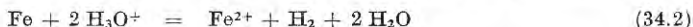
Železo je pomerne mäkký kov, ktorý sa ľahko kuje a valcuje. Je to neušľachtilý kov (tab. 34.3), ktorý sa v zriedených kyselinách rozpúšťa za vzniku železnatých solí a vodíka. Hydroxidy alkalickej kovov na železo nepôsobia. Pri zvýšených teplotách sa železo priamo zlučuje s chlóróm, kyslíkom, sírou, fosforom, uhlíkom, kremíkom a inými prvkami; napr. s celým radom kovov tvorí intermetalické zlúčeniny. Pri červenom žiari reaguje železo s vodnou parou, čo sa niekedy využíva na získavanie vodíka (pozri str. 241).

Veľmi vážnym technickým a ekonomickým problémom je vytváranie hydrátu oxidu železitého, tzv. *hrdze*, ktorá pri železe vzniká na vlhkom vzduchu.

Proces *hrdzavenia* železa prebieha aj pri izbovej teplote, no za neprítomnosti vzdušnej vlhkosti sa kompaktné železo oxiduje kyslíkom až pri teplotách vyšších ako 150 °C (veľmi jemne rozpráškované železo je aj za obyčajnej teploty pyroforické). Pri tvorbe hrdze prebieha reakcia, ktorú možno celkove vyjadriť rovnicou



V podstate však ide o rozpúšťanie železa vo vode, pri ktorom sa v dôsledku neušľachtlosti železa uvoľňuje vodík



a následnú oxidáciu železnatého iónu a vodíka kyslíkom, ktorý týmto prispieva k posunu rovnováhy reakcie (34.2) zľava doprava. Prítomnosťou oxidu uhličitého rozpustného vo vode, prípadne znížením pH prostredia sa proces hrdzavenia (korózie) železa urýchľuje.

Proti korózii sa predmety zo železa často chránia tým, že sa na ich povrch nanášajú rôzne nátery, povlaky, prípadne sa ich povrch chemicky upravuje. Známe sú napr. zinkové, cínové, chrómové a niklové povlaky, nátery rôznych lakov a olejov, úprava povrchu železa tzv. *fosfatáciou* (vznik fosforečnanu železnatého na povrchu), *pasivácia* železa (vytvorenie oxidovej vrstvy ponorením do kyseliny dusičnej) a i.

Vlhkosť je vlastne príčinou elektrochemického charakteru korózie železa, ktorá je podmienená vznikom tzv. lokálnych galvanických článkov. Aby sa zamedzil vznik týchto článkov, je dôležité, aby na kovových povlakoch, ktorými sa má zamedziť koróziu železa, bola ochranná vrstva kompaktná.

ZLÚČENINY ŽELEZA

Železo patrí ku kovom, ktoré vo veľkom meradle rozpúšťajú vodík, najmä v jemne rozpráškovanom stave a pri vyšších teplotách. Definované zlúčeniny sa však pritom nevytvárajú. S uhlíkom a dusíkom tvorí železo intersticiálne zlúčeniny (pozri str. 466). **Karbid triželeza** Fe_3C , tzv. *cementit*, sa tvorí pri rozpúšťaní uhlíka v roztavenom železe. Cementit je dôležitou zložkou ocelí (pozri obr. 34.4). S dusíkom tvorí železo intersticiálne nitridy zloženia Fe_2N a Fe_4N .

Oxidy

Známe sú tri *oxidy železa*: *železnatý* FeO , *železnato-železitý* Fe_3O_4 a *železitý* Fe_2O_3 . Zloženie týchto oxidov sa prakticky vždy odchyľuje od pomerov daných uvedenými vzorcami.

Oxid železnatý FeO je čierna prášková látka. Pripravuje sa termickým rozkladom štaveľanu železnatého za neprítomnosti vzduchu. Pri postupnom ochladzovaní sa však disproportionačne rozkladá za vzniku oxidu železnato-železitého a železa



Rýchlosť rozkladu závisí od teploty. Ak sa oxid železnatý rýchle ochladí na izbovú teplotu, jeho zloženie sa zachováva, keďže rýchlosť disproportionácie pri tejto teplote je veľmi malá. Tuhý oxid železnatý má štruktúru chloridu sodného. Prakticky však nemožno pripraviť oxid železnatý so zložením zodpovedajúcim presne

vzorcu FeO . Napríklad zloženie preparátov, získaných asi pri teplote $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$, kolíše v rozmedzí $\text{Fe}_{0,815}\text{O}$ až $\text{Fe}_{0,946}\text{O}$. Nezávisle od zmeny zloženia, kryštálová štruktúra ostáva zachovaná tým, že niektoré miesta, ktoré patria atómom Fe^{II} , ostávajú voľné, pričom za každú vakanciu sú dva atómy Fe^{II} nahradené atómami Fe^{III} (pozri str. 175). Preto je správnejšie zloženie „oxidu železnatého“ vyjadrovať vzorcom $\text{Fe}_{1-3x}^{\text{II}}\text{Fe}_{2x}^{\text{III}}\text{O}-\text{II}$. Oxid železitý Fe_2O_3 jestvuje v dvoch formách. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vzniká termickým rozkladom hydrátu oxidu železitého $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ktorý je známy vo viacerých formách, podľa toho, ako bol získaný), alebo dusičnanu, prípadne síranu železitého. Vyskytuje sa v prírode ako tmavočervený minerál *hematit*. Kryštalizuje v trigonálnej štruktúre, v ktorej sú atómy Fe^{III} vo dvoch tretinách oktaedrických dutín medzi atómami kyslíka a je izomorfný s korundom $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (pozri obr. 10.5). Druhou formou je tzv. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Vzniká oxidáciou oxidu železnato-železitého a má feromagnetické vlastnosti. V jeho štruktúre atómy Fe^{III} obsadzujú časť oktaedrických a tetraedrických dutín v najtesnejšej kubickej mriežke, obsadenej atómami kyslíka.

Oxid železitý tavením s inými oxidmi tvorí podvojné oxidy, napr. LiFeO_2 alebo KFeO_2 . S oxidmi $\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ (MgO , ZnO , NiO , CoO a i.) sa oxid železitý zlučuje na zlúčeniny typu $\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_2\text{O}_4$, ktoré majú štruktúru normálnych aj obrátených spinelov (pozri str. 260). Tieto látky majú veľký význam v súčasnej elektronike.

Oxid železnato-železitý $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, t. j. Fe_3O_4 , sa vyskytuje ako čierny feromagnetický minerál *magnetit*. Laboratórne sa môže pripraviť z oxidu železitého i železnatého žiháním. Magnetit má štruktúru obrátených spinelov, v ktorej sú všetky atómy Fe^{II} v oktaedrických dutinách a atómy Fe^{III} na polovicu v oktaedrických a v tetraedrických dutinách kubickej plošne centrovanej mriežky, obsadenej kyslíkovými atómami.

Nielen pre oxid železnatý, ale aj pre ostatné oxidy železa je typický odklon od čiste stechiometrického zloženia. Bertolidný charakter týchto oxidov je vlastne podmienený podobnosťou ich kryštálových štruktúr. Štruktúry všetkých oxidov železa (až na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) možno odvodiť vychádzajúc z kubickej plošne centrovanej mriežky, obsadenej atómami kyslíka, v ktorej sú v rôznych pomeroch umiestnené atómy Fe^{II} a Fe^{III} v oktaedrických a tetraedrických dutinách.

Hydroxidy

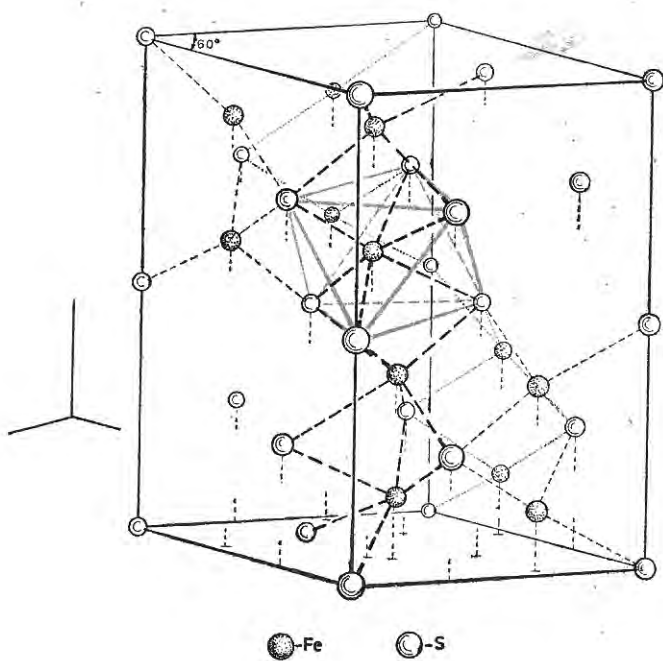
Hydroxid železnatý $\text{Fe}(\text{OH})_2$ možno pripraviť pôsobením hydroxidov alkalických kovov na vodné roztoky železnatých solí za neprístupu kyslíka. Je bielu zrazeninou, ktorá sa ľahko oxiduje kyslíkom. Má slabé amfotérne vlastnosti. V kyselinách sa rozpúšťa za vzniku železnatých solí. Rozpúšťa sa aj v koncentrovanom roztoku hydroxidu sodného za vzniku nestáلهho tetrahydroxoželeznatanu sodného $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{OH})_4]$.

Pôsobením rôznych hydroxidov na vodné roztoky železitých solí vzniká červeno-hnedá objemná zrazenina s premenným množstvom vody, hydrát oxidu železitého $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. V prírode sa hydratovaný oxid železitý vyskytuje v podobe minerálu *limonitu* $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, t. j. $\text{FeO}(\text{OH})$. Vyzrážaný hydrát oxidu železitého sa ľahko rozpúšťa v rôznych kyselinách. V priebehu sušenia prechádza na $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$, tzv. *goethit*, štruktúrne analogický diasporu $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ (pozri str. 480), a ďalej ohrievaním na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (podobne ako diaspor sa mení na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Pozorovateľne sa rozpúšťa aj v horúcom roztoku hydroxidu draselného a sodného za vzniku železitanov. Železitanany sa môžu pripraviť aj tavením oxidu železitého so spomínanými hydroxidmi.

Sulfidy

Z binárnych zlúčenín železa a síry sú významné sulfid železnatý a disulfid železnatý, ktorých štruktúry sú znázornené na obr. 34.1 a 13.6. Obidva možno pripraviť priamym zlučováním síry a železa.

Sulfid železnatý FeS sa pripravuje v podobe čiernej zrazeniny zo železnatých solí zrážaním sulfidom amónnym. Je dobre rozpustný v kyselinách. Obdobne ako oxid, aj sulfid železnatý má charakter bertolidu. Často sa používa v laboratóriách na prípravu sírovodíka.



Obr. 34.1. Štruktúra sulfidu železnatého

Disulfid železnatý FeS_2 , tzv. *pyrit*, je kubický, v prírode veľmi rozšírený minerál. Používa sa najmä ako východisková surovina pri príprave kyseliny sírovej (pozri str. 320). Existuje aj ortorombická modifikácia disulfidu železnatého, tzv. *markazit*. Pyrit a markazit tvoria žlté kryštály kovového lesku.

Sulfid železitý Fe_2S_3 , ak aj jestvuje, je nestály. Napríklad zrážaním železitých solí sírovodíkom sa nezíska tento sulfid, ale zmes sulfidu železnatého a síry.

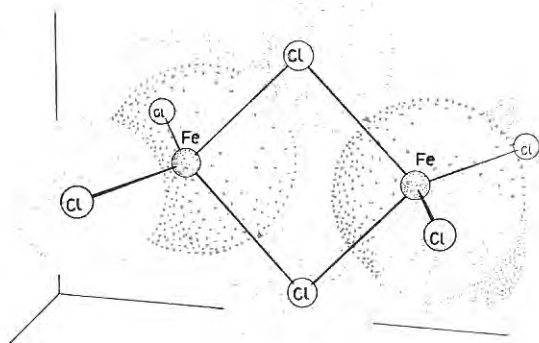
Halogenidy

Známe sú všetky *halogenidy železnaté*. Vo vode je málo rozpustný **fluorid železnatý** FeF_2 , ktorý sa z roztoku železnatých solí pôsobením kyseliny fluorovodí-

kovej vylučuje ako oktahydrát $\text{FeF}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. Chlorid železnatý FeCl_2 za neprítomnosti kyslíka kryštalizuje z vodných roztokov ako tetrahydrát $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Bromid železnatý FeBr_2 a jodid železnatý FeI_2 sa pripravujú priamou syntézou.

Okrem jodidu železitého sú všetky ostatné halogenidy železité známe. Najvýznamnejší z nich je chlorid.

Bezvodý chlorid železitý FeCl_3 sa pripravuje priamou syntézou chlóru a železa za neprístupu vlhkosti. Je to typická kovalentná zlúčenina, ktorá pri teplotách 220 až 300 °C sublimuje (bezvodý chlorid železnatý sublimuje až pri teplote asi 700 °C), a jeho pary sa skladajú z molekúl Fe_2Cl_6 (obr. 34.2). Vodnou parou sa mení na hydratovaný oxid železitý. Zohrievaný v prúde vzduchu prechádza na oxid železitý. Vo vode sa hydrolyzuje.



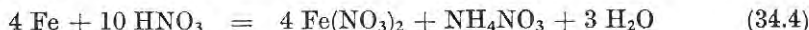
Obr. 34.2. Model molekuly Fe_2Cl_6

Hexahydrát chloridu železitého $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (obchodný preparát) sa pripravuje rozpúšťaním železa v kyseline chlorovodíkovej za súčasného pôsobenia chlóru a nasledujúcou kryštalizáciou. Je to hnedožltá kryštalická látka, ktorá sa nedá zahrievaním dehydratovať na bezvodý chlorid (porovnaj str. 479). Lahko sa rozpúšťa vo vode na roztok hnedastej farby, ktorá pochádza od hydroxoželezitých komplexov, prítomných v dôsledku hydrolyzy.

Kyslíkaté soli železnaté

Z týchto železnatých solí je najbežnejší heptahydrát síranu železnatého $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, tzv. *zelená skalica*. Pripravuje sa rozpúšťaním železa v zriedenej kyseline sírovej a nasledujúcou kryštalizáciou v zodpovedajúcom teplotnom rozmedzí (pozri str. 203). Bezvodý síran železnatý FeSO_4 je bezfarebný. So síranmi alkalických kovov tvorí podvojné soli typu *schönitov* $\text{M}_2^+\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Do tejto skupiny patrí aj hexahydrát síranu železato-amónneho $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, tzv. *Mohrova sol*, ktorá sa často používa v analytickej chémii. Na rozdiel od iných železnatých solí, v Mohrovej soli sa Fe^{II} vplyvom vzdušného kyslíka ťažko oxiduje.

Dusičnan železnatý $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ sa pripravuje rozpúšťaním železa v silne zriedenej kyseline dusičnej za studena



Je nestály a ľahko sa oxiduje na železitú soľ.

Uhlíčan železnatý FeCO_3 je známy aj ako minerál *siderit*. Vo vode sa nerozpúšťa. Rozpúšťa sa však vo vode, ktorá obsahuje oxid uhličitý, za vzniku **hydrogen-uhlíčitanu železnatého** $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ (obdoba rozpustnosti uhlíčanov kovov alkalic-kých zemín). To objasňuje často vysokú koncentráciu železa v minerálnych vodách.

Kyslíkaté soli železité

Síran železitý $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ sa pripravuje rozpúšťaním oxidu železitého v koncentrovanej kyseline sírovej. Je to látka vo vode rozpustná. Jej vodné roztoky v súvislosti s hydrolyzou majú hnedé sfarbenie (podobne ako v prípade roztokov chloridu železitého, pozri str. 636). Známy je väčší počet hydrátov síranu železitého. Poznáme aj podvojnú soľ síranu železitého, tzv. *železité kamenec* $\text{M}^+\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$.

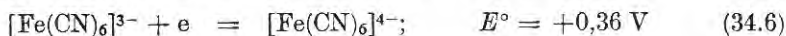
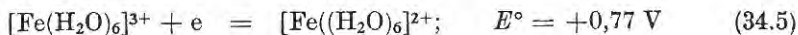
Dusičnan železitý $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ sa pripravuje reakciou stredne koncentrovanej kyseliny dusičnej so železom. Vo vode sa dobre rozpúšťa a z roztoku kryštalizuje, v závislosti od podmienok, ako hexa-, prípadne enneahydrát.

Komplexné zlúčeniny železa

Fe^{II} aj Fe^{III} tvorí veľmi veľký počet rôznorodých komplexných zlúčenín. Spomenieme len niektoré najbežnejšie a uvedieme niekoľko všeobecných poznámok k týmto zlúčeninám.

Najtypickejším koordinačným číslom koordinačných zlúčenín Fe^{II} je šesť pri oktaedrickom usporiadaní ligandov. Zriedkavejšie, ako pri Co^{II} a Ni^{II} , sú však známe aj tetraedrické komplexy Fe^{II} , napr. niektoré komplexy všeobecného vzorca FeX_4^{2-} .

Komplexné ióny Fe^{III} sa často redukujú na analogické komplexné ióny Fe^{II} . Uvádzame príklady s údajmi štandardných oxidačno-redukčných potenciálov, ktoré poukazujú na závislosť oxidačno-redukčných vlastností komplexov od zloženia ich koordinačnej sféry



Príkladom veľkej tendencie tvoriť koordinačné zlúčeniny pri Fe^{II} je vznik *hexakyanoželeznatanového iónu* $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Pôsobením kyanidových iónov na roztoky železnatých solí ihneď vzniká tento komplexný anión. Konštanta nestálosti tohto aniónu poukazuje na jeho vysokú termodynamickú stabilitu

$$K_{\text{nest}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{CN}^-]^6}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]} = 1 \cdot 10^{-37} \text{ M}^6 \quad (34.7)$$

Vysokou stabilitou tohto aniónu možno vysvetliť, prečo sa doteraz nepodarilo izolovať napr. čistý kyanid železnatý. O vysokej stabilite aniónu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ svedčí

aj to, že v roztokoch, obsahujúcich tento anión, nemožno bežnými analytickými postupmi kvalitatívne dokázať prítomnosť ani železnatého, ani kyanidového iónu a že nemá toxické vlastnosti.

Najbežnejšou látkou v laboratóriách, obsahujúcou ión $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, je **trihydrát hexakynožeľeznatanu draselného** $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, tzv. *žltá krvná soľ*. Hexakynožeľeznatán draselný je príkladom nízkospinového oktaedrického komplexu Fe^{II} , kde sa v dôsledku silného ligandového poľa na centrálnom atóme vytvorila konfigurácia $(t_{2g})^6$. Táto zlúčenina sa môže považovať za soľ kyseliny hexakynožeľeznatej, ktorú možno pripraviť pôsobením kyseliny chlorovodíkovej na vodné roztoky kyanožeľeznatanu draselného, obsahujúce éter. Z týchto roztokov sa vylučuje adičná zlúčenina kyseliny s éterom a po odparení éteru ostáva biela prášková látka zloženia $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Aj Fe^{III} tvorí prevažne oktaedrické komplexy a zriedkavejšie komplexy s tetraedrickou stavbou, napr. FeCl_4^- . Najčastejšie komplexy Fe^{III} sú také, v ktorých je centrálny atóm viazaný s ligandmi atómom kyslíka (fosforečnanové anióny, rôzne organické molekuly a ióny). Na rozdiel od Co^{III} (pozri str. 647) pre Fe^{III} nie je typická tvorba komplexov s amoniakom ako ligandom.

Podobne ako pri Fe^{II} , aj pri Fe^{III} je laboratórne najčastejšou draselná soľ, ktorá obsahuje **hexakynožeľezitanový anión**, **hexakynožeľezitan draselný** $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, tzv. *červená krvná soľ*. Aj v tomto prípade ide o soľ, ktorej komplexný anión $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ sa vo vodnom roztoku ionizuje len nepatrne. Na rozdiel od aniónu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ je anión $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ vysoko toxický. Pôvodne sa táto toxicita dávala do súvislosti s jeho termodynamickou stabilitou, dnes sa vysvetľuje na základe niektorých kinetických predstáv. Z hodnoty oxidačno-redukčného potenciálu sústavy hexakynožeľezitanového a hexakynožeľeznatanového aniónu (pozri str. 637) môžeme predpokladať pomerne silné oxidačné vlastnosti iónu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Napríklad zavádzaním sírovodíka do vodného roztoku hexakynožeľezitanu draselného sa $\text{S}^{-\text{II}}$ oxiduje na S^0 . Aj hexakynožeľezitanový anión je nízkospinový, je však paramagnetický, pretože na atóme Fe^{III} sa vytvorila konfigurácia $(t_{2g})^5$ s jedným nespáreným elektrónom.

Obidva ióny, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ aj $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, reagujú s iónmi ťažkých kovov za vzniku veľmi málo rozpustných zrazenín. Hexakynožeľeznatán draselný reaguje so železitými soľami a hexakynožeľezitan draselný so železnatými soľami za vzniku málo rozpustných modrých zrazenín. Prvá z nich má triviálny názov *berlínska modrá*, druhá sa nazýva *Turnbullova modrá*. Prevláda názor, že medzi týmito zrazeninami nie je podstatný rozdiel. Zloženie danej komplexnej zlúčeniny nie je jednoduché a nezodpovedá vzorcu $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$, ktorý sa udáva pre tzv. *nerozpustnú berlínsku modrú*. Naproti tomu zloženie tzv. *rozpustnej berlínskej modrej* možno vyjadriť vzorcom $\text{M}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ (pričom, ak sme vychádzali z draselných solí, môžeme za M^{I} písať K). V týchto zlúčeninách sú všetky atómy železa navzájom viazané mostíkovými skupinami CN. Kým voda a zriedené vodné roztoky kyselín zrazeninu berlínskej modrej nerozkladajú, s roztokmi hydroxidov alkalických kovov reaguje za vzniku hydroxidu železitého.

Sú známe aj koordinačné zlúčeniny železa, ktoré sú odvodené náhradou jednej kyanoskupiny v komplexných iónoch $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ligandmi ako NO, NO_2^- , H_2O , SO_3^{2-} , CO a i. Zachováva sa pritom koordinačné číslo šesť, oktaedrické usporiadanie ligandov a nízkospinový charakter komplexu. Najznámejšou zlúčeninou tohto typu je pentakyno-nitrozylželezitan (2-)sodný, tzv. *nitroprusid sodný* $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, ktorý sa získava pôsobením asi 30% kyseliny dusičnej na hexakynožeľeznatán alebo hexakynožeľezitan sodný. Z vodného roztoku kryštalizuje

v podobe tmavočervených kryštálov. Červenohnedé roztoky nitroprusidu sodného reagujú so sulfidovými iónmi za vzniku iónu $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]^{4-}$ a v súvislosti s tým sa farba roztoku mení na červenofialovú. Táto reakcia sa používa na kvalitatívny dôkaz sulfidov. So siričitami dáva červené sfarbenie. Túto reakciu možno využiť na odlíšenie siričitanov od tiosiánov, ktoré s nitroprusidmi takto nereagujú.

Okrem týchto ilustratívne uvedených komplexných zlúčenín železa stretávame sa v tejto učebnici aj s niektorými ďalšími (napr. na str. 655 sa píše o ferocéne, na str. 550 až 650 o karbonyloch železa a pod.).

Železany, železičnany a železičitany

Zlúčeniny železa vo vyššom oxidačnom stupni ako III sú zriedkavé. Najlepšie z nich sú preskúmané *železany* M_2FeO_4 . Možno ich pripraviť oxidáciou železitých zlúčenín v silne zásaditom prostredí, napr. oxidáciou oxidu železitého dusičnanom draselným v tavenine s hydroxidom draselným



Najvýhodnejšie sa zo zlúčenín tohto typu pripravuje *železan bárnatý* BaFeO_4 , karmínová, vo vode málo rozpustná látka. Najčastejšie sa pripravuje oxidáciou železných pilín dusičnanom draselným v zásaditom prostredí, nasledujúcim vylúčením takto vzniknutej taveniny a pôsobením chloridu bárnateho na získaný výluh.

Železany majú veľmi silné oxidačné vlastnosti a sú stále len v silne zásaditých roztokoch. V kyslom prostredí sa rozkladajú, pričom sa vyvíja kyslík. Sú silnejšími oxidovadlami ako manganistan draselný. Oxidujú napr. amoniak na dusík. Doteraz sa nepripravili ani kyselina železová, ani oxid železový.

Železičitany možno pripraviť rozkladom železanov pri vyššej teplote, *železičnany* zase zohrievaním oxidu draselného s oxidom železitým v atmosfére kyslíka asi pri teplote 450 °C. Zlúčeniny Fe^{IV} aj Fe^{V} sú však veľmi zriedkavé.

VÝSKYT V PRÍRODE, PRÍPRAVA A ZLIATINY ŽELEZA

Zo všetkých prvkov ôsmej skupiny periodickej sústavy sú najrozšírenejšie prvky triády železa a z nich samotné železo, ktorého obsah v zemskej kôre je 2,0 mólových %. Až na vzácne tzv. *meteorické železo* vyskytujú sa v prírode len v podobe zlúčenín.

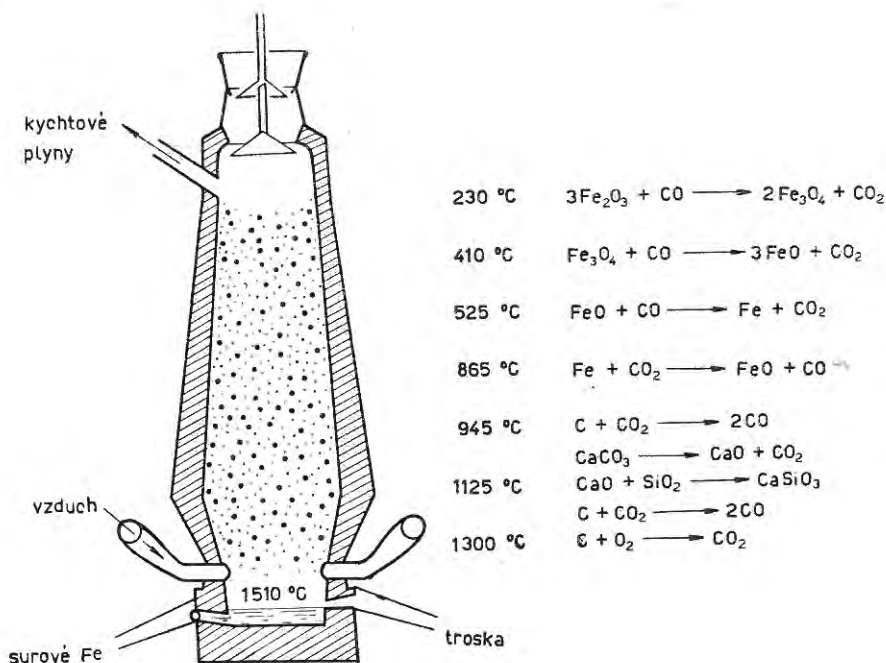
Ekonomicky najvýznamnejšie minerály železa sú *hematit* Fe_2O_3 , *magnetit* Fe_3O_4 , *limonit* (hnedeľ) $\text{FeO}(\text{OH})$, *siderit* FeCO_3 a *pyrit* FeS_2 .

Nie všetky minerály obsahujúce železo sú vhodné na jeho výrobu. Nevhodný je napr. pyrit, keďže obsahuje síru, ktorá, ak ostane vo vyrobenom železe, nepriaznivo vplyva na jeho kvalitu.

Železo možno pripraviť rôznymi postupmi, napr. redukciou jeho oxidov vodíkom, prípadne elektrolýzou vodných roztokov železnatých solí. V technickom meradle sa chemicky čisté železo získava najčastejšie termickým rozkladom pentakarbonylu železa. Najvýznamnejším postupom získavania železa, aj keď znečisteného, ostáva však (pre jeho hospodárnosť) *vysokopecný hutnícky postup*.

Kým sa rudy iných prvkov pred hutníckym spracovaním najčastejšie obohacujú

flotáciou, v prípade železa to tak nie je, keďže mnohé horniny železa sú pomerne bohaté na železo a sú dostatočne čisté. Hutnícky proces získavania surového železa, prípadne *liatiny* (železa obsahujúceho viac než 1,7 % uhlíka) sa uskutočňuje vo vysokých peciach.



Obr. 34.3. Schéma vysokej pece

Vysoké pece sú zvislé zariadenia výšky 25 aj viac metrov, s oceľovým vonkajším obalom a žiaruvzdornou vnútornou výmurovkou, v ktorých sa redukujú oxidy železa a v dôsledku vysokej teploty sa vzniknuté železo taví. Samotný proces sa uskutočňuje tak, že sa zvrchu pece, cez tzv. *zarážku*, pridáva striedavo železná ruda, koks a troskotvorné prísady a zospodu sa do pece cez dýchacie trubice (pišťaly) vháňa vzduch vopred ohriaty na 600 až 800 °C. Po „zapálení“ pece nastávajú v nej oxidačno-redukčné procesy. V dôsledku vysokej teploty sa koks zapáľuje (teplota pece na spodku je asi 1 600 °C a smerom nahor klesá; pri vrchu pece je asi 400 °C). Ako redukovadlá oxidov železa pôsobia koks a oxid uhoľnatý, ktorého podiel v zmesi oxidom s uhlíčitým nad uhlíkom je tým vyšší, čím vyššia je teplota sústavy (pozri str. 397). Schematické znázornenie vysokej pece a chemických procesov, ktoré v nej prebiehajú, je na obr. 34.3. Okrem surového železa sa z vysokej pece získava troska, v podstate kremičitan, prípadne hlinitan vápenatý, ktorý vzniká z hľušiny a pridanej troskotvornej prísady (najmä vápenca), a tzv. vysokopecný plyn, ktorý obsahuje asi 30 % oxidu uhoľnatého, a preto sa môže ďalej využívať ako spaľovací plyn. Na spodku pece vyteká surové železo a špecificky ľahšia troska. Troska sa so surovým železom nemieša, takže ich možno ľahko navzájom oddeliť. Vysokopecný plyn sa vypúšťa

na vrchu pece. Hmotnostná bilancia vysokopecného procesu je približne takáto: 1 000 ton liatiny sa získa z 2 000 ton rudy, z 1 000 ton koksu, zo 400 ton vápenca a z 3 000 ton vzduchu. Vysokopecný proces je nepretržitý. Vysoká pec pracuje bez prerušenia niekoľko rokov. Surové železo sa ďalej spracúva na ocel. V súčasnosti sa namiesto vzduchu častejšie do vysokej pece vháňa kyslík, prípadne vzduch obohatený kyslíkom, čím sa vysokopecný proces stáva ekonomickejšim; takáto pec je trochu nižšia než bola klasická.

Surové železo obsahuje spravidla viac ako 3 % iných zložiek (najčastejšie 5 až 10 %, z toho podstatnú časť uhlík a ďalej ako prímеси kremík, síru, fosfor a mangán). Tavi sa náhle v rozmedzí teplôt 1 100 až 1 200 °C bez predchádzajúceho dlhšieho mäknutia. Nie je kujné, ale môžu sa z neho odlievať rôzne predmety (podstavce, zotrvačníky a pod.). Rozoznávame tzv. *sivé* surové železo, ktoré obsahuje uhlík prevažne v podobe grafitu, a tzv. *biele* surové železo, ktoré obsahuje uhlík chemicky viazaný so železom v podobe karbidu Fe_3C , tzv. *cementitu*.

Oceľ obsahuje uhlík v rozmedzí 0,2 až 1,7 %. Železo s obsahom uhlíka pod 0,2 % je tzv. *kujné železo*. Odstraňovanie prímеси zo surového železa za účelom získavania zliatiny s nižším obsahom uhlíka a bez nevhodných prísad sa označuje ako *skujňovanie železa*.

Skujňovanie surového železa sa často uskutočňuje *postupom bessemerovým* alebo *konvertorovým*, ktorý objavil r. 1855 Angličan H. Bessemer. Tento postup sa skladá z prehánania vzduchu cez roztavené surové železo v špeciálnych hore otvorených nádobách v podobe hrúšky (Bessemerov konvertor, prípadne Bessemerova hrúška). Zospodu vháňaný vzduch spaľuje uhlík a iné prímеси v železe. Keďže v pôvodných Bessemerových konvertoroch bola vymurovka „kyslá“ (kremičité materiály), nebolo možné skujniť surové železo, keď obsahovalo viac ako 0,1 % fosforu. Pri spracovaní takého železa totiž vždy vzniká zo vzniknutého fosforečnanu pôsobením uhlíka *fosfid triželeza* Fe_3P . Až keď Angličan S. G. Thomas objavil možnosť spracovania surového železa za použitia „zásaditej“ (vypálený dolomit) vymurovky, bolo možné konvertorový postup využiť pre skujňovanie surového železa s ľubovoľným obsahom fosforu. Zásaditá vymurovka viaže totiž oxidáciou vzniknutý oxid fosforečný, čo sa ešte podporuje pridaním páleného vápna. Takto vzniká troska, ktorá obsahuje aj niekoľko percent fosforu, tzv. *Thomasova múčka*; používa sa ako priemyselné hnojivo.

Ďalší postup skujňovania surového železa je *postup Siemensov-Martinov*. Ide v podstate o spracovanie v plameňovej peci s rovnakým výsledkom ako pri konvertorovom procese. Pre tento postup spracovania surového železa podstatným prínosom bol objav predhrievania spaľovaného plynu jeho spalinami (bratia Siemensovci; technicky tento objav prvý raz využili bratia Martinovci vo Francúzsku r. 1865). Uvedeným predhrievaním možno totiž udržiavať teplotu spracovania surového železa na potrebnej výške.

V ostatnom čase sa vo veľkom meradle rozšírila výroba ocele v elektrických peciach. Ide o výrobu nákladnejšiu, avšak veľmi výhodnú, ak sa má pripraviť oceľ mimoriadne presne vymedzených vlastností.

Opačný postup skujňovania je *cementácia*. Jej podstatou je obohacovanie železa uhlíkom za neprístupu vzduchu. Najčastejšie sa cementácia uskutočňuje iba na povrchu.

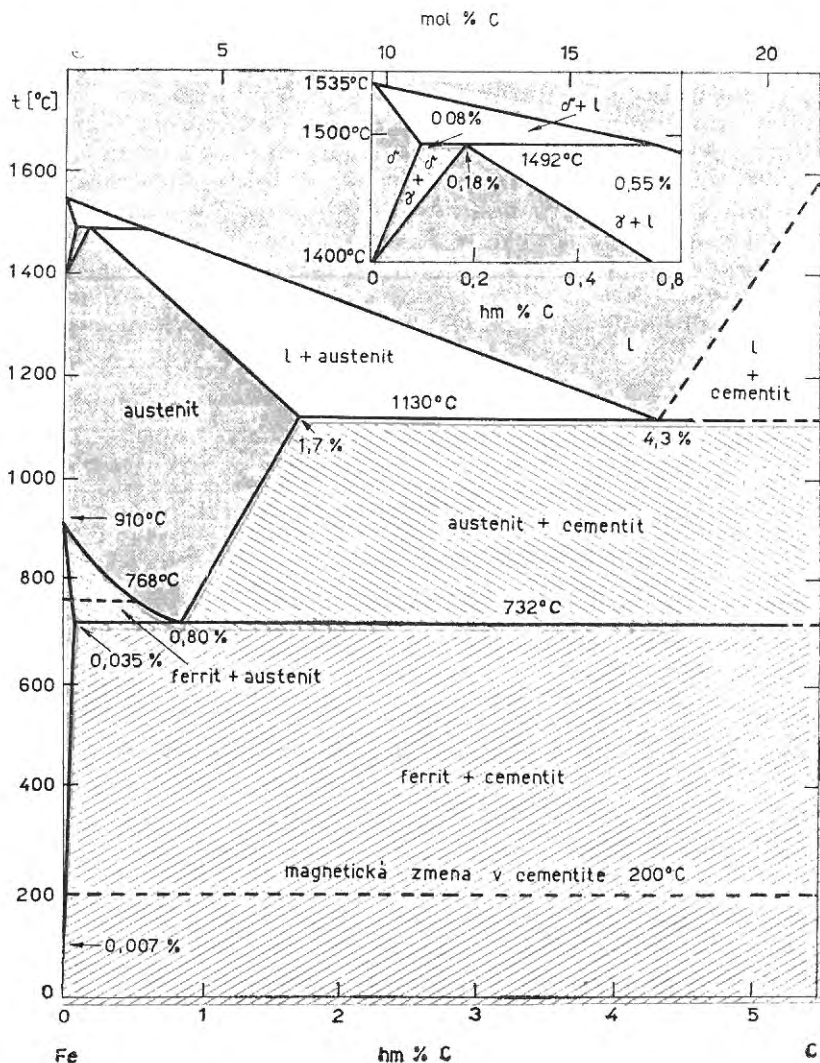
Pre pochopenie otázok výroby ocele je významný diagram tuhnutia sústavy uhlík—železo. V jeho jednoduchej podobe ho znázorňuje obr. 34.4. Z tohto diagramu možno zistiť, aké rôznorodé formy zlúčenín a zliatin jestvujú v tejto sústave a v čom je podstata prípravy a vlastností ocele.

Pri rýchlom schladení *austenitu* vzniká tzv. *martenzit*, ktorý sa vyznačuje osobitnou tvrdosťou. Ako vidieť z diagramu tuhnutia, z taveniny, obsahujúcej do 1,7 % uhlíka, pri teplote asi 1 000 °C vzniká prakticky iba austenit. Prudké ochladenie austenitu a jeho premena na martenzit je v podstate známy proces *kalenia ocele*.

Otázka kalenia ocele súvisí s reakciou, pri ktorej vzniká karbid triželeza Fe_3C



Z rovnice (34.9) vidieť, že so zvyšovaním teploty sa rovnováha posúva v smere tvorby karbidu triželeza, *cementitu*. Ak sa zliatina železa s uhlíkom ochladzuje len pomaly, rovnováha sa postupne posúva na ľavú stranu a získava sa tuhá zliatina sivej farby, ktorá obsahuje viac grafitu.



Obr. 34.4. Diagram tuhnutia sústavy železo - uhlík

Ak sa však zliatina ochladzuje rýchle, rovnováha sa nestačí posunúť do energeticky najvhodnejšieho stavu a vzniká produkt v metastabilnom stave — svetlá zliatina, ktorá obsahuje veľké množstvo cementitu. Týmto sa vzniknutá zliatina stáva veľmi tvrdá. Pri izbovej teplote je prechod z metastabilného do stabilného stavu taký pomalý, že prakticky neprebíha. Patričným ohrievaním a chladením ocele možno v nej dosiahnuť žiadaný pomer cementitu a grafitu a tým zodpovedajúce vlastnosti zliatiny.

Oceľ má okrem tvrdosti aj ďalšie výhodné mechanické vlastnosti. Môže sa dobre kovať, je pružná (pri izbovej teplote však málo ťažná) a čo je osobitne výhodné, je kaliteľná. Premenou austenitu na martenzit, ako sme uviedli, získava síce pripravený tuhý materiál na tvrdosti, avšak prudké ochladenie zapríčiňuje jeho krehkosť. Aby sa odstránila krehkosť ocele spôsobená jej vnútorným pnutím, uskutočňuje sa tzv. popúšťanie, ktoré sa zakladá na tom, že sa oceľ zohreje asi na teplotu 250 až 300 °C a potom sa znovu ochladí. Popúšťaním oceľ nestráca na tvrdosti, ale sa odstraňuje jej krehkosť.

KOBALT A NIKEL

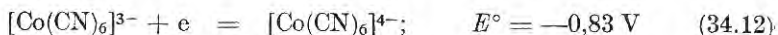
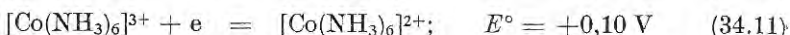
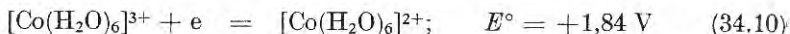
Spôsob väzby

Z hľadiska väzbových vlastností sa kobalt a nikel prejavujú ako typické prechodné kovy: ich väzba s inými prvkami má prevládajúci kovalentný charakter. Na väzby sa používajú okrem orbitálov *ns* a *np* aj $(n-1)d$ -orbitály (tab. 34.1). Kobalt a nikel tvoria veľký počet rôznorodých komplexných zlúčenín.

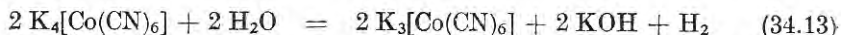
Hoci vystupujú v rozdielnych oxidačných stupňoch, okrem oxidačného stupňa II a III pri kobalte a II pri nikle, ostatné ich oxidačné stupne treba chápať ako zriedkavé a vyššie oxidačné stupne ako III za všeobecne netypické. Ak porovnáme vlastnosti prechodných kovov počnúc od titánu až k niklu, zistíme, že pri týchto prvkoch sa prejavuje výrazná tendencia prechodu k nižším oxidačným stupňom, najmä k oxidačnému stupňu II. Toto je typické pre posledný prvok spomínaného radu, t. j. pre nikel.

Okrem uvedených typických oxidačných stupňov kobaltu a niklu sú známe aj ďalšie, napr. $-I$ v $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ a $[\text{Ni}_2(\text{CO})_6]^{2-}$, 0 v $\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_4]$ a $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$, I v $[\text{Co}(\text{CN})_3\text{CO}]^{2-}$ a $\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$, III v $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, IV v $[\text{CoF}_6]^{2-}$ a $\text{K}_2[\text{NiF}_6]$.

Otázka, ktorý z oxidačných stupňov kobaltu (II alebo III) je typickejší, je pomerne zložitá. Najčastejšie sa uvádza, že pre jednoduché zlúčeniny kobaltu je typickejší oxidačný stupeň II a pre komplexné zlúčeniny zasa oxidačný stupeň III. Takéto tvrdenie nie je celkom presné, ako z hľadiska principiálnej nemožnosti presne odlíšiť jednoduché zlúčeniny od komplexných (pozri str. 533), tak aj v súvislosti s tým, že sú známe mnohé komplexné zlúčeniny kobaltnaté (napr. všetky hydráty kobaltnatých solí možno považovať za komplexné zlúčeniny). Presnejšie je konštatovanie, že prevažná väčšina ligandov stabilizuje kobalt v oxidačnom stupni III. Vplyv rôznorodého charakteru ligandov na stabilitu určitých oxidačných stupňov kobaltu ukazujú príklady týchto oxidačno-redukčných sústav



Hexakyanokobaltnatový anión sa prejavuje takou redukčnou spôsobilosťou, že vo vodnom roztoku vyredukuje z vody vodík



Príklad oxidácie hexakyanokobaltnatového iónu na hexakyanokobaltitanový

je zaujímavý aj z iného hľadiska. Ako sme už viedli (pozri str. 528), pre prechodné kovy je typický prechod do stavov s nižšími oxidačnými stupňami, keď sú viazané s ligandmi, ktoré majú dobré predpoklady pre väzbu s centrálnym atómom datívnymi π -väzbami. Príklady zlúčenín kobaltu a niklu v nižších oxidačných stupňoch než II toto všeobecné konštatovanie potvrdzujú. Kyanidová skupina však má schopnosť viazať sa s centrálnym atómom takýmito väzbami a predsa prebieha uvedená oxidácia iónu $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ na ión $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$; pritom však existujú a nemajú extrémne oxidačné vlastnosti aj ióny $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ a $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$. No, aj pri kobalte a nikle jestvujú napr. ióny $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{4-}$ a $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$, v ktorých kobalt a nikel majú oxidačný stupeň 0, čo zasa dobre súhlasí so spomínaným všeobecným konštatovaním. Príklady kyanokomplexov kobaltu a niklu teda ukazujú, že na skutočný stav centrálného atómu vplýva viacero faktorov. Uvedme, v čom sa teda líšia jednotlivé spomínané kyanokomplexy kobaltu a niklu s rozdielnymi oxidačnými stupňami centrálnych atómov. Centrálny atóm Co^0 v komplexnom ióne $[\text{Co}(\text{CN})_4]^{4-}$ má koordináčne číslo štyri a pravdepodobne tetraedrické usporiadanie ligandov, kým centrálny atóm Co^{III} v ióne $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ zasa koordináčne číslo šesť a oktaedrické usporiadanie ligandov. Centrálny atóm Ni^0 v ióne $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$ má koordináčne číslo štyri a tetraedrické usporiadanie ligandov, kým centrálny atóm Ni^{II} v ióne $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ tiež koordináčne číslo štyri, no štvorcové usporiadanie ligandov.

Hoci výber oxidačných stupňov kobaltu a niklu nie je nijako bohatý, predsa chémia ich zlúčenín je pomerne zložitá. Zložitost' nie je iba vo veľkom počte doteraz zosyntetizovaných koordináčnych zlúčenín, ale najmä v bohatej rôznorodosti štruktúry týchto zlúčenín (oktaedrické, tetraedrické, štvorcové, trigonálno-bipyramidálne, tetragonálno-pyramidálne a iné útvary), v možnosti vzniku viacjadrových komplexov a v možných rovnováhach medzi štruktúrne rozdielnymi útvarmi.

Rôznorodé sú aj magnetické a spektrálne vlastnosti zlúčenín uvedených prvkov. Zlúčeniny kobaltu a niklu sú sfarbené veľmi charakteristicky, a nielen z ich elektrónových absorpčných spektier, ale často už podľa farby môžeme predpokladať ich štruktúru. Napríklad hydráty kobaltnatých solí, ktoré obsahujú ión $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, obdobne ako vodné roztoky kobaltnatých solí, sú sfarbené do jasnorožova; bezvodý chlorid kobaltnatý, ako aj zlúčeniny obsahujúce ión $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, sú výrazne modré (takto sfarbené sú aj viaceré ďalšie komplexy Co^{II}). Kým hexaakvakobaltnatý ión má oktaedrickú štruktúru, tetrachlorokobaltnatý ión má tetraedrickú stavbu. Kým oktaedrický hexaakvanikelnatý ión $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ má jablkovozelené sfarbenie, takmer všetky tetraedrické (aj niektoré oktaedrické) komplexy Ni^{II} majú modré sfarbenie a štvorcové komplexy Ni^{II} , v súvislosti s absorpciou svetla v oblasti 450 až 600 nm, mávajú červenú, žltú alebo hnedú farbu (prípadne odtiene týchto farieb).

Magnetické vlastnosti komplexov Ni^{II} a Co^{II} sa často využívajú na identifikáciu ich štruktúry. Kým štvorcové komplexy niklu sú diamagnetické, oktaedrické sú paramagnetické s magnetickými momentmi obvykle v rozmedzí 2,9 až 3,4 B.M. a pre ideálne tetraedrické komplexy Ni^{II} sa predpovedá vysoký magnetický moment v rozmedzí 3,5 až 4,2 B.M. Tieto vysoké magnetické momenty sú spôsobené nielen čiste spinovým, ale aj orbitálnym príspevkom k magnetickému momentu. Opačné pomery sa vyskytujú pri komplexoch Co^{II} : magnetické momenty oktaedrických vysokospinových komplexov sú približne až 5,2 B.M. a prejavujú teda značný orbitálny príspevok, kým momenty tetraedrických komplexov sú poznateľne nižšie, v rozmedzí 4,4 až 4,8 B.M. Oktaedrické komplexy Co^{III} sú až na hexafluorokobaltitový anión $[\text{CoF}_6]^{3-}$ všetky nízkospinové a diamagnetické (prípadne len s istým teplotne nezávislým paramagnetizmom).

KOBALT A NIKEL AKO JEDNODUCHÉ LÁTKY

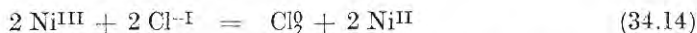
Kobalt a nikel sa navzájom veľmi podobajú. Sú to biele kovy (kobalt so slabou ružovou, nikel so žltým odtieňom), s dobrými mechanickými vlastnosťami (ťažnosť a kujnosť), pri izbovej teplote feromagnetické. Teplota, pri ktorej strácajú feromagnetické vlastnosti (Curieho bod), je pre kobalt 1 106 °C a pre nikel 363 °C. Majú pomerne vysoké body topenia a varu (tab. 34.3), rozpúšťajú sa v anorganických kyselinách, pasivujú sa v kyseline dusičnej a jemne rozpráškované sú pyroforické. Kobalt je veľmi tvrdý a pevný (viac než oceľ).

Na rozdiel od železa, kobalt a nikel sú chemicky podstatne stálejšie (majú vyššie štandardné elektródové potenciály ako železo, i keď ostávajú neušľachtilými kovmi). Na vlhkom vzduchu sa nekorodujú, čo sa často využíva napr. pri poniklovaní železných predmetov. S kyslíkom reagujú až pri vyšších teplotách, pričom vzniká oxid Co_3O_4 , prípadne NiO . Pri vyšších teplotách reagujú priamo aj so sírou, halogénmi, kremikom, uhlíkom a arzénom.

ZLÚČENINY KOBALTU A NIKLU

Oxidy

Oxid kobaltnatý CoO a **oxid nikelnatý** NiO majú spravidla odlišné zloženie, ako to zodpovedá uvedeným vzorcom. Obdobne, ako pre prípad „oxidu železnateho“, aj tu je správnejšie používať vzorec $\text{Co}_{1-3x}^{\text{II}}\text{Co}_{2x}^{\text{III}}\text{O}$, prípadne $\text{Ni}_{1-3x}^{\text{II}}\text{Ni}_{2x}^{\text{III}}\text{O}$. Dôkazom tohto zloženia sú aj reakcie týchto oxidov s halogenovodíkovými kyselinami. Napríklad pri rozpúšťaní „oxidu nikelnateho“ v kyseline chlorovodíkovej sa čiastočne vyvíja aj elementárny chlór, čo súvisí s oxidáciou chloridov reakciou s Ni^{III} , ktorý je v štruktúre nestechiometrického oxidu nikelnateho



Stechiometricky čistý zelený oxid nikelnatý a olivovozelený oxid kobaltnatý možno pripraviť rozkladom príslušných hydroxidov. Pôsobením silných oxidovadiel (napr. chlóru) na hydroxid kobaltnatý, prípadne nikelnatý vznikajú čierne zlúčeniny, ktorým sa pripisuje zloženie $\text{CoO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a $\text{NiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Tieto produkty sa postupne rozkladajú za vzniku oxidov Co_3O_4 , prípadne NiO . Zo štruktúrneho hľadiska je oxid kobaltnato-kobaltitý Co_3O_4 analogický spinelu (pozri str. 260).

Hydroxidy

Modrú zrazeninu hydroxidu kobaltnatého $\text{Co}(\text{OH})_2$ a jasnozelenú zrazeninu hydroxidu nikelnateho $\text{Ni}(\text{OH})_2$ možno získať ich zrážaním z vodných roztokov príslušných kobaltnatých a nikelnatých solí pôsobením hydroxidov alkalicých kovov. Kým hydroxid kobaltnatý sa vzdušným kyslíkom postupne oxiduje, hydroxid nikelnatý je oproti takejto oxidácii stály. Na rozdiel od hydroxidu kobaltnatého, hydroxid nikelnatý nemá amfotérne vlastnosti.

Sulfidy

Kobalt i nikel tvoria so sírou viaceré binárne zlúčeniny. Čierne zrazeniny **sulfidu kobaltnatého** CoS a **sulfidu nikelnatého** NiS možno získať zrážaním vodných roztokov kobaltnatých a nikelnatých solí vplyvom sulfidu amónneho (sulfidového iónu). Známe sú aj disulfidy typu pyritu (CoS_2 a NiS_2) i sulfidy typu spinelu (Co_3S_4 a Ni_3S_4).

Halogenidy a kyanidy

Známe sú všetky halogenidy Co^{II} a Ni^{II} a rad hydroxid-halogenidov kobaltnatých a nikelnatých. Sfarbenie bezvodých halogenidov kobaltnatých sa mení od ružovej (fluorid), cez modrú (chlorid), zelenú (bromid) až k sivozelenej farbe (jodid). **Bezvodý chlorid kobaltnatý** CoCl_2 je modrý, jeho **hexahydrát** $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ je jasnoružový (pozri str. 644). Bezvodý chlorid kobaltnatý je silne hygroskopický. Rôzny stupeň jeho hydratácie možno rozoznať podľa farebnosti preparátu: mono- a hemihydrát sú tmavofialové, dihydrát ružovofialový a tetrahydrát červený. Bezvodý **chlorid nikelnatý** NiCl_2 je zlatožltý; zvyčajne sa vytvára trávovozelený **hexahydrát** $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

O vlastnostiach kyanozlúčenín kobaltu sa píše na str. 643. Keď sa do roztoku rozpustných nikelnatých solí pridajú kyanidové ióny, zráža sa najskôr jablkovozelený **kyanid nikelnatý** $\text{Ni}(\text{CN})_2$. V nadbytku kyanidových iónov sa táto zrazenina rozpúšťa na žltý roztok, ktorý obsahuje tetrakyanonikelnatanové anióny $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$. Zvýšením koncentrácie kyanidových iónov sa štvorcové komplexy $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ menia na tetragonálne-pyramidálne komplexy $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$. Ak sa v atmosfére vodíka redukuje žltý roztok, ktorý obsahuje **tetrakyanonikelnatan draselný** $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, sodíkovým amalgámom, získa sa dvojjadrový komplex, **hexakyanodínikelnan draselný** $\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$, v ktorom je oxidačný stupeň niklu I. Ešte silnejšou redukciou tetrakyanonikelnatanu draselného, napr. účinkom sodíka alebo draslíka, získa sa **tetrakyanonikel draselný** $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ s oxidačným stupňom niklu 0.

Kyslíkaté soli

Jednou z najčastejšie používaných kobaltnatých solí v laboratóriách je **hexahydrát dusičnanu kobaltnatého** $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Pripravuje sa reakciou zriedenej kyseliny dusičnej s kobaltom, hydroxidom, oxidom, prípadne uhličitanom kobaltnatým a nasledujúcou kryštalizáciou. Na vzduchu je rozplývavý. Pri zohrievaní vzniká najskôr trihydrát a potom sa ďalej rozkladá za vzniku oxidov dusíka a oxidov kobaltu.

Heptahydrát síranu kobaltnatého $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ je známy pod názvom *kobaltnatá skalica*. Na rozdiel od dusičnanu kobaltnatého je nerozpustný v nevodných rozpúšťadlách (takéto rozdiely pri dusičnancoch a síranoch sú pomerne časté).

Zrážaním roztokov solí kobaltnatých uhličitanovými aniónmi vznikajú modré **hydroxid-uhličitan kobaltnatý**. Ak sa zráža z roztoku nasýteného oxidom uhličitým, získa sa fialovočervený **hexahydrát uhličitanu kobaltnatého** $\text{CoCO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Z tzv. jednoduchých kobaltitých solí poznáme len niekoľko. Z halogenidov je známy iba **fluorid kobaltitý** CoF_3 (hydrát aj bezvodá soľ). **Síran kobaltitý** $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$ sa tvorí anodickou oxidáciou roztokov síranu kobaltnatého. Z roztoku sa vylučuje v po-

dobe modrých ihličkovitých kryštálov ako oktadekahydrát $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$. Táto soľ sa veľmi ľahko rozkladá.

Z nikelnatých solí sú v laboratóriách bežné síran a dusičnan.

Heptahydrát síranu nikelnatého $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, tzv. *nikelnatá skalica*, získava sa kryštalizáciou z vodných roztokov po reakcii zriedenej kyseliny sírovej s uhličitanom, prípadne oxidom nikelnatým alebo aj so samotným niklom.

Dusičnan nikelnatý v bežných podmienkach kryštalizuje z vodných roztokov ako hexahydrát $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Podobne ako analogické kobaltnaté soli, dajú sa pripraviť aj hydroxid-uhličitaný nikelnatý a hexahydrát uhličitanu nikelnatého $\text{NiCO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Koordináčné zlúčeniny

Z veľkého počtu koordináčnych zlúčenín kobaltu (tab. 34.6) a niklu (tab. 34.7) môžeme ilustratívne uviesť len niektoré typické zlúčeniny tohto druhu.

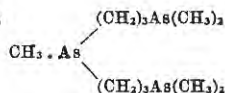
Na existenciu rôznych typov komplexných zlúčenín kobaltu môže ukázať nasledujúci príklad. Ak pôsobíme vzdušným kyslíkom na roztok, ktorý obsahuje chlorid kobaltnatý, chlorid amónny a amoniak, potom roztok okyslíme kyselinou chlorovodíkovou, z roztoku sa vylúčia látky zloženia: $\text{CoCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ (oranžovožltá), $\text{CoCl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$ (purpurovočervená) a dve látky zloženia $\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$ (zelená a fialová).

Tabuľka 34.6

KOORDINÁČNÉ POLYÉDRE ATÓMU KOBALTU

Koordináčné číslo	Polyéder	Oxidačný stupeň	Príklady
4	tetraéder	—I	$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$
		0	$[\text{Co}(\text{CN})_4]^{4-}$
		I	$[\text{Co}(\text{CN})_3(\text{CO})]^{2-}$
		II	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$; $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$
		III	v heteropolyvolfrámanoch
5	trigonálna bipyramída	I	$[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2]^+$
	tetragonálna pyramída	I	$[\text{Co}(\text{NO})(\text{R}_2\text{NCS}_2)_2]$
		II	$[\text{CoI}_2(\text{triars})]^{1)}$
6	oktaéder	I	$[\text{Co}(\text{bipy})_3]^+$
		II	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$
		III	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$; $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ a väčšina komplexov
		IV	$[\text{CoF}_6]^{2-}$

¹⁾ triars značí triarzín



Skúmaním vlastností týchto látok sa zistilo, že vo všetkých uvedených zlúčeninách má atóm Co^{III} koordinačné číslo šesť a líšia sa navzájom len počtom molekúl amoniaku a atómov chlóru v koordinačnej sfére: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ a $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$. V podstate ide o tri konkrétne členy radu kobaltitých komplexov, v ktorých sa vo vnútornej koordinačnej sfére môže počet koordinačne jednofunkčných neutrálnych molekúl a aniónových ligandov meniť od nuly do šesť; pritom sa zachováva celkový počet ligandov a ich oktaedrické usporiadanie, ktoré je typické pre komplexy Co^{III} . Keďže neutrálne molekuly, ako aj aniónové ligandy môžu byť rôzno-

Tabuľka 34.7

KOORDINAČNÉ POLYÉDRE ATÓMU NIKLU

Koordinačné číslo	Polyéder	Oxidačný stupeň	Príklady
4	tetraéder	— I	
		0	$[\text{Ni}_2(\text{CO})_6]^{2-}$
		I	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$; $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$
		II	$[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]^{4-}$
			$[\text{NiCl}_4]^{2-}$; $[\text{NiBr}_3(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)]^-$
		II	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$; $[\text{Ni}(\text{tsc})_2]^1$
5	štvorec	II	
		III	$[\text{Ni}(\text{CN})\text{P}\{(\text{CH}_2)_3\text{As}(\text{CH}_3)_2\}_3]^+$
			$[\text{NiBr}_3\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_2]$
	trigonálna bipyramída	II	$[\text{NiBr}_2(\text{triars})]^{2-}$
		II	
		II	
6	tetragonálna pyramída	II	
		III	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; NiO ; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
		IV	a mnohé komplexy
	oktaéder	III	$[\text{NiCl}_2(\text{diars})_2]^{+ \ 3)}$
		IV	$[\text{NiF}_6]^{2-}$
		II	$[\text{Ni}(\text{tu})_6]\text{Br}_2^4)$
	trigonálna antiprizma	II	
		II	
		II	
	trigonálna prizma	II	
		II	
		II	

¹⁾ tsc = tiosemikarbazidový anión $\text{SC} \cdot \text{HN}_2(\text{NH} \cdot \text{NH})^-$

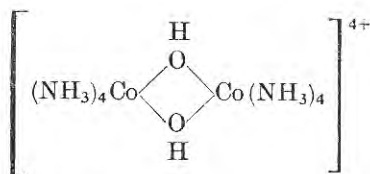
²⁾ triars (pozri tab. 34.6)

³⁾ diars (pozri tab. 31.3)

⁴⁾ tu = tiomočovina $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ (skratka z lat. thiourea)

rodé, počet takýchto komplexov môže byť skutočne obrovský. Rozmanitosť takýchto komplexov sa ešte rozširuje možnosťou viazania koordinačne viacfunkčných (najčastejšie dvojfunkčných) ligandov v koordinačnej sfére atómu Co^{III} (napr. etyléndiamín, uhličitanová skupina) a izomériu. Keďže ide o oktaedrické komplexy, je prirodzené napr. pri komplexoch dianiono-tetraamminkobaltitých očakávať existenciu *cis*- a *trans*-izomérov a pri *cis*-izoméroch s dvojfunkčnými ligandmi aj prípady optickej izomérie (pozri str. 557).

Okrem jednojadrových komplexov poznáme pri Co^{III} veľký počet viacjadrových komplexov. Príkladom dvojjadrového komplexu je kation di- μ -hydroxo-bis(tetraamminkobaltitý)

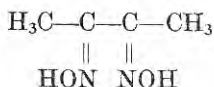


ktorý je jedným z preparátov, vznikajúcich oxidáciou vodného roztoku, obsahujúceho chlorid kobaltnatý, chlorid amónny a amoniak.

I keď sú koordinačné zlúčeniny Co^{II} menej rozšírené, predsa je ich počet veľmi veľký. Ako sme už uviedli, všetky hydráty kobaltnatých solí môžeme považovať za koordinačné zlúčeniny. Známe sú rôzne halogeno- ako aj tiokyanátokomplexy kobaltnaté, napr. $\text{K}_2[\text{CoCl}_4]$ alebo $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$, hexaamminkobaltnaté komplexy, napr. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$, mnohé kobaltnaté zlúčeniny s organickými molekulami ako ligandmi atď.

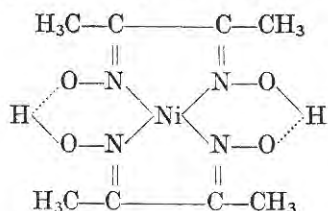
Kým pre komplexy Co^{III} je charakteristické oktaedrické usporiadanie ligandov, pre komplexy Co^{II} je rozdiel medzi stabilizáciou v oktaedrickom a tetraedrickom ligandovom poli, (t. j. medzi hodnotou Δ_{O_h} a Δ_{T_d} , (pozri str. 540) pomerne malý, čo sa prejavuje v tom, že poznáme oktaedrické aj tetraedrické kobaltnaté komplexy. Dokonca Co^{II} zo všetkých prechodných kovov tvorí najväčší počet tetraedrických komplexov. Malý rozdiel medzi stabilizáciou v oktaedrickom a tetraedrickom poli atómu Co^{II} vedie niekedy k existencii komplexov, ktoré pri tých istých ligandoch majú tetraedrickú alebo oktaedrickú konfiguráciu, prípadne k rovnováham medzi takýmito komplexmi (napr. medzi tetraedrickými iónmi $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ a oktaedrickými iónmi $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$). Alebo v tuhom skupenstve jestvuje zlúčenina zloženia $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$ s tetraedrickou konfiguráciou komplexného katiónu a súčasne sú známe mnohé komplexy s oktaedrickým usporiadaním ligandov v katióne $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ v tuhom skupenstve i v roztoku.

Už v stati o väzbových vlastnostiach kobaltu a niklu sme napísali, že hoci pre nikel je najtypickejší oxidačný stupeň II, predsa je jeho chémia značne zložitá, čo súvisí s rôznou symetriou obklopenia atómu Ni^{II} inými viažúcimi sa atómami (oktaedrická, tetraedrická, štvorcová, trigonálno-bipyramidálna, prípadne tetragonálno-pyramidálna) a tvorbou polymérnych útvarov, v ktorých sa realizuje viazanie atómov niklu pomocou mostíkových skupín. Táto zložitosť chémie niklu sa najvýraznejšie prejavuje v počte a vlastnostiach nikelnatých koordinačných zlúčenín. I keď konfigurácia väčšiny nikelnatých komplexov dovoľuje predpokladať existenciu *cis*- a *trans*-izomérov, ako aj opticky izomérnych komplexov, tieto izomérne formy nie sú pre nikelnaté komplexy typické, čo do určitej miery znižuje počet známych komplexov Ni^{II} . Obdobne ako kobalt, aj nikel tvorí mnoho rôznorodých komplexov s organickými ligandmi, napr. s dimetylglyoximom (2,3-butandiondioxim, tzv. Čugajevovo činidlo)



Komplexom Ni^{II} s týmto ligandom je bis(dimetylglyoximáto)nikelnatý komplex,

jasnočervená, vo vode málo rozpustná látka, ktorej tvorba sa využíva na špecifický dôkaz Ni^{II} . Štruktúru tohto chelátového nikelnatého komplexu, ktorý sa môže považovať za vnútorne komplexnú soľ (pozri str. 536) možno znázorniť vzorcom



Atóm niklu je koordinovaný štvorcovo štyrmi atómami dusíka. Tieto rovinné útvary sú usporiadané nad sebou v dôsledku interakcie nikl—nikel za tvorby polymérneho reťazca. Podrobnejší opis komplexných zlúčenín kobaltu a niklu sa nájde v špeciálnej literatúre.¹⁾

Z komplexných zlúčenín kobaltu a niklu v nižších oxidačných stupňoch ako II (okrem už spomenutých kyanokomplexov) sú najvýznamnejšie komplexy, ktoré obsahujú ako ligand molekuly oxidu uhoľnatého, tzv. *karbonyly*. Keďže ide o osobitný druh komplexných zlúčenín prechodných kovov, venujeme im nasledujúcu stať.

KARBONYLY PRECHODNÝCH KOVŮ

Karbonyly sú zlúčeniny všeobecného vzorca $\text{M}_n(\text{CO})_m$. Rozdeľujeme ich na jednojadrové ($n = 1$) a viacjadrové ($n > 1$). Karbonyly poznáme pri vanáde, pri všetkých prechodných prvkoch šiestej a siedmej skupiny a pri prvkoch ôsmej skupiny okrem platiny a paládia (tab. 34.8).

Tieto kvapalné, prípadne tuhé látky sú ľahko zápalné a spravidla dobre rozpustné v nevodných nepolárnych rozpúšťadlách. Väčšina z nich je na vzduchu stála (okrem karbonylov vanádu a kobaltu). V bezkyslíkovej atmosfére sa môžu predestilovať alebo aj presublimovať. Ľahko podliehajú rôznym chemickým zmenám. **Tetrakarbonyl niklu** $\text{Ni}(\text{CO})_4$ a **pentakarbonyl železa** $\text{Fe}(\text{CO})_5$ sú toxické a so vzduchom tvoria výbušné zmesi.

Prípravu karbonylov možno uskutočniť rôznymi postupmi. Priamou syntézou, reakciou jemne rozpráškovaných kovov s plynným oxidom uhoľnatým, sa pripravujú napr. karbonyly $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ru}(\text{CO})_5$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ a $\text{Ni}(\text{CO})_4$. S výnimkou prípravy karbonylu niklu je potrebné použiť oxid uhoľnatý pri vyššom tlaku než je atmosférický tlak. Na výťažok vplyva okrem stavových podmienok aj stupeň jemnosti rozdrobenia kovu a prítomnosť niektorých ďalších látok.

Takmer všetky karbonyly možno získať reakciou oxidu uhoľnatého pri vysokom tlaku s halogenidmi, sulfidmi, prípadne oxidmi kovov. Všetky tri uvedené typy zlúčenín však nemožno vždy použiť na prípravu karbonylov každého kovu. **Okta-karbonyl dikobaltu** $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ sa dá pripraviť reakciou oxidu uhoľnatého so sulfidom kobaltnatým asi pri teplote 200 °C a tlaku 20 MPa, avšak nedá sa pripraviť z oxidu

¹⁾ Podrobne sa píše o komplexoch kobaltu a niklu v knihe A. A. Grinberg: Úvod do chemie komplexných sloučenín, Nakl. ČSAV, Praha 1954.

kobaltnatého ako východiskovej látky. **Pentakarbonyl osmia** $\text{Os}(\text{CO})_5$ sa zasa najvýhodnejšie získava reakciou oxidu osmičelého s oxidom uhoľnatým



Tabuľka 34.8

PREHLAD KARBONYLOV VANÁDU, PRVKOV PODSKUPINY CHRÓMU, MANGÁNU A ÔSMEJ SKUPINY

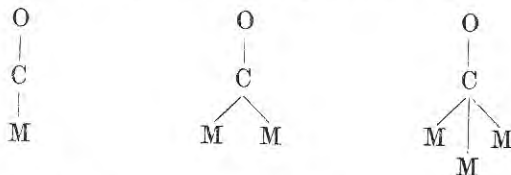
Zloženie	Vlastnosti	Štruktúra
$\text{V}(\text{CO})_6$	Čierne kryštály, rozkladá sa pri teplote 70°C	oktaéder
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	Bezfarebné kryštály b. t. 149°C , rozkladá sa vyše 100°C	oktaéder
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	Bezfarebné kryštály, sublimuje	oktaéder
$\text{W}(\text{CO})_6$	Bezfarebné kryštály, sublimuje	oktaéder
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	Žlté kryštály, b. t. asi 155°C	dvojjadrový komplex s väzbou kov—kov
$\text{TC}_2(\text{CO})_{10}$		dvojjadrový komplex s väzbou kov—kov
$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$	Bezfarebné kryštály, b. t. 170°C	dvojjadrový komplex s väzbou kov—kov
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	Bezfarebná kvap., b. t. -20°C , b. v. 103°C	trigonálna bipyramída
$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	Žlté kryštály, rozkladá sa vyše 100°C	dvojjadrový komplex s tromi mostíkovými skupinami CO a väzbou kov—kov
$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	Tmavozelené kryštály, rozkladá sa pri teplote 140°C	trojjadrový klastér s dvomi mostíkovými skupinami CO
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	Oranžové kryštály, b. t. 51°C	dvojjadrový komplex s dvomi mostíkovými skupinami CO a väzbou kov—kov
$\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$	Čierne kryštály, rozkladá sa pri teplote 60°C	štvorjadrový klastér s tromi mostíkovými skupinami CO
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	Bezfarebná kvapalina, b. t. -25°C , b. v. 43°C	tetraéder
$\text{Ru}(\text{CO})_5$	Bezfarebná kvapalina, b. t. -22°C	trigonálna bipyramída
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	Zelené kryštály	trojjadrový klastér bez mostíkových skupín CO
$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$	Žlté kryštály, rozkladá sa vyše 210°C	štvorjadrový klastér bez mostíkových skupín CO
$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$	Čierne kryštály	šesťjadrový klastér so štyrmi mostíkovými skupinami CO
$\text{Os}(\text{CO})_5$	Bezfarebná kvapalina, b. t. -15°C	trigonálna bipyramída
$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$	Žlté kryštály, b. t. 224°C	trojjadrový klastér bez mostíkových skupín CO
$\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$	Červené kryštály, rozkladá sa vyše 150°C	štvorjadrový klastér s tromi mostíkovými skupinami CO

Karbonyly kovov vznikajú aj ako produkty rôznych disproporeionačných reakcií, prípadne aj inými postupmi (použitím Grignardových činidiel, pozri str. 498), fotochemickými premenami jednojadrových karbonylov na viacjadrové, reakciami viacerých zlúčenín, ktoré už obsahujú väzbu M—CO a pod.

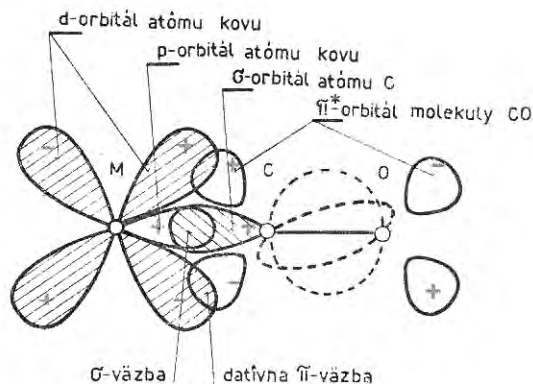
Otázka väzbových pomerov v karbonyloch je zaujímavá už v súvislosti so skutočnosťou, že väčšina týchto pomerne stálych zlúčenín sa môže pripraviť priamou reakciou kovov, ktorých atómy treba vytrhnúť z energeticky výhodných kovových štruktúr, a z oxidu uhoľnatého, ktorý má pomerne slabé donorové vlastnosti.

Prvá teoretická koncepcia väzbových pomerov v karbonyloch vychádza z čiste donorových vlastností oxidu uhoľnatého a z predstavy o tendencii atómov kovov dosiahnuť tzv. *efektívne atómové číslo*, t. j. počet elektrónov týchto atómov v komplexoch, rovné počtu elektrónov nasledujúceho vzácneho plynu. Predpokladalo sa pritom, že každá molekula CO odovzdáva ako donor dva elektróny centrálnemu atómu. Zloženie karbonylov chrómu, železa a niklu, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ a $\text{Ni}(\text{CO})_4$, sa objasňovalo tým, že centrálnym atómom chýba 12, 10, prípadne 8 elektrónov do elektrónovej konfigurácie atómu kryptónu. Keďže predstava úplne vyhovovala pre všetky jednoduché karbonyly, použila sa aj pri viacjadrových karbonyloch. Aby sa však získal súhlas s touto predstavou, bolo nevyhnutné predpokladať, že sa oxid uhoľnatý viaže na atómy kovu nielen atómom uhlíka, ale aj atómom kyslíka. Priame i nepriame metódy výskumu karbonylov však prakticky vylúčili takúto možnosť viazania molekuly CO.

Ukázalo sa, že z hľadiska priestorovej stavby sa molekula oxidu uhoľnatého viaže na atómy kovov v karbonyloch týmito spôsobmi



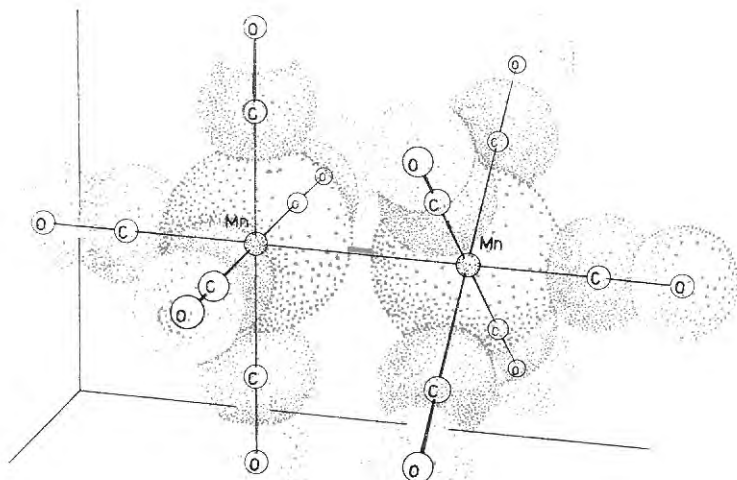
V súčasnosti sa otázka väzby molekuly CO v karbonyloch kovov vysvetľuje vychádzajúc ako zo σ -donorových, tak aj π -akceptorových vlastností oxidu uhoľnatého. Koordinačná väzba vzniká prekryvaním zaplneného σ -orbitálu molekuly CO (pozri str. 396) a voľného σ -orbitálu atómu kovu. Datívna π -väzba sa zase vytvára prekryvaním obsadených d_{π} -alebo hybridných $(dp)_{\pi}$ -orbitálov atómu kovu s voľným protiväzbovým π^* -orbitálom molekuly oxidu uhoľnatého (obr. 34.5).



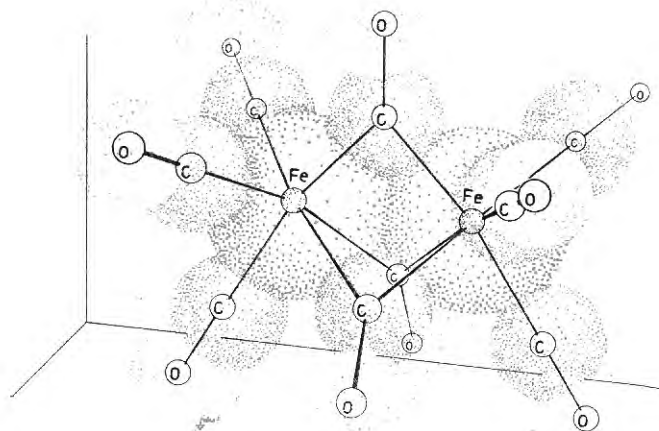
Obr. 34.5. Vznik σ -väzby a datívnej π -väzby v karbonyloch

Problemátike väzby oxidu uhoľnatého v karbonyloch sa doteraz venovalo veľa pozornosti. Najviac užitočných informácií v tomto smere priniesli výskumy infračervených absorpčných spektier karbonylov.

V prípade jednoduchých karbonylov sú známe oktaedrické, trigonálno-bipyramidálne a tetraedrické usporiadania molekúl CO okolo centrálneho atómu.

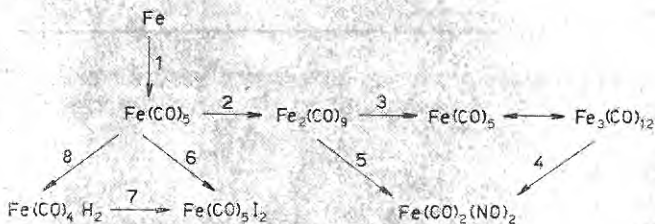


Obr. 34.6. Model molekuly $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$



Obr. 34.7. Model molekuly $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

Až na hexakarbonyl vanádu $V(CO)_6$, ktorý je paramagnetický, všetky ostatné, aj viacjadrové karbonyly kovov, sú diamagnetické. V prípade, keď má atóm kovu nepárny počet elektrónov, diamagnetizmus sa môže dosiahnuť vzájomným spárením elektrónov atómov kovu v dôsledku vzniku väzieb kov-kov (pozri str. 552). Pravda, okrem viacjadrových karbonylov, ktoré vznikajú výlučne ako dôsledok väzby kov-kov (obr. 34.6), je veľa karbonylov, pri ktorých polymérna stavba súvisí s mostíkovou funkciou oxidu uhoľnatého (obr. 34.7). Mnohé karbonyly majú typickú klasterovú štruktúru (pozri str. 555).

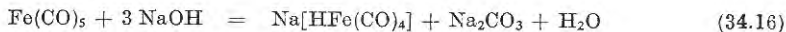


Obr. 34.8. Schéma chemických premien pentakarbonylu železa;

1 — Reakcia železa s oxidom uhoľnatým pri teplote 200°C a tlaku 10 MPa, 2 — Fotochemická reakcia účinkom ultrafialových lúčov, 3 — Reakcia pri zvýšenej teplote, 4, 5 — Reakcia s oxidom dusnatým, 6, 7 — Reakcia účinkom jódu, 8 — Reakcia s hydroxidom bárnatým a po oksylení bez prístupu kyslíka

Karbonyly podliehajú rôznym chemickým zmenám a aj v tejto súvislosti sú často mimoriadne zaujímavé a užitočné v celom rade významných technologických postupov. Ako príklad uvádzame podstatne zjednodušenú schému možných chemických premien pentakarbonylu železa (obr. 34.8). Táto schéma poukazuje na existenciu hydridokarbonylov, halogenidokarbonylov a nitrozylkarbonylov.

Hydridokarbonyly sú zlúčeniny typu $HMn(CO)_5$, $H_2Fe(CO)_4$, $HCo(CO)_4$ a pod. V neprítomnosti vzdušného kyslíka sú vo vode stále a prejavujú slabo kyslé vlastnosti. Je zaujímavou skutočnosťou, že atóm H^- sa vo vode ionizuje ako kation H^+ . Tento protiklad sa vysvetľuje stálosťou karbonylmetalidových aniónov, ktoré sa môžu pripraviť rôznymi postupmi ako súčasť soli hydridokarbonylov. Napríklad pôsobením amoniakového roztoku sodíka na tetrakarbonyl niklu vzniká enneakarbonyltetranikelid disodný $Na_2[Ni_4(CO)_9]$, alebo reakciou vodného roztoku hydroxidu sodného s pentakarbonylom železa vzniká hydridotetrakarbonylferid sodný $Na[HFFe(CO)_4]$



Zo štruktúrneho hľadiska je pri hydridokarbonyloch najzaujímavejšia a najzložitejšia otázka viazania atómov vodíka v týchto zlúčeninách. Napríklad už dávnejšie sa zistilo, že v dihydridotetrakarbonyle železa $H_2Fe(CO)_4$ a hydridotetrakarbonyle kobaltu $HCo(CO)_4$ molekuly oxidu uhoľnatého tetraedricky obklopujú centrálné atómy železa a kobaltu. O spôsobe viazania atómov vodíka sa dodnes získavajú experimentálne údaje. Na základe informácií, získaných najmä jadrovou magnetickou rezonanciou, sa dospelo k záveru, že v uvedených hydridokarbonyloch sú atómy vodíka viazané priamo na atómy kovu, čo by poznatky o tetraedrickej stavbe týchto karbonylov robilo dosť problematickými. Pri hydridopentakarbonyle mangánu $HMn(CO)_5$ sa ukázalo,

že molekuly CO sú umiestnené okolo atómu mangánu v piatich rohoch oktaédra a je pravdepodobné, že vodíkový atóm sa nachádza v šiestom rohu, tvoriac tak väzbu s atómom mangánu.

Zaujímavé je, že *halogenidokarbonyly* boli pripravené aj pri takých prechodných kovoch, ktoré netvoría zvyčajné karbonyly. Známe sú napr. halogenidy $[\text{Pt}(\text{CO})_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Au}(\text{CO})]\text{Cl}$, $[\text{Pd}(\text{CO})_2]\text{Cl}_2$ a i.

Osobitnou skupinou zlúčenín prechodných kovov sú nitrozylové zlúčeniny, ktoré obsahujú skupinu NO. Niekedy je veľmi ťažké určiť, aký oxidačný stupeň má skupina NO v týchto zlúčeninách (—I, 0 či I). V *nitrozylkarbonylových* zlúčeninách prechodných kovov, obsahujúcich ako ligandy skupinu CO aj NO, nemožno skupine NO prisúdiť vždy oxidačný stupeň 0, pretože napr. nitrozylkarbonyly železa a kobaltu zloženia $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ a $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$ sú diamagnetické (keby na skupinách NO ostali nespárené elektróny, mali by byť paramagnetické).

VÝSKYT V PRÍRODE, PRÍPRAVA A ZLIATINY KOBALTU A NIKLU

V porovnaní so železom je výskyt kobaltu a niklu v zemskej kôre podstatne nižší ($1,5 \cdot 10^{-3}$ mólových % kobaltu a $3,2 \cdot 10^{-3}$ mólových % niklu). Kobalt a nikel sa v podobe minerálov najčastejšie vyskytujú so sírou, arzénom a antimónom. Príkladmi môžu byť *pentlandit* $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$, *kobaltín* CoAsS , *smaltín* CoAs_{3-x} a *gersdorfit* NiAsS .

Získavanie kobaltu a niklu z jeho rúd je veľmi ťažné a ich spôsob výroby je vždy modifikovaný zložením surovín, z ktorých sa vychádza. Po ich získaní v stave technickej čistoty sa rafinujú (napr. elektrolyticky).

Osobitným spôsobom získavania mimoriadne čistého niklu je tzv. *Mondova metóda*. Reakciou čerstvo redukovaného nečistého niklu s oxidom uhľnatým pri teplote asi 80°C vzniká ľahko prehavý tetrakarbonyl niklu, ktorý sa pri teplote asi 180°C rozkladá na čistý nikel a oxid uhľnatý.

Kobalt a nikel sa najčastejšie používajú na výrobu rôznych zliatin. Často sú súčasťou tzv. *legovaných ocelí*, z ktorých mnohé majú vynikajúce technicky významné fyzikálne i chemické vlastnosti.

PLATINOVÉ KOVY

V tab. 34.4 sú uvedené typické oxidačné stupne atómov prvkov ôsmej skupiny periodickej sústavy. Už pri prvkoch prvej triády tejto skupiny sa uviedli príklady, ktoré poukazovali na podstatne väčší počet oxidačných stupňov atómov železa, kobaltu a niklu v ich zlúčeninách. Ešte typickejšie je to najmä pri atómoch niektorých platinových kovov. Napríklad atóm ruténia okrem oxidačného stupňa IV sa často vyskytuje aj v oxidačných stupňoch II a III a známe sú aj zlúčeniny, v ktorých má oxidačný stupeň —II, 0, I, V, VI, VII a VIII. Takáto bohatosť oxidačných stupňov, tendencia mnohých atómov, prípadne iónov a molekúl viazať sa ako ligandy na atómy platinových kovov, spolu s rôznou symetriou ich usporiadania okolo centrálnych atómov, je základom bohatosti a rôznorodosti chémie platinových kovov. Rozsah tejto učebnice nedovoľuje podrobnejšie sa zaoberať chémiou platinových kovov, preto v nasledujúcej stati o vertikálnych dvojiciach platinových kovov: ruténium a osmium, ródium a irídium, paládium a platine uvedieme len niektoré základné údaje o ich zlúčeninách.

PLATINOVÉ KOVY AKO JEDNODUCHÉ LÁTKY

Z tab. 34.3 zisťujeme odôvodnenosť rozdelenia **platinových kovov** na tzv. ľahké a ťažké. *Ľahké platinové kovy* (ruténium, ródium a paládium) majú hustotu asi $12 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, kým hustota *ťažkých platinových kovov* (osmium, irídium a platina) je približne $22 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Od prvkov triády železa sa nelíšia len hustotou, ale aj inými vlastnosťami, najmä tým, že sú ušľachtilými kovmi, čo sa výrazne prejavuje ich chemickým správaním sa.

Okrem osmia, ktoré je sfarbené modrosivo, všetky platinové kovy sú sfarbené do bielosivého odtieňa. Všetky platinové kovy majú veľmi vysoké body topenia a varu (tab. 34.3) a sú pomerne tvrdé.

Paládium má osobitnú schopnosť rozpúšťať plyny. Pri teplote asi 80°C a tlaku 101 kPa je schopné rozpustiť až 900 násobok objemu vodíka (v porovnaní s vlastným objemom), takže zloženie zodpovedá približne vzorcu $\text{PdH}_{0.7}$. Pohlcovaním vodíka sa znižuje elektrická vodivosť paládia. Prevláda názor, že nejde len o púhe fyzikálne rozpúšťanie vodíka, ale že sústava obsahuje aj určitú fázu hydridu, ktorej zloženie a štruktúra ešte nie sú presne známe (porovnaj str. 246). Difúzia vodíka cez kompaktné paládium sa môže využiť na oddelenie vodíka zo zmesi s inými plynmi (vodíkový filter).

Platina rozpúšťa vodík asi deväťkrát menej než paládium. Schopná je však v podstatnej miere rozpúšťať kyslík. Rozpúšťanie vodíka v paládiu, prípadne kyslíka v platine sa využíva v súvislosti s katalytickým účinkom týchto prvkov v hydrogenačných a oxidačných procesoch. Vo všeobecnosti všetky platinové kovy majú dobré katalytické vlastnosti.

I keď ionizačné energie atómov platinových kovov (tab. 34.2) nie sú mimoriadne vysoké (podobné sú napr. ionizačným energiám atómu zinku), predsa sú to značne ušľachtilé a chemicky stále prvky. Vysvetľuje sa to vysokými hodnotami atomizačných tepiel platinových kovov.

Z chemického hľadiska sú platinové kovy podstatne stálejšie v kompaktnom ako v práškovitom stave. Oproti kyslíku je najstálejšia platina, oproti síre ruténium a oproti chlóru irídium.

Ruténium a osmium ľahko tvoria binárne zlúčeniny s kyslíkom, pričom osmium sa už priamym pôsobením vzdušného kyslíka oxiduje až na oxid osmičelý OsO_4 . Ruténium i osmium sú mimoriadne odolné proti kyselinám. Možno ich rozpustiť po alkalicko-oxidačnom tavení (napr. s peroxidom sodným, prípadne so zmesou hydroxidu a uhlíčitanu sodného) v podobe solí kyseliny ruténiovej alebo osmiovej.

Pri vysokých teplotách sa ródium zlučuje s chlórrom za vzniku chloridu roditého RhCl_3 , kým oproti fluóru je veľmi stále. Naproti tomu irídium pri vysokých teplotách reaguje prudko aj s fluórom a vzniká fluorid irídiový IrF_6 . Na rozdiel od ostatných platinových kovov čisté ródium sa nerozpúšťa v lúčavke kráľovskej.

I keď je platina chemicky stálejšia než paládium (paládium sa rozpúšťa aj v kyseline dusičnej), predsa treba často rátať s možnými chemickými premenami pri obidvoch uvedených prvkoch. Možno ich považovať za chemicky najmenej stále platinové kovy. Reagujú s viacerými nekovmi. S chlórrom reagujú za vzniku chloridu paládnateho PdCl_2 a platnatého PtCl_2 , s fluórom sa zlučujú na fluorid paládnatý PdF_2 a platičitý PtF_4 . Paládium sa ľahko zlučuje so sírou a selénom. Obidva tvoria s inými kovmi viaceré intermetalické zlúčeniny.

Keďže platina je veľmi drahý materiál a často sa používa v chemických laboratóriách, treba poznať, čím môžu byť chemicky narušované predmety vyrobené z platiny. Platinové nádoby nesmíme zohrievať svietivým plameňom, keďže platina pri vysokých teplotách rozkladá uhľovodíky a vzniknutý uhlík sa v nej rozpúšťa. Pretože platina s rôznymi kovmi tvorí zliatiny, nesmieme v platinových nádobách zohrievať kovy, prípadne zlúčeniny, z ktorých sa kovy môžu vyredukovať. Aby platina chemicky nereagovala, nemajú sa v platinových nádobách zohrievať síra, sulfidy, siričitany, ani iné zlúčeniny, ktoré sa môžu zohrievaním rozkladať na síru, fosfor, fosfidy, arzén, arzenidy, antimón, antimonidy, fosforečnany, arzeničnany, antimoničnany, kremík, silicidy, bór a boridy. Treba si pamätať, že v platinových nádobách sa nemajú taviť hydroxidy a peroxidy alkalickej kovov ani zohrievať väčšina zmesí kyselín.

ZLÚČENINY RUTÉNIA A OSMIA

Na rozdiel od vyššie postaveného železa je pre ruténium a osmium charakteristický najmä ľahký prechod do oxidačných stupňov VI a VIII. Sú to prvky, ktoré majú pri obvyklých chemických podmienkach oxidačné stupne VIII. Obidva prvky majú výrazné schopnosti tvoriť koordinačné zlúčeniny. V tab. 34.4 sú uvedené ich najbežnejšie oxidačné stupne.

Z binárnych zlúčení ruténia a osmia sú najvýznamnejšie oxidy a halogenidy.

Oxidy a halogenidy

Priamou reakciou kyslíka a ruténia, prípadne osmia vznikajú oxidy RuO_2 , prípadne OsO_4 . **Oxid osmičitý** OsO_2 môže vzniknúť ako produkt reakcie osmia a oxidu osmičelého pri vyšších teplotách. **Oxid ruteničelý** RuO_4 vzniká oxidáciou kyslých roztokov obsahujúcich ruténium takými silnými oxidovadlami, ako manganistanmi, chlóróm, bromičnanmi alebo jodistanmi. *Oxidy* MO_4 sú ľahko prechavé jedovaté kryštalické látky; oxid osmičelý je veľmi nebezpečný pre zrak. Prechavosť obidvoch látok súvisí s ich molekulovou štruktúrou; obidva tvoria tetraedrické molekuly. Kým oxid osmičelý OsO_4 je stály (vrie pri 131°C bez rozkladu), oxid ruteničelý RuO_4 sa rozkladá (pri 108°C) na oxid ruteničitý a kyslík za výbuchu. Oxid ruteničelý má podstatne výraznejšie oxidačné vlastnosti než oxid osmičelý. Kým pri styku oxidu ruteničelého s alkoholom nastáva výbuch, oxid osmičelý sa v alkohole rozpúšťa a len postupne sa redukuje na oxid osmičitý. Oxid osmičelý sa lepšie rozpúšťa v organických rozpúšťadlách než vo vode (napr. pri 25°C sa v 100 g chloridu uhličitého rozpúšťa až 375 g OsO_4 , kým v 100 g vody len 7 g OsO_4). Používa sa ako katalyzátor v niektorých reakciách.

Známe sú binárne zlúčeniny všetkých halogénov s ruténom a osmiom. Boli opísané fluoridy Ru^{III} , Ru^{IV} , Ru^{V} a Ru^{VI} a Os^{IV} , Os^{V} , Os^{VI} a Os^{VIII} , chloridy Ru^{II} a Ru^{III} a Os^{II} , Os^{III} a Os^{IV} , bromidy a jodidy Ru^{III} a bromidy Os^{III} a Os^{IV} a jodidy Os^{II} a Os^{III} . Okrem obyčajných binárnych fluoridov ruténia a osmia bol opísaný celý rad ich *oxid-fluoridov*, napr. oxid-fluorid ruténiový RuOF_4 .

Iné zlúčeniny ruténia a osmia

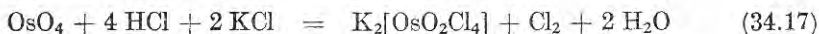
Soli kyseliny ruténiovej a osmiovej, tzv. *ruténany* a *osmiany*, ktoré obsahujú anión MO_4^{2-} , sa líšia najmä svojimi oxidačno-redukčnými vlastnosťami. Prvé sa ľahko redukujú a druhé zasa ľahko oxidujú. Ak sa okyslí roztok obsahujúci osmiany, nastáva disproportionačná reakcia, pričom vzniká oxid osmičelý a osmičitý.

Pri osmiu boli opísané aj soli kyseliny osmičelej, ktoré vznikajú rozpúšťaním oxidu osmičelého v roztokoch hydroxidov alkalických kovov. Takouto soľou je napr. **dihydrogenosmičelan didraselný** $K_2H_2OsO_6$. Vznik aniónu tejto soli sa objasňuje koordináciou hydroxidových iónov na oxid osmičelý.

Z koordinačných zlúčenín ruténia a osmia vyberáme niektoré najzaujímavejšie a najdôležitejšie.

Pri ruténiu je známy veľký počet koordinačných zlúčenín, ktoré obsahujú skupinu $RuNO$, napr. soli s iónmi $[Ru(NO)Cl_5]^{2-}$, $[Ru(NO)(CN)_5]^{2-}$, $[Ru(NO)Cl(NH_3)_4]^{2+}$ a i. Hoci sú známe aj zlúčeniny osmia s oxidom dusnatým ako ligandom, tieto zlúčeniny sú menej stáťe. Tendencia atómu ruténia viazať skupinu NO je taká veľká, že pred použitím zlúčenín ruténia treba vždy skontrolovať obsah oxidu dusnatého. V týchto komplexoch oktaedrickej štruktúry, vzhľadom na prechod nespáreného elektrónu oxidu dusnatého na atóm Ru^{III} , má ruténium oxidačný stupeň II a skupina NO oxidačný stupeň I. Okrem nitroprusidov železo netvorí takéto oktaedrické komplexy. Táto skutočnosť sa objasňuje energetickou výhodnosťou prechodu Ru^{III} na Ru^{II} s konfiguráciou $(t_{2g})^6$. Veľmi stáťe sú **hexakyanoruténatany**. **Trihydrát hexakyanoruténatanu draselného** $K_4[Ru(CN)_6] \cdot 3 H_2O$ je izomorfný s analógickou zlúčeninou železa.

Ruténium i osmium tvoria rôzne *halogenokomplexy*. Pomerne dobre preskúmané sú komplexy s aniónom $[MO_2X_4]^{2-}$. Draselná soľ kyseliny dioxo-tetrachloroosmiovej sa napr. môže pripraviť touto reakciou



Osobitne zaujímavé sú komplexy Os^{VIII} a Os^{VI} , v ktorých je s atómom osmia viazaný násobnou väzbou atóm dusíka. Zistilo sa, že ión $[OsO_3N]^-$, prítomný v zlúčeninách typu $M^+[OsO_3N]$, má deformovane tetraedrickú konfiguráciu a že väzbu medzi atómom osmia a dusíka možno považovať za trojitú.¹⁾

V súčasnosti sú známe aj koordinačné zlúčeniny iných prechodných prvkov, v ktorých sa na centrálý atóm viaže ako ligand atóm dusíka, najmä zlúčeniny s aniónom všeobecného vzorca $[MO_3N]^{3-}$. Pri rénii sa pripravili zlúčeniny s aniónom $[ReO_3N]^{2-}$.

ZLÚČENINY RÓDIA A IRÍDIA

Základný rozdiel medzi ródium a irídiom a ruténium a osmiom je v tom, že prvú dvojicu prvkov nie sú známe zlúčeniny v takých vysokých oxidačných stupňoch ako pri ruténiu a osmiu. Okrem už spomenutých typických oxidačných stupňov ródia a irídia (pozri str. 631) sú pomerne bežné zlúčeniny Rh^I a Ir^I . Pravda, doteraz sa izolovali, prípadne dokázali aj zlúčeniny s inými oxidačnými stupňami ródia, prípadne irídia: $-I$, 0 , II , IV , VI a pri irídiu aj V (tie sú však pomerne zriedkavé). Oxidačný stupeň V a VI majú tieto prvky len v zlúčeninách s fluórom ako $Cs[IrF_6]$, RhF_6 alebo IrF_6 .

¹⁾ Podrobnejšie sa o chémii ruténia a osmia píše v knihe F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Advanced Inorganic Chemistry*; český preklad: *Anorganická chemie*, Academia, Praha 1973, str. 942 až 970, a H. Remy: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Band II; český preklad: *Anorganická chemie II*, SNTL, Praha 1971, str. 333 až 342.

Ródium i irídium javia určité analógie s kobaltom. Tieto analógie sú obzvlášť výrazné pri ródii, a to ako v oxidačnom stupni III, tak aj vo veľkom počte obdobných zlúčenín (napr. amminkomplexy). Rozdiel medzi chémiou ródia a irídia a chémiou kobaltu je najmä v nestálosti zlúčenín Rh^{II} a Ir^{II} a v jestvovaní mnohých stálych zlúčenín Rh^{I} a Ir^{I} (ako sme už uviedli, pri kobalte sú stále a známe mnohé zlúčeniny Co^{II} a netypické sú zlúčeniny Co^{I}).

Oxidy, hydroxidy a halogenidy

Na rozdiel od predchádzajúcej dvojice platinových kovov, pri ródii a irídii je menej typická tvorba oxidov. Oxidy typu M_2O_3 možno získať dehydratáciou príslušných hydroxidov, žltého hydroxidu roditého $\text{Rh}(\text{OH})_3$ a zeleného hydroxidu iriditého $\text{Ir}(\text{OH})_3$. Okrem toho oxid roditý Rh_2O_3 možno pripraviť ako čiernohnedý prášok zahrievaním ródia na vzduchu, prípadne termickým rozkladom jeho dusičnanu a oxid iriditý Ir_2O_3 tavením kovového irídia s hydrogensíranom draselným. Oxid iridičitý IrO_2 sa získava ako čierna prášková látka zahrievaním práškoveho irídia na vzduchu. Bezvodý oxid rodičitý RhO_2 nebol pripravený. Jeho hydrát s premenlivým obsahom vody $\text{RhO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sa získava pri elektrolýze roztoku hexachlororoditanu sodného v anodickom priestore ako čierozelená zrazenina, ktorá okrem hydratovaného oxidu rodičitého obsahuje aj oxid roditý.

Hydroxidy $\text{M}(\text{OH})_3$ majú prevažne zásaditý charakter. Používajú sa na prípravu rôznych solí Rh^{III} a Ir^{III} .

Z halogenidov ródia je najvýznamnejší chlorid roditý RhCl_3 . Bezvodý je vo vode nerozpustný, nerozpúšťa sa ani v kyselinách a získava sa priamou syntézou z prvkov pri 450°C ako červená prášková látka. Jeho tetrahydrát sa pripravuje rozpúšťaním oxidu roditého v kyseline chlorovodíkovej. Podobne možno pripraviť aj bromid roditý RhBr_3 ako zelenú hygroskopickú látku. Jodid roditý RhI_3 sa pripravuje zrážacími reakciami, keďže je vo vode veľmi málo rozpustný.

Roztok chloridu roditého je veľmi zložitá sústava. Z čerstvo pripraveného roztoku sa napr. dusičnanom strieborným nezráža chlorid strieborný. Zmenou pomeru $[\text{Rh}^{\text{III}}]: [\text{Cl}^-]$ sa posúva rovnováha v smere tvorby rôznych chlororoditých komplexov, čo sa prejavuje aj farebnými zmenami roztoku. Vzhľadom na oktaedrickú konfiguráciu týchto komplexov a ich kinetické vlastnosti možno identifikovať *cis-* a *trans*-izoméry niektorých z týchto komplexov, napr. pri trichloro-triakvaroditom komplexe $[\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$. Hydrát chloridu roditého sa používa často ako východisková látka na prípravu ďalších zlúčenín Rh^{III} a často aj ako katalyzátor pri organických syntézach.

Chlorid iriditý IrCl_3 možno pripraviť priamou syntézou irídia a chlóru. Pri vysokých tlakoch chlóru a zvýšených teplotách vzniká chlorid iridičitý IrCl_4 . Z halogenozlúčenín irídia sú najtypickejšie jeho fluoridy, pričom produktom priamej syntézy irídia a fluóru je fluorid irídiový IrF_6 , ktorý má veľmi silné oxidačné vlastnosti a oxiduje napr. chlór pri reakcii



Iné zlúčeniny ródia a irídia

Sú známe aj mnohé ďalšie zlúčeniny ródia a irídia. Z nich spomenieme napr. kamence $\text{M}^{\text{III}}\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (M^{III} je Rh^{III} alebo Ir^{III}).

Veľmi početné sú *komplexné* zlúčeniny ródia a irídia. Pri Rh^{III} a Ir^{III} sú známe koordinačné zlúčeniny, ktoré obsahujú ródium a irídium ako súčasti komplexných kationov aj komplexných aniónov. Koordinačné zlúčeniny Ir^{IV} sú známe len s atómom irídia v komplexnom anióne.

Prevažná väčšina komplexov Rh^{III} a Ir^{III} má oktaedrickú konfiguráciu. Všetky sú diamagnetické. Ak uvážime, že komplexný anión $[\text{CoF}_6]^{3-}$ je paramagnetický (vysokospinový) a analogické fluorokomplexy Rh^{III} a Ir^{III} sú diamagnetické, môžeme predpokladať väčšiu tendenciu k spáreniu elektrónov v t_{2g} -skupine orbitálov 4d a 5d než v t_{2g} -skupine orbitálov 3d pod vplyvom ligandového poľa.

Dávnejšie známe amminkomplexy Rh^{III} a Ir^{III} sa v mnohom podobajú na analogické komplexy kobaltité a chromité. Známa je komplexná zlúčenina Rh^{III} s dimetylglyoximom, ktorá sa od spomínanej nikelnatej zlúčeniny (pozri str. 649) líši v tom, že dva vrcholy oktaédra, nachádzajúce sa navzájom v *trans*-polohe, obsahujú dve molekuly amoniaku ako ligandy a že komplexná častica je nositeľom jedného záporného náboja. Ako súčasti komplexných aniónov sú Rh^{III} a Ir^{III} , v rôznych *hexaanionorodítanoch* $\text{M}_3^+[\text{RhX}_6]$ a *hexaanionoiridítanoch* $\text{M}_3^+[\text{IrX}_6]$, kde $\text{X} = \text{Cl}, \text{CN}, \text{NO}_2, 1/2 \text{SO}_4, 1/2 \text{SO}_3$ a i. Pri mnohých sa predpokladá polymérna štruktúra (napr. viacjadrové komplexy s atómami chlóru ako mostíkmi).

Takmer pre všetky koordinačné zlúčeniny Rh^{I} a Ir^{I} je charakteristické, že sa viažu s ligandmi, ktoré sú schopné tvoriť s centrálnym atómom datívne π -väzby. Táto skutočnosť je v dobrom súhlase so všeobecnými poznatkami o podmienkach existencie prechodných kovov v nízkych oxidačných stupňoch. Okrem už spomenutých karbonylov (str. 651), známe sú aj mnohé ďalšie koordinačné zlúčeniny Rh^{I} a Ir^{I} ; z nich sú často predmetom skúmania komplexy s terciárnymi fosfánmi ako ligandmi, napr. typu $[\text{RhCl}(\text{PR}_3)_2(\text{CO})]$. Zaujímavou vlastnosťou týchto zlúčenín je ich schopnosť vratne viazať neutrálne molekuly kyslíka (prípadne aj molekuly H_2 , SO_2 a i.).

Z koordinačných zlúčenín, v ktorých ródium a irídium majú oxidačný stupeň IV, sú významné len zlúčeniny Ir^{IV} (bolo pripravených len niekoľko komplexov Rh^{IV}). Z týchto zlúčenín sú najvýznamnejšie *hexahalogenoiridítany* $\text{M}_2^+[\text{IrX}_6]$ (X — halogén). Východiskovou látkou pre syntézu mnohých komplexov irídia je *hexachloroiridítan sodný* $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$. Hexachloroiridítany sa vo vodnom roztoku pripravujú reakciou suspenzie hydratovaného oxidu iridického v kyseline chlorovodíkovej s chloridmi alkalických kovov. Soli, ktoré obsahujú anióny $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ a $[\text{IrBr}_6]^{2-}$, sú tým menej rozpustné, čím je ich kation objemnejší. Uvedené komplexné anióny iridického majú oktaedrickú štruktúru, v ktorých má centrálny atóm konfiguráciu $(t_{2g})^5$. Z toho vyplýva, že sú paramagnetické s jedným nespáreným elektrónom.

ZLÚČENINY PALÁDIA A PLATINY

Podobne ako v triáde železa, aj v obidvoch triádach platinových kovov posledné prvky majú typické nízke oxidačné stupne (pozri str. 631). V prevažnej väčšine ich zlúčenín má paládium a platina oxidačný stupeň II a IV. Boli pripravené aj zlúčeniny, v ktorých platina a paládium majú oxidačné stupne 0, III, V, VI a pri platine aj VIII. Niektorými vlastnosťami v oxidačnom stupni II sa podobajú na nikel, avšak kinetickými vlastnosťami a typmi možných koordinačných polyédrov sa zlúčeniny paládnaté a platnaté výrazne líšia od zlúčenín nikelnatých.

Pre zlúčeniny Pd^{II} a Pt^{II} je typické štvorcové usporiadanie ich ligandov (známe sú len ojedinelé prípady trigonálno-bipyramidálneho a oktaedrického usporiadania). Paladičité a platičité komplexy majú výlučne oktaedrickú štruktúru.

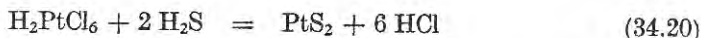
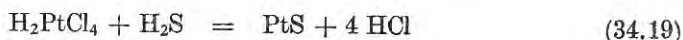
Ďalšou osobitosťou komplexov týchto prvkov je ich kinetické správanie sa (pozri str. 562). Kým nikelnaté komplexy sú kineticky labilné, platnaté komplexy sa vyznačujú mimoriadnou kinetickou inertnosťou (stabilitou). Táto vlastnosť je hlavnou príčinou, že je známy obrovský počet koordinačných zlúčenín platiny, hoci platina neprejavuje bohatosť ani v oxidačných stupňoch, ani v geometrii usporiadania ligandov. Rôznorodosť doteraz pripravených platnatých komplexov je spôsobená aj tým, že pri ich syntéze sa využívajú pravidlá usmernennej substitúcie ligandov (pozri str. 665). Zlúčeniny, prípadne komplexné ióny paládia a platiny sa vo vodných roztokoch často vyznačujú vysokou termodynamickou stabilitou (nízky stupeň ionizácie). Ak sa napr. do roztoku kyseliny chloroplatičitej pridá dusičnan strieborný, nezráža sa chlorid strieborný, ale chloroplatičitan strieborný $\text{Ag}_2[\text{PtCl}_6]$. Mnohé zlúčeniny paládia a platiny sú veľmi málo rozpustné, napr. sulfidy, jodid a kyanid paládnatý. Na nízku rozpustnosť kyanidu paládnateho $\text{Pd}(\text{CN})_2$ nasvedčuje aj skutočnosť, že sa vo vodnom roztoku zráža dokonca kyanidom ortuťnatým, hoci jeho stupeň ionizácie je len nepatrný.

Aj keď atómy paládia a platiny majú výraznú tendenciu viazať sa s atómom uhlíka, je zaujímavé, že na rozdiel od niklu nepoznáme ich karbyny. Známe sú však komplexy, ktoré majú heterogénnu koordinačnú sféru, ktorá obsahuje ako ligand aj molekulu oxidu uhoľnatého.

Oxidy, sulfidy, hydroxidy a halogenidy

Paládium i platina sa môžu priamo zlučovať s kyslíkom. Čierny prášok oxidu paládnateho PdO vzniká reakciou práškového paládia s kyslíkom pri vyššej teplote. Pri reakcii platiny s kyslíkom nevznikajú jednotlivé čisté oxidy. Oxidy platiny možno síce pripraviť nepriamym spôsobom, avšak nijaký z opísaných oxidov (PtO , Pt_2O_3 a PtO_2) nie je stály. Pomerne najstálejší je oxid platičitý PtO_2 . Môže sa získať dehydratáciou svojho hydrátu, ktorý vzniká ako červenohnedá zrazenina varom roztoku chloridu platičitého a uhličitanu sodného, prípadne tavením kyseliny chloroplatičitej s dusičnanom sodným pri teplote asi 500°C .

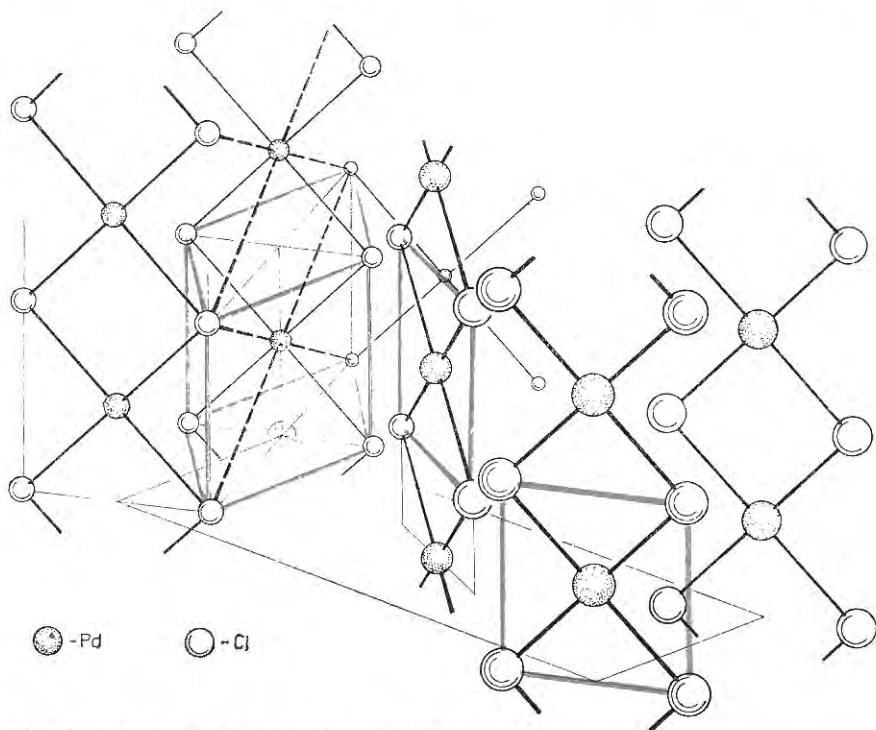
Poznáme pomerne bohatý výber binárnych zlúčenín paládia a platiny so sírou. Pri paládiu boli opísané sulfidy zloženia Pd_4S , Pd_{14}S_5 , Pd_{11}S_5 , PdS a PdS_2 . Vzhľadom na nízku rozpustnosť sulfidov platiny stechiometrického zloženia môžu sa tieto sulfidy získať zrážacími reakciami, napr.:



Sulfidy platiny sú chemicky veľmi stálie. Napríklad sulfid platnatý PtS sa nerozpúšťa v roztokoch kyselín ani hydroxidov alkalickej kovov, dokonca jeho kryštalická forma sa nerozpúšťa ani v lúčavke kráľovskej.

Podobne ako predchádzajúce platinové kovy, aj paládium a platina tvoria mnohé zlúčeniny v sústavách s kovmi a polokovmi (fosforom, arzénom, antimónom, cínom a i.).

Z tzv. jednoduchých zlúčenín paládia a platiny sú najbežnejšie ich *halogenidy*. Hnedočervený **dihydrát chloridu paládnateho** $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sa dá pripraviť rozpúšťaním hydratovaného oxidu paládnateho v kyseline chlorovodíkovej a nasledujúcou kryštalizáciou; podobne sa pripravujú aj **dihydrát síranu paládnateho** $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a **dusičnan paládnatý** $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. **Bezvodý chlorid paládnatý** PdCl_2 sa pripravuje reakciou jemne práškoveho paládia s chlórrom pri vysokých teplotách. Na obr. 34.9 je znázornená jeho vrstevnatá štruktúra. Pre vodné roztoky chloridu palád-



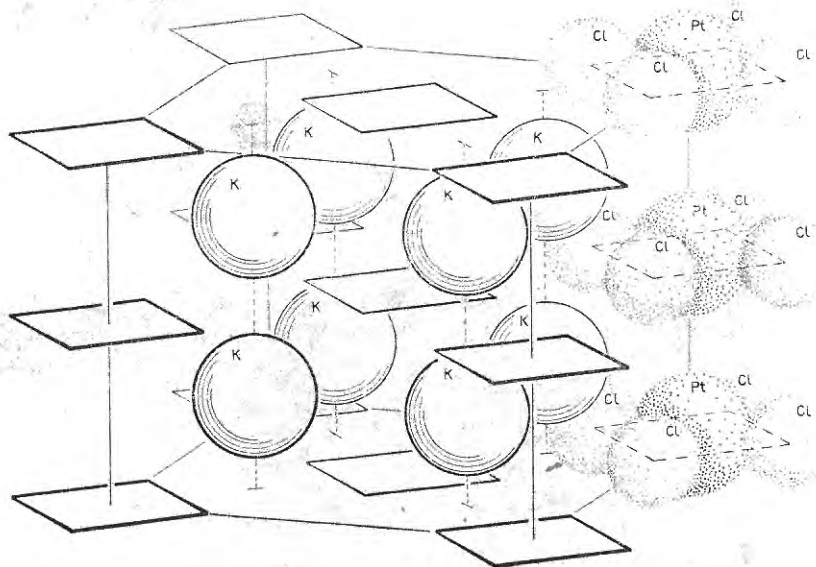
Obr. 34.9. Kryštalová štruktúra chloridu paládnateho;

(štvorcová koordinácia stómu paládia v reťazcoch je doplnená ďalšími štyrmi slabšími väzbami, ktoré sú znázornené čiarkovane)

nateho je charakteristické, že sa z nich môže vyredukovať kovové paládium, napr. pôsobením oxidu uhoľnatého, etylénu alebo vodíka. Reakcia oxidu uhoľnatého s chloridom paládnatým (rovnica 16.17) sa využíva na jeho analytické stanovenie.

Boli opísané chloridy platiny v oxidačnom stupni I, II, III a IV. Najznámejšie a najlepšie preskúmané sú **chlorid platnatý** PtCl_2 a **chlorid platičitý** PtCl_4 . Prvý sa pripravuje termickým rozkladom chloridu platičitého alebo kyseliny chloroplatickej a druhý zohrievaním kyseliny chloroplatickej v atmosfére chlóru. Obidva chloridy sa rozpúšťajú v kyseline chlorovodíkovej za vzniku **kyseliny tetrachloroplatnatej** H_2PtCl_4 , prípadne **kyseliny hexachloroplatickej** H_2PtCl_6 . Ich soli sú **tetrachloroplatnatany** $\text{M}_2[\text{PtCl}_4]$ a **hexachloroplaticitany** $\text{M}_2[\text{PtCl}_6]$; z posledných amónna a draselná soľ sú málo rozpustné. Na obr. 34.10 a 34.11 je uvedená štruktúra tetrachloroplatnatanu a hexachloroplaticitanu draselného.

Kým chlorid platnatý nie je vo vode rozpustný, rozpúšťaním chloridu platičitého vzniká komplexný anión dihydroxo-tetrachloroplatičitanový $[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{2-}$. Ak sa na roztok kyseliny tetrachloroplatnatej pôsobí hydroxidom alkalickeho kovu, zráža sa **hydroxid platnatý** $\text{Pt}(\text{OH})_2$. V prípade kyseliny chloroplatičitej vznikajú najskôr roztoky hexahydroxoplatičitanov a po ďalšom pridaní kyseliny sa vylučuje biela zrazenina kyseliny hexahydroxoplatičitej $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$.



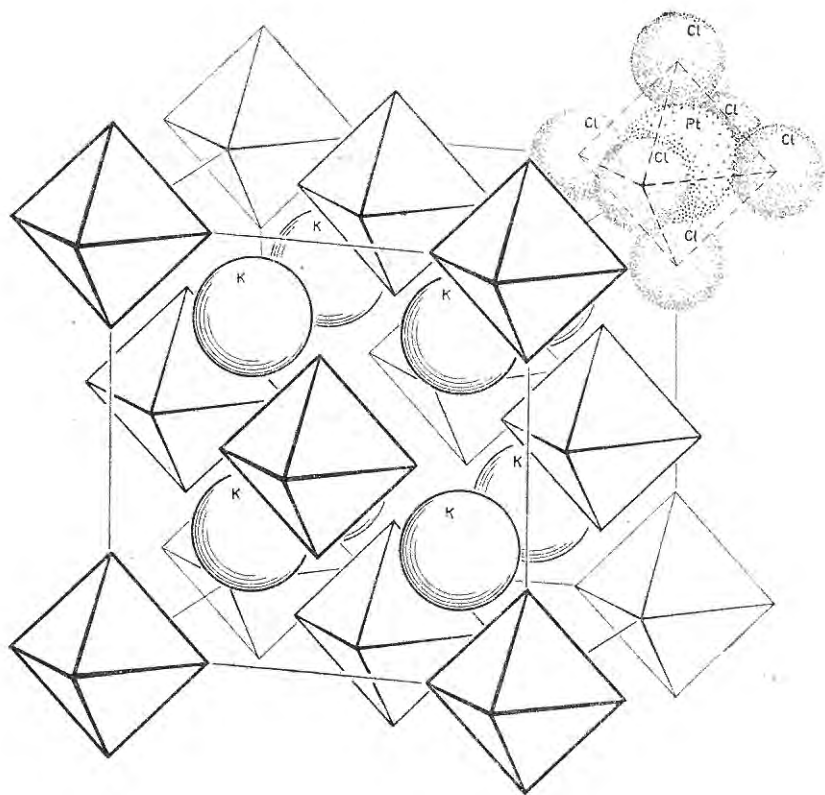
Obr. 34.10. Kryštálová štruktúra komplexu $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$

Boli pripravené aj ostatné halogenidy platiny, ktoré sú v **mnohom** analogické chloridom, na rozdiel od paládia, pri ktorom nie je známy ani jodid paladičitý, ani hexajodopaladičitanový anión. Poukazuje to na väčšiu stálosť platičitých než paladičitých zlúčenín (v zmysle ich oxidačno-redukčných vlastností).

Koordinačné zlúčeniny

Ako sme už uviedli, pri paládiu a platine je známy veľký počet rôznorodých koordinačných zlúčenín. Sú známe komplexné kationy a anióny obidvoch prvkov v oxidačnom stupni II a IV. Viaceré ich zlúčeniny obsahujú súčasne komplexný kation a anión, napr. tzv. *Magnusova soľ*, **tetrachloroplatnatán tetraamminplatnatý** $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$.

Velmi dobre sú preskúvané komplexy platiny, ktoré obsahujú ako ligandy molekuly amoniaku. Boli pripravené rôzne zlúčeniny, ktoré možno pokladať za členy prechodového radu od tetraamminplatnatých po tetraanionoplatnatanové, prípadne od hexaamminplatičitých po hexaanionoplatičitanové komplexy.



Obr. 34.11. Kryštálová štruktúra komplexu $K_2[PtCl_6]$

Osobitná pozornosť sa venovala otázke izomérie týchto komplexov. Štvorcové, prípadne oktaedrické usporiadanie ligandov v komplexoch paládia a platiny v ich oxidačnom stupni II, prípadne IV a kinetická inertnosť týchto komplexov, najmä pri Pt^{II} , dovolili pripraviť veľký počet rôznorodých priestorových izomérov. Počet takýchto izomérov môže prirodzene značne vzrásť rôznorodosťou ligandov v koordinačnej sfére.¹⁾

¹⁾ Podrobnejšie údaje o amminkomplexoch a izomérii koordinačných zlúčenín Pt^{II} a Pt^{IV} sú v monografii A. A. Grinberga (pozri str. 650).

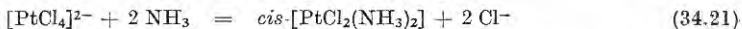
Okrem veľkého počtu jednojadrových komplexov paládia a platiny sú opísané aj ich rôzne viacjadrové koordinačné zlúčeniny. Ako mostíky v týchto zlúčeninách môžu byť rôzne atómy, prípadne atómové skupiny (halogény, rodanidová skupina, fosfány a i.). Aj v týchto viacjadrových komplexoch sa prejavuje možnosť usporiadania ligandov v *cis*-, prípadne *trans*-polohe, čo umožňuje prípravu príslušných izomérnych zlúčenín.

Z radu nikelnatých, paládnatých a platnatých hydridokomplexov sú najstálejšie *hydridokomplexy* Pt^{II} , napr. zloženia $[PtHX(PR_3)_2]$. Sú to na vzduchu stále látky, rozpustné v organických rozpúšťadlách. Vysokou energiou sa vyznačujú aj väzby atómu Pt^{II} s alkylskupinami ako ligandmi. Takýmto alkylkomplexom platiny je i chloro-etyl-bis(trietylfosfán)platnatý komplex $[PtCl(C_2H_5)\{P(C_2H_5)_3\}_2]$.

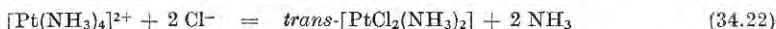
Mnohým komplexom paládia a platiny, najmä s ligandmi, ktoré obsahujú nenasýtené väzby, sa v ostatných rokoch venuje zvýšená pozornosť pre ich účinné a selektívne katalytické pôsobenie.

TRANS-EFEKT A MECHANIZMY SUBSTITUČNÝCH REAKCIÍ

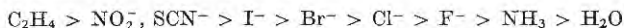
Keď sa nahradia dva atómy chlóru ako ligandy v tetrachloroplatnatom anióne dvoma molekulami amoniaku, vzniká *cis*-diammin-dichloroplatnatý komplex



Náhradou dvoch molekúl amoniaku ako ligandov v tetraamminplatnatom katóne dvoma atómami chlóru však vzniká *trans*-izomér tohto komplexu



Podobné usmernené substitučné reakcie sú známe pri platnatých komplexoch v mnohých prípadoch. Ich objasnenie podal koncom tridsiatych rokov sovietsky chemik I. I. Čerňajev predstavou o tzv. *trans*-efekte. Podľa Čerňajeva v štvorcových platnatých komplexoch sa najsilnejšie ovplyvňujú tie ligandy, ktoré sa navzájom nachádzajú v *trans*-polohách. Na základe experimentálnych údajov usporiadal Čerňajev ligandy do radu podľa klesania ich *trans*-efektu, t. j. podľa poklesu ich schopnosti uprednostňovať substitúciu ligandu, ktorý sa oproti nemu nachádza v *trans*-polohe. Uvedený rad je takýto:



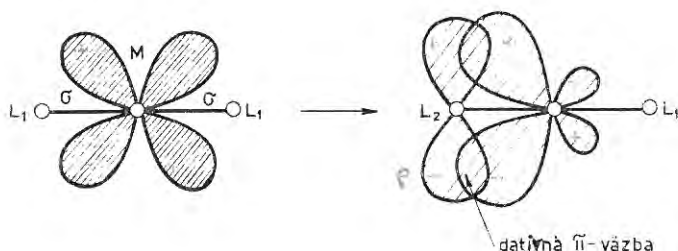
Vychádzajú z predstavy, že ligandy majú rozdielnu schopnosť vplývať na uprednostnenú substitúciu ligandu v *trans*-polohe a zo známeho postavenia ligandu v tomto rade, môžeme objasniť príčinu vzniku *cis*-, prípadne *trans*-izoméru diammin-dichloroplatnatého komplexu v dvoch uvedených prípadoch.

V prvom prípade, keďže molekula amoniaku má slabší *trans*-efekt než atóm chlóru, po substitúciu prvého atómu chlóru sa prednostne nahrádza ďalšou molekulou amoniaku jeden z atómov chlóru v jej *cis*-polohe a vzniká *cis*-izomér. V druhom prípade, pretože atóm chlóru má silnejší *trans*-efekt než molekula amoniaku, ďalší atóm chlóru prednostne vstupuje do *trans*-polohy oproti prvému atómu chlóru a vzniká *trans*-izomér.

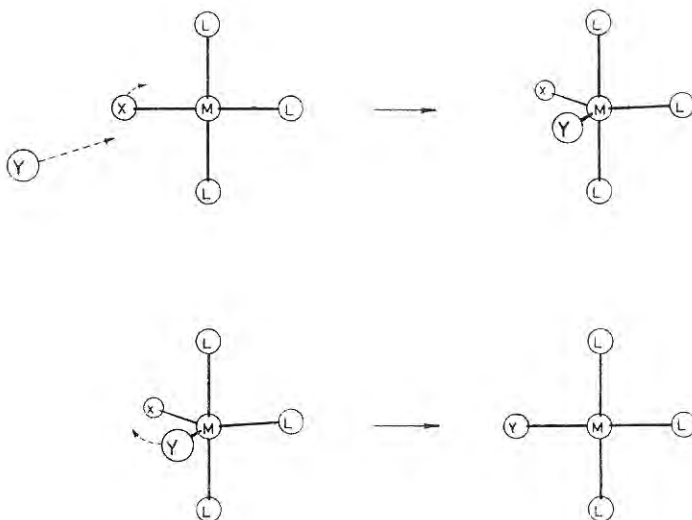
Predstava o *trans*-efekte umožnila pripraviť veľa rôznorodých platnatých komplexov vopred žiadaného zloženia a priestorového usporiadania. Vychádzajú z predstáv o *trans*-efekte A. D. Gelmanová pripravila napr. platnatý komplex so štyrmi rozdielnymi ligandmi $[PtClBrNH_3py]$ a tri jeho predpokladané priestorové izoméry. Neskoršie sa zistilo, že *trans*-efekt je špecifickým prípadom dôsledkov vzájomného ovplyvňovania ligandov a že napr., hoci v menšom meradle, v platnatých komplexoch sa navzájom ovplyvňujú aj ligandy, ktoré sú navzájom v *cis*-polohe. Tento jav sa pomenoval *cis*-efektom (A. A. Grinberg).

Aj keď sa čiste z priestorových dôvodov *trans*-efekt môže predpokladať aj pri ďalších komplexoch so štvorcovým a oktaedrickým usporiadaním ligandov (prípadne aj v komplexoch

s inou štruktúrou, kde možno učiť ligandy v *trans*-polohách), *trans*-efekt tak ako ho sformuloval Černájev, ostáva pravidlom platným predovšetkým pre platnaté a platičité komplexy; pri platičitých komplexoch sa už prejavujú niektoré osobitosti v porovnaní s platnatými komplexmi. Získali sa síce viaceré údaje pre komplexy Co^{III} , Rh^{III} , Ir^{III} , Pd^{II} , prípadne aj pre iné; týchto údajov je však málo na to, aby sa mohlo jednoznačne rozhodnúť, či ide o podobný jav ako pri komplexoch platiny, alebo len o náhodný súhlas s predstavami o *trans*-efekte.

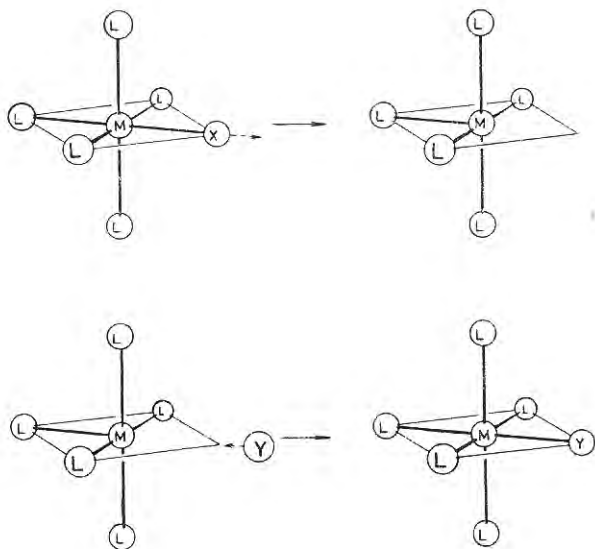


Obr. 34.12. Zníženie hustoty elektrónového oblaku v oblasti ligandu L_1 , spôsobené vznikom datívne π -väzby ligandu L_2 s centrálnym atómom



Obr. 34.13. Substitúcia ligandu X ligandom Y mechanizmom $\text{S}_{\text{N}}2$ za predpokladu vzniku trigonálne bipyramidálneho medzistupňa

Ako sme sa už zmienili, *trans*-efekt treba chápať ako jeden z možných prípadov, ktoré súvisia so vzájomným ovplyvňovaním ligandov v komplexoch. Dôsledky takéhoto ovplyvňovania môžu byť rôzne a môžu sa napr. prejavovať aj v zmene oxidačno-redukčných vlastností komplexu, jeho ligandov i centrálného atómu (ako to zistil pri komplexoch Cu^{II} J. Gažo). No, pre rôznorodosť špecifických vlastností centrálnych atómov a zložitost problematiky doteraz ostáva *trans*-efekt prakticky jediným všeobecným pravidlom dôsledkov vzájomného ovplyvňovania ligandov pri nejakom konkrétnom centrálnom atóme.



Obr. 34.14. Substitúcia ligandu X ligandom Y mechanizmom S_N1

Pre obrovský význam *trans*-efektu bola tomuto javu venovaná nielen experimentálna, ale aj teoretická pozornosť. Zistilo sa, že *trans*-efekt sa prejavuje v energetických i kinetických vlastnostiach komplexu. Známe sú niektoré údaje o zmenách dĺžky a energie väzieb centrálny atóm—ligand (prejavujúce sa napr. v infračervených absorpčných spektrách) v dôsledku *trans*-efektu. Za najvýznamnejší prejav *trans*-efektu sa však považuje jeho dôsledok pre kinetické vlastnosti komplexu, ktorý sa zakladá na „zlepšení“ podmienok pre prednostnú substitúciu ligandu, nachádzajúceho sa v *trans*-polohe oproti ligandu so silnejším *trans*-efektom. Aby sa odlíšil vplyv ligandov na kinetické a energetické vlastnosti komplexu, niekedy sa zavádza aj špeciálna terminológia. Kým pojem *trans*-efekt sa spája iba s kinetickými dôsledkami vzájomného pôsobenia ligandov v platných komplexoch, pre označenie energetického účinku ligandov sa v ostatnom čase používa pojem *trans*-vplyv.

Kinetické dôsledky *trans*-efektu sa najčastejšie vysvetľujú predstavou o zvýhodnení možnosti substitúcie ligandu v *trans*-polohe (v dôsledku vzniku datívnych π -väzieb). Zistilo sa totiž, že silný *trans*-efekt majú práve ligandy s touto schopnosťou (pozri uvedený rad ligandov podľa ich *trans*-efektu). Ak sú π -orbitály nejakého ligandu voľné a energeticky nízke, prekrývajú sa so zaplnenými d_{π} -orbitálmi atómu Pt^{II} , čo zapríčiňuje zníženie hustoty elektrónového oblaku v oblasti ligandu v *trans*-polohe k prvému ligandu (obr. 34.12). Tento stav umožňuje prechodne nadviazať ďalší ligand, čím sa zvýši koordinačné číslo atómu Pt^{II} na päť a v ďalšom tento ligand úplne nahradí pôvodný ligand v *trans*-polohe (obr. 34.13). Prvý krok sa pritom uskutoční pomerne

pomaly a druhý prakticky okamžite, preto je ťažké identifikovať medzistupne takéhoto substitučného procesu. Mechanizmus substitúcie tohto druhu, tzv. *bimolekulej nukleofilnej substitúcie*, sa označuje symbolom S_N^2 .

Iný typ mechanizmu substitučných procesov, ktorý nie je typický pre komplexy Pt^{II} , avšak vyskytuje sa v iných prípadoch, je tzv. *unimolekulová nukleofilná substitúcia*, ktorá sa označuje symbolom S_N^1 . Ide o mechanizmus, v ktorom sa v prvom — pomalšom — kroku zníži koordinačné číslo centrálného atómu o jednotku a v druhom — veľmi rýchlom — sa nadviazaním nového ligandu vráti do pôvodného stavu ¹⁾ (obr. 34.14).

V niektorých prípadoch je nevyhnutné *trans*-efekt ligandov objasňovať nielen na základe ich schopností tvoriť datívne π -väzby, ale aj na základe ich donorových vlastností (napr. pri fosfánoch).

VÝSKYT V PRÍRODE, ZÍSKAVANIE A POUŽITIE PLATINOVÝCH KOVŮ

Platinové kovy sú v zemskej kôre málo rozšírené (10^{-7} až 10^{-9} mólových %). Ich vzácnosť súvisí aj s ich veľkou rozptýlenosťou. Často sa vyskytujú v nezlúčenom stave ako prímеси sulfidových a arzenidových rúd niklu a meďi. Ich získavanie v čistom stave a vzájomná izolácia sú veľmi ťažké. Pre každý prípad sa vypracúvajú špecifické postupy. Využívajú sa pritom niektoré osobitosti ich chémie, ako napr. nerozpustnosť ruténia a osmia za chladu v kyselinách, ale ich rozpustnosť po alkalickom oxidačnom tavení, rozpustnosť paládia ako jediného v kyseline dusičnej, možnosť ich selektívnej redukcie z roztokov neušľachtilými kovmi, malá rozpustnosť niektorých ich solí, napr. chloroplatičitanu amónneho atď.

Veľká rozptýlenosť platinových kovov a ťažnosť ich získavania zapríčiňujú ich vysokú cenu. Sú to kovy, ktoré sa často používajú ako katalyzátory, z platiny sa pripravujú rôzne chemické nádoby, využívajú sa v elektrotechnike, a i.

¹⁾ Uvedené predstavy sú veľmi zjednodušené. Konkrétne substitučné procesy zahrnujú v sebe často obidve zo spomínaných možností. Podrobnejšie sa o tejto otázke píše v špecializovanej literatúre; pozri napr. knihu F. Basolo, R. G. Pearson: *Mechanisms of Inorganic Reactions*, ruský preklad: *Mechanizmy neorganičeskich reakcij*, Izdatelstvo „Mir“, Moskva 1971.

35. PODSKUPINA MEDI

Prvky *podskupiny medi*: *meď, striebro a zlato* patria do prvej skupiny periodickej sústavy. Spoločným znakom týchto prvkov je, že ich atómy v nezlúčenom stave majú v ns -orbitáli jeden elektrón, a v $(n-1)$ -vrstve majú 18 elektrónov, to znamená, že majú dobudované s -, p - a d - orbitály $(n-1)$ -vrstvy. V zmysle klasifikácie prvkov podľa ich elektrónovej konfigurácie (pozri str. 71) by tieto prvky nemali patriť k prechodným kovom. V súvislosti s tým, že sa $(n-1)d$ -orbitály atómov prvkov podskupiny medi podieľajú na tvorbe väzieb, sú tieto prvky v mnohom analogické prechodným kovom, a z tohto hľadiska sa najčastejšie aj posudzujú. I keď majú analogickú elektrónovú konfiguráciu atómov v nezlúčenom stave, veľmi často pri nich badať mnohé veľmi odlišné vlastnosti. Príčina týchto rozdielov nie je doteraz celkom jasná. Spôsobujú však, že sa o jednotlivých prvkoch podskupiny medi píše osobitne.

Spôsob väzby

V tab. 35.1 sú uvedené niektoré údaje o atómových vlastnostiach prvkov podskupiny medi.

Tabuľka 35.1

ATÓMOVÉ VLASTNOSTI PRVKOV PODSKUPINY MEDI

	Cu	Ag	Au
Ionizačná energia [eV]			
$M = M^+ + e$	7,724	7,574	9,22
$M^+ = M^{2+} + e$	20,29	21,48	20,5
$M^{2+} = M^{3+} + e$	36,83	34,82	...
Kovový polomer [nm]	0,128	0,144	0,146
Iónový polomer [nm]			
M^+	0,096	0,126	0,137
M^{2+}	0,072	0,089	0,090
Kovalentný polomer [nm]	0,1176	0,1342	0,1339
Elektronegativita podľa Paulinga	1,9	1,9	2,4

Okrem striebra, pre ktoré je typický oxidačný stupeň I, meď a zlato, hoci tvoria zlúčeniny aj v tomto oxidačnom stupni, častejšie vystupujú vo vyšších oxidačných stupňoch. Pre meď je typický oxidačný stupeň II a pre zlato III. Okrem týchto oxidačných stupňov sú opísané zlúčeniny striebra v oxidačnom stupni II a III, medi v oxidačnom stupni III a IV a zlata v oxidačnom stupni V. Pre prvky podskupiny medi je typická tvorba zlúčenín s kovalentnými väzbami.

V súvislosti s tým, že atóm Cu^{I} má elektrónovú konfiguráciu $[\text{Ar}]3d^{10}$, medné zlúčeniny sú diamagnetické a najčastejšie bezfarebné. V prevažnej väčšine prípadov sú medné zlúčeniny kovalentného charakteru, pričom atóm Cu^{I} je viazaný σ - aj π -väzbami. Vzhľadom na zaplnené 3d-orbitály prichádza prirodzene do úvahy možnosť tvorby datívnych π -väzieb.

Najtypickejšie koordinačné čísla Cu^{I} sú dve a štyri. V prípade koordinačného čísla dve ide o lineárne útvary a koordinačného čísla štyri o útvary tetraedrické (často deformované). Pre vysvetľovanie stereochemie a magnetických vlastností medných zlúčenín v podstate vystačujú predstavy Paulingovej teórie valenčných väzieb (pozri str. 543).

Známe sú aj π -komplexy medné (analógia platnatých komplexov s olefinmi), v ktorých je atóm Cu^{I} naviazaný na molekulu nenasýteného uhľovodíka pomocou väzbového elektrónového páru v π -orbitáli. Príkladom sú medné zlúčeniny s derivátmi acetylénu (pozri str. 550).

Po oxidácii medných zlúčenín na mednaté (pozri str. 675) vznikajú látky, ktorých väzbové charakteristiky i celý rad vlastností nemôžeme vysvetľovať na základe teórie valenčných väzieb.

Mednaté zlúčeniny majú prevažne kovalentný charakter. Nejestvujú dôkazy o existencii voľného iónu Cu^{2+} ani v roztokoch, ani v tuhom skupenstve. Možnosti viazania atómu Cu^{II} sú rovnako rôznorodé. Okrem σ -väzieb, viac alebo menej polárnych, napr. v komplexnom ióne $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, atóm Cu^{II} sa môže v niektorých zlúčeninách viazať aj π -väzbami, obvykle datívnymi.

Stereochemiu, magnetické a spektrálne vlastnosti mednatých zlúčenín vysvetľujeme najmä na základe predstáv teórie ligandového poľa (pozri str. 539 až 548).

Ako sme už uviedli, jestvuje určitá analógia v postupe vysvetľovania zmien energetických hladín konfigurácií d^1 a d^9 pod vplyvom ligandového poľa určitej symetrie. V tejto súvislosti možno ako pri zlúčeninách titanitých, tak aj pri zlúčeninách mednatých očakávať stereochemické dôsledky Jahnovho-Tellerovho efektu (pozri str. 542). Skutočne, oktaedrické obklopenie Cu^{II} je spravidla deformované, a to v prevažnej miere na podobu tetragonálnej bipyramídy s predĺženou, no niekedy aj so skrátenou výškou.

Známe sú prípady, keď mednaté zlúčeniny existujú v podobe izomérov s rozdielne deformovanými koordinačnými polyédrami. Pre takýto typ väzbovej izomérie (porovnaj str. 560) sa v súčasnosti zavádza pojem *distorzovaná izoméria* (J. Gažo).

Okrem deformovaného oktaedrického obklopenia atómu Cu^{II} sú známe pri mednatých zlúčeninách aj iné typy koordinačných polyédrov: štvorec, ktorý sa často chápe ako prípad extrémne deformovaného oktaédra, a to do podoby predĺženej tetragonálnej bipyramídy, v ktorej sú ligandy na osi z natoľko vzdialené od centrálného atómu, že prakticky zaniká väzbová interakcia týchto ligandov s centrálnym atómom, ďalej tetragonálna pyramída, trigonálna bipyramída a deformovaný tetraéder. Variabilitu koordinačných polyédrov pri komplexoch Cu^{II} podmieňuje aj tá skutočnosť, že pre tieto zlúčeniny sú v tuhom skupenstve časté štruktúry reťazcového, prípadne sieťového typu, v ktorých určité ligandy vystupujú vo funkcii mostíkov. Väzbové možnosti ligandov sa pritom využívajú takmer maximálne. Príkladom je trojfunkčnosť skupiny NCS, z ktorej sa v niektorých ammin-rodanomednatých komplexoch atóm síry skupiny NCS viaže s dvoma atómami medi a atómom dusíka s tretím atómom medi, alebo koordinačná viacfunkčnosť iónu NO_3^- ako liganda v zlúčenine $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ (J. Garaj).

V tab. 35.2 je uvedená geometria zlúčenín medi v jednotlivých oxidačných

stupňoch. Z obr. 35.1 je v súvislosti s rozdielnou geometriou usporiadania ligandov zreteľné, ktorý atóm medi je v oxidačnom stupni I (tetraéder) a ktorý v oxidačnom stupni II (približný oktaéder).

Tabuľka 35.2

KOORDINAČNÉ POLYÉDRE ATÓMU MEDI

Koordinačné číslo	Polyéder	Oxidačný stupeň	Zlúčeniny
2	priamka	I	$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$
3	trojuholník	I	$[\text{CuCl}_3]^{2-}$
	tetraéder	I	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$; CuCl v kryštáli a väčšina zlúčenín
4	deformovaný tetraéder	II	$\text{Cs}_2[\text{CuCl}_4]$
	štvorec	II	$[\text{Cu}(\text{acac})_2]^{1)}$
	tetragonálna pyramída	II	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
5	trigonálna bipyramída	II	$[\text{CuCl}_5]^{3-}$
	oktaéder	II	$\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$
6	predĺžená tetragonálna bipyramída	II	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{SCN})_2$; $[\text{CuCl}_2(\text{py})_2]^{2)}$ $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{BF}_4)_2^{3)}$ a väčšina zlúčenín
	skrátaná tetragonálna bipyramída	II	$\text{K}_2[\text{CuF}_4]$
	oktaéder	III	$\text{K}_3[\text{CuF}_6]$
7	pozri obr. 35.3	II	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \text{ H}_2\text{O}$
8	...	II	$\text{CaCu}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$

¹⁾ acac (pozri tab. 31.3)

²⁾ py = pyridín



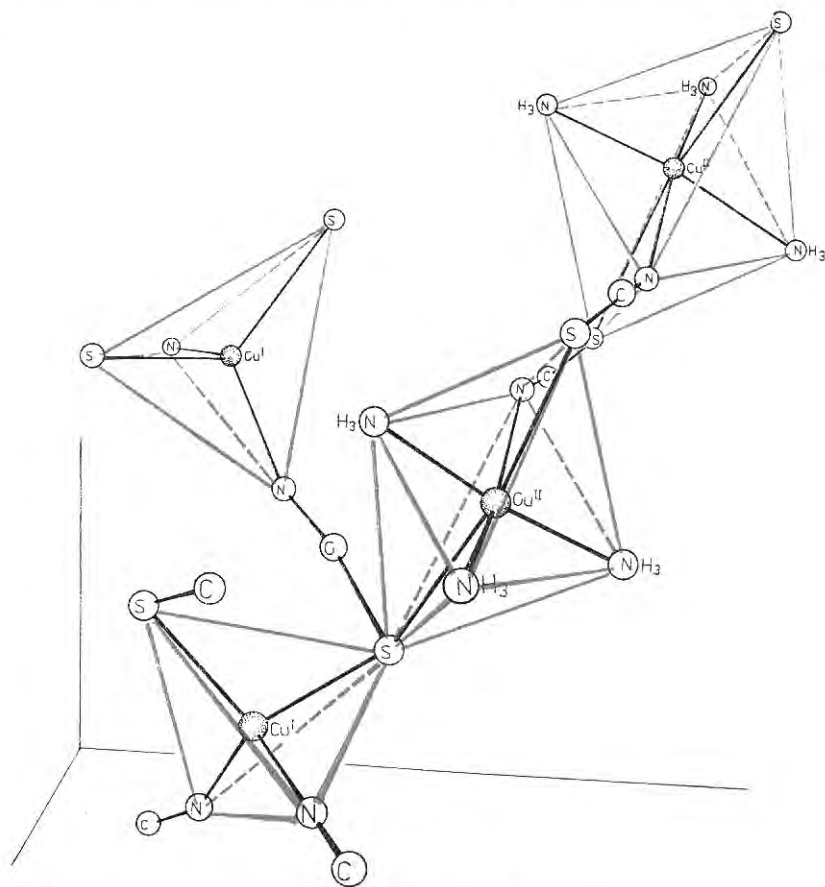
³⁾ en = etyléndiamín $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$

Vychádzajúc z predstáv teórie valenčných väzieb, mednaté zlúčeniny by mali byť paramagnetické s hodnotou magnetického momentu zodpovedajúcou spinu jedného nespáreného elektrónu, t. j. 1,73 B.M. Paramagnetické mednaté zlúčeniny však majú hodnoty magnetických momentov často výrazne odlišné od hodnoty 1,73 B.M.

Sú zlúčeniny, ktoré majú magnetický moment vyšší, než zodpovedá čiste spinovej hodnote pre jeden nespárený elektrón, a zlúčeniny s hodnotami μ_{ef} nižšími než 1,73 B.M. Známe sú dokonca diamagnetické mednaté zlúčeniny, napr. tiooctan mednatý $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CSS})_2$. Prvý jav, objavujúci sa v jednojadrových komplexoch, je podmienený symetriou ligandového poľa a väzbovými vlastnosťami ligandov a druhý súvisí so vzájomnou interakciou spinov nespárených elektrónov atómov Cu^{II} vo viacjadrových komplexoch. Diamagnetizmus niektorých komplexov Cu^{II} možno

vysvetliť úplným spárením spinov dvoch elektrónov z oboch centrálnych atómov Cu^{II} v dimére. Vzájomná magnetická interakcia medzi centrálnymi atómami Cu^{II} sa môžu uskutočňovať nielen priamo, ale aj cez mostikové atómy, prípadne celé atómové skupiny (tzv. *supervýmena*).

Väčšina mednatých zlúčenín je sfarbená do modra, modrozelená alebo zelená. Tieto farby súvisia s absorpciou svetla v dlhovlnnej časti viditeľného spektra (červená oblasť). Ide o absorpciu podmienenú elektrónovými prechodmi typu $d \leftarrow d$ (pozri str. 540), ktoré sú umožnené rozštiepením



Obr. 35.1. Výsek zo štruktúry komplexu $\text{Cu}_2(\text{NCS})_3(\text{NH}_3)_3$

zodpovedajúcich d -orbitálov centrálného atómu Cu^{II} . Ak sú $d \leftarrow d$ -prechody v infračervenej oblasti, čo je pre mednaté zlúčeniny zriedkavosťou (tak je to napr. pri bezvodom sírane mednatom), vtedy býva mednatá zlúčenina bezfarebná. Charakter niektorých väzieb v mednatých zlúčeninách postačuje, aby absorpciou elektromagnetického žiarenia v krátkovlnnej časti viditeľného spektra nastal prenos niektorých elektrónov od ligandu na centrálny atóm (tzv. *pásový prenos náboja*). V takomto prípade sú mednaté zlúčeniny sfarbené obvykle do hnedá, hnedo-červená až červená (hnedočervené sú napr. niektoré chloromednaté komplexy).

Na niektoré vlastnosti mednatých komplexov, najmä na ich oxidačno-redukčné vlastnosti, má veľký vplyv existencia datívnych π -väzieb medzi centrálnym atómom a ligandmi.

Medité zlúčeniny majú elektrónovú konfiguráciu $[\text{Ar}]d^8$ a sú teda elektrónovou

analógiou nikelnatých komplexov. Z toho, že sú diamagnetické, môžeme predpokladať štvorcové usporiadanie ligandov v ich koordinačnej sfére (pozri str. 644).

Pri zlúčeninách Ag^{I} sa stretávame s prípadmi iónovej aj kovalentnej väzby. Na základe medzijadrovej vzdialenosti medzi atómami striebra a kyslíka sa napr. zlúčeninám, akými sú dusičnan, chloristan, síran alebo octan strieborný, pripisuje iónový charakter. Iné zlúčeniny, aj jednoduché, napr. chlorid, bromid a jodid strieborný, sú prevažne kovalentné.

Podobne, ako pri zlúčeninách Cu^{I} , aj pri zlúčeninách Ag^{I} je typická lineárna konfigurácia komplexov s koordinačným číslom dva a tetraedrická s koordinačným číslom štyri (tab. 35.2).

Aj keď sú ionizačné energie a Paulingove elektronegativity medi a striebra veľmi blízke, prípadne rovnaké, striebro iba vo výnimočných podmienkach, účinkom silných oxidovadiel, prechádza do vyšších oxidačných stupňov II a III. Doteraz sú známe len dve binárne zlúčeniny Ag^{II} , oxid a fluorid striebornatý. Pre zlúčeniny striebra, na rozdiel od zlúčenín medi a zlata, nie je typické viazanie molekúl vody v podobe kryštalo-hydrátov.

V tomto treba tiež hľadať príčinu, prečo sú vo vodných roztokoch stále mednaté a zlatité zlúčeniny a nie striebornaté alebo striebrité. I keď je napr. druhá ionizačná energia atómu medi takmer tri razy taká veľká ako prvá, vo vodných roztokoch sú mednaté zlúčeniny stálejšie než medné, keďže sa pri hydratácii mednatého iónu uvoľňuje veľa energie. V tuhom skupenstve, okrem hydratačnej energie (mednaté zlúčeniny sú aj v tuhom skupenstve najčastejšie kryštalo-hydrátmi), kompenzuje ionizačnú energiu aj energia spojená so vznikom kryštálovej štruktúry.

V dôsledku konfigurácie $[\text{Kr}]d^{10}$ atómu Ag^{I} sú strieborné zlúčeniny diamagnetické a väčšinou bezfarebné.

Zlúčeniny zlatité aj zlatné majú v podstate kovalentný charakter. Aj v tomto prípade, ako v predchádzajúcich dvoch, jestvuje veľká variabilita vo väzbových možnostiach. To sa odráža i v rôznorodosti koordinačných čísiel atómu zlata v zlúčeninách (dve pre Au^{I} , štyri, päť a šesť pre Au^{III}). Pre zlatné zlúčeniny je typické koordinačné číslo dve s lineárnym usporiadaním komplexnej častice a pre zlatité štyri so štvorcovým usporiadaním komplexu. Sú však známe aj zlatité zlúčeniny s tetraedrickým, trigonálnobipyramidálnym a oktaedrickým rozmiestnením ligandov.

Podobne, ako je to aj pri iných podskupinách prechodných kovov, aj v tomto prípade sa väzbovým a štrukturálnym otázkam dvoch ťažších prvkov v podskupine venovala doteraz menšia pozornosť. Je to spôsobené často komplikovanejšími interakciami v ich zlúčeninách.

PRVKY PODSKUPINY MEDI AKO JEDNODUCHÉ LÁTKY

Ako vidieť z tab. 35.3 a z údajov v tab. 23.3 prvky podskupiny medi majú poriadkovo vyššie hustoty a body topenia v porovnaní s alkalickými kovmi.

Zaujímavé je porovnanie bodov topenia prvkov podskupiny medi s prvkami podskupiny zinku, ktoré nasledujú tesne za nimi (tab. 36.2). Prudký pokles bodov topenia pri zinku a jeho analógoch vzhľadom na predchádzajúce prechodné kovy naznačuje, že čiastočne zaplnené d-orbitály sú použité na tvorbu kovových väzieb. Skutočnosť, že tento pokles prichádza až v podskupine zinku, ukazuje na použiteľnosť d-orbitálov aj pri prvkoch podskupiny medi, hoci v tomto prípade sú v ich atómoch v základnom stave tieto orbitály plne obsadené.

Tabuľka 35.3

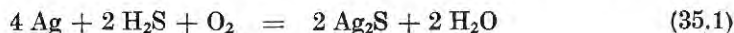
VLASTNOSTI PRVKOV PODSKUPINY MEDI AKO JEDNODUCHÝCH LÁTOK

	Cu	Ag	Au
Bod topenia [°C]	1 084	960,5	1 063
Bod varu [°C]	2 595	2 212	2 966
Hustota [g . cm ⁻³]	8,92 (20°)	10,5 (20°)	19,3 (20°)
Atomizačné teplo pri 25 °C [kJ . mol ⁻¹]	339	285	364
Tvrdosť v Mohsovej stupnici	2,5–3	...	...
Štandardný potenciál [V]: M ⁺ M	+0,521	+0,799 asi	+1,68
M ²⁺ M	+0,337	...	...
M ³⁺ M	...	...	+1,50
Merná tepelná vodivosť pri 25 °C [kJ . m ⁻¹ . s ⁻¹ . K ⁻¹]	4,14	4,23	2,93
Merná elektrická vodivosť pri 0 °C [MS . m ⁻¹]	64,5	67,1	49,0

Mimoriadne veľký praktický význam má vysoká elektrická a tepelná vodivosť prvkov podskupiny medi. Veľmi dobrá je aj ich ťažnosť a kujnosť. Kujnosťou vyniká najmä zlato (pripravujú sa fólie zlata hrúbky 10⁻⁴ mm; z 1 g zlata možno vytiahnuť drôt dlhý až 3 km). Prvky podskupiny medi sú charakteristicky sfarbené: meď do červena, striebro do biela a zlato do žltá.

Všetky prvky podskupiny medi majú rovnakú, a to kubickú plošne centrovanú kryštálovú štruktúru.

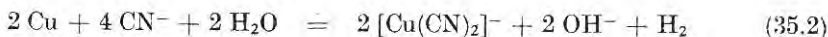
Chemicky sú prvky podskupiny medi za obyčajných podmienok pomerne stále. Táto stálosť stúpa v rade meď→striebro→zlato. Na vzduchu pri obyčajných podmienkach na povrchu reaguje len meď (vzniká najčastejšie zelená vrstva hydroxid-uhlíčitanov). Najenergiekejšie reagujú prvky podskupiny medi s halogénmi, pričom aj najstálejšie zlato sa dobre rozpúšťa v chlórovej vode. Známa je aj dobrá rozpustnosť zlata v lúčavke kráľovskej (pozri str. 366). Pri zvýšených teplotách len meď reaguje s kyslíkom. Meď a striebro pomerne ľahko reagujú so sírou. Strieborné predmety postupne očiernejú v sírovodíkovej atmosfére, pretože vzniká sulfid strieborný



S vodíkom a uhlíkom prvky podskupiny medi priamo nereagujú, hoci sú známe niektoré ich hydridy a karbidy (acetylidy).

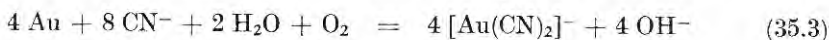
Všetky tri prvky podskupiny medi, ako to možno vidieť z tab. 35.3, sú ušľachtilé kovy. Rozpúšťajú sa teda iba v takých roztokoch, ktoré obsahujú látky s dostatočne silnými oxidačnými účinkami. Aj v tomto ohľade je zlato určitou výnimkou. Kým sa napr. meď a striebro rozpúšťajú v kyseline dusičnej a za horúca v koncentrovanej kyseline sírovej, zlato sa rozpúšťa len účinkom silnejších oxidačných činidiel (okrem už spomenutej lúčavky kráľovskej napr. v roztoku kyseliny chlorovodíkovej nasýtennej chlórrom alebo v horúcej kyseline selénovej). Na rozpúšťanie prvkov podskupiny medi silne vplýva tvorba rôznych komplexných zlúčenín v roztokoch. Vo všeobecnosti sa silná komplexotvornosť týchto prvkov vo všetkých oxidačných stupňoch výrazne prejavuje v chémii roztokov ich zlúčenín. Aký významný je tento vplyv, ukazuje napr. skutočnosť, že hoci je meď ušľachtilým kovom, rozpúšťa sa v koncentro-

vaných roztokoch kyanidov alkalických kovov za uvoľňovania vodíka (aj v neprítomnosti kyslíka)



Objasňuje sa to tým, že komplexný kyanomiedňanový ión je len nepatrne disociovaný a rovnovážna koncentrácia hydratovaných iónov Cu^+ je v jeho roztoku nižšia než koncentrácia týchto iónov, vznikajúcich v dôsledku rozpúšťania kovovej medi vo vode. Menej „ušľachtilý“ vodík sa potom v takomto roztoku redukuje na „ušľachtilejší“ med.

Na to, aby sa zlato rozpúšťalo vo vodných roztokoch kyanidov alkalických kovov, je už potrebná prítomnosť kyslíka, ktorý pomáha posúvať rovnováhu v smere tvorby kyanozlatnanových iónov, keďže viaže vodík, ktorý sa na zlate redukuje. Sumárne možno rozpúšťanie zlata v týchto roztokoch vyjadriť rovnicou



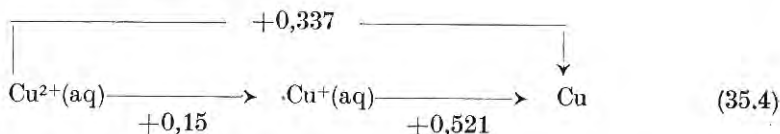
Ako uvidíme v ďalšom texte (str. 683), táto reakcia má veľký význam pri získavaní zlata.

Vo vodných roztokoch prakticky nejstávajú voľné ani hydratované medné ani zlatné kationy, prípadne jestvujú len v nepatrných koncentráciách, takže chémia vodných roztokov zlúčenín Cu^{I} a Au^{I} je v skutočnosti chémiou ich komplexných zlúčenín. Ióny Ag^+ sú však schopné existovať nielen v tuhom skupenstve, ale aj v roztokoch.

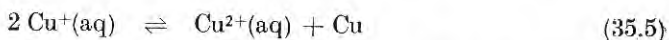
ZLÚČENINY PRVKOV PODSKUPINY MEDI

Zlúčeniny medi

Najbežnejšie sú *zlúčeniny mednaté* a dobre preskúmané sú aj *zlúčeniny medné*. *Medité zlúčeniny* sú len zriedkavé. Uvádzať diagram štandardných oxidačno-redukčných potenciálov medi (údaje vo V)



Mimoriadne dobre preštudovaná je chémia vodných roztokov mednatých a medných zlúčenín, v ktorých možno rovnováhy v smere tvorby zlúčenín Cu^{I} , prípadne Cu^{II} posúvať v dôsledku rôznych vplyvov. Zmienime sa o niektorých najvýznamnejších. Pre sústavu s hydratovanými mednými a mednatými iónmi v rovnováhe s kovovou medou

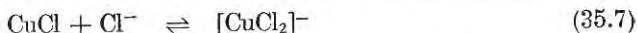


použitím údajov z diagramu (35.4) vychádza oxidačno-redukčný potenciál $E^\circ =$

$= -0,15 + 0,521 = +0,371$ V. Rovnovážna konštanta sústavy (35.5) má podľa vzťahu (8.120) hodnotu

$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}(\text{aq})]}{[\text{Cu}^{+}(\text{aq})]^2} = 1,9 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \quad (35.6)$$

Znamená to, že vo vodných roztokoch celkom prevládajú hydratované meďnaté ióny a koncentrácia hydratovaných meďných iónov je len nepatrná. Neznamená to však, že vo vodných roztokoch nemôžu existovať meďné zlúčeniny. V prípade, ak sa tvoria komplexy Cu^{I} dostatočnej stability, možno rovnováhu posunúť v smere tvorby týchto komplexov. Napríklad vo vodných roztokoch, obsahujúcich chloridové ióny, sa vo vode nerozpustný chlorid meďný rozpúšťa, pričom vznikajú chloromeďnanové ióny



Tvorba komplexov Cu^{I} je tiež príčinou redukcie meďnatých zlúčenín v roztokoch v prítomnosti vhodných ligandov. Napríklad meďnatá soľ sa redukuje kovovou meďou v roztoku, ktorý obsahuje chloridové ióny, keďže vzniká spomenutý chloromeďnanový komplex.

Meďnaté zlúčeniny sa redukujú aj vtedy, ak sa do roztoku dostanú molekuly alebo ióny, ktoré sa sice viažu s atómom Cu^{II} , avšak tvoria nestále zlúčeniny, v ktorých sa atóm Cu^{II} redukuje. Sú to najmä prípady, keď sa Cu^{II} viaže s takými iónmi alebo molekulami, akými sú I^{-} , CN^{-} , NCS^{-} , tiomočovina a jej deriváty, fosfány, arzány a pod. Ide v podstate o zlúčeniny, v ktorých majú ligandy redukčné vlastnosti a môžu sa spravidla tvoriť datívne π -väzby medzi atómom Cu^{II} a ligandmi. Nie je to mimoriadny jav, ale podobný tomu, ako poznáme pri mnohých prechodných prvkoch, kde tvorba takýchto väzieb vedie k vzniku zlúčenín s nižšími, niekedy až extrémne nízkymi oxidačnými stupňami.

Posun rovnováhy v smere tvorby meďnatých zlúčenín sa môže ovplyvniť aj tvorbou komplexov, napr. v prípadoch, keď sa môže prejavíť silný chelátový efekt pri komplexe Cu^{II} (pozri str. 536). Najvšeobecnejšia príčina posunu rovnováh v smere meďnatých zlúčenín vo vodných roztokoch však súvisí s rozkladom meďných zlúčenín na meďnaté zlúčeniny a kovovú meď v dôsledku vysokého hydratačného tepla meďnatého katiónu.

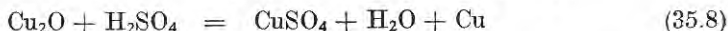
Keďže hodnoty rovnovážnych konštánt závisia aj od charakteru rozpúšťadla, je prirodzené, že v iných rozpúšťadlách než voda môže byť situácia celkom opačná a rovnováhy v dôsledku iných pomerov solvatačných tepiel meďných a meďnatých katiónov môžu byť silne posunuté v smere tvorby meďných zlúčenín. Tak je to napr. v niektorých organických rozpúšťadlách, kde je solvatačné teplo iónu Cu^{2+} nižšie než vo vode.

Je známy celý rad meďných zlúčenín v tuhom skupenstve. Z binárnych zlúčenín sú to predovšetkým hydrid, nitrid, oxid, sulfid a halogenidy.

Hydrid medi CuH vzniká z meďnatej soli redukciou kyselinou fosfornou (pozri str. 378) a **nitrid medi** Cu_3N sa pripravuje reakciou amoniaku s horúcou meďou. Hoci kryštálové štruktúry týchto látok sú známe, ich väzbové pomery nie sú objasnené.

Oxid meďný Cu_2O je červená prášková látka. Môže sa pripraviť redukciou meďnatých zlúčenín niektorými slabšími redukčnými látkami (hydrazín, hydroxylamín, hroznový cukor a pod.), prípadne rozkladom oxidu meďnatého pri teplote asi $1\,000^\circ\text{C}$, alebo účinkom hydroxidov alkalických kovov na meďné soli. Jeho štruktúra je opísaná na str. 258. Oxid meďný je nerozpustný vo vode, rozpúšťa sa však vo vodnom

roztoku amoniaku, prípadne halogenovodíkových kyselín. Pri rozpúšťaní v zriedených kyslíkatých kyselinách nastáva disproporcionačný rozklad, napr.:



Sulfid meďný Cu_2S vzniká priamou reakciou medi a síry, prípadne redukciou sulfidu meďnatého v prúde vodíka ako tmavosivá látka. Zloženie látky však nie je stechiometrické; v dôsledku defektnej kryštálovej štruktúry zodpovedá vzorcu Cu_9S_5 .

Halogenidy meďné sú známe okrem fluoridu. Sú bezfarebné a vo vode len málo rozpustné (najmenej rozpustný je jodid meďný: $S(\text{CuI}) = 10^{-12} \text{ M}^2$). Vyznačujú sa štruktúrou sfaleritu. Rozpúšťajú sa v roztokoch halogenidových iónov, pričom v závislosti od podmienok môžu vznikajú komplexy s rôznym počtom týchto iónov ako ligandov (až štyri). Rozpúšťajú sa aj v roztokoch, ktoré obsahujú anióny CN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, prípadne amoniak, pretože vznikajú stále meďné komplexy.

Z ďalších zlúčenín Cu^{I} uvádzame **rodanid meďný** CuSCN a **kyanid meďný** CuCN , ktoré sú do určitej miery analogické halogenidom. Známy je aj **síran meďný** Cu_2SO_4 , ktorému sa pripisuje iónová štruktúra, ako aj meďné zlúčeniny s typickými organickými zložkami alebo aniónmi organických kyselín. K nim patrí acetylid $\text{Cu}_2\text{C}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a niektoré alkyl- a arylmeďné zlúčeniny, napr. CuC_2H_5 a CuC_6H_5 .

Kyanomeďnan draselný $\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$ obsahuje anióny polymérnej štruktúry, v ktorej skupiny CN vystupujú ako mostíky medzi atómami Cu^{I} , ktoré majú koordinačné číslo tri.

Významnejšie sú aj kryštalický dimérny karbonyl $[\text{CuCl}(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})]_2$ a viacero meďných komplexov, v ktorých sú ako donorové (aj akceptorové) atómy fosfor, arzén a síra. Tieto, ako aj alkyl- a arylzlúčeniny Cu^{I} sú zaujímavé i preto, lebo obdobné meďnaté zlúčeniny doteraz neboli pripravené.

Z binárnych meďnatých zlúčenín uvádzame oxid, sulfid a halogenidy.

Oxid meďnatý CuO je čierna látka, ktorú možno pripraviť termickým rozkladom dusičnanu, hydroxidu alebo hydroxid-uhlíčitánu meďnatého. Vo vode je nerozpustný, rozpúšťa sa však v kyselinách za vzniku meďnatých zlúčenín. Obklopenie atómu Cu^{II} atómami kyselika v kryštálovej štruktúre má podobu deformovaného oktaédra. Pri vyšších teplotách sa oxid meďnatý rozkladá na oxid meďný a kyslík. Tieto jeho oxidačné vlastnosti sa využívajú v organickej analýze.

Sulfid meďnatý CuS je čierna, vo vode nerozpustná látka. Vo vlhkom stave sa vzdušným kyslíkom postupne oxiduje na síran. Sulfid meďnatý (v nečistom stave) sa môže získať reakciou sírovodíka s meďnatými iónmi vo vodnom roztoku (pozri str. 314).

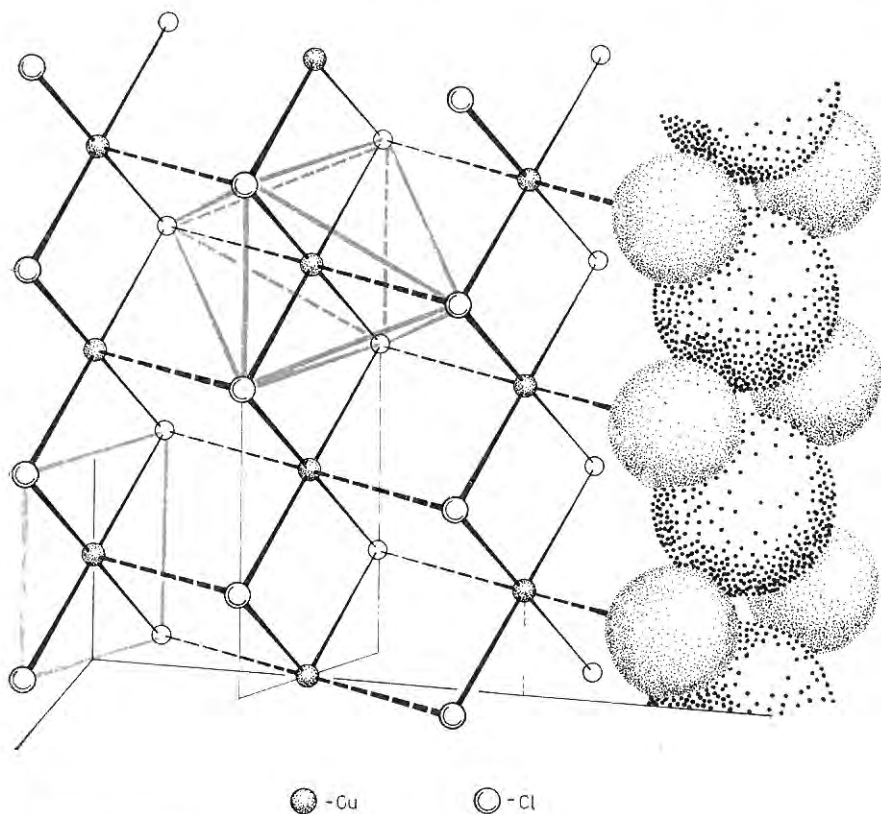
Halogenidy meďnaté CuX_2 (kde X je halogén) sa výrazne líšia sfarbením. Fluorid je bezfarebný, chlorid žltohnedý a bromid čierny. Jodid meďnatý je nestály a ihneď sa rozkladá na jodid meďný a jód (analogicky sa správa aj kyanid a rodanid meďnatý).

Fluorid meďnatý kryštalizuje v deformovanej štruktúre rutilu. Chlorid a bromid meďnatý tvoria retazcové štruktúry s atómami halogénov ako mostíkmi. Retazce sú navzájom usporiadané tak, že štvorcová koordinácia atómu Cu^{II} v jednom retazci sa dopĺňa na tetragonálne bipyramidálnu dvoma ďalšími atómami halogénov z iných retazcov (obr. 35.2).

Z vodných roztokov sa všetky tri halogenidy meďnaté vylučujú v podobe kryštalohydrátov zloženia $\text{CuX}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Modrý fluorid je málo rozpustný, naproti tomu modrozelený chlorid a hnedozelený bromid sa vo vode dobre rozpúšťajú, obdobne ako bezvodý chlorid a bromid meďnatý. Chlorid a bromid meďnatý sa dobre rozpúšťajú aj v niektorých nevodných rozpúšťadlách, pričom vznikajú súčasne ich

kationové i aniónové komplexy. Tento dej sa niekedy označuje ako tvorba auto-komplexov.

Hydroxid meďnatý $\text{Cu}(\text{OH})_2$ vzniká v podobe jasnomodrej objemnej zrazeniny pôsobením roztokov obsahujúcich ióny OH^- na vodné roztoky meďnatých solí.



Obr. 35.2. Kryštalová štruktúra bezvodého chloridu meďnatého;

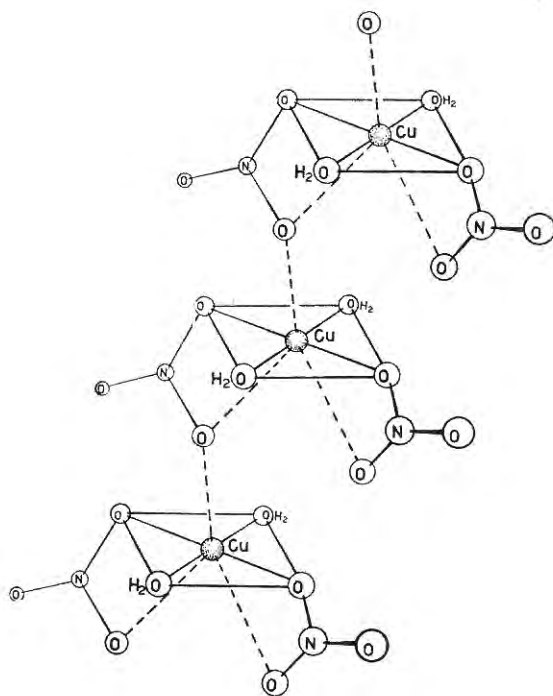
(štvorcová koordinácia atómu meď v reťazci je doplnená na deformované oktaedrickú dvoma slabšími väzbami, ktoré sú znázornené čiarkovane)

Priamou reakciou oxidu meďnatého s vodou nevzniká, hoci sa ľahko dehydratuje pri zvýšenej teplote na oxid meďnatý. Dobré sa rozpúšťa v kyselinách za vzniku príslušných solí. Kyslé vlastnosti má však slabé, takže z neho až nadbytkom silného hydroxidu vznikajú málo stále meďnatany, z ktorých sa po zriedení znovu vylučuje hydroxid meďnatý. Vo vodnom roztoku amoniaku sa rozpúšťa za vzniku **hydroxidu tetraamminmeďnatého** $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$. Tento roztok sa označuje ako *Schweizerovo činidlo* a používa sa pri výrobe umelého hodvábu (rozpúšťa sa v ňom celulóza). Zloženie meďnatých komplexov v Schweizerovom činidle je však iné, ak sa berú do úvahy väzbové interakcie v axiálnych polohách.

Zo solí kyslíkatých kyselín je najbežnejší dusičnan a síran meďnatý. V obyčajných podmienkach sú známe len **hydroxid-uhličitan meďnaté**, ako modro, prípadne

zeleno sfarbené, vo vode nerozpustné látky. Vyskytujú sa aj v prírode ako minerály (pozri str. 683) a používajú sa ako východiskové zlúčeniny pri príprave iných meďnatých solí.

Bezvodý dusičnan meďnatý $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ sa pripravuje obťažne. Dobré známe sú jeho kryštalohydráty $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$ (obr. 35.3), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ a $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$. Enneahydrát je stály len pod -20°C . Hexahydrát už pri teplote 26°C uvoľňuje vodu. Sú to modré, vo vode a v niektorých nevodných rozpúšťadlách dobre rozpustné látky.



Obr. 35.3. Časť kryštalovej štruktúry zlúčeniny $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$

V praxi najčastejšie prichádzame do styku s **pentahydrátom síranu meďnatého** $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, tzv. *modrou skalicou*. Jeho štruktúra je opísaná na str. 272. **Bezvodý síran meďnatý** CuSO_4 je biela, silne hygroskopická látka. Modrá skalica sa pripravuje kryštalizáciou vodných roztokov, ktoré vznikli rozpúšťaním medi v horúcej koncentrovanej kyseline sírovej (rovnice (13.74) až (13.76)).

Bežné sú aj iné meďnaté soli, ktorých použitie je v niektorých prípadoch výhodnejšie, najmä kryštalohydráty **chloristanu meďnatého** a **monohydrát octanu meďnatého** (o poslednom pozri aj str. 553).

Je známy obrovský počet mednatých komplexov. Mnohé z nich majú chelátovú štruktúru. Ako sme už uviedli, prevažná väčšina z nich má konfiguráciu tetragonálnej bipyramídy. Je pozoruhodné, že pri koordinácii jednofunkčných ligandov sú známe v prípade komplexov zloženia CuA_2B_2 len útvary s *trans*-konfiguráciou. Súvisí to pravdepodobne s tým, že mednaté komplexy sú kineticky labilné (pozri str. 562) a nie sú možnosti „zachytenia“ termodynamicky menej stálych konfigurácií, ale aj s tým, že dve najslabšie väzby na osi *z* v predĺžených tetragonálnych bipyramídach, ktoré sú vhodné pre substitúciu mechanizmom S_N^1 (pozri str. 667), sú navzájom v *trans*-polohe.

Nie sú známe mednaté π -komplexy typu Zeiseho soli (pozri str. 549 a 550), a komplexy typu ferocénu, karbonylové, nitrozylové komplexy a pod. Nie sú však známe ani alkylmednaté zlúčeniny, pri ktorých sa predpokladá σ -väzba medzi atómami uhlíka a atómom Cu^{I} .

Zlúčeniny striebra

Pri striebre sú dobre preskúmané predovšetkým zlúčeniny Ag^{I} . Zlúčeniny striebornaté sú zriedkavé.

Z binárnych zlúčenín Ag^{I} sú najbežnejšie *bezvodé halogenidy*. Na rozdiel od ostatných halogenidov z vodných roztokov kryštalizuje **dihydrát fluoridu strieborného** $\text{AgF} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, ktorý však už pri 40°C stráca vodu. **Chlorid strieborný** je biely, **bromid** bledožltý a **jodid** žltý. Všetky sú veľmi slabo rozpustné vo vode; ich súčiny rozpustnosti sú v tab. 8.6. Chlorid strieborný sa čiastočne rozpúšťa v kyseline chlorovodíkovej, čo sa vysvetľuje vznikom komplexu $[\text{AgCl}_2]^-$. Čiastočná rozpustnosť chloridu strieborného v koncentrovanej kyseline dusičnej sa dáva do súvislosti so vznikom iónov typu $[\text{Ag}_2\text{Cl}]^+$ a $[\text{Ag}_3\text{Cl}]^{2+}$. Halogenidy strieborné sa rozpúšťajú vo vodnom roztoku amoniaku, ľahko chlorid, horšie bromid a najmenej jodid. Súvisí to s tým, že v smere $\text{AgCl} \rightarrow \text{AgBr} \rightarrow \text{AgI}$ nastáva výrazný pokles súčinov rozpustnosti týchto látok.

Pre halogenidy strieborné je charakteristická citlivosť na svetelné lúče. Využíva sa to vo fotografickom procese.

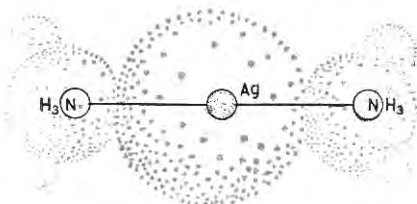
Fyzikálno-chemická podstata fotografického procesu sa zakladá na tom, že cez optické zariadenie fotografického prístroja prichádza svetlo z príslušného objektu na film, prípadne fotografickú platňu. Film alebo doska sú pokryté vrstvou bromidu strieborného v želatíne. Úmerne množstvu dopadajúcej svetelnej energie sa na jednotlivých miestach povrchu filmu uskutoční fotochemická reakcia, pri ktorej vznikajú ultramikroskopické čiastočky vyredukovaného striebra. Keď sa takýto film s latentným obrazom ponorí do vývojky, ktorá je v podstate vodným roztokom niektorých organických redukovadiel (hydrochinón, p-aminofenol a pod.), redukcia Ag^{I} na kovové striebro nastáva predovšetkým na miestach, kde už jestvujú kryštálové zárodoky kovového striebra. Ak sa film nechá vo vývojke vhodný čas, možno dosiahnuť požadovanú gradáciu sčernania, úmernú množstvu dopadajúceho svetla zo snímaného objektu na film. Keďže čierne teleso odráža najmenej svetla a biele najviac, takto vzniknutý obraz je v porovnaní s objektom čo do intenzity sčernania „obrátený“ (negatív). Negatív sa ponorí do ustaľovača, ktorého úlohou je odstrániť zvyšnú časť bromidu strieborného (pozri str. 335). Takto sa z negatívu získa pozitív osvetlením nového fotografického materiálu svetlom, ktoré cezeň prešlo.

Vlastnosťami veľmi podobné halogenidom sú **kyanid strieborný** AgCN a **rodanid strieborný** AgSCN . Obidva sa rozpúšťajú v nadbytku iónov CN^- a NCS^- za vzniku rozpustných veľmi stálych komplexov $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ a $[\text{Ag}(\text{NCS})_2]^-$. O obdobnom komplexe striebra so skupinou $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ako ligandom pozri str. 335.

Oxid strieborný Ag_2O vzniká dehydratáciou nestáleho hydroxidu strieborného AgOH , ktorá nastáva hneď pri jeho vzniku reakciou rozpustných strieborných solí s hydroxidmi alkalických kovov vo vodnom roztoku. Má pomerne silne zásadité vlastnosti. Zahrievaním na teplotu vyšie 160°C sa rozkladá na svoje prvky. Rozpúšťa sa vo vodnom roztoku amoniaku za vzniku komplexného iónu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

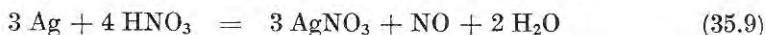
(obr. 35.4). Z takýchto roztokov sa po dlhšom státi vylučuje **nitrid strieborný** Ag_3N , veľmi výbušná látka, tzv. *traskavé striebro*.

Sulfid strieborný Ag_2S sa môže pripraviť reakciou iónov Ag^+ s iónmi S^{2-} . Je to natolko slabo rozpustná látka, že sa nerozpúšťa ani vo vodnom roztoku amoniaku, ani vo vodnom roztoku tiosíranu sodného, aj keď ión Ag^+ s amoniakom a tiosíranovým aniónom tvorí rozpustné komplexy.



Obr. 35.4. Model katiónu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

Možno pripraviť viaceré strieborné soli kyslíkatých anorganických kyselín (dusičnan, chloristan, síran a pod.). Najvýznamnejší z nich je **dusičnan strieborný** AgNO_3 . Je to bezfarebná, vo vode dobre rozpustná látka s nízkym bodom topenia (209°C). Môže sa pripraviť rozpúšťaním striebra v kyseline dusičnej



Často sa používa ako východisková látka na prípravu iných zlúčenín striebra.

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

Po pri spomenutých komplexoch striebro tvorí vela iných komplexov, pričom všetky nemusia mať lineárnu konfiguráciu zodpovedajúcu hybridizácii SP . Napríklad s niektorými ligandmi obsahujúcimi atómy, ktoré majú schopnosť viazať sa s atómom Ag^+ π -väzbami (síra, selén, fosfor a arzén), sa prevažne tvoria komplexy s koordinačným číslom tri a štyri. Zaujímavé je, že s etyléndiamínom $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ striebro nedáva chelátové komplexy, ale vznikajú viacjadrové komplexy, v ktorých je etyléndiamín mostíkom, napr. $\text{ClAgNH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2\text{AgCl}$.

Sú známe aj komplexy Ag^+ , ktoré obsahujú acetylénovú skupinu $-\text{C}\equiv\text{C}-$ a olefinovú skupinu >C=C< . **Acetylid strieborný** Ag_2C_2 je silne výbušná zlúčenina, z ktorej sa napr. pôsobením kyseliny sírovej uvoľní acetylén.

Zo striebornatých solí je v bežných podmienkach stály len paramagnetický **fluorid striebornatý** AgF_2 , ktorý má silné oxidačné vlastnosti. Predpokladá sa, že čierna látka, ktorá vzniká pri elektrolyze dusičnanu strieborného v anódovom priestore a rozkladá sa postupne na oxid strieborný a kyslík, je **oxid striebornatý** AgO . Táto látka sa môže získať aj reakciou peroxodisíranu draselného s vodným roztokom dusičnanu strieborného.

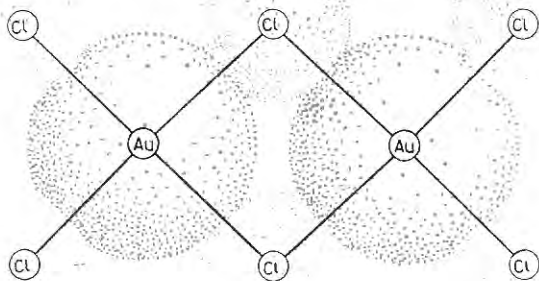
Komplexné zlúčeniny striebornaté sú známe s niektorými dusíkatými ligandmi, napr. $[\text{Ag}(\text{py})_4]\text{S}_2\text{O}_8$ je červená kryštalická látka. Sú to paramagnetické látky, väčšinou s trocha nižšími magnetickými momentmi než zodpovedá jednému nespárenému elektrónu. Majú silne oxidačné vlastnosti.

Zlúčeniny zlata

Zo zlúčenín zlata sú najstálejšie zlúčeniny Au^{III} . Poznáme však aj viacero zlúčenín Au^{I} , ktoré sú najčastejšie koordinačné. Obdobne ako pri Cu^{I} , aj koncentrácia voľného iónu Au^+ v roztokoch je prakticky zanedbateľná. O existencii zlúčenín Au^{II} sa oprávnenne pochybuje.

Okrem komplexných zlúčenín Au^{I} poznáme aj zlúčeniny Au^{I} , ktoré nepovažujeme za komplexné. Uvádzame z nich oxid, sulfid a kyanid zlatný, ako aj halogenidy zlatné. **Oxid zlatný** Au_2O vzniká účinkom roztoku hydroxidu draselného na chlorid zlatný alebo dibromozlatnan draselný v podobe fialovej zrazeniny. Pri teplote 225°C sa rozkladá na oxid zlatitý a kovové zlato. Tmavohnedý **sulfid zlatný** Au_2S vzniká zrážacou reakciou sírovodíka a roztoku dibromozlatnanu draselného. Žltý nerozpustný kryštalický **kyanid zlatný** AuCN vzniká zahrievaním dikyanozlatnanu draselného s kyselinou chlorovodíkovou na 50°C . Z *halogenidov zlatných* AuX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) je najznámejší jasnožltý **chlorid zlatný** AuCl . Môže sa pripraviť opatrným termickým rozkladom chloridu zlatitého. Silnejším zahrievaním sa rozkladá na chlór a kovové zlato. Nestály je aj pri styku s vodou, pričom sa rozkladá na elementárne zlato a produkty hydrolyzy chloridu zlatitého. Najmenej stály a vo vode najmenej rozpustný je **jodid zlatný** AuI .

Okrem už spomínaných kyanozlatnanových a halogenozlatnanových komplexov existujú mnohé ďalšie komplexy Au^{I} s derivátmi fosfánov, arzánov a s tiosíranovými aniónmi, ďalej s amoniakom a tiemočovinou ako ligandmi. Na rozdiel od komplexov Cu^{I} , pre ktoré je typická tvorba viacjadrových komplexov, zlatné (ako aj strieborné) komplexy sú najčastejšie **jednojadrové**.



Obr. 35.5. Model molekuly Au_2Cl_6

Aj zlatité zlúčeniny sú najčastejšie koordinačné. Sú to silné oxidovadlá. Z „jednoduchých“ zlúčenín sú najbežnejšie halogenidy, známe sú však aj oxid a sulfid zlatitý. Okrem fluoridu, ktorý nebol opísaný, ostatné *halogenidy zlatité* Au_2X_6 majú dimérnu planárnu štruktúru s atómami halogénov vo funkcii mostíkov (obr. 35.5). Všetky halogenidy zlatité majú tmavú farbu: **chlorid** je hnedý, **bromid** tmavohnedý a **jodid** tmavozelený. Chlorid zlatitý možno pripraviť priamou syntézou chlóru s práškovým zlatom; ľahko sublimuje. Reaguje s vodou a vzniká kyselina hydroxo-trichlorozlatitá, prípadne jej anióny $[\text{Au}(\text{OH})\text{Cl}_3]^-$ vedľa kationov H_3O^+ . Keď sa do roztoku kyseliny hydroxo-trichlorozlatitej pridá kyselina chlorovodíková, roztok sa zafarbí citrónovo žlté, čo je spôsobené vznikom iónov kyseliny tetrachlorozlatitej. **Tetrahydrát** kyseliny tetrachlorozlatitej $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ vytvára jasnožlté, na vlhkom vzduchu rozplývajúce sa ihlice. Jeho štruktúra zodpovedá vzorcu $\text{H}_3\text{O}^+[\text{AuCl}_4]^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Z *tetrachlorozlatitanov* $\text{M}^{\text{I}}[\text{AuCl}_4]$ je v laboratóriách najčastejší **dihydrát**

tetrachlorozlatitanu sodného $\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, tzv. *zlatá soľ*. Z roztokov chlorozlatitanov sa účinkom hydroxidov alkalických kovov vylučuje žltohnedý **hydroxid zlatitý** $\text{Au}(\text{OH})_3$, ktorý sa ľahko dehydratuje na hnedý **oxid zlatitý** Au_2O_3 . Ten sa pri vyššej teplote ako 150°C rozkladá za uvoľňovania kyslíka. Hydroxid zlatitý je amfotérny, no jeho kyslé vlastnosti prevládajú. V roztokoch hydroxidov alkalických kovov sa rozpúšťa a vznikajú *hydroxozlatitany* s aniónom $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$. Analogické vlastnosti ako tetrachlorozlatitany majú aj *tetrakyanozlatitany* obsahujúce anión $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$. Aj tieto zlúčeniny sú v roztokoch pomerne stále. Termicky sa rozkladajú na dikyán a kyanozlatnany.

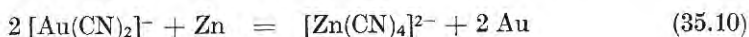
VÝSKYT V PRÍRODE, ZÍSKAVANIE A POUŽITIE PRVKOV PODSKUPINY MEDI

Zemská kôra v mólových % obsahuje $3,6 \cdot 10^{-3}\%$ medi, $1,6 \cdot 10^{-6}\%$ striebra a $5 \cdot 10^{-8}\%$ zlata. V prírode sa meď nachádza najmä v zlúčeninách so sírou: *kovelín* CuS , *chalkozin* Cu_2S , *chalkopyrit* CuFeS_2 , *bornit* Cu_3FeS_3 aj v podobe oxidov a hydroxid-uhlícitanov: *kuprit* Cu_2O , *malachit* $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, *azurit* $2 \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. Striebro sa vyskytuje rýdze aj v podobe zlúčenín. Zo zriedkavých minerálov striebra uvádzame *argentit* Ag_2S , *proustit* Ag_3AsS_3 a *pyrargyrit* Ag_3SbS_3 . Zlato sa vyskytuje najmä v rýdzom stave a len výnimočne v podobe zlúčenín, napr. *calaverit* AuTe_2 a *sylvanit* AgAuTe_4 .

Meď sa z prírodných surovín získava v podstate dvoma postupmi, tzv. hutníckym a na mokrej ceste. *Hutnícky proces* sa zhruba skladá z praženia a tavenia sulfidových rúd medi a napokon z premeny vytvoreného sulfidu a oxidu meďného na kovovú meď. Postup na *mokrej ceste* sa zakladá na elektrolyze roztokov, ktoré vznikli extrakciou rúd chudobných na meď kyselinou sírovou. Keďže v technickej praxi je často potrebná meď vysokej čistoty, rafinuje sa zvyčajne elektrolyticky.

Striebro sa najčastejšie získava z rúd, ktoré obsahujú aj olovo. Tu sa v závislosti od obsahu striebra postupuje buď tak, že sa do roztavenej zliatiny vháňa kyslík, ktorým sa olovo oxiduje na oxid olovnatý (tzv. *odlučovanie*) a ten sa oddeľuje od kovového striebra tým, že sa hromadí na povrchu, alebo sa uskutočňuje postupná prerušovaná kryštalizácia zliatiny olova a striebra, z ktorej najskôr kryštalizuje olovo a striebro sa hromadí v tavenine (tzv. *pattinsonovanie*). Niekedy sa postupuje tak, že sa do roztavenej zliatiny olova a striebra pridá zinok (tzv. *parkesovanie*). Po vychladnutí sa takmer všetko striebro dostane do vrchnej zinkovej vrstvy a zinok sa od striebra oddelí destiláciou.

Na získavanie zlata z rúd sa využíva vznik kyanozlatných komplexov (pozri str. 675) (*kyanidový spôsob*). Po vzniku roztokov týchto komplexov sa z nich zlato vyredukuje menej ušľachtilým kovom, napr. zinkom



Okrem kyanidového spôsobu sa zlato, najmä v minulosti, získavalo *ryžovaním*. Zlato možno izolovať od hlušiny aj tzv. *ortuťovým spôsobom*, ktorý sa už prakticky len zriedka používa. Zrniečka zlata sa rozpúšťajú v ortuti a z amalgámu sa zlato izoluje oddestilovaním ortuti.

Prvky podskupiny medi tvoria rôzne zliatiny, ktoré obsahujú rôzne intermetalické zlúčeniny. Na rozdiel od striebra a zlata, meď nemá tendenciu tvoriť amalgám. Prakticky najvýznamnejšie sú zliatiny medi, z ktorých uvádzame (s približným zložením): *bronz* (90 % Cu, 10 % Sn), *mosadz*

(70 % Cu, 30 % Zn), *konštantán* (59 % Cu, 40 % Ni, 1 % Mn), *tombak* (90 % Cu, 10 % Zn), *manganín* (85 % Cu, 12 % Mn, 3 % Ni) a *Dewardovu zliatinu* (50 % Cu, 45 % Al, 5 % Zn).

Všetky tri prvky sa používajú aj na iné účely: v elektrotechnike (meď, striebro), na výrobu fotografických materiálov (striebro), drahých predmetov a mincí (striebro, zlato; obsah zlata sa najčastejšie uvádza v karátoch: stopercentné zlato má 24-karátov, často používané 14 karátové zlato obsahuje 58,3 % Au) a pri výrobe rôznych katalyzátorov (najmä meď).

Použitie väčšieho množstva rozpustných solí meď (2 až 3 g) je smrteľné. Zaujímavý je sterilizačný účinok iónov Ag^+ .

36. PODSKUPINA ZINKU

Prvky *podskupiny zinku*: zinok, kadmium a ortuť patria do IIb podskupiny periodickej sústavy. Vzhľadom na ich poradové čísla nasledujú tesne za podskupinami prechodných kovov, avšak majú od týchto kovov výrazne odlišné vlastnosti. Elektrónové konfigurácie ich atómov v základnom stave sú uvedené v tab. 21.1. Ako z nej vidieť, od ostatných prvkov druhej skupiny sa odlišujú zaplnenými $(n-1)d$ -orbitálmi. Na n -vrstve však majú rovnako dva elektróny v orbitáli s.

Spôsob väzby

Skutočnosť, že pre tvorbu chemických väzieb pri atómoch prvkov podskupiny zinku je energeticky nevýhodné využívanie d -elektrónov $(n-1)$ -vrstvy, veľmi zjednodušuje otázky ich väzbových možností. Z tab. 25.1 je zrejmé, že sa pre väzby využívajú len elektróny z ns -orbitálov atómov týchto prvkov, prípadne ich orbitály p a d n -vrstvy. Energetická stabilita $(n-1)$ -vrstvy sa prejavuje aj v otázke oxidačných stupňov. Pre atómy prvkov podskupiny zinku je typický oxidačný stupeň II. Jedine pri ortuti je významný aj oxidačný stupeň I. Ten však majú atómy ortuti v skupine Hg_{II}^{II} , v ktorej elektróny z orbitálov ns tvoria kovalentnú väzbu medzi dvoma atómami ortuti. Možnosti ortuti vystupovať v zlúčeninách s oxidačným stupňom I i skutočnosť, že sa ortuť nachádza v šiestej perióde a nasleduje za lantanoidmi, v ktorých sa postupne dobudávajú orbitály $4f$, sú dvoma základnými príčinami, vplývajúcimi na značnejšie rozdiely v chemických vlastnostiach ortuti a zinku, prípadne kadmia. V tab. 36.1. su uvedené niektoré atómové vlastnosti prvkov podskupiny zinku.

Vysoké hodnoty tretích ionizačných energií objasňujú, prečo je v chemických zlúčeninách pri atómoch týchto prvkov maximálny oxidačný stupeň II. Vyššie ionizačné energie pri atómoch prvkov podskupiny zinku v porovnaní s atómami kovov alkalických zemín sa dajú vysvetliť vplyvom zaplnených $(n-1)d$ -orbitálov v atóme zinku, prípadne kadmia a $(n-1)d$ -orbitálov, ako aj $(n-2)f$ -orbitálov v atóme ortuti. Hoci má zinok napr. o desať jednotiek vyššie atómové číslo ako vápnik ($Z_{Zn} = 30$, $Z_{Ca} = 20$), predsa je jeho kovový polomer menší (porovnaj tab. 24.2). Je to dôsledok silnejšej interakcie medzi jadrom atómu zinku, ktoré má vyšší náboj, a jeho elektrónovým obalom, ktorý má na tretej vrstve 18 elektrónov (atóm vápnika len osem). Vyšší náboj jadra a menší polomer atómu prirodzene vedie k silnejšiemu pútaniu elektrónov v orbitáli $4s$, čo sa odráža vo zvýšených hodnotách ionizačnej energie

atómu zinku. Obdobnou úvahou, vplyvom elektrónov v orbitáloch 4f, môžeme vysvetliť, prečo sú prvé a druhé ionizačné energie atómu ortuti vyššie než pri atóme kadmia.

Tabuľka 36.1

ATÓMOVÉ VLASTNOSTI PRVKOV PODSKUPINY ZINKU

	Zn	Cd	Hg
Ionizačná energia [eV]			
$M = M^+ + e$	9,391	8,991	10,43
$M^+ = M^{2+} + e$	17,96	16,904	18,751
Kovový polomer [nm]	0,137	0,154	0,157
Iónový polomer M^{2+} [nm]	0,074	0,097	0,110
Kovalentný polomer [nm]	0,1213	0,1382	0,1386
Elektronegativita podľa Paulinga	1,6	1,7	1,9

Na to, že atómy ortuti v oxidačnom stupni I sú súčasťou iónu Hg_2^{2+} , prípadne skupiny Hg_2^I , je viacero dôkazov.

Atómy ortuti s oxidačným stupňom I by mali spôsobovať paramagnetizmus. Ortuťné zlúčeniny sú však diamagnetické.

Experimentálne údaje dokazujú nevyhnutnosť zaviesť do Nernstovej rovnice pre elektródový potenciál v prípade ortuťovej elektródy v roztoku obsahujúcom ortuťné zlúčeniny, za n hodnotu dva a za c koncentráciu počítanú podľa vzorca Hg_2X_2 .

Potenciál ortuťovej elektródy v takomto roztoku môže byť totiž podmienený v podstate rovnovahami



alebo



Potenciometrické merania ukázali, že sa v skutočnosti ušľachťuje rovnováha (36.1).

Výskum rovnováh sústav ortuťnatých a ortuťných zlúčenín pri nadbytku kovovej ortuti ukazuje, že pre rovnovážnu konštantu platí vzťah

$$K = \frac{[Hg_2^{2+}]}{[Hg^{2+}]} \quad (36.3)$$

a nie

$$K = \frac{[Hg^+]^2}{[Hg^{2+}]} \quad (36.4)$$

čo znamená, že ide o rovnováhu vyjadrenú rovnicou



a nie o rovnováhu, vyjadrenú rovnicou



Röntgenová štruktúrna analýza dokazuje väzbu Hg—Hg. Tak je to napr. pri chloride ortutnom Hg_2Cl_2 . O existencii väzby medzi dvoma atómami ortuti sa získali jednoznačné dôkazy aj z tzv. *Ramanových spektier*.

Na rozdiel od prechodných kovov, atómy prvkov podskupiny zinku majú podstatne menšie možnosti využívať $(n-1)d$ -elektróny na tvorbu datívnych π -väzieb. Dôkazom toho je, že pri týchto prvkoch nie sú známe karbonyly ani komplexy, v ktorých by sa niektoré π -orbitály molekúl nenasýtených zlúčenín (napr. olefinov alebo acetylénov) využívali na väzby s ich atómami. Na zaplnenosť d -orbitálov poukazujú aj elektrónové spektrá (nemajú $d \leftarrow d$ -prechody) a magnetické vlastnosti (diamagnetizmus) zlúčenín týchto prvkov. Keď farebnosť nie je vyvolaná vlastnosťami elektronegatívnejšej zložky, prípadne stavom v kryštálovej štruktúre, tieto zlúčeniny sú bezfarebné.

Na výrazné schopnosti atómov prvkov tejto podskupiny tvoriť kovalentné väzby nasvedčuje aj existencia veľkého počtu rôznych koordinačných zlúčenín. Priestorová stavba takýchto komplexov je jednoduchšia než v prípade koordinačných zlúčenín prechodných kovov. Pri komplexoch zinku boli dokázané polyédre zodpovedajúce hybridizácii sp , sp^3 , sp^3d a sp^3d^2 . Najčastejšie sú komplexy zinku s tetraedrickou stavbou. Pre kadmnaté komplexy je najčastejšia tetraedrická koordinácia, pre ortutnaté komplexy je bežné lineárne a tetraedrické usporiadanie ligandov. Ortutných komplexov poznáme len málo, pričom majú lineárnu konfiguráciu, napr. $[\text{H}_2\text{O}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{OH}_2]^{2+}$.

PRVKY PODSKUPINY ZINKU AKO JEDNODUCHÉ LÁTKY

V tab. 36.2 sú uvedené niektoré vlastnosti prvkov podskupiny zinku.

Zinok a kadmium sú striebrobiele, pomerne mäkké kovy. Na povrchu sa pokrývajú jemnou vrstvou oxidačných produktov. Za obvyčajnej teploty sú pomerne krehké, pri vyšších teplotách (100 až 150 °C) sa stávajú kujnými a ťažnými (kadmium viac

Tabuľka 36.2

VLASTNOSTI PRVKOV PODSKUPINY ZINKU AKO JEDNODUCHÝCH LÁTOK

	Zn	Cd	Hg
Bod topenia [°C]	419,5	320,9	−38,9
Bod varu [°C]	906	765	356,6
Hustota [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	7,14	8,64 (20°)	13,56 (20°)
Atomizačné teplo pri 25 °C [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]	130	113	61,5
Tvrdosť v Mohsovej stupnici	2,5	2,0	...
Štandardný potenciál $\text{M}^{2+} \text{M}$ [V]	−0,763	−0,403	+0,789 ¹⁾
Merná tepelná vodivosť pri 25 °C [$\text{kJ} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]	1,13	0,92	0,29
Merná elektrická vodivosť pri 0 °C [$\text{MS} \cdot \text{m}^{-1}$]	21,7	15,9	1,1

¹⁾ Ide o hodnotu pre systém $\text{Hg}_2^{2+}|\text{Hg}$

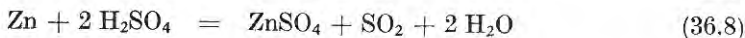
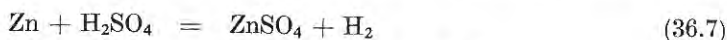
než zinok). Zo všetkých kovov má ortuť najnižší bod topenia i varu. Ortuť má dobrú schopnosť rozpúšťať mnohé kovy a tvoriť zliatiny, tzv. *amalgámy*, obsahujúce rôzne druhy intermetalických zlúčenín (pozri str. 468).

Keďže už pri obyčajnej teplote má ortuť značne vysoký parciálny tlak pary a je veľmi toxická, treba s ňou narábať veľmi opatrne. Je to dôležité najmä v laboratóriách (napr. v polarografických), kde sa často pracuje s ortuťou. Ortuť treba uschovávať v uzavretých nádobách a v miestnosti, kde sa s ňou pracuje, treba často vetrať. Kvapôčky ortuti, ktoré sa dostali na dlažku a laboratórne stoly, sa posypávajú práškovou sírou alebo práškovým zinkom. V prvom prípade sa tvorí sulfid a v druhom amalgám. Obe produkty sa ľahko odstraňujú mechanicky.

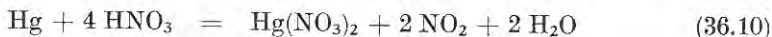
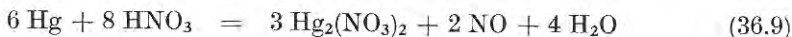
Z tab. 36.2 vidieť, že zinok i kadmium sú neušľachtilé kovy, kým ortuť je ušľachtilý kov. Ušľachtilosť ortuti možno objasniť, rovnako ako jej ionizačné energie, vplyvom elektrónov v 4f-orbitáloch a zvýšeného náboja jadra na pútanie elektrónov v ns-orbitáli.

Ionizačné energie i štandardné potenciály ukazujú, že zinok a kadmium sú chemicky menej stále ako ortuť.

Zinok i kadmium sa rozpúšťajú v zriedenej kyseline chlorovodíkovej i sírovej, pričom sa redukujú atómy H^+ . Ortuť s týmito kyselinami nereaguje. Všetky tri prvky sa však rozpúšťajú v kyseline dusičnej a v koncentrovanej kyseline sírovej. Rozdiel v reakcii zinku so zriedenou a koncentrovanou kyselinou sírovou vidieť z nasledujúcich rovníc:

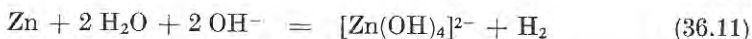


Stupeň oxidácie ortuti závisí od reakčných podmienok; napr. reakciou so zriedenou kyselinou dusičnou v prítomnosti nadbytku ortuti vzniká dusičnan ortutný a reakciou s koncentrovanou kyselinou dusičnou — bez nadbytku ortuti — dusičnan ortutnatý



Aj síran ortutný vzniká vtedy, keď je v sústave nadbytok ortuti, na ktorú sa pôsobí horúcou kyselinou sírovou. Síran ortutnatý vzniká pôsobením horúcej kyseliny sírovej bez nadbytku ortuti. Obe reakcie, s kyselinou dusičnou i s kyselinou sírovou, sú konkrétnym prejavom schopnosti kovovej ortuti redukovať Hg^{II} (rovnica (36.5)).

Zinok sa rozpúšťa aj vo vodných roztokoch silných hydroxidov (napr. hydroxidu sodného). Aj pri týchto reakciách sa redukuje vodík a vzniká tetrahydroxozinocatanový anión

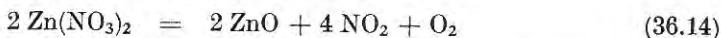
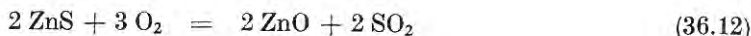


Kým zinok a kadmium sa vzdušným kyslíkom povrchovo oxidujú i pri obyčajnej teplote, ortuť sa oxiduje kyslíkom pomaly, až pri zvýšenej teplote (asi 350 °C). Pri vyššej teplote nastáva znova rozklad oxidu ortutnatého na ortuť a kyslík. Všetky tri prvky priamo reagujú s halogénmi a sírou. Pri reakcii ortuti v prípade nadbytku halogénov vznikajú halogenidy ortutnaté HgX_2 , v prípade nadbytku ortuti halogenidy ortutné Hg_2X_2 . So sírou dáva ortuť len sulfid ortutnatý HgS .

ZLÚČENINY ZINKU A KADMIA

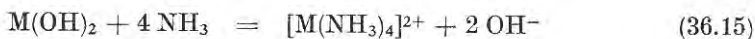
Oxidy a hydroxidy

Okrem už spomenutej možnosti priamej syntézy, oxidy zinku a kadmia sa môžu pripraviť aj ďalšími postupmi: oxidáciou sulfidov, ako aj termickým rozkladom uhličitanov, prípadne dusičnanov



Biely oxid zinočnatý ZnO sa pri zohrievaní farbí do žltá, táto farebná zmena je vratná. Oxid kademnatý CdO je sfarbený rôzne v závislosti od teploty, pri ktorej bol získaný (hnedo, tmavočerveno, čierno, žltozeleno aj inak). Farebnosť týchto oxidov, prípadne ich farebné zmeny sú podmienené rôznymi defektmi v ich kryštálovej štruktúre. Obidva oxidy sú len nepatrne rozpustné vo vode. Oxid kademnatý má kryštalovú štruktúru chloridu sodného a oxid zinočnatý štruktúru wurtzitu. Oxid zinočnatý i kademnatý sublimujú, čo naznačuje kovalentný charakter ich väzieb. Pary oxidu kademnatého sú veľmi toxické. Oxid zinočnatý sa používa ako maliarska farba (*zinková bieloba*).

Hydroxid zinočnatý $\text{Zn}(\text{OH})_2$ i hydroxid kademnatý $\text{Cd}(\text{OH})_2$ možno pripraviť zrážaním roztokov solí príslušného kovu hydroxidovými iónmi. Sú to biele, vo vode veľmi slabo rozpustné látky. Hydroxid zinočnatý sa rozpúšťa v roztokoch hydroxidov alkalických kovov za vzniku zinočnatanov (rovnica 8.74). Hydroxid kademnatý je podstatne menej amfotérny a vo vodných roztokoch hydroxidov alkalických kovov sa rozpúšťa len nepatrne. Obidva hydroxidy sa však rozpúšťajú vo vodných roztokoch amoniaku za vzniku tetraamminzinočnatých, prípadne tetraammin-kademnatých katiónov



Obidva komplexy sú termodynamicky pomerne stále.

Obidva hydroxidy sú vhodnými východiskovými látkami pri syntéze rôznych zinočnatých a kademnatých solí.

Štruktúra hydroxidu zinočnatého je tvorená tetraedrickými skupinami $\text{Zn}(\text{OH})_4$, ktoré sú navzájom spojené spoločnými rohmi. Hydroxid kademnatý má vrstevnatú štruktúru typu jodidu kademnatého.

Sulfidy

Biely sulfid zinočnatý ZnS a žltý sulfid kademnatý CdS sa môžu pripraviť zrážaním vodných roztokov príslušných solí za vhodných podmienok sírovodíkom alebo sulfidovými iónmi. Obidva sulfidy sú vo vode nerozpustné.

Sulfid zinočnatý kryštalizuje alebo v kubickej štruktúre ako *sfalerit*, alebo v hexagonálnej štruktúre ako *wurtzit* (pozri str. 170); pri obvyčajnej teplote je stálejší

sfalerit. Sulfid kademnatý tvorí dve modifikácie zo štruktúrou sfaleritu aj wurtzitu, pričom druhá z nich je pri obyčajnej teplote stálejšia.

Sulfid zinočnatý, obsahujúci stopy medi, prípadne mangánu, javí fosforescenciu (po osvetlení ultrafialovými, röntgenovými, katódovými alebo γ -lúčmi emituje svetlo vo viditeľnej časti spektra).

Sulfid kademnatý, v závislosti od spôsobu prípravy, môže mať citrónovo- až oranžovožltú farbu. Vzhľadom na jeho chemickú stálosť sa používa ako maliarska farba (*kadmiová žltá*).

Halogenidy

Všetky halogenidy zinku i kadmia sa môžu pripraviť jednoduchými reakciami ich oxidov, hydroxidov, prípadne uhličitanov s príslušnými halogenovodíkovými kyselinami. Okrem fluoridov, ktoré sú vo vode málo rozpustné, ostatné halogenidy sa vo vode dobre rozpúšťajú a z vodných roztokov kryštalizujú v podobe kryštalohydrátov. Bezvodé halogenidy prejavujú vlastnosti zlúčenín s kovalentnými väzbami. Na rozdiel od roztavených halogenidov alkalických zemín, ktoré sú dobrými vodičmi elektrického prúdu, roztavené halogenidy zinočnaté sú veľmi slabými vodičmi. Dobrá vodivosť roztavených halogenidov kademnatých súvisí s existenciou rôznych komplexných iónov v tavenine (CdX^+ , CdX_3^- , CdX_4^{2-}). Charakter väzieb medzi atómami zinku, prípadne kadmia a atómami halogénov sa prejavuje aj v type kryštálovej štruktúry. **Fluorid zinočnatý** ZnF_2 kryštalizuje napr. v štruktúre rutilu, **fluorid kademnatý** CdF_2 v štruktúre fluoridu vápenatého a **jodid zinočnatý** ZnI_2 , prípadne **jodid kademnatý** CdI_2 majú typické vrstevnaté štruktúry (pozri str. 173).

Kademnaté ióny sa vo vodných roztokoch halogenidov koordinujú za vzniku *halogenokomplexov*, najmä zloženia $[\text{CdX}]^+$, ale aj $[\text{CdX}_2]$, $[\text{CdX}_3]^-$, prípadne $[\text{CdX}_4]^{2-}$, čo má za následok výrazné zníženie elektrickej vodivosti týchto roztokov.

Soli kyslíkatých kyselín

Okrem uvedených solí zinočnatých, prípadne kademnatých sú známe mnohé ďalšie. Sírany sú známe predovšetkým ako kryštalohydráty. **Síran zinočnatý** ZnSO_4 kryštalizuje z vodných roztokov ako heptahydrát $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ *biela skalica*, izomorfny s inými analogickými soľami, napr. $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ a i. Hoci aj **síran kademnatý** CdSO_4 možno pripraviť ako heptahydrát, za obyčajných podmienok sa z vodných roztokov vylučuje kryštalohydrát zloženia $3 \text{CdSO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. Síran zinočnatý i kademnatý sú dobre rozpustné vo vode, obdobne ako dusičnany, chloristany a octany týchto kovov. Keď sa **octan zinočnatý** $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ zohrieva vo vákuu, vzniká viacjadrová komplexná zlúčenina $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$, ktorá má analogickú štruktúru ako komplex $[\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ (pozri str. 492).

Pôsobením hydrogenuhličitanu sodného a oxidu uhličitého na vodné roztoky zinočnatých, prípadne kademnatých solí sa z roztoku vylučuje **uhličitan zinočnatý** ZnCO_3 , prípadne **uhličitan kademnatý** CdCO_3 . Obidve látky pri zohrievaní ľahko odštiepujú oxid uhličitý, čo je pochopiteľné vzhľadom na značný polarizačný účinok iónov Zn^{2+} a Cd^{2+} (pozri str. 519). Za náležitých podmienok možno získať aj *hydroxid-uhličitan*, napr. pôsobením uhličitanu sodného na vodné roztoky zinočnatých solí sa vylučuje **hydroxid-uhličitan zinočnatý** zloženia $2 \text{ZnCO}_3 \cdot 3 \text{Zn}(\text{OH})_2$.

Koordináčné a organokovové zlúčeniny

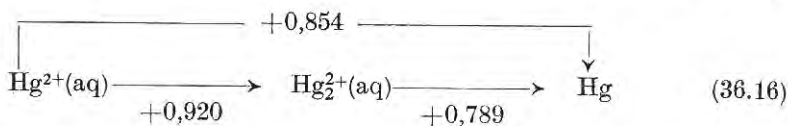
Už sme spomenuli tvorbu niektorých halogeno-, hydroxo- a amminokomplexov zinku a kadmia. Zinok i kadmium však tvoria veľký počet ďalších komplexov aj s inými ligandmi, ako sú napr. kyanidové ióny, rôzne organické molekuly a ióny, viažúce sa na centrálny atóm atómom síry (napr. ditiokarbamínanové ióny), atómom kyslíka (ketóny), atómom dusíka (amíny), prípadne iné.

V štruktúre koordinačných zlúčenín zinku a kadmia sa predovšetkým prejavujú vplyvy súvisiace s rozmermi ich atómov, elektrostatickými silami, prípadne hybridizáciou. Z tohto hľadiska je pochopiteľné, že sa pri koordinačnom čísle štyri uplatňuje tetraedrická konfigurácia a že oktaedrické komplexy, i keď zriedkavejšie, sú typickejšie pri kadmiu, než pri zinku (väčší polomer atómu kadmia). Keď porovnáme s touto skutočnosťou poznatky uvedené v predchádzajúcich statiach, venovaných prechodným kovom, zistíme opäť, aký významný je vplyv orbitálov $(n-1)d$ na geometriu komplexov prechodných kovov. Ako sme uviedli, tieto orbitály v chémii zinku a kadmia nemajú významnejšiu úlohu.

Osobitnou skupinou zlúčenín zinku a kadmia sú ich *organokovové zlúčeniny*. Aj keď sú menej stále ako organokovové zlúčeniny ortuti, predsa poznáme veľa ich druhov. Pri zinku sú to zlúčeniny zloženia $RZnX$, napr. jodid etylzinočnatý C_2H_5ZnI a zloženia R_2Zn , napr. dietylzinok $(C_2H_5)_2Zn$. Pri kadmiu sú známe len zlúčeniny zloženia R_2Cd . Niektoré organokovové zlúčeniny zinku alebo kadmia reagujú za vzniku komplexov, v ktorých sa zvyšuje počet viazaných radikálov o dva. Napríklad fenyllítium LiC_6H_5 reaguje s difenylzinkom a difenylkadmimom za vzniku komplexov zloženia $Li[M(C_6H_5)_3]$.

ZLÚČENINY ORTUTI

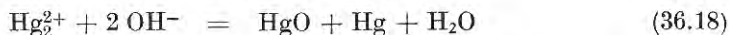
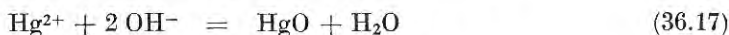
Ako sme už uviedli, ortuť môže na rozdiel od zinku a kadmia vystupovať v zlúčeninách nielen v oxidačnom stupni II, ale aj I. Pre oxidačno-redukčné reakcie zlúčenín ortuti je významný diagram štandardných oxidačno-redukčných potenciálov (údaje vo V)



Pre rovnováhu (36.5) dostávame potom oxidačno-redukčný potenciál $E^\circ = +0,920 - (+0,789) = +0,131$ V a podľa vzťahu (8.120) môžeme určiť hodnotu rovnovážnej konštanty (36.3), ktorá je 166. Z tejto hodnoty by sa dala predpokladať **prednostná** existencia ortutných zlúčenín v roztokoch. Keďže však mnohé zlúčeniny ortutnaté spôsobujú v dôsledku malej rozpustnosti alebo ionizovateľnosti znižovanie koncentrácie voľných iónov Hg^{2+} , musí klesať aj koncentrácia iónov Hg_2^{2+} , a preto nastáva disproporcionácia týchto iónov na ortuť a ortutnaté katióny. V tejto súvislosti možno pochopiť, prečo počet ortutných zlúčenín nie je mimoriadne veľký. Toto je napr. príčinou vylučovania kovovej ortuti a sulfidu ortutnatého po pridaní sulfidových iónov do vodných roztokov ortutných zlúčenín (nízka rozpustnosť sulfidu ortutnatého) alebo nemožnosti existencie kyanidu ortutného (kyanid ortutnatý je v roztoku len nepatrne ionizovaný).

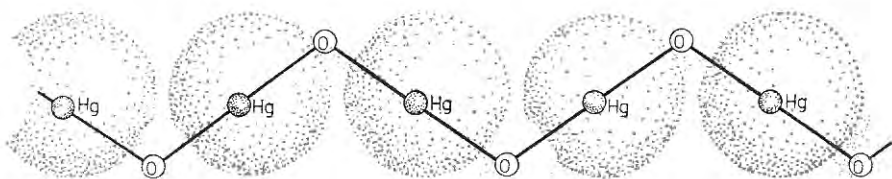
Ortutnaté zlúčeniny

Oxid ortutnatý HgO je jediným oxidom ortuti (oxid ortutný nebol pripravený). Okrem už spomenutej priamej syntézy (pozri str. 688) môže sa pripraviť aj zrážaním ortutnatých alebo ortutných katiónov hydroxidovými aniónmi



Oxid ortutnatý možno získať aj termickým rozkladom dusičnanu ortutnatého.

Čistý oxid ortutnatý, pripravený zrážaním, je sfarbený do žltá a získaný priamou syntézou je červený. Rozdiely vo sfarbení súvisia iba so zrnitosťou týchto preparátov. Keď sa červený oxid ortutnatý rozotrie na jemnejšiu frakciu, jeho farba sa zmení do žltá. Kryštalová štruktúra oxidu ortutnatého (obr. 36.1) obsahuje nekonečné zalomené refazce striedajúcich sa atómov ortuti a kyslíka. Je vo vode nerozpustný a zahrievaním sa rozkladá na ortuť a kyslík.



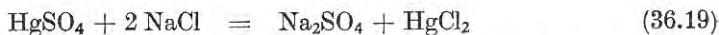
Obr. 36.1. Štruktúra oxidu ortutnatého

Oxid ortutnatý, ktorý možno považovať za anhydrid hypotetického hydroxidú ortutnatého, má slabo zásadotvorné vlastnosti; nerozpúšťa sa v roztoku hydroxidov alkalickej kovov, rozpúšťa sa však v rôznych kyselinách za vzniku ortutnatých solv

Sulfid ortutnatý HgS , je podobne ako v prípade oxidu, jedinou binárnou zlúčeninou síry a ortuti. Zrážaním roztokov ortutnatých solí sirovoďíkom vzniká v podobe čiernej zrazeniny. V prírode je známy ako červená modifikácia, minerál *cinnabarit* (rumelka). Z čiernej modifikácie sulfidu ortutnatého možno pripraviť červenú napr. sublimáciou.

Červená modifikácia má kryštalovú štruktúru tvorenú nekonečnými špirálovými refazcami atómov ortuti a síry. Čierna modifikácia má štruktúru sfaleritu.

Z halogenidov ortutnatých sú najznámejšie chlorid a jodid ortutnatý. **Chlorid ortutnatý** HgCl_2 (*sublimát*) možno získať zahrievaním síranu ortutnatého s chloridom sodným

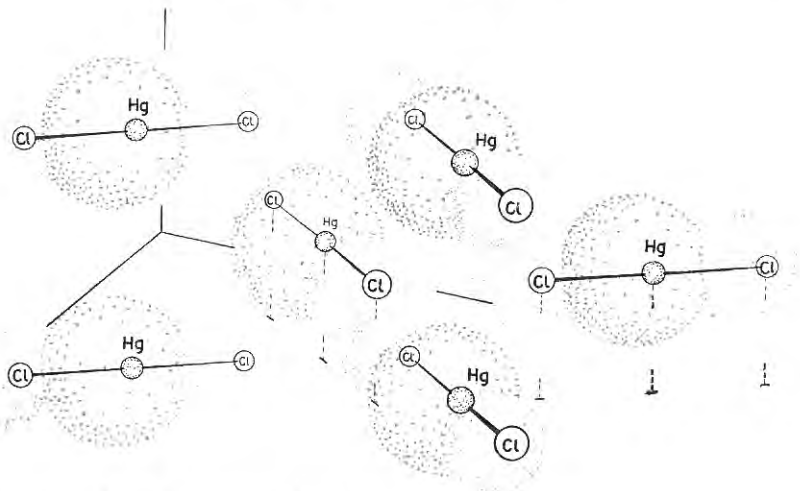
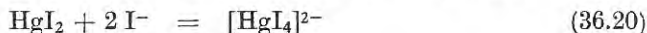


prípadne reakciou oxidu ortutnatého a kyseliny chlorovodíkovej. Má nízky bod varu (302°C), pri ktorom sa nerozkladá. Vo vode sa rozpúšťa (pri 20°C $7,39 \text{ g HgCl}_2$ v 100 g vody) a len nepatrne sa v nej ionizuje. Podobne ako ostatné rozpustné zlúčeniny Hg^{II} aj chlorid ortutnatý je silný jed. Na obr. 36.2 je uvedená molekulová a kryštalová štruktúra chloridu ortutnatého.

Obdobne ako pre chlorid ortutnatý, aj pre ďalšie ortutnaté zlúčeniny je typické,

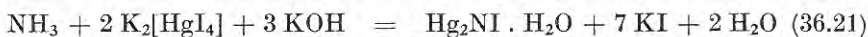
že sú vo vodnom roztoku len veľmi málo ionizované. Obzvlášť málo ionizovaný je najmä **kyanid ortuťnatý** $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

Pôsobením jodidov na roztoky ortuťnatých solí vzniká najskôr žltý **jodid ortuťnatý** HgI_2 , ktorý sa rýchle mení na stálejšiu červenú modifikáciu. V roztoku jodidu draselného sa rozpúšťa za vzniku tetrajodoortuťnatého aniónu $[\text{HgI}_4]^{2-}$

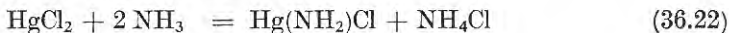


Obr. 36.2. Štruktúra chloridu ortuťnatého

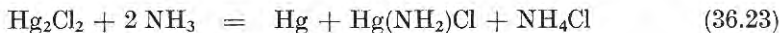
Vodný roztok, obsahujúci hydroxid alkalického kovu a jodoortuťnatan draselný, sa nazýva *Nesslerovo činidlo*. Používa sa na dôkaz amoniaku, keďže s amoniakom reaguje za vzniku žltohnedého zákalu, prípadne zrazeniny zloženia $\text{Hg}_2\text{NI} \cdot \text{H}_2\text{O}$



Táto zlúčenina je jedným z možných typov zlúčenín, ktoré vznikajú reakciou zlúčenín ortuti s amoniakom. Napríklad chlorid ortuťnatý vo vodnom roztoku reaguje za vzniku **amid-chloridu ortuťnatého** $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}$

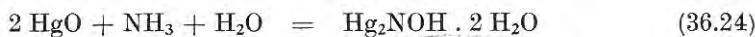


V nadbytku chloridu amónneho vzniká zasa **diammin-dichloroortuťnatý komplex** $[\text{HgCl}_2(\text{NH}_3)_2]$. Amid-chlorid ortuťnatý vzniká aj reakciou amoniaku s chloridom ortuťným, vylučuje sa však tu aj ortuť, ktorá spôsobuje čierne sfarbenie zrazeniny



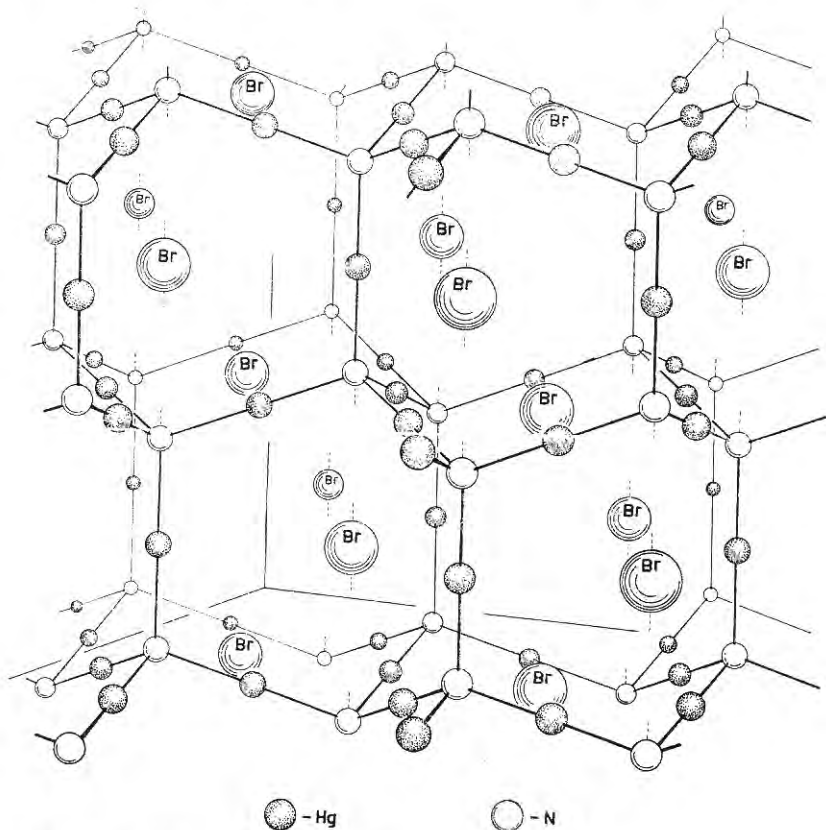
Táto dávno známa reakcia sa dodnes používa na dôkaz chloridu ortuťného.

Oxid ortuťnatý dáva s amoniakom zlúčeninu známu pod názvom *Millonova zásada*



Pôsobením kyseliny chlorovodíkovej na Millonovu zásadu vzniká zlúčenina zloženia $\text{Hg}_2\text{NCl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Je to *chlorid Millonovej zásady*, predstaviteľ početných solí zloženia $\text{Hg}_2\text{NX} \cdot n \text{H}_2\text{O}$. Žltohnedý produkt $\text{Hg}_2\text{NI} \cdot \text{H}_2\text{O}$, vznikajúci pri reakcii Nesslerovho činidla s amoniakom, je *jodid Millonovej zásady*. Kryštálová štruktúra Millonovej zásady a solí tejto zásady je tvorená trojrozmernými sieťami zloženia Hg_2N so štruktúrou obyčajného ľadu (obr. 36.3). V dutinách týchto sietí sú molekuly vody a rôzne anióny, ktoré sa pravdepodobne môžu obdobným spôsobom vymieňať ako katióny v zeolitoch (pozri str. 425).

Okrem halogenidov sú známe aj mnohé ďalšie ortuťnaté soli: pomerne málo rozpustný rodanid, dobre rozpustný chloristan, dusičnan, síran a iné.

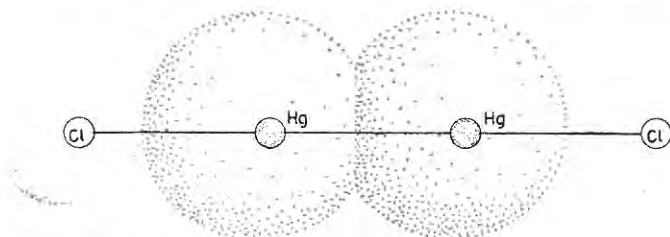


Obr. 36.3. Štruktúra bromidu Millonovej zásady

Ortuťné zlúčeniny

Už sme vysvetlili podmienky vzniku ortuťných zlúčenín. Najčastejšie sa získavajú reakciou ortuti s ortuťnatými zlúčeninami. Väčšina ortuťných zlúčenín je vo vode nerozpustná. Dobře rozpustný je *dusičnan ortuťný* $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, ktorý sa pripra-

vuje reakciou zriedenej kyseliny dusičnej s ortuťou (pozri str. 688). Kryštalizuje ako dihydrát $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, ktorý v kryštálovej štruktúre obsahuje komplex $[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. V laboratóriách sa najčastejšie stretávame s málo rozpustným chloridom ortuťným Hg_2Cl_2 , tzv. *kalomelom*. Jeho molekulová štruktúra je uvedená na obr. 36.4. Chlorid ortuťný vzniká zrážaním dusičnanu ortuťného kyselinou chlorovodíkovou, prípadne rozpustnými halogenidmi. Z *halogenidov ortuťných* Hg_2X_2 je



Obr. 36.4. Model molekuly Hg_2Cl_2

najrozpusťnejší fluorid a ich rozpustnosť klesá v rade fluorid $\rightarrow$ chlorid $\rightarrow$ bromid $\rightarrow$ jodid. Pôsobením svetla i varom s vodou sa chlorid ortuťný postupne rozkladá na chlorid ortuťnatý a ortuť. Bromid a najmä jodid ortuťný sú ešte náchylnejšie na disproporcionáciu.

Komplexné a organokovové zlúčeniny ortuti

Komplexné zlúčeniny tvorí väčšinou len Hg^{II} , keďže ortuťnaté komplexy sú v roztoku termodynamicky stálejšie, čo vedie k disproporcionácii ortuťných zlúčenín (pozri str. 691).

Okrem už spomenutých komplexov (halogeno-, amido-) ortuťnatých je známy veľký počet ďalších komplexov Hg^{II} . Najčastejšie sú to lineárne komplexy s koordinačným číslom dva a tetraedrické komplexy s koordinačným číslom štyri. Oktaedrické komplexy sú zriedkavé. Vedľa halogenokomplexov a komplexov, v ktorých sa ligandy viažu na atóm Hg^{II} atómami dusíka, pomerne stále sú aj komplexy, v ktorých sú ligandy viazané na atóm Hg^{II} atómom uhlíka, fosforu a síry. Známe sú však aj viaceré ortuťnaté komplexy, kde je donorovým atómom atóm kyslíka (nitro-, nitráto-, oxaláto-, prípadne sulfitoortuťnaté komplexy). Bolo pripravené aj veľa viacjadrových ortuťnatých komplexov, najmä s atómami halogénov ako mostíkmi. Takýmito komplexmi sú aj niektoré heterogénne komplexy s fosfánmi a arzánmi.

Známe sú mnohé organokovové zlúčeniny ortuti, menovite zloženia R_2Hg a RHgX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{SCN}, \text{OH}, \text{NO}_3$). Zlúčeniny prvého typu sú nepochopiteľne, ľahko prechavé kvapaliny, prípadne tuhé látky s nízkymi bodmi topenia. Sú toxické. Môžu sa využiť pri syntéze iných organokovových zlúčenín (alkylovanie a arylovanie za vzniku zlúčenín typu R_nM , prípadne na prípravu čiastočne alkylovaných halogenidov). Zlúčeniny druhého typu sú tuhé kryštalické látky, väčšinou nepochopiteľne nepochopiteľného charakteru. Organokovové zlúčeniny ortuti sú pomerne stále proti vplyvu vlhkosti a vzdušného kyslíka. Táto stálosť je podmienená predovšetkým nízkou energiou väzby ortuť-kyslík a nie vysokou energiou väzieb medzi ortuťou a alkylovými, prípadne arylovými skupinami.

VÝSKYT V PRÍRODE, PRÍPRAVA A POUŽITIE PRVKOV PODSKUPINY ZINKU

V prírode sa prvky podskupiny zinku vyskytujú v podobe zlúčenín. Ortuť sa vyskytuje zriedkavo aj ako jednoduchá látka. Odhaduje sa, že v zemskej kôre sa nachádza $1,5 \cdot 10^{-3}$ mólových % zinku, $7,6 \cdot 10^{-6}$ mólových % kadmia a $7 \cdot 10^{-7}$ mólových % ortuti.

Najčastejšie sa tieto prvky vyskytujú ako sulfidové minerály: *sfalerit* ZnS , *cínabarit* (rumelka) HgS a podstatne zriedkavejší *greenockit* $\beta\text{-CdS}$. Zinok sa vyskytuje aj ako uhličitan *smithsonit* ZnCO_3 a *zinkit* ZnO , ako aj v podobe niektorých kremičitanov. Zinok sa často nachádza v náleziskách spolu s olovom a striebrom. Kadmium je zasa spravidla prímесou zinkových rúd.

Keďže zinkové minerály sú značne rozptýlené, pred chemickými postupmi, ktorými sa z nich získava zinok, je potrebné najskôr ich skoncentrovať (spôsob závisí od zloženia rudy). Ak je sulfid, prípadne uhličitan skoncentrovaný, prevedú sa najskôr na oxidy, a to pražením, prípadne termickým rozkladom. Z oxidu zinočnatého sa zinok získava buď redukciou uhlíkom



alebo po rozpustení v kyseline sírovej elektrolyticky. I keď je zinok neušľachtilý kov, vylučuje sa na katóde (pri určitých napätiach) v dôsledku veľkého nadpätia vodíka (pozri str. 243) skôr, než vodík. Pri redukcii oxidu zinočnatého uhlíkom sa vyredukuje aj kadmium. Zinok sa od kadmia výhodne oddeľuje frakčnou destiláciou, keďže ich body varu sú značne odlišné (pozri tab. 36.2).

Na rozdiel od sulfidu zinočnatého a kademnatého, sulfid ortuťnatý sa pražením mení priamo na ortuť a oxid siričitý



Tento rozdiel je spôsobený termickou nestálosťou oxidu ortuťnatého pri teplotách praženia sulfidu.

Všetky tri prvky podskupiny zinku majú praktické použitie. Zinok sa často používa ako antikorozívna vrstva na kovech, najčastejšie na železe (na rôznych plechoch, drótoch, potrubíach a pod.). Takáto vrstva je účinná len dovtedy, kým je kompaktná. Pri jej narušení vzniká možnosť tvorenia tzv. lokálnych galvanických článkov: jednou elektródou je zinok a druhou železo, elektrolytom sú kvapôčky vzniknuté zo vzdušnej vlhkosti, v ktorých je rozpustený oxid uhličitý zo vzduchu, prípadne aj iné látky. Lokálne galvanické články sú príčinou rýchleho korodovania povrchu predmetu. Zinok je zložkou mnohých významných zliatin. S meďou tvorí *mosadze*, s meďou a striebrom zliatinu, tzv. *nové striebro*. Dobré mechanické vlastnosti majú zliatiny zinku a hliníka.

Kadmium sa pre praktické účely využíva menej ako zinok. Používa sa na vytváranie antikorozívnych vrstiev, na výrobu niklovo-kadmiových elektród pre galvanické články i v podobe zliatin (napr. kadmiový amalgám sa používa na plombovanie zubov). Významné je jeho použitie v jadrových reaktoroch ako „lapača“ neutrónov.

Okrem známej použiteľnosti ortuti v laboratóriách (teplomery, barometre, difúzne pumpy, polarografia, elektródy vo Westonovom galvanickom článku) sa ortuť používa aj v priemysle, najmä pri elektrochemických výrobách (elektrolytická výroba hydroxidu sodného, pozri str. 507).

37. PODSKUPINA GÁLIA

Prvky podskupiny gália: gálium, indium a tálium, ktoré patria do IIIb podskupiny periodickej sústavy, majú obdobne ako bór a hliník elektrónovú konfiguráciu valenčnej vrstvy $(ns)^2 (np)^1$. Jednako sa mnohými vlastnosťami od týchto dvoch prvkov podstatne líšia, lebo ich valenčné orbitály nenasledujú po oktetovej $(n-1)$ -vrstve vzácneho plynu, ako pri hliníku, ale po zaplnených $(n-1)d$ -orbitáloch, čo ovplyvňuje vlastnosti týchto prvkov a ich zlúčenín.

Prechavé zlúčeniny gália, india a tália, obdobne ako prechavé zlúčeniny alkalických kovov a kovov alkalických zemín, sfarbujú nesvietivý plameň a produkujú charakteristické spektrálne čiary, pomocou ktorých ich možno spoľahlivo analyticky dokázať.

Spôsob väzby

V súhlase s elektrónovou konfiguráciou všetky tri prvky majú maximálny oxidačný stupeň III, avšak môžu sa vyskytovať aj v oxidačnom stupni I (prvá ionizačná energia má veľmi nízku hodnotu asi 6 eV) tým, že odovzdajú jeden elektrón z orbitálu np , avšak ponechajú si elektrónový pár v orbitáli ns (tzv. *inertný pár*, pozri str. 83). Tendencia obťažnejšie odovzdávať inertný elektrónový pár vzrastá od gália k táliu, v dôsledku čoho stálosť oxidačného stupňa I takisto vzrastá od gália k táliu, a naopak v tom istom poradí klesá stálosť oxidačného stupňa III. Pre gálium sú typické zlúčeniny galité, ktoré sa vo všeobecnosti podobajú zlúčeninám hlinitým. Pri indiu poznáme aj zlúčeniny indné, ktoré sú však málo stále a nie sú schopné jestvovať vo vodných roztokoch. Naproti tomu zlúčeniny tálné sú veľmi stále, na rozdiel od zlúčenín talitých, ktoré majú oxidačné vlastnosti.

Pomerne malé iónové polomery trojmoených katiónov týchto prvkov spôsobujú, že ich hydroxidy alebo hydratované oxidy sú menej zásadité než hydroxidy prvkov podskupiny skandia (pozri str. 565). Ich zásaditosť, ako aj stálosť hydratovaných katiónov M^{3+} oproti hydrolýze stúpa so vzrastajúcim iónovým polomerom. Hydroxid galitý je amfotérny, hydratované oxidy inditý a talitý javia len zásadité vlastnosti.

Tálny katión Tl^+ má rovnaký náboj a podobný iónový polomer ako katión draselný alebo rubídny (K^+ 0,133 nm, Rb^+ 0,147 nm), preto má mnohé analogické vlastnosti. Napríklad síran alebo chloristan draselný a tálny sú izomorfné. Obdobne sú izomorfné kamence hlinito-draselný a hlinito-tálny. Hydroxid tálny je silno zásaditý a dobre rozpustný vo vode. Ľahko reaguje s oxidom uhličitým na uhličitán tálny,

ktorý sa hydrolyzuje obdobne ako uhličitan draselný. Na druhej strane sa tálne zlúčeniny podobajú zlúčeninám olovnatým (s analogickou elektrónovou konfiguráciou) a zlúčeninám strieborným. Napríklad chlorid tálny je málo rozpustný vo vode podobne ako chlorid olovnatý alebo chlorid strieborný. Naproti tomu fluoridy týchto prvkov sa vo vode dobre rozpúšťajú.

Kovalentné zlúčeniny galité, indité a talité, podobne ako zlúčeniny hlinité, majú prevažne tetraedrickú konfiguráciu (hybridizácia SP^3), avšak aj oktaedrickú konfiguráciu (hybridizácia SP^3D^2), keďže atómy týchto prvkov majú voľné orbitály nd . Podobne ako pri bóre a hliníku jestvujú aj zlúčeniny s elektrónovo deficitnými väzbami, kde sa vyskytujú trojcentrové orbitály (napr. hydridy a alkylderiváty s mostíkovou štruktúrou).

Chlorid, bromid a jodid galitý, inditý a talitý, podobne ako analogické halogenidy hlinité, sú Lewisovými kyselinami a môžu sa zlúčovať s donorm elektrónového páru (Lewisovou zásadou), napr. s halogenidovým aniónom, s molekulou vody, amoniaku a pod. za tvorby komplexov, napr. $[GaCl_4]^-$.

Samotné vytvárajú dimérne molekuly M_2X_6 podobnej štruktúry ako molekuly Al_2X_6 (pozri str. 479).

PRVKY PODSKUPINY GÁLIA AKO JEDNODUCHÉ LÁTKY

Ionizačné energie atómov gália, india a tália (tab. 37.1) sú síce podobné ako pri hliníku, ale pre menší polarizačný účinok (a teda menšie hydratačné teplá) väčších iónov M^{3+} štandardné potenciály sú menej negatívne. V dôsledku toho sú ušľachtilejšími kovmi než hliník. Kovové polomery gália, india a tália sú väčšie ako pri hliníku a vzrastajú so stúpajúcim atómovým číslom. Vzhľadom na to tieto prvky prejavujú vo vzrastajúcej miere kovové vlastnosti.

Gálium, indium a tálium sú mäkké striebrobiele kovy. Gálium má po ortuti spodný bod topenia. Dá sa ľahko podchladiť, takže ostáva kvapalná aj pri $0^\circ C$. Pretože je kvapalná vo veľkom teplotnom rozsahu (asi $2\,200^\circ C$), používa sa ako náplň do vysokoteplotných (kremenných teplomerov) do $1\,200^\circ C$. Aj niektoré

Tabuľka 37.1

ATÓMOVÉ VLASTNOSTI PRVKOV PODSKUPINY GÁLIA

	Ga	In	Tl
Ionizačná energia [eV]			
$M = M^+ + e$	6,00	5,785	6,106
$M^+ = M^{2+} + e$	20,57	18,86	20,42
$M^{2+} = M^{3+} + e$	30,7	28,03	29,8
Kovový polomer [nm]	0,141	0,166	0,171
Iónový polomer [nm]			
M^+	...	...	0,147
M^{3+}	0,062	0,081	0,095
Kovalentný polomer [nm]	0,1246	0,1421	0,1437
Elektronegativita podľa Paulinga	1,6	1,7	1,8

zliatiny gália majú nízke body topenia. Napríklad eutektikum Ga—In—Sn—Zn sa topí pri 3 °C, eutektikum Ga—In—Sn pri 10,8 °C a i.

Gálium je pri izbovej teplote na vzduchu stále. V zriedených kyselinách sa rozpúšťa na príslušné soli, v roztokoch hydroxidov alkalických kovov sa tvoria galitany, napr. $\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$. Indium a tálium sa v roztokoch hydroxidov nerozpúšťajú. Tálium, na rozdiel od gália a india, je veľmi reaktívne. Ľahko sa oxiduje už na vlhkom vzduchu na hydroxid tálny. Zlúčeniny tália sú jedovaté na rozdiel od zlúčenín gália. Gálium sa používa ako súčasť zliatin na zubné plomby.

Tabuľka 37.2

VLASTNOSTI PRVKOV PODSKUPINY GÁLIA AKO JEDNODUCHÝCH LÁTOK

	Ga	In	Tl
Bod topenia [°C]	30	156,4	303,6
Bod varu [°C]	2 403	2 075	1 457
Hustota [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	5,91 (20°C)	7,3 (20°)	11,85
Atomizačné teplo pri 25 °C [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]	276	243	180
Tvrdosť v Mohsovej stupnici	1,5	1,2	...
Štandardný potenciál: $\text{M}^+ \text{M} [\text{V}]$	...	...	−0,336
$\text{M}^{3+} \text{M} [\text{V}]$	−0,53	−0,342	...
Merná tepelná vodivosť pri 25 °C [$\text{kJ} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]	...	0,238	0,389
Merná elektrická vodivosť pri 0 °C [$\text{MS} \cdot \text{m}^{-1}$]	...	12,2	...

ZLÚČENINY PRVKOV PODSKUPINY GÁLIA

Halogenidy

Gálium, indium a tálium tvoria halogenidy stechiometrického zloženia MX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), v ktorých atóm kovu má oxidačné číslo M^{III} (s výnimkou TlI_3 , porovnaj ďalej). Fluoridy GaF_3 (b. t. 950 °C), InF_3 (b. t. 1 170 °C) a TlF_3 (b. t. ≈ 500 °C) sú biele kryštalické látky s pomerne vysokými bodmi topenia, v ktorých atóm M^{III} má oktaedrickú koordináciu, spôsobenú polymerizáciou za tvorby fluoridových mostíkov. Naproti tomu v kryštálovej štruktúre chloridu galitého i v jeho parách sa vyskytujú dimérne molekuly Ga_2Cl_6 , v ktorých atóm Ga^{III} má tetraedrickú koordináciu, v dôsledku čoho kryštalický Ga_2Cl_6 má nízky bod topenia (78 °C). Tým sa líši od kryštalického chloridu hlinitého s vrstevnatou štruktúrou (porovnaj str. 479), ako aj od tuhého chloridu inditého InCl_3 a chloridu talitého TlCl_3 , v ktorých atóm M^{III} má oktaedrickú koordináciu. Chlorid inditý je ešte veľmi stály (b. t. 586 °C), kým chlorid talitý sa už nad 40 °C rozkladá na chlorid tálny a chlór.

Spomedzi koordinačných zlúčenín prvkov podskupiny gália s oktaedrickou štruktúrou sú okrem *hexaakvakomplexov* typu $[\text{M}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ najdôležitejšie *halogenokomplexy* typu $\text{M}_3[\text{GaF}_6] \cdot n \text{H}_2\text{O}$, $\text{M}_3[\text{InF}_6]$ a $\text{M}_3[\text{TlCl}_6] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Zlúčenina zloženia TlI_3 nie je jodidom talitým, ale **trijodidom tálnym** $TlI(I_3)$ (porovnaj str. 303), pretože atóm Tl^{III} pre svoje oxidačné účinky nie je spôsobilý tvoriť jodid.

Gálium, indium a tálium tvoria aj halogenidy stechiometrického zloženia MX_2 , kde zdanlivo majú oxidačný stupeň II. V skutočnosti ide o halogenidy typu $M[M^{III}X_4]$, čo je v súlade s ich diamagnetizmom (zlúčeniny Ga^{II} , In^{II} a Tl^{II} by boli paramagnetické, lebo by mali elektrónovú konfiguráciu $(ns)^1$. Atómy Ga^{II} a In^{II} v týchto zlúčeninách sú stále len v tuhom skupenstve, kým vo vodnom roztoku sa disproportionujú.

Naproti tomu tálium je najstálejší v oxidačnom stupni I, a to ako v tuhom skupenstve, tak aj v roztokoch. **Fluorid tálny** TlF sa vo vode veľmi dobre rozpúšťa, na rozdiel od ostatných troch halogenidov, ktoré sú vo vode rozpustné len pomerne málo.

Oxidy a hydroxidy

Oxid galitý Ga_2O_3 kryštalizuje vo viacerých modifikáciách, z ktorých niektoré sú izoštruktúrne s modifikáciami oxidu hlinitého; napr. metastabilný α - Ga_2O_3 je izoštruktúrny s korundom, β - Ga_2O_3 s β - Al_2O_3 , pričom navzájom tvoria zmesové kryštály. Známa je aj podvojná zlúčenina $AlGaO_3$, ako i viaceré *galité spinely*, napr. $MgGa_2O_4$, analogické hlinitým spinelom (porovnaj str. 480).

Z vodných roztokov galitých solí sa látkami, ktoré zvyšujú pH prostredia, vylučuje gélovitá zrazenina hydratovaného oxidu galitého $Ga_2O_3 \cdot x H_2O$. Je to amfotérna látka, ktorá má výraznejšie kyselinotvorné vlastnosti, než obdobná zlúčenina hlinitá (rozpúšťa sa už aj v koncentrovanom roztoku hydroxidu amónneho). Poznáme aj **hydroxid-oxid galitý** $GaO(OH)$, ktorý tvorí zmesové kryštály s diasporom a böhmitom (porovnaj str. 480).

Oxid inditý In_2O_3 a hydratovaný oxid inditý $In_2O_3 \cdot x H_2O$ sa svojimi vlastnosťami do značnej miery podobajú obdobným zlúčeninám galitým. Na rozdiel od nich **oxid talitý** Tl_2O_3 čierneho sfarbenia je nestály a zahriatím sa rozkladá na čierne sfarbený **oxid tálny** Tl_2O a kyslík. Oxid tálny sa vo vode veľmi dobre rozpúšťa na **hydroxid tálny** $TlOH$, ktorý je silno zásadotvorný (obdobne ako hydroxidy alkalic-kých kovov). Vzdušným kyslíkom sa ľahko oxiduje na málo rozpustný hydratovaný oxid talitý $Tl_2O_3 \cdot x H_2O$ čiernohnedého sfarbenia, ktorý má zásadotvorné vlastnosti a ľahko sa rozpúšťa v neredukujúcich kyselinách.

Sulfidy

Podobne ako je to pri zlúčeninách hlinitých, zrážaním vodných roztokov galitých solí sulfidom amónnym nevzniká sulfid galitý, ale sa v dôsledku hydrolyzy tvorí málo rozpustný hydratovaný oxid galitý. Tým sa galité soli výrazne líšia od solí inditých, ktoré za obdobných podmienok tvoria nerozpustný žltý **sulfid inditý** In_2S_3 . **Sulfid galitý** Ga_2S_3 sa pripravuje priamym zlučovaním prvkov a možno ho vodíkom za zvýšenej teploty zredukovať na diamagnetický **sulfid gálnatý** GaS , obsahujúci v kryštálovej štruktúre kationy $[Ga-Ga]^{4+}$, v ktorých je väzba kov-kov podobne ako v katióne $[Hg-Hg]^{2+}$.

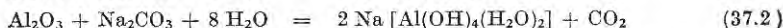
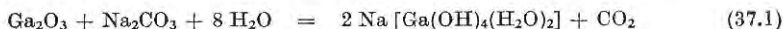
Kyslíkaté soli

Síran galitý $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ má podobné vlastnosti ako síran hlinitý. Tvorí napr. *kamence galité* typu $\text{M}^{\text{I}}\text{Ga}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, izomorfné s hlinitými kamencami. Obsahujú katióny $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Poznáme aj *indité kamence* $\text{M}^{\text{I}}\text{In}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, na rozdiel od podvojných solí talitých, napr. typu $\text{M}^{\text{I}}\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. **Síran tálny** Tl_2SO_4 je izomorfný so síranom draselným, líši sa však od neho pomerne malou rozpustnosťou vo vode. Podobné vlastnosti ako analogické draselné zlúčeniny, majú aj niektoré iné tálne zlúčeniny, napr. **uhlíčitán tálny** Tl_2CO_3 , ktorý sa vo vode dobre rozpúšťa na roztok, reagujúci v dôsledku hydrolýzy silno zásadito.

VÝSKYT V PRÍRODE A PRÍPRAVA PRVKOV PODSKUPINY GÁLIA

Všetky tri prvky patria k rozptýleným, pomerne zriedkavým prvkom. Gárium sa v prírode vyskytuje prevažne ako prímes niektorých rúd hliníka (napr. bauxitu), pretože má podobný iónový polomer a podobné chemické vlastnosti ako hliník. Okrem toho sa často vyskytuje ako prímes v sfalerite, lebo mriežkové konštanty sulfidov ZnS (0,5418 nm) a GaS (0,5653 nm) sú podobné a umožňujú tvorbu zmesových kryštálov. Obdobne aj indium a tálium sa vyskytujú ako prímеси rozličných sulfidov.

Gárium sa od hliníka oddelí rozpustením bauxitu v uhlíčitane sodnom



a znížením pH roztoku tak, že sa do neho privádza oxid uhličitý. Tým sa vylúči málo rozpustný hydroxid hlinitý, kým galitan sodný ostáva v roztoku, z ktorého možno gárium vylúčiť elektrolyzou. Okrem toho možno gárium vyredukovať z neutrálneho roztoku zinkom, prípadne z tuhého oxidu galitého vodíkom (pri 900 °C). Obdobne možno pripraviť aj indium a tálium. Pri elektrolytickej výrobe tália sa vychádza z vodného roztoku siranu tálneho.

38. PODSKUPINA GERMÁNIA

Do IVb podskupiny periodickej sústavy patria prvky *podskupiny germánia*: *germánium, cín a olovo*. Pri prvkoch v štvrtej skupine (pozri str. 388) so stúpajúcim atómovým číslom pravidelne vzrastá ich kovový charakter od uhlíka, ktorý je typickým nekovom, až po olovo, ktoré má výrazné kovové vlastnosti. V súhlase s tým elektronegatívny prvok uhlík tvorí kovalentné zlúčeniny (pozri str. 388 až 390), naproti tomu najmenej elektronegatívne olovo vytvára prednostne zlúčeniny s čiastočne iónovým charakterom, v ktorých má obvykle oxidačný stupeň II. Tu treba pripomenúť, že rovnaká hodnota elektronegativity (1,8), uvádzaná pre germánium, cín a olovo Paulingom, nevystihuje skutočnosť. Vyhovujúcejšie sú hodnoty Allredových a Rochowových elektronegativít: 2,02 pre germánium, 1,72 pre cín a 1,55 pre olovo.

Spôsob väzby

Atómy germánia, cínu a olova majú elektrónovú konfiguráciu valenčných orbitálov $(ns)^2 (np)^2$ a obdobne ako uhlík a kremík sú schopné vytvárať tetraedricky orientované σ -väzby pri použití štyroch hybridných orbitálov sp^3 . V súhlase s tým tvoria zlúčeniny typu MX_4 , napr. fluorid GeF_4 , ktorý obdobne ako fluoridy CF_4 a SiF_4 je zložený z molekúl a za obyčajných podmienok je v plynnom skupenstve. Naproti tomu fluoridy SnF_4 a PbF_4 sú tuhé látky. Ióny M^{4+} tieto prvky netvoria, keďže by na ich vznik bola potrebná veľmi vysoká ionizačná energia (tab. 38.1).

Pevnosť (energia) σ -väzieb $M-X$ v molekulách typu MX_4 klesá od germánia k olovu (tab. 38.2), kde sú už takéto molekuly veľmi nestále (PbH_4 , $PbCl_4$) alebo vôbec nejestvujú ($PbBr_4$, PbI_4).

Tendencia elektrónového páru v orbitáli ns podieľať sa na tvorbe σ -väzieb za vzniku hybridných orbitálov sp^3 , klesá so stúpajúcim atómovým číslom prvku. To znamená, že pri cíne a najmä pri olove sa tvorby väzieb zúčastňujú predovšetkým dva elektróny v orbitáli np , kým dvojica elektrónov v orbitáli ns sa tvorby väzieb zúčastňuje oveľa obťažnejšie a predstavuje tzv. *inertný pár* (pozri str. 83). Preto od germánia cez cín po olovo vzrastá stálosť oxidačného stupňa II a klesá stálosť oxidačného stupňa IV. Zlúčeniny cínaté majú silné redukčné vlastnosti a oxidujú sa ľahko na zlúčeniny ciničité. Naproti tomu zlúčeniny olovičité majú silné oxidačné vlastnosti a ľahko sa redukujú na zlúčeniny olovnaté.

Germánium tvorí len veľmi málo zlúčenín, kde má oxidačný stupeň II, napr.

Tabuľka 38.1

ATÓMOVÉ VLASTNOSTI PRVKOV PODSKUPINY GERMÁNIA

	Ge	Sn	Pb
Ionizačná energia [eV]			
$M = M^+ + e$	7,88	7,342	7,415
$M^+ = M^{2+} + e$	15,93	14,628	15,028
$M^{2+} = M^{3+} + e$	34,21	30,49	31,93
$M^{3+} = M^{4+} + e$	44,7	40,72	42,31
Kovový polomer [nm]	0,137	0,162	0,175
Iónový polomer [nm]			
M^{2+}	0,073	0,093	0,120
M^{4+}	0,053	0,071	0,084
Kovalentný polomer [nm]	0,122 0,112(2)	0,1421	0,1502
Elektronegativita podľa Paulinga	1,8	1,8	1,8

(2) za číselným údajom zuačí hodnotu pre dvojité väzby

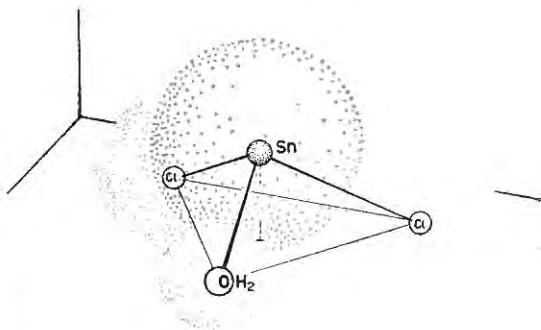
Tabuľka 38.2

ENERGIA σ -VÄZIEB $M-X$ (kJ $\cdot$ mol $^{-1}$)

	H	Cl	Br	I
Ge	310	356	285	209
Sn	297	343	272	197

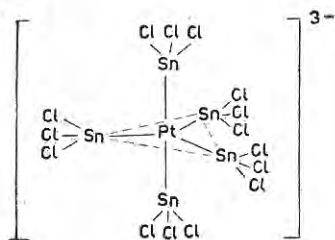
GeO, GeS a halogenidy GeX_2 . Tieto zlúčeniny jestvujú len v tuhom skupenstve a zahriatím sa ľahko disproportionujú na germánium a germaničité zlúčeniny.

Cínaté a najmä olovnaté zlúčeniny sú z tohto hľadiska veľmi stále. Napríklad bezvodý chlorid cínatý zahrievaním prechádza do plynného stavu, v ktorom má molekula $SnCl_2$ zalomený tvar (väzbový uhol 95°), čo svedčí o neekvivalentnej hybridizácii SP^2 (pozri str. 108). S vodou reaguje na hydrát $SnCl_2 \cdot 2 H_2O$ (obr. 38.1), v ktorom dva atómy chlóru a jedna molekula vody tvoria s atómom Sn^{II} pyramidálne usporiadanie, kým voľný elektrónový pár smeruje do rohu tetraédra (neekvivalentná hybridizácia SP^3). Druhá molekula vody nie je koordinovaná (možno ju ľahko odštiepiť zahriatím látky na $80^\circ C$).



Obr. 38.1. Schéma koordinácie atómu cínu v dihydráte chloridu cínatého

Podobnú štruktúru má napr. aj anión $[\text{SnCl}_3]^-$. Voľný (inertný) elektrónový pár v takýchto zlúčeninách nie je však inertný zo stereochemického hľadiska, pretože sa môže zúčastňovať koordinačnej väzby, v dôsledku čoho anión SnCl_3^- je ligandom schopným viazať sa σ -väzbou a súčasne datívnou π -väzbou. Napríklad v komplexnom anióne $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$, ktorý má trigonálne bipyramidálnu štruktúru (obr. 38.2), je päť väzieb $\text{Pt}-\text{Sn}$.



Obr. 38.2. Štruktúrny vzorec aniónu $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$

Tendencia k tvorbe refazcov s väzbami $\text{M}-\text{M}$ je pri germánii, cíne a olove ešte menšia ako pri kremíku (pozri str. 409), keďže energia väzby $\text{Ge}-\text{Ge}$ ($167 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) a $\text{Sn}-\text{Sn}$ ($155 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) je ešte nižšia než energia väzby $\text{Si}-\text{Si}$ ($176 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Pri olove nie sú zlúčeniny s väzbou $\text{Pb}-\text{Pb}$ vôbec známe.

Rovnako nepoznáme zlúčeniny germánia, cínu a olova, kde by tieto prvky tvorili násobné väzby s účasťou $p\pi$ -orbitálov. V porovnaní s kremíkom je znížená aj tendencia k tvorbe $d\pi$ -väzieb (napr. väzby $\text{Ge}-\text{X}$ sú vzhľadom na súčet kovalentných polomerov skrátené menej než väzby $\text{Si}-\text{X}$).

Germánium, cín a olovo, najmä v oxidačnom stupni IV, sa v zlúčeninách vyskytujú aj v oktaedrickej koordinácii, napr. v aniónoch $[\text{GeF}_6]^{2-}$, $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, $[\text{PbCl}_6]^{2-}$, ďalej v oxidoch SnO_2 a PbO_2 , ktoré majú štruktúru rutilu a i. Koordináčnité číslo šesť atómu kovu poukazuje na to, že sa tvorby väzieb zúčastňujú hybridné orbitály sp^3d^2 .

PRVKY PODSKUPINY GERMÁNIA AKO JEDNODUCHÉ LÁTKY

Germánium je sivobiela, lesklá, veľmi krehká látka, ktorá kryštalizuje v koc-kovej sústave. Keďže má kryštalovú štruktúru diamantu, nepatrí medzi kovy. Väčšina vlastností germánia (napr. bod topenia a varu, pozri tab. 38.3), je na prechode medzi vlastnosťami kremíka a cínu. Pozoruhodné sú najmä jeho elektrické vlastnosti. V najčistejšej forme (po vyčistení pásmovým tavením) má pri izbovej teplote značne vysoký elektrický odpor. Avšak so zvyšovaním teploty prechádza stále väčší počet elektrónov z obsadeného energetického pásu cez úzky zakázaný pás do vodivostného pásu a odpor klesá, v dôsledku čoho sa germánium správa ako polovodič. Nepatrná prímes prvku z Vb podskupiny (napr. antimónu) dodáva germániiu vlastností prímiesového polovodiča typu n , kým prímes prvku z IIIb podskupiny (napr. gália) vytvára z germánia polovodič typu p (pozri str. 175).

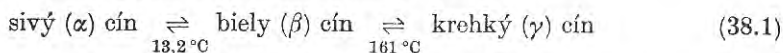
Tabuľka 38.3

**VLASTNOSTI PRVKOV PODSKUPINY GERMÁNIA
AKO JEDNODUCHÝCH LÁTOK**

	Ge	Sn	Pb
Bod topenia [°C]	936	232	327
Bod varu [°C]	2 700	2 270	1 737
Hustota [g . cm ⁻³]	5,36 (20°)	7,28 (20°)	11,344 (16°)
Atomizačné teplo pri 25 °C [kJ . mol ⁻¹]	377	301	195
Tvrdosť v Mohsovej stupnici	...	1,5–1,8	1,5
Štandardný potenciál M ²⁺ M [V]	...	–0,136	–0,126
Merná tepelná vodivosť pri 25 °C [kJ . m ⁻¹ . s ⁻¹ . K ⁻¹]	...	0,63	0,347
Merná elektrická vodivosť pri 0 °C [MS . m ⁻¹]	1,1 . 10 ⁻³	10,7	5,3

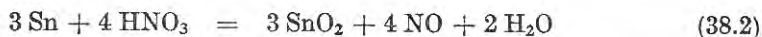
Germánium je pomerne málo reaktívne. Pri obyčajnej teplote sa na vzduchu neoxiduje a je odolné aj proti účinku vody, zriedených kyselín (chlór vodíkovej, sírovej) a vodných roztokov hydroxidov (hydroxidu draselného). Pri vysokej teplote (zahriatím do červeného žiaru) na vzduchu zhorí na oxid GeO₂.

Cín jestvuje v troch kryštálových modifikáciách



Cín je pri izbovej teplote pomerne mäkký, striebrobieľy kov, vytvárajúci tetragonálnu priestorovo centrovanú štruktúru. Dá sa ľahko vyvalcovať na tenké fólie (staniol). Zahriatím na vyššiu teplotu ako 161 °C sa mení na krehkú ortorombickú modifikáciu, ktorú možno drviť na prášok. Ochladzovaním pod 13,2 °C sa pozvoľna mení na sivú modifikáciu, vytvárajúcu štruktúru diamantu, ktorá sa vyskytuje len v podobe prášku. Preto sa cínové predmety dlhotrvajúcim uschovávaním pri nízkych teplotách postupne úplne rozpadávajú, pričom vzniknuté kryštáliky sivého cínu pôsobia ako kryštalizačné zárodky pre modifikačnú premenu na susedných miestach ešte nezmeneného bieleho cínu (*cínový mor*).

Biely cín je pri izbovej teplote odolný proti účinku vzduchu, vody, zriedených kyselín i vodných roztokov hydroxidov. Preto sa používa na povrchovú ochranu menej odolných kovov proti korózii (napr. na pocínovanie plechov). Zahriatím na vzduchu nad 250 °C sa oxiduje na oxid ciničitý SnO₂. S chlórrom alebo s lúčavkou kráľovskou reaguje na chlorid ciničitý SnCl₄. Koncentrovanou kyselinou dusičnou sa oxiduje na kyselinu β-ciničitú

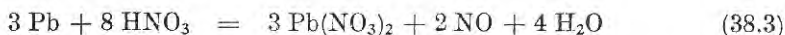


Cín je súčasťou rozličných zliatin, ako sú *bronzy* (zliatiny medi a cínu), *klam-piarska spájka* (zliatina olova a cínu), *ložiskové kovy* (zliatiny cínu, antimónu, medi, olova a iných kovov) a i.

Olovo sa vyskytuje len v kubickej forme. Je to modrastosivý kujný kov, ktorý sa dá ľahko valcovať na plech alebo lisovať na rúry, tyče a drôty pomerne malej pevnosti. Je najmäkší a najťažší spomedzi bežných kovov. Je pomerne zlým vodičom tepla a elektriny. Ľahko tvorí rozmanité zliatiny.

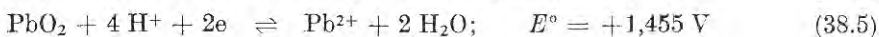
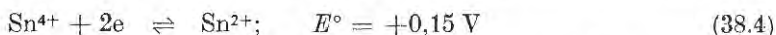
Olovo je reaktívnejšie než cín. Na vzduchu sa už za obyčajnej teploty rýchlo

poťahuje tenkou vrstvičkou oxidu alebo uhličitanu, ktorá ho chráni pred ďalšou oxidáciou. V prítomnosti kyslíka reaguje s vodou i s viacerými kyselinami na zásadité soli. V kyseline sírovej sa poťahuje vrstvičkou nerozpustného síranu olovnatého, ktorá ho chráni pred ďalším účinkom kyseliny. V kyseline dusičnej sa rozpúšťa na dusičnan olovnatý



Na olove, ako aj na cíne sa z vodných roztokov pri elektrolyze vylučuje vodík až pri veľkom nadpätí. Preto sa olovo a cín často správajú ako ušľachtilé kovy aj proti kyselinám.

Na rozdiel od štandardných elektródových potenciálov cínu a olova, ktoré sú si značne blízke (asi $-0,13 \text{ V}$), oxidačno-redukčné potenciály $\text{M}^{\text{IV}}/\text{M}^{\text{II}}$ sú veľmi odlišné

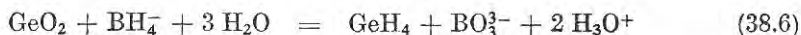


V súhlase s tým sú olovičité zlúčeniny (v kyslom prostredí) podstatne silnejšími oxidačnými činidlami než zlúčeniny ciničité.

ZLÚČENINY PRVKOV PODSKUPINY GERMÁNIA

Hydridy

Germánium, obdobne ako kremík (pozri str. 412), tvorí s vodíkom viacero zlúčenín všeobecného zloženia $\text{Ge}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n = 1$ až 9). Najdôležitejší z nich je **mono-germán** GeH_4 . Je to plyná látka, ktorú možno pripraviť redukciou oxidu germaničitého tetrahydridoboritanom sodným v kyslom prostredí



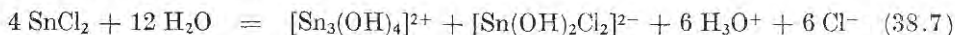
Cín tvorí len **monostanán** SnH_4 a **distanán** Sn_2H_6 , olovo iba veľmi nestály **monoplumbán** PbH_4 . Sklon hydridov IVb podskupiny k hydrolýze sa mení v poradí



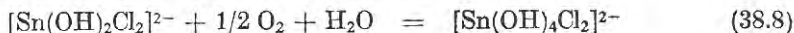
Halogenidy

Na rozdiel od uhlíka a kremíka germánium, cín a olovo tvoria aj halogenidy typu MX_2 , ktoré v porovnaní s halogenidmi MX_4 majú značne iónový charakter. Sú to na pospol tuhé, málo prehavé látky. Chloridy GeCl_2 a SnCl_2 reagujú s chlórrom na chloridy GeCl_4 (veľmi rýchlo) a SnCl_4 (pomaly).

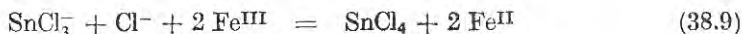
Chlorid cínatý SnCl_2 sa pripravuje zahrievaním cínu v prúde chlorovodíka. V parách je monomérny. Vo vodnom roztoku sa veľmi ľahko hydrolyzuje na rozličné hydroxidechloridy cínaté, najmä



V prítomnosti kyslíka dochádza súčasne k čiastočnej oxidácii



V prostredí kyseliny chlorovodíkovej vzniká z chloridu cínatého trichlorocínatový anión SnCl_3^- , ktorý má redukčné vlastnosti, napr.:



Preparatívne sa chlorid ciničitý SnCl_4 pripravuje priamym zlučovaním cínu s chlór. Je to ľahko sa hydrolyzujúca kvapalina.

Halogenidy olovnaté PbX_2 sú pri obyčajnej teplote stále. Sú to ihličkovité kryštalické látky málo rozpustné vo vode; ich rozpustnosť veľmi vzrastá so zvyšovaním teploty roztoku.

Chlorid a bromid olovnatý PbCl_2 a PbBr_2 majú zložitú štruktúru, v ktorej sa okolo každého atómu kovu nachádza deväť atómov halogénu; jodid olovnatý PbI_2 má vrstevnatú štruktúru jodidu kademnatého.

Z halogenidov olovičitých PbX_4 poznáme len fluorid a chlorid. Chlorid olovičitý PbCl_4 sa tvorí ako nestála žltá kvapalina reakciou oxidu olovičitého s koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou. Ľahko sa rozkladá na chlorid olovnatý a chlór. Bromid a jodid olovičitý pre silné oxidačné vlastnosti Pb^{IV} už vôbec nemožno pripraviť.

Halogenidy MX_4 sú Lewisovými kyselinami, čiže akceptormi elektrónových párov a sú teda schopné zlučovať sa s Lewisovými zásadami (donormi elektrónových párov), napr. s halogenidovými alebo hydroxidovými aniónmi, s molekulami amínov a pod., pričom vznikajú komplexné zlúčeniny typu MX_4L_2 , napr. $[\text{SnCl}_4(\text{NR}_3)_2]$, $[\text{MX}_6]^{2-}$ (napr. $[\text{SnCl}_6]^{2-}$) a i. Osobitne výrazne sa táto vlastnosť prejavuje pri halogenidoch ciničitých, ktorých akceptorové vlastnosti klesajú v poradí $\text{SnCl}_4 \gg \text{SnBr}_4 > \text{SnI}_4$.

Z hexahalogenokomplexov sú známe $[\text{GeF}_6]^{2-}$, $[\text{GeCl}_6]^{2-}$, $[\text{SnF}_6]^{2-}$, $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, $[\text{SnBr}_6]^{2-}$, $[\text{SnI}_6]^{2-}$, $[\text{PbF}_6]^{2-}$, $[\text{PbCl}_6]^{2-}$ a $[\text{PbBr}_6]^{2-}$. Sú to oktaedrické anióny, schopné vytvárať kryštalické soli.

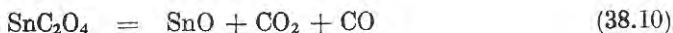
Olovo tvorí aj oktafluorokomplex zloženia $\text{K}_3\text{H}[\text{PbF}_8]$, kde atóm Pb^{IV} má koordináčné číslo osem, zodpovedajúce hybridizácii SP^3D^4 .

Na rozdiel od chloridu kremičitého, ktorý sa účinkom vody hydrolyzuje na zrazeninu $\text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, hydrolyza halogenidov a hexahalogenokomplexov Ge^{IV} , Sn^{IV} a Pb^{IV} je vratná a možno ju potlačiť pridaním zodpovedajúcej kyseliny halogenovodíkovej. Hydrolyzou vznikajú obvykle rozpustné hydroxo-chlorokomplexy, napr. $[\text{Ge}(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$.

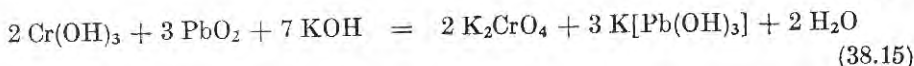
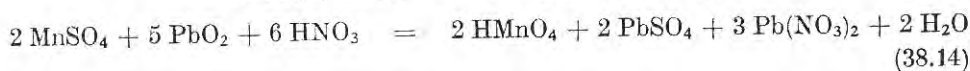
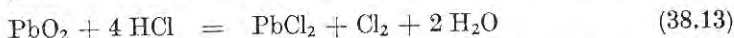
Oxidy

Germánium, cín i olovo tvoria oxidy MO, ktoré sú amfotérne, ako aj oxidy MO_2 , ktoré sú kyselinotvorné až amfotérne. Zásadotvornosť oxidov MO vzrastá od germánia po olovo. V tom istom poradí klesá kyselinotvornosť oxidov MO_2 . Niektoré vlastnosti oxidov sú uvedené v tab. 38.4.

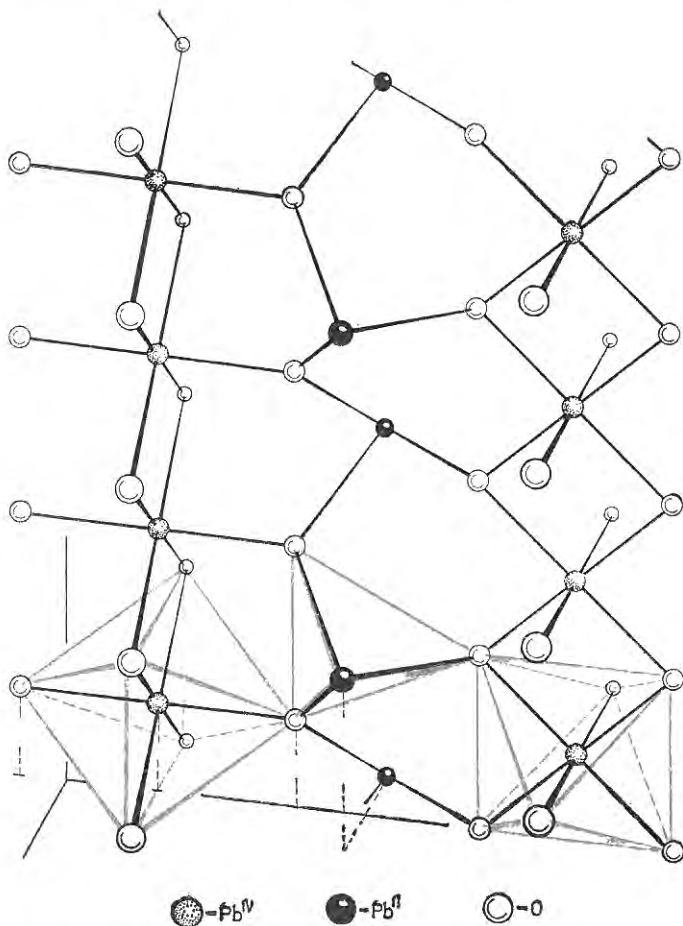
Oxid cínatý SnO sa pripravuje termickým rozkladom šťavelanu cínatého za neprítomnosti kyslíka



Oxid olovičitý sa vo vode nerozpúšťa. Je to účinné oxidačné činidlo, ktoré oxiduje kyselinu chlorovodíkovú na chlór, manganaté soli v kyslom prostredí na kyselinu manganistú a hydroxid chromitý v zásaditom prostredí na chróman



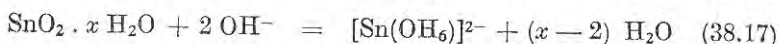
Oxidy GeO_2 , SnO_2 a PbO_2 reagujú tavením s hydroxidmi alkalicých kovov na rozpustné germaničitany, ciničitany a olovičitany. *Germaničitany* sú odvodené od aniónov GeO_3^{2-} (metagermaničitany) a GeO_4^{4-} (ortogermaničitany). Keďže germánium



Obr. 38.3. Kryštálová štruktúra zlúčeniny Pb_3O_4

má v nich koordinačné číslo štyri, sú analógmi kremičitanov. *Ciničitany* a *olovičitany* obsahujú anióny $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ a $[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{2-}$, v ktorých cín a olovo majú koordinačné číslo šesť.

Pridaním kyseliny do roztoku ciničitanu sa vyzráža hydratovaný oxid ciničitý, tzv. **kyselina α -ciničitá** $\text{SnO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, ktorá sa ľahko rozpúšťa v kyselinách na ciničité soli, prípadne komplexy a v roztokoch hydroxidov na ciničitany



Kyselina α -ciničitá sa stáť v horúcom vodnom roztoku pozvoľna mení na menej reaktívnu **kyselinu β -ciničitú**, nerozpustnú v kyselinách, ktorá sa v roztokoch hydroxidov alkalicých kovov peptizuje. Zníženie rozpustnosti je spôsobené čiastočnou dehydratáciou a postupným vzrastom veľkosti koloidných častíc. Kyselina β -ciničitá vzniká aj reakciou cínu s koncentrovanou kyselinou dusičnou (pozri str. 705).

Sulfidy

Germánium a cín tvoria sulfidy MS a MS_2 , olovo len sulfid PbS . **Sulfid cínatý** SnS a **sulfid ciničitý** SnS_2 možno pripraviť z roztokov solí cínatých, prípadne ciničitých zrážaním sírovodíkom alebo priamym zlučovaním cínu so sírou za zvýšenej teploty. Sulfid ciničitý, pripravený priamou syntézou, má zlatožlté sfarbenie (*musivne zlato*). Za zvýšenej teploty sa rozkladá za uvoľňovania síry



Sulfid ciničitý sa rozpúšťa v roztokoch kyselín, ako aj hydroxidov a sulfidov alkalicých kovov



Sulfid cínatý sa v roztoku sulfidov alkalicých kovov nerozpúšťa, je však rozpustný v roztoku polysulfidu alkalicého kovu alebo amónneho, ktorým sa oxiduje na rozpustný *tritiociničitán* M_2SnS_3

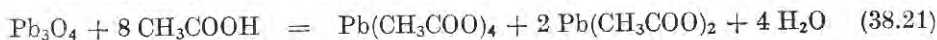


Soli olova

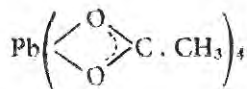
Z olovnatých solí majú praktické použitie niektoré nerozpustné soli, napr. **hydroxid-uhlčičitan olovnatý** $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{PbCO}_3$ (*olovená bieloba*) a **chróman olovnatý** PbCrO_4 (*chrómová žltá*), ktoré sa upotrebuujú ako pigmenty.

Octan olovnatý $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ je vo vode dobre rozpustný, avšak v roztoku je len málo ionizovaný. Preto málo rozpustné olovnaté soli možno previesť do roztoku v prítomnosti octanov, pričom okrem octanu olovnateho vznikajú aj rozpustné komplexy $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_3]^-$ a $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4]^{2-}$. Všetky rozpustné zlúčeniny olova sú jedovaté.

Octan olovičitý $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ vzniká účinkom kyseliny octovej na oxid Pb_3O_4



Je to silné oxidačné činidlo, používané najmä v organickej a analytickej chémii. V octane olovičitom má atóm Pb^{IV} koordinačné číslo osem, keďže octanový anión je viazaný ako chelátový ligand



Alkylzlúčeniny

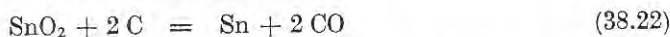
Germánium, cín a olovo prejavujú analógiu s kremíkom aj tvorbou tetraedrických molekúl MR_4 , kde R je alkylová skupina. Spomedzi týchto zlúčenín **tetraetylplumbán** $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ (tzv. *tetraetylolovo*) má rozsiahle praktické upotrebenie ako antidetonačná prísada do benzínu.

VÝSKYT V PRÍRODE, PRÍPRAVA A POUŽITIE PRVKOV PODSKUPINY GERMÁNIA

Germánium, cín a olovo sa v zemskej kôre vyskytujú približne v rovnakých množstvách (poriadkovo asi 10^{-4} mólových %). Germánium sa vyskytuje obvykle ako prímes v iných nerastoch, ako aj v popole niektorých druhov uhlia. Najdôležitejšou rudou cínu je minerál *kasiterit* SnO_2 . Hlavnou rudou olova je *galenit* PbS , ktorý sa v prírode vyskytuje so sulfidmi iných kovov (striebra, medi, cínu, arzenu, bizmutu, antimónu); *anglezit* PbSO_4 a *ceruzit* PbCO_3 sú sekundárne nerasty, vznikajúce zvetrávaním galenitu.

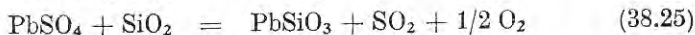
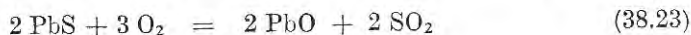
Germánium možno pripraviť redukciou oxidu germaničitého, vznikajúceho hydrolýzou chloridu germaničitého, vodíkom alebo uhlíkom. Čistí sa pásmovým tavením.

Cín sa pripravuje redukciou kasiteritu uhlíkom

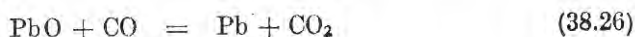


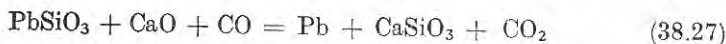
Získavanie olova z galenitu je zložitejšie. V hutníckej výrobe sa používajú najmä tri spôsoby: *pražno-redukčný*, *pražno-reakčný* a *zrážací*.

Pri pražno-redukčnom postupe sa najprv galenit v prítomnosti kremeňa pražením zoxiduje:

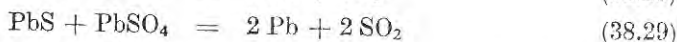
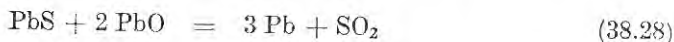


a potom sa zmes oxidu a kremičitanu olovnatého s primiešaným oxidom vápenatým zredukuje oxidom uhoľnatým

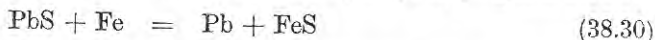




Pri pražne-reakčnom spôsobe sa galenit len čiastočne zoxiduje na oxid a síran olovnatý (obdobne ako v predchádzajúcom prípade) a potom sa reakčná zmes zahrieva za neprístupu vzduchu



Pri zrážacej metóde sa olovo vyredukuje z galenitu pri vysokej teplote železom

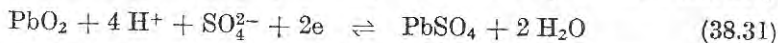


Z vodných roztokov solí možno olovo získať elektrolýzou. Svetová ročná výroba olova je asi 2,5 milióna ton, čo je viac, než pri ostatných kovoch okrem železa a medi.

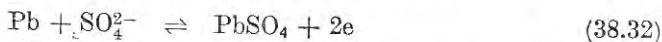
Germánium sa používa najmä v polovodičovej technike. Cín sa upotrebuje predovšetkým na počinovanie (výroba bieleho plechu) a na prípravu zliatin.

Olovo má rozsiahle upotrebenie najmä ako ochrana káblov, odpadových rúr a reakčných nádob proti korózii, ako aj ochrana proti röntgenovému a γ -žiareniu.

Olovo a oxid olovičitý sú základnou súčasťou olovených akumulátorov, používaných na akumuláciu (zhromažďovanie) elektrickej energie. Pri *vybíjaní* akumulátora sa na anóde v prostredí kyseliny sírovej redukuje oxid olovičitý na síran olovnatý

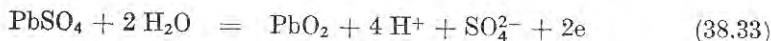


pričom sa súčasne na katóde olovo v prostredí kyseliny sírovej oxiduje takisto na síran olovnatý



Rozdiel elektrických potenciálov medzi obidvoma elektródami je približne 2 V.

Pri *nabíjaní* akumulátora sa vloží na elektródy vonkajšie napätie opačného smeru, v dôsledku čoho sa na anóde Pb^{II} oxiduje späť na oxid olovičitý a na katóde sa Pb^{II} redukuje na olovo



39. PODSKUPINA ARZÉNU

Do Vb podskupiny periodickej sústavy patria prvky *podskupiny arzénu*: *arzén*, *antimón* a *bismut*. Atómy týchto prvkov majú analogickú elektrónovú konfiguráciu poslednej vrstvy ako atóm fosforu (ns)² (np)³. Valenčnou vrstvou je n -vrstva, pretože v $(n-1)$ -vrstve majú 18 elektrónov (zaplnené orbitály s , p a d).

Spôsob väzby

Atómy prvkov podskupiny arzénu majú, podobne ako atómy dusíka a fosforu, vo valenčnej vrstve päť elektrónov, z ktorých tri sú v orbitáloch np nespárené. Orbitály nd sú voľné, a preto tieto atómy majú analogické väzbové vlastnosti ako atóm fosforu. Prijatím troch elektrónov by síce mohli nadobudnúť elektrónovú konfiguráciu atómov nasledujúcich vzácnych plynov, no tvorba aniónov As^{3-} , Sb^{3-} a Bi^{3-} je energeticky príliš nevýhodná, a preto sa tieto anióny v zlúčeninách nevyskytujú. Keďže, aj elektronegativity (tab. 39.1) týchto atómov sú pomerne nízke, majú ich väzby s atómami nekovov i kovov (vrátane alkalických kovov) prevažne kovalentný charakter.

Ionizačné energie atómov arzénu, antimónu i bizmutu sú pomerne vysoké (prvé ionizačné energie: 9,8 eV — As; 8 eV — Sb a 7,3 eV — Bi) na to, aby mohli vznikaf jednoduché katióny M^{n+} .

Ak je atóm arzénu, antimónu, prípadne bizmutu viazaný kovalentne, môže vytvárať ako σ -väzby, tak aj π -väzby typu π_d . Pri atómoch prvkov s vyššími atómovými číslami, t. j. pri antimóne a najmä bizmute, je však tendencia k tvorbe π -väzieb veľmi malá. Atómy prvkov podskupiny arzénu obsahujú vo valenčnej vrstve ($n=4$, 5, prípadne 6) okrem orbitálov s a p ešte orbitály d (v základnom stave voľné), ktoré sa môžu tiež použiť na tvorbu väzieb. σ -väzby sa tvoria pomocou hybridných orbitálov sp^3 (As_4O_6 , Sb_4O_6 , $AsCl_4^+$), sp^3d (SbF_5 , $SbCl_5$, $AsCl_2F_3$), prípadne sp^3d^2 (AsF_6^- , $Sb(OH)_6^-$), takže ich maximálna σ -väzbovosť v zlúčeninách je šesť. Stáva sa, že niektoré hybridné orbitály sa nepoužijú na väzby, ale sú obsadené voľnými elektrónovými pármí. Napríklad v molekule AsF_3 sa zo štyroch sp^3 -hybridných orbitálov použili na väzbu len tri a zostávajúci obsahuje voľný elektrónový pár. Preto aj arzén a antimón môžu vystupovať ako ligandy v komplexných zlúčeninách, najmä v podobe zlúčenín AsX_3 a AsR_3 , prípadne SbX_3 a SbR_3 (X = halogén, R = organický radikál).

Kovalentné väzby atómu arzénu, antimónu i bizmutu sú spravidla pomerne

Tabuľka 39.1

ATÓMOVÉ VLASTNOSTI PRVKOV PODSKUPINY ARZÉNU

	As	Sb	Bi
Ionizačná energia [eV]			
$M \rightarrow M^+ + e$	9,81	8,639	7,287
$M^+ \rightarrow M^{2+} + e$	18,63	16,5	16,68
$M^{2+} \rightarrow M^{3+} + e$	28,34	25,3	25,65
$M^{3+} \rightarrow M^{4+} + e$	50,1	44,1	45,3
$M^{4+} \rightarrow M^{5+} + e$	62,6	56	56
Kovový polomer [nm]	0,139	0,159	0,170
Iónový polomer [nm]			
M^{3+}	0,058	0,076	0,096
M^{5+}	0,046	0,062	0,074
Kovalentný polomer [nm]	0,121	0,141	0,1510
	0,111(2)	0,131(2)	...
Elektronegativita podľa Paulinga	2,0	1,9	1,9

(2) za číselným údajom značí hodnotu pre dvojité väzby

málo polárne, napr. AsH_3 , SbCl_3 , SbCl_5 , BiBr_3 a pod. Vysokú polaritu majú len väzby atómov týchto prvkov s atómami fluóru, prípadne kyslíka.

Atómy arzenu, antimónu a bizmutu, podobne ako atómy fosforu, nemajú pre svoju nižšiu elektronegativitu schopnosť viazať sa vodíkovými mostíkmi.

Tabuľka 39.2

OXIDAČNÉ STUPNE PRVKOV PODSKUPINY ARZÉNU

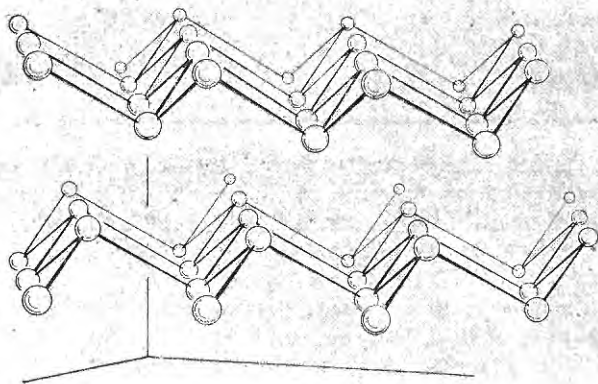
	arzén	antimón	bizmut
V	As_2O_5 ; AsF_5 ; As_2S_5	$\nwarrow \text{Sb}_2\text{O}_5$; SbCl_5 ; $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ $\swarrow (\text{SbO}_2)_x$	BiO_3^-
III	As_4O_6 ; AsBr_3 ; $\text{As}(\text{CH}_3)_3$	Sb_2S_3 ; SbI_3 ; $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$	Bi_2O_3 ; Bi_2S_3 ; BiF_3
II	As_4S_4 ; $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4$		
0	As kovový; As_4 ; As_2	Sb kovový; Sb_4	Bi
-II	As_2H_4 ¹⁾		
-III	AsH_3 ; ¹⁾ Mg_3As_2	SbH_3 ¹⁾	BiH_3 ¹⁾

¹⁾ Hoci elektronegativita atómu arzenu, antimónu a bizmutu podľa Paulinga je nižšia ako elektronegativita atómu vodíka, pripisuje sa týmto atómom záporný oxidačný stupeň a atómu vodíka oxidačný stupeň I

Pretože atóm arzenu, antimónu i bizmutu obsahuje vo valenčnej vrstve päť elektrónov, maximálny kladný oxidačný stupeň je V, ktorý uplatňujú oproti silne elektronegatívnym prvkom, ako fluór, kyslík prípadne chlór. Okrem toho bežne vystupujú v oxidačnom stupni III a —III. Prehľad jednotlivých oxidačných stupňov arzenu, antimónu a bizmutu s pripojením príkladov zlúčenín, v ktorých sa uplatňujú, je uvedený v tab. 39.2.

PRVKY PODSKUPINY ARZÉNU AKO JEDNODUCHÉ LÁTKY

Arzén, podobne ako fosfor, je známy vo viacerých alotropických modifikáciách. V bežných podmienkach je stálou modifikáciou *kovový* čiže *sivý arzén*. Je to oceľovo-sivá, kovovo lesklá, veľmi krehká kryštalická látka. Má vrstevnatú štruktúru (obr. 39.1).



Obr. 39.1. Schéma vrstiev v kovovom arzéne

Pretože kovový arzén je vysokopolymérna látka, tavi sa alebo sa vyparuje len vtedy, ak sa súčasne zmení aj jeho štruktúra. Zahrievaný za neprístupu vzduchu v zatavenej trubici sa topí pri teplote 817°C (tlak pár $3,6\text{ MPa}$). Pri normálnom tlaku sublimuje (633°C) a vznikajú citrónovožlté pary zložené zo štvoratómových molekúl As_4 . Tieto molekuly sa asi pri teplote 800°C začínajú rozkladať na dvojatómové molekuly As_2 , stále nad $1\,700^{\circ}\text{C}$.

Rýchlym ochladením arzénových pár získa sa metastabilná modifikácia — *žltý arzén*. Tvorí priehľadné, žlté, voskovo mäkké kryštály. Žltý arzén je zložený zo štvoratómových molekúl As_4 , podobne ako biely fosfor P_4 . Miernym zahriatím, ako aj vplyvom žiarenia rýchle prechádza na kovovú modifikáciu.

Aj *antimón* je známy vo viacerých alotropických modifikáciách. Stálou modifikáciou je *kovový* čiže *sivý antimón*, ktorý má vrstevnatú štruktúru podobnú štruktúre kovového arzenu. *Žltý antimón* je analogický žltému arzenu, iba je ešte menej stály.

Bizmut je bieločervenkastý lesklý kov s pomerne nízkym bodom topenia ($271,3^{\circ}\text{C}$). Je krehký a možno ho ľahko rozdrviť na prášok. Má vrstevnatú štruktúru podobnú štruktúre kovového arzenu. Kovový charakter v rade prvkov $\text{arzén} \rightarrow \text{antimón} \rightarrow \text{bizmut}$ narastá. Anomália, pozorovaná pri topení bizmutu (náhly vzrast jeho elektrickej vodivosti), sa vysvetľuje premenou štruktúry s kovalentným charakterom väzieb na štruktúru kovovú.

Fyzikálne vlastnosti arzenu, antimónu a bizmutu sú uvedené v tab. 39.3.

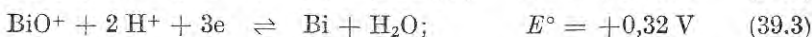
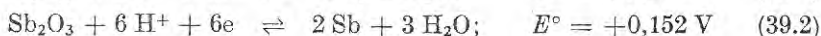
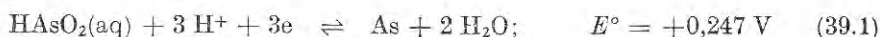
Tabuľka 39.3

VLASTNOSTI PRVKOV PODSKUPINY ARZÉNU AKO JEDNODUCHÝCH LÁTOK

	As	Sb	Bi
Bod topenia [°C]	817 (tlak)	630,5	271,3
Bod varu [°C]	610 (subl.)	1 440	1 627
Hustota [g . cm ⁻³]	5,727 (14°)	6,684 (25°)	9,80
Atomizačné teplo pri 25 °C [kJ . mol ⁻¹]	301	264	207,1
Tvrdosť v Mohsovej stupnici	3,5	3,0–3,3	2,5
Merná tepelná vodivosť pri 0 °C [kJ . m ⁻¹ . s ⁻¹ . K ⁻¹]	...	0,21	0,08
Merná elektrická vodivosť pri 0 °C [MS . m ⁻¹]	...	2,6	1,0

Kým kovový arzén sa za obvyčajnej teploty kyslíkom pozvoľna oxiduje, antimón a bizmut sú na vzduchu stále. Žihaním na vzduchu horia, arzén na oxid As₄O₆, antimón na zmes oxidov Sb₄O₆, (SbO₂)_x, prípadne Sb₂O₅ a bizmut na oxid Bi₂O₃. Priamo sa zlučujú aj s halogénmi na príslušné halogenidy, s chalkogénmi na príslušné chalkogenidy i s niektorými málo elektronegatívnymi kovmi na príslušné arzenidy, antimonidy, prípadne bizmutidy, ktoré majú, pravda, charakter skôr intermetalických zlúčenín (porovnaj str. 468).

Prvky podskupiny arzénu majú vyššie štandardné oxidačno-redukčné potenciály ako vodík



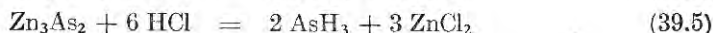
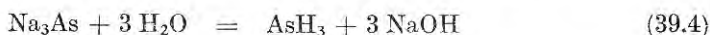
Preto sa vo vode ani v neoxidujúcich kyselinách nerozpúšťajú. Rozpúšťajú sa však v oxidujúcich kyselinách, napr. v kyseline dusičnej, v horúcej koncentrovanej kyseline sírovej a pod. Zloženie produktov (ako aj oxidačný stupeň) veľmi závisí od acidobázických vlastností príslušných oxidov.

ZLÚČENINY ARZÉNU A ANTIMÓNU

Zlúčeniny s vodíkom

Arzén i antimón tvorí s vodíkom zlúčeniny podobné fosfánu. Sú to prudko jedovaté bezfarebné plynné látky.

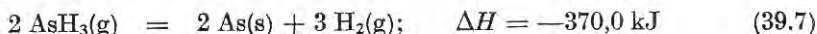
Na rozdiel od veľmi rozmanitého spôsobu prípravy fosfánu, **arzán** AsH₃ sa dá pripraviť len rozkladom arzenidov neušľachtilých kovov vodou, prípadne zriedenými kyselinami



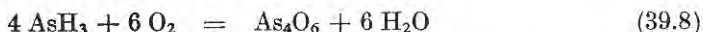
alebo redukciou zlúčenín arzénu vo vyššom oxidačnom stupni v kyslom prostredí atómovým vodíkom



Arzán sa pri zahrievaní ľahko rozkladá



čo sa využíva ako metóda dôkazu arzénu, tzv. *Marshova skúška*. Na vzduchu horí sivomodrým plameňom



Arzán je silným redukovačom. Z roztoku dusičnanu strieborného vyredukuje striebro



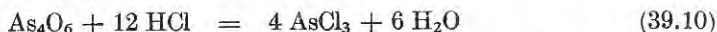
Arzánu úplne chýbajú zásadité vlastnosti, preto arzóniové soli nepoznáme. Veľmi slabé sú aj jeho kyslé vlastnosti, takže sa vo vode rozpustné arzenidy úplne hydrolyzujú.

Stibán SbH_3 má podobné vlastnosti ako arzán. Je termicky menej stály a po zapálení sa explozívne rozkladá.

Zlúčeniny s halogénmi

Halogenidy arzénu a antimónu sú známe predovšetkým v oxidačnom stupni III, menej v oxidačnom stupni V. V tab. 39.4 je uvedený prehľad halogenidov arzénu a antimónu a niektoré ich fyzikálne vlastnosti.

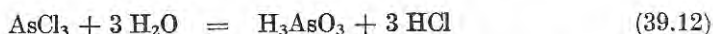
Sú známe všetky halogenidy MX_3 . Dajú sa pripraviť priamou syntézou z prvkov, často sú však výhodnejšie iné spôsoby prípravy. Napríklad chlorid arzenitý AsCl_3 sa výhodne pripravuje reakciou chlorovodíka so zahriatym oxidom arzenitým (asi na 200°C)



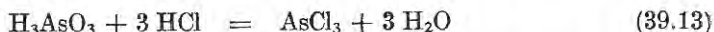
kým chlorid antimonitý SbCl_3 rozpúšťaním jemne práškoveho sulfidu antimonitého v horúcej koncentrovanej kyseline chlorovodíkovej



Všetky halogenidy MX_3 sa hydrolyzujú. Hydrolyzou chloridu arzenitého vzniká kyselina arzenitá



Na rozdiel od hydrolyzy chloridu fosforitého je táto reakcia vratná a prídavkom nadbytku koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej možno pripraviť opäť chlorid arzenitý

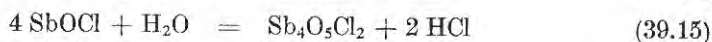
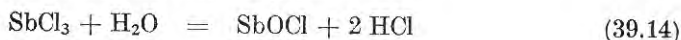


Produktmi hydrolyzy chloridu antimonitého sú nerozpustné oxid-chloridy.

PREHLAD HALOGENIDOV ARZÉNU A ANTIMÓNU

Fluoridy	Chloridy	Bromidy	Jodidy
AsF₃			
b. t. -80 °C b. v. -53 °C bezfarebný plyn			
SbF₃		SbCl₅	
b. t. 7 °C b. v. 150 °C bezfarebná kvapalina		b. t. 5 °C b. v. 140 °C bezfarebná kvapalina	
AsF₃	AsCl₃	AsBr₃	AsI₃
b. t. -8,5 °C b. v. 60,4 °C bezfarebná kvapalina	b. t. -13 °C b. v. 130,2 °C bezfarebná kvapalina	b. t. 31 °C b. v. 221 °C bezfarebné kryštáliky	b. t. 140,7 °C b. v. asi 400 °C červené kryštáliky
SbF₃	SbCl₃	SbBr₃	SbI₃
b. t. 291 °C b. v. 318 °C bezfarebné kryštáliky	b. t. 73 °C b. v. 223 °C bezfarebná voskovitá látka	b. t. 96 °C b. v. 288 °C bezfarebné kryštáliky	b. t. 170 °C b. v. 410 °C červené kryštáliky

Chlorid antimony sa hydrolyzuje v dvoch stupňoch



Známe sú aj viaceré aniónové *halogenokomplexy*, napr. $\text{K}_2[\text{SbF}_5]$, $\text{K}_3[\text{SbCl}_6]$ a i. Z halogenidov MX_5 sú známe len fluoridy AsF_5 , SbF_5 a chlorid SbCl_5 . Dajú sa pripraviť syntézou v nadbytku príslušných halogénov. Sú to termicky nestále látky so silnými oxidačnými vlastnosťami. Vodou sa hydrolyzujú.

Halogenidy MX_3 majú pyramidálnu stavbu a halogenidy MX_5 trigonálno bipyramidálnu stavbu, podobnú ako analogické halogenidy fosforu (pozri str. 375).

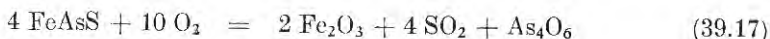
Zlúčeniny s kyslíkom

Zlúčeniny arzenu a antimónu s kyslíkom poznáme v oxidačnom stupni III a V.

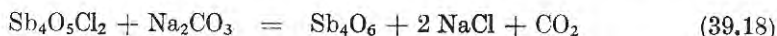
Oxidy týchto prvkov v oxidačnom stupni III vznikajú horením arzenu, prípadne antimónu na vzduchu



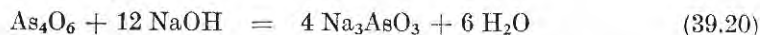
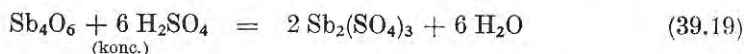
Oxid arzenitý As_4O_6 i oxid antimonitý Sb_4O_6 majú molekulovú štruktúru podobnú oxidu P_4O_6 (pozri str. 378). Vzhľadom na svoju prehavosť sa oxid arzenitý vyrába pražením arzénových rúd



Oxid antimónitý sa výhodne pripravuje varom zlúčeniny $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ s roztokom uhličitanu sodného

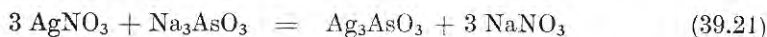


Obidva oxidy majú amfotérny charakter. Vo vode sa oxid arzenitý rozpúšťa málo, oxid antimónitý je nerozpustný. Vo vodnom roztoku oxidu arzenitého sa predpokladá **kyselina arzenitá** HAsO_2 , prípadne H_3AsO_3 alebo zložitejší hydrát. Obidva oxidy sa dobre rozpúšťajú v silných kyselinách i v roztokoch hydroxidov alkalických kovov, pričom vznikajú *solí arzenité* AsX_3^{-1} a *antimonité* SbX_3^{-1} , prípadne *arzenitany* $\text{M}^{\text{I}}\text{AsO}_2$ alebo $\text{M}^{\text{I}}_3\text{AsO}_3$ a *antimonitany* $\text{M}^{\text{I}}\text{SbO}_2$

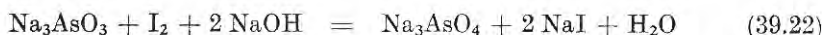


Príslušné soli sú vo vodnom roztoku silne hydrolyzované. S niektorými aniónmi kyselín možno pripraviť z vodného roztoku aj *oxidosoli*, napr. síran antimónylu $(\text{SbO})_2\text{SO}_4$.

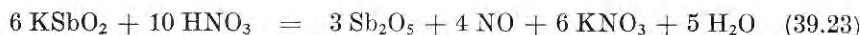
V kvalitatívnej analýze je významný vo vode nerozpustný žltý **arzenitan tristrieborný** Ag_3AsO_3 , používaný na dôkaz arzenitanov



V neutrálnom alebo zásaditom roztoku pôsobia arzenitany a antimónitany ako silné redukovadlá, napr.:



kým v kyslom roztoku sa oxidujú len silnými oxidovadlami, napr. kyselinou dusičnou

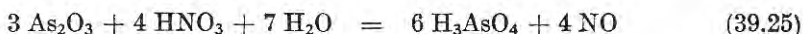
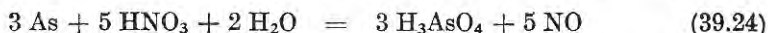


Oxid arzeničný As_2O_5 a **oxid antimoničný** Sb_2O_5 vznikajú termickou dehydratáciou ich hydratovaných foriem. Žihaním oxidu antimónitého v prúde kyslíka pri 300 až 800 °C alebo dlhým žihaním hydratovaného oxidu antimóničného vzniká zlúčenina $(\text{SbO}_2)_x$, formálne **oxid antimoničitý**, ktorá má polymérnu štruktúru, v ktorej sa nachádzajú atómy Sb^{III} a Sb^{V} oktaedricky koordinované atómami kyslíka. O neprítomnosti atómov Sb^{IV} v štruktúre tejto látky svedčí jej diamagnetizmus.

Oxid arzeničný sa vo vode rozpúšťa na **kyselinu trihydrogenarzeničnú** H_3AsO_4 , oxid antimoničný je vo vode málo rozpustný. Neutralizáciou kyseliny trihydrogenarzeničnej hydroxidmi alkalických kovov možno pripraviť *arzeničnany* trojakého typu: $\text{M}^{\text{I}}\text{H}_2\text{AsO}_4$, $\text{M}^{\text{I}}_2\text{HAsO}_4$ a $\text{M}^{\text{I}}_3\text{AsO}_4$. Arzeničnany sa vo všeobecnosti podobajú na fosforečnany (pozri str. 382) a sú s nimi izomorfné. Tavením oxidu antimóničného s hydroxidmi alkalických kovov vznikajú *hexahydroxoantimoničnany* $\text{M}^{\text{I}}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. V kvalitatívnej analýze je významný vo vode nerozpustný čokoládovohnedý **arzeničnan tristrieborný** Ag_3AsO_4 (dôkaz arzeničnanov) a biely **hexahydroxoantimoničnan sodný** $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ (dôkaz sodných kationov).

Zlúčeniny typu $\text{M}^{\text{I}}\text{SbO}_3$, $\text{M}^{\text{III}}\text{SbO}_4$ a $\text{M}^{\text{II}}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ treba považovať skôr za podvojné oxidy a nie za antimoničnany. Hydrát kyslíčnika antimóničného $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ sa vylučuje z okyslených roztokov hexahydroxoantimoničnanov. Kyselina trihydro-

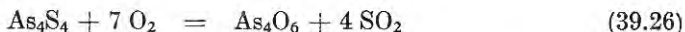
genarzeničná, prípadne hydrát oxidu antimoničného sa môžu pripraviť aj oxidáciou príslušných prvkov alebo ich oxidov M_2O_3 roztokom kyseliny dusičnej



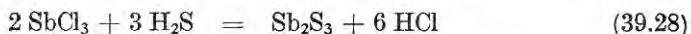
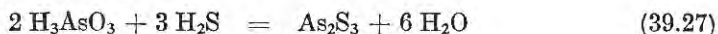
Zlúčeniny so sírou

Zlúčeniny arzenu a antimónu so sírou poznáme v oxidačnom stupni II (len pri arzéne), III a V.

Dobre preskúmanou zlúčeninou arzenu je **tetrasulfid tetraarzénu** As_4S_4 (formálne **sulfid arzenatý** AsS), červená sklovitá látka (b. t. 320°C , b. v. 565°C). Má podobnú stavbu molekuly ako tetranitrid tetrasíry S_4N_4 (pozri str. 367). Zapálený horí modrým plameňom



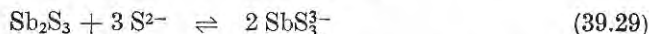
Sulfidy arzenu i antimónu v oxidačnom stupni III sa pripravujú priamym zlúčením príslušných prvkov alebo zrážaním okyslených roztokov zlúčenín arzenitých, prípadne antimonitých sírovodíkom



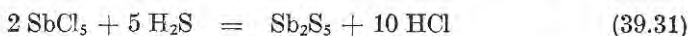
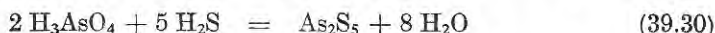
Sulfid arzenitý As_2S_3 (b. t. 310°C , b. v. 707°C) je citrónovožltá kryštalická látka. V plynnom stave je zložený z molekúl As_4S_6 podobnej stavby ako molekuly P_4O_6 (pozri str. 378).

Sulfid antimonitý Sb_2S_3 je sivočierna kryštalická látka kovového lesku; pripravený reakciou (39.28) je oranžová amorfná zrazenina. Má reťazcovú štruktúru (pozri str. 313).

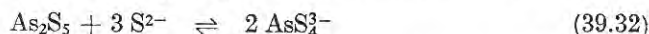
V nadbytku sulfidov alkalickejých kovov sa obidva sulfidy rozpúšťajú na príslušné tiosoli: *tioarzenitany* $\text{M}_3^+\text{AsS}_3^-$ a *tioantimonitany* $\text{M}_3^+\text{SbS}_3^-$



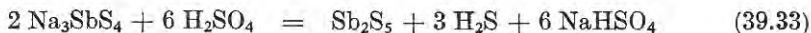
Sulfid arzeničný As_2S_5 a **sulfid antimoničný** Sb_2S_5 vznikajú ako nerozpustné látky reakciou sírovodíka s roztokmi arzeničných, prípadne antimoničných zlúčenín



Obidva sulfidy sa rozpúšťajú v roztokoch sulfidov alebo polysulfidov alkalickejých kovov za vzniku *tioarzeničnanov* $\text{M}_3^+\text{AsS}_4^-$, prípadne *tioantimoničnanov* $\text{M}_3^+\text{SbS}_4^-$

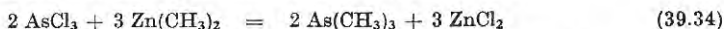


Reakcia je vratná a v kyslom prostredí sa opäť zrážajú príslušné sulfidy



Organické deriváty arzánov a stibánu

Poznáme mnohé zlúčeniny arzenu i antimónu, v ktorých sú rôzne alkylskupiny viazané s atómom arzenu, prípadne antimónu, napr. **trimetylarzán** $\text{As}(\text{CH}_3)_3$, **trietylstibán** $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ a pod. Pripravujú sa reakciou chloridov s príslušnými alkylzlúčeninami zinku



Sú to jedovaté odporne páchnúce kvapaliny. Pretože obsahujú voľný elektrónový pár, vyskytujú sa ako ligandy v koordinovaných zlúčeninách.

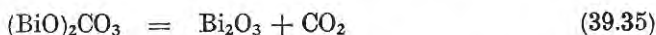
S alkylhalogenidmi tieto zlúčeniny reagujú za vzniku *halogenidov tetraalkylarzónia*, prípadne *tetraalkylantimónia* typu $[\text{AsR}_4]^+\text{X}^-$, prípadne $[\text{SbR}_4]^+\text{X}^-$ (R — alkyl, X^- — halogenidový anión). Reakciou napr. jodidu tetrametylarzónia $[\text{As}(\text{CH}_3)_4]\text{I}$ s vlhkým oxidom strieborným vzniká kryštalická, veľmi hygroskopická látka **hydroxid tetrametylarzónia** $[\text{As}(\text{CH}_3)_4]\text{OH}$.

Za alkylderivát **diarzán** $\text{H}_2\text{As}-\text{AsH}_2$ možno považovať zlúčeninu s triviálnym názvom **kakodyl** $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$.

ZLÚČENINY BIZMUTU

Bizmután BiH_3 vzniká reakciou zliatiny bizmutu a horčíka s kyselinou chlorovodíkovou. Keďže v rade binárnych zlúčení $\text{NH}_3 \rightarrow \text{PH}_3 \rightarrow \text{AsH}_3 \rightarrow \text{SbH}_3 \rightarrow \text{BiH}_3$ ich stálosť klesá, bizmután je veľmi nestála plynná látka.

Oxid bizmutitý Bi_2O_3 vzniká okrem priamej syntézy z prvkov termickým rozkladom dusičnanu bizmutitého alebo uhličitanu bizmutylu za tepla ako červený, za chladu ako žltý prášok



Pokles elektronegativity v rade prvkov arzén $\rightarrow$ antimón $\rightarrow$ bizmut,¹⁾ ako aj narastajúci kovalentný polomer spôsobujú, že oxid bizmutitý stráca kyslé vlastnosti (nerozpúšťa sa v zriedených roztokoch hydroxidov) a získava výrazné zásadité vlastnosti. Dobré sa rozpúšťa v roztokoch silných kyselín, z ktorých možno získať príslušné bezvodé soli alebo oxidosoli, napr. **chlorid bizmutitý** BiCl_3 , **oxid-dusičnan bizmutitý** $\text{BiO}(\text{NO}_3)$, prípadne príslušné hydráty, napr. **pentahydrát dusičnanu bizmutitého** $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, **pentahydrát chloristanu bizmutitého** $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ a pod.

Účinkom hydroxidov alkalických kovov sa z roztokov bizmutitých solí vylučuje biela, v nadbytku hydroxidu nerozpustná, vločkovitá zrazenina **hydroxidu bizmutitého** $\text{Bi}(\text{OH})_3$



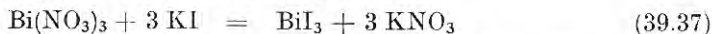
Termicky sa rozkladá v dvoch stupňoch. Po vysušení pri 100°C vzniká **oxid-hydroxid bizmutitý** $\text{BiO}(\text{OH})$, ktorý sa ďalším zahrievaním dehydratuje na oxid.

Sú známe všetky *halogenidy bizmutité* BiX_3 , kým z halogenidov Bi^{V} je známy len **fluorid bizmutičný** BiF_5 .

Fluorid bizmutitý BiF_3 má polymérnu štruktúru podobnú fluoridu vápenatému (atómy fluóru ešte navyše v oktaedrických dutinách), topí sa nad $1\,000^\circ\text{C}$ a vo vode

¹⁾ Vhodné je používať Allredove a Rochowove elektronegativity: 2,20 — As, 1,82 — Sb, 1,67 — Bi.

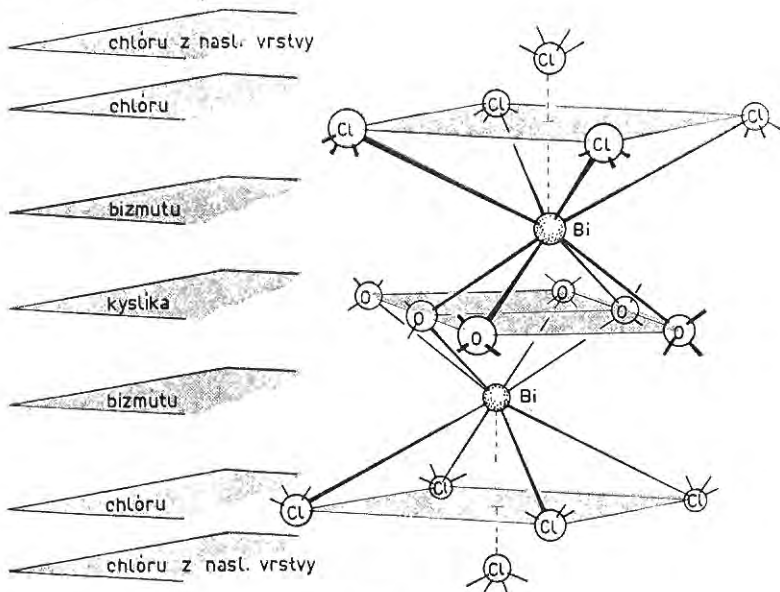
sa nerozpúšťa. Vo vode nerozpustný je aj čierny **jodid bizmutitý** BiI_3 a dá sa preto pripraviť zrážaním z rozpustných bizmutitých solí, napr.:



V nadbytku zrážadla sa rozpúšťa na pomarančovožltý roztok obsahujúci tetra-jodobizmutitanové anióny



rovina obsadená atómami

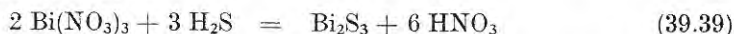


Obr. 39.2. Výsek zo štruktúry oxid-chloridu bizmutitého BiOCl

Halogenidy bizmutité sa vo vode hydrolyzujú za vzniku málo rozpustných kryštalických *oxid-halogenidov bizmutitých* BiOX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Tieto oxid-halogenidy majú vrstevnatú štruktúru, v ktorej atóm bizmutu je koordinovaný v rámci vrstvy štyrmi atómami kyslíka a štyrmi atómami chlóru, brómu, prípadne jódu. Vrstvy sa navzájom dotýkajú rovinami tvorenými atómami halogénov, a ak sa berie do úvahy aj interakcia s atómami ďalšej vrstvy, potom každý atóm bizmutu má koordinačné číslo deväť (obr. 39.2).

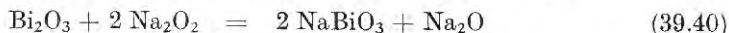
S chloridmi alkalicých kovov, chloridom amónnym a pod. tvorí chlorid bizmutitý komplexné soli *chlorobizmutitany* typu $\text{M}^+[\text{BiCl}_4]^-$ a $\text{M}_2^+[\text{BiCl}_5]^{2-}$. Podobne sa správa aj **bromid bizmutitý** BiBr_3 a **jodid bizmutitý** BiI_3 .

Sulfid bizmutitý Bi_2S_3 sa zráža z roztokov bizmutitých solí účinkom sírovodíka ako tmavohnedá amorfná látka

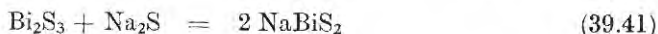


Táto reakcia sa často využíva pri kvalitatívnom i kvantitatívnom stanovení bizmutu. Sulfid bizmutitý má podobne ako sulfid antimonitý refazcovú štruktúru.

Zo zlúčenín bizmutu v oxidačnom stupni V sú najstálejšie *bizmutičnany* $\text{M}^{\text{I}}\text{BiO}_3$. Pretože majú silné oxidačné vlastnosti, v roztoku sa dajú pripraviť len oxidáciou suspenzie hydroxidu bizmutitého v zásaditom prostredí silnými oxidovadlami, napr. chlóróm, manganistanom draselným a pod. Bizmutičnany sa preto pripravujú najmä na suchej ceste, napr. oxidáciou oxidu bizmutitého peroxidom sodným



Na suchej ceste, tavením príslušných sulfidov sa pripravujú aj *tiobizmutitany* $\text{M}^{\text{I}}\text{BiS}_2$, napr.:



VÝSKYT V PRÍRODE, PRÍPRAVA A POUŽITIE PRVKOV PODSKUPINY ARZÉNU

Prvky podskupiny arzénu sa rýdže vyskytujú v prírode pomerne zriedkavo (arzén $1,5 \cdot 10^{-4}$, antimón $5 \cdot 10^{-6}$ a bizmut $1,7 \cdot 10^{-6}$ mólových %). V malých množstvách sa nachádzajú vo forme sírnych zlúčenín, prípadne ako arzenidy a antimonidy niektorých kovov.

Z minerálov arzénu sú najdôležitejšie *arzenopyrit* FeAsS , *auripigment* As_2S_3 , *realgár* As_4S_4 , *nikelín* NiAs a i. Medzi najznámejšie minerály antimónu patrí *antimonit* Sb_2S_3 a *pyrargyrit* Ag_3SbS_3 . Z minerálov bizmutu uvádzame *bizmutinit* Bi_2S_3 a *bizmutový oker* Bi_2O_3 .

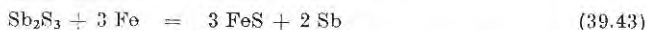
Arzén sa získava žiňaním arzenopyritu bez prístupu vzduchu



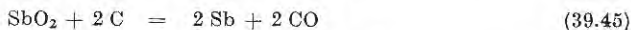
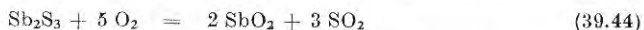
Rozkladom uvoľnený arzén prechádza v parách a kondenzuje sa v predlohách.

Používa sa ako prísada do olova na výrobu brokov.

Antimón sa pripravuje tavením sulfidu antimonitého so železom



alebo pražením sulfidu antimonitého na vzduchu a redukeiou vzniknutého oxidu uhlíkom



Používa sa v podobe zliatin s cínom, prípadne s olovom ako *ložiskový kov*.

Bizmut sa pripravuje zo sulfidových rúd podobne ako antimón tavením so železom, alebo pražením a redukeiou vzniknutého oxidu uhlíkom.

Používa sa najmä v podobe ľahkotavitelných zliatin napr. *Woodov kov*: (50,2 % Bi, 24,9 % Pb, 14,2 % Sn, 10,8 % Cd) b. t. 65,3 °C, *Roseov kov*: (50 % Bi, 25 % Pb, 25 % Sn) b. t. 94 °C, ktoré sú dôležité pre protipožiarne zariadenia, signálne prístroje a pod. Oxid bizmutitý sa upotrebuje v sklárskom priemysle na výrobu optických skiel s vysokým indexom lomu. V podobe rôznych zlúčenín je bizmut dôležitou súčasťou kozmetických a lekárskeho prípravkov (napr. známy zášyp na rany, tzv. *dermatol*).

40. PODSKUPINA SELÉNU

Do VIb podskupiny periodickej sústavy patria prvky *podskupiny selénu*: *selén*, *telúr* a *polónium*. Atómy týchto prvkov majú analogickú elektrónovú konfiguráciu poslednej vrstvy ako atóm síry $(ns)^2 (np)^4$. Valenčnou vrstvou je n -vrstva, pretože v $(n-1)$ -vrstve majú 18 elektrónov (zaplnené orbitály s , p a d).

Spôsob väzby

Atómy prvkov podskupiny selénu majú, podobne ako atómy kyslíka a síry, vo valenčnej vrstve šesť elektrónov, z ktorých dva sú v orbitáloch np nespárené. Orbitály nd sú voľné, a preto majú analogické väzbové vlastnosti ako atóm síry. Prijatím dvoch elektrónov nadobúdajú elektrónovú konfiguráciu nasledujúcich vzácnych plynov, ale tvorba aniónu Se^{2-} , Te^{2-} , prípadne Po^{2-} je energeticky nevýhodná (napr. celková elektrónová afinita $Se \rightarrow Se^{2-}$ je $-4,2$ eV). Z toho dôvodu, ako aj pre veľké hodnoty elektronegativít týchto prvkov (tab. 40.1) sa anióny Se^{2-} , Te^{2-} a Po^{2-} vyskytujú len s kationmi najmenej elektronegatívnych prvkov, napr. alkalicých kovov a pod. (porovnaj str. 306).

Tabuľka 40.1

ATÓMOVÉ VLASTNOSTI PRVKOV PODSKUPINY SELÉNU

	Se	Te	Po
Ionizačná energia [eV]			
$M = M^+ + e$	9,75	9,01	8,43
$M^+ = M^{2+} + e$	21,5	18,6	...
$M^{2+} = M^{3+} + e$	32	31	...
$M^{3+} = M^{4+} + e$	43	38	...
$M^{4+} = M^{5+} + e$	68	60	...
$M^{5+} = M^{6+} + e$	82	72	...
Kovový polomer [nm]	0,140	0,160	0,176
Iónový polomer [nm]			
M^{2-}	0,198	0,22	...
M^{4+}	0,050	0,07	...
M^{6+}	0,042	0,056	...
Kovalentný polomer [nm]	0,117	0,137	...
	0,107(2)	0,127(2)	...
Elektronegativita podľa Paulinga	2,4	2,1	2,0

Kovalentne viazaný atóm selénu, telúru, prípadne polónia, môže vytvárať σ -väzby aj π -väzby. Tieto atómy obsahujú vo valenčnej vrstve ($n = 4, 5$, prípadne 6) okrem s- a p-orbitálov aj d-orbitály (v základnom stave voľné), ktoré sa môžu tiež použiť na tvorbu väzieb. σ -väzby sa tvoria pomocou hybridných orbitálov: sp^3 (SeO_4^{2-} , $SeOF_2$), sp^3d ($TeCl_4$ alebo sp^3d^2 (SeF_6 , H_6TeO_6), takže ich maximálna σ -väzbovosť v zlúčeninách je šesť. Niektoré hybridné orbitály sa nemusia použiť na väzby, ale môžu obsahovať voľné elektrónové páry, napr. v molekule $TeCl_4$ sa z piatich hybridných sp^3d -orbitálov použili na väzbu len štyri a v zostávajúcom je voľný elektrónový pár.

σ -väzby atómov selénu, telúru a polónia sa môžu dopĺňať π -väzbami, do ktorých tieto atómy zapájajú d_{π} -orbitály, a produkujú tak π_d -väzby, napríklad v anióne SeO_4^{2-} . No i tak snaha tvoriť π_d -väzby je tu menšia než pri atóme síry a s rastúcim atómovým číslom klesá.

Tabuľka 40.2

VÄZBOVÉ MOŽNOSTI ATÓMU SELÉNU, TELÚRU A POLÓNIA

Typ hybridizácie	Väzby	Príklady
------------------	-------	----------

Atóm selénu, telúru a polónia s oktetovou konfiguráciou

	iónová väzba	Se^{2-} ; Te^{2-} ; v kryštáloch K_2Se ; Rb_2Te
1)	$1\sigma + 3\text{ vp}$	HSe^- ; Se_2^{2-}
SP^3	4σ $3\sigma + 1\text{ vp}$ $2\sigma + 2\text{ vp}$	$ZnSe$; $HgTe$ H_3Se^+ ; R_3Se^+ ; R_3Te^+ H_2Se ; Se_2Cl_2 ; $TeBr_2$; H_2Po

Atóm selénu, telúru a polónia s nadoktetovou konfiguráciou

SP^3	$4\sigma + 2\pi_d$ delok $3\sigma + 1\pi_d + 1\text{ vp}$	SeO_4^{2-} ; SeO_2Cl_2 $SeOCl_2$; SeO_2 tuhý
SP^3D	$4\sigma + 1\text{ vp}$	$SeCl_4$; $TeCl_4$; $(CH_3)_2TeCl_2$
SP^3D^2	$5\sigma + 1\text{ vp}$ 6σ	$CH_3TeI_4^-$ SeF_6 ; TeF_6 ; TeO_2 tuhý; H_6TeO_6 ; $PoBr_8^{2-}$

1) Pozri poznámku 1) v tab. 10.1.

Kovalentné väzby atómu selénu, telúru a polónia môžu byť nepolárne alebo polárne. Nepolárne sú napr. v Se_8 , $BrSe-SeBr$, $F_5Te-TeF_5$ a pod.¹⁾, polárne vždy vtedy, ak sú tieto atómy viazané s atómami odlišnej elektronegativity.

Atómy selénu, telúru a polónia, podobne ako atómy síry, nemajú pre svoju nižšiu elektronegativitu schopnosť viazať sa vodíkovými mostíkmi.

1) Prakticky nepolárne sú aj väzby v H_2Te .

Podobne ako kyslík a síra (no zriedkavejšie), selén i telúr môžu vystupovať ako donory v koordinačných zlúčeninách, napr. v ligandoch NCSe^- , $(\text{NH}_2)_2\text{CSe}$ a v iných, najmä v organických ligandoch.

Prehľad väzbových možností atómu selénu, telúru a polónia s príkladmi typických zlúčenín je uvedený v tab. 40.2.

Pretože atómy selénu, telúru i polónia obsahujú vo valenčnej vrstve šesť elektrónov, maximálny kladný oxidačný stupeň je VI a záporný —II. V oxidačnom stupni VI vystupujú proti silne elektronegatívnym prvkom, ako fluór a kyslík. Okrem toho bežne prejavujú oxidačný stupeň IV, II a —II. Prehľad jednotlivých oxidačných stupňov selénu, telúru a polónia s príkladmi zlúčenín je uvedený v tab. 40.3.

Tabuľka 40.3

OXIDAČNÉ STUPNE PRVKOV PODSKUPINY SELÉNU

	selén	telúr	polónium
VI	SeO_3 ; SeF_6 ; SeO_4^{2-}	TeO_3 ; H_6TeO_6 ; TeF_6	
V		Te_2F_{10}	
IV	SeO_2 ; SeCl_4 ; SeBr_6^{2-}	TeO_2 ; TeI_4 ; TeCl_6^{2-}	PoO_2 ; PoF_4
II		TeO ; TeCl_2	PoO ; PoCl_2 ; PoBr_2
I	Se_2Cl_2 ; Se_2Br_2		
0	Se_8 ; Se_2 ; Se sivý	Te_2 ; Te kryšt.	Po kovové
—I	H_2Se_2		
—II	H_2Se ; Al_2Se_3	H_2Te	CaPo

V polyselenidoch a polyteluridoch skupiny (Se_x) a (Te_x) majú oxidačný stupeň —II

PRVKY PODSKUPINY SELÉNU AKO JEDNODUCHÉ LÁTKY

Selén, podobne ako síra, vystupuje vo viacerých alotropických modifikáciách. V tuhom stave poznáme dve monoklinické modifikácie tzv. *červeného selénu* (α - a β -selén), ktoré sú zložené z osematómových molekúl Se_8 . Štruktúra molekuly Se_8 , ako aj väzbové pomery v nej sú podobné ako v molekule S_8 (pozri str. 309). Na rozdiel od síry, α - i β -modifikácie selénu sú nestále. Pomalým zahrievaním prechádzajú na najstálejšiu modifikáciu selénu, tzv. *sivý selén*, ktorý má polymérnu štruktúru tvorenú špirálovite stočenými reťazcami (obr. 40.1). Medzijadrové vzdialenosti v reťazci Se—Se sú 0,232 nm, kým medzi atómami selénu v rôznych susedných reťazcoch je vzdialenosť až 0,346 nm, čo nasvedčuje na veľmi slabé van der Waalsove sily medzi nimi.

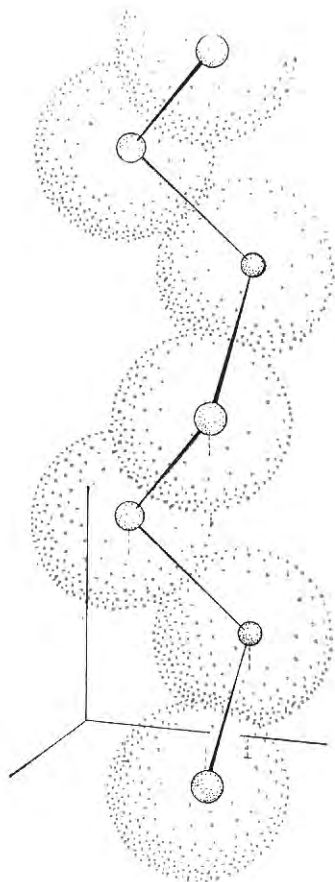
Kryštallický telúr má analogickú štruktúru ako sivý selén; medzijadrové vzdialenosti v reťazci Te—Te sú 0,286 nm a medzi reťazcami 0,374 nm.

Červený selén rýchlym zahriatím na 180 °C prechádza bez zmeny štruktúry do roztopeného stavu. Časom sa však väzby Se—Se v molekulách Se_8 trhajú a vznikajú rôzne tuhé reťazcové útvary. Rýchlym ochladením takéhoto kvapalného selénu, napr. vliatím do studenej vody, získa sa tzv. *sklovitý selén* (amorfná modifikácia selénu).

Kvapalný selén vie pri teplote 688°C , kvapalný telúr až pri $1\,390^{\circ}\text{C}$. Pary selénu a telúru nad 900°C obsahujú dvojatómové paramagnetické molekuly Se_2 a Te_2 , ktorých štruktúra môže byť analogická ako štruktúra molekuly O_2 .

Selén, telúr i polónium sú vo vode nerozpustné. V sírouhlíku sa rozpúšťa α - a β -selén a časť sklovitého selénu so štruktúrou Se_8 (podobne ako molekuly *cyklo-S₈*).

Fyzikálne vlastnosti selénu, telúru a polónia sú uvedené v tab. 40.4.



Obr. 40.1. Schéma štruktúry sivého selénu

Pri zahriatí na vzduchu zhorí selén i telúr na oxid seleničitý, prípadne teluričitý. Obidva prvky ľahko reagujú aj so sírou, netvorí však zlúčeniny, ale roztoky, ktorých kryštalizáciou vznikajú zmesové kryštály. Energicky sa zlučujú aj s halogénmi a mnohými kovmi, napr. reakcia selénu s draslíkom je explozívna. S vodíkom sa priamo zlučuje len selén. Kyseliny, ktoré nemajú oxidačné vlastnosti, so selénom ani s telúrom nereagujú.

Zlúčeniny selénu i telúru sú jedovaté.

Selén sa používa v selénových fotočládkoch (využitie fotoelektrického efektu), ako polovodič (selenidy kovov), pri farbení skla na ružové až červené odtiene atď.

Tabuľka 40.4

VLASTNOSTI PRVKOV PODSKUPINY SELÉNU AKO JEDNODUCHÝCH LÁTKO

	Se	Te	Po
Bod topenia [°C]	217,4	450	252
Bod varu [°C]	688	1 390	962
Hustota [g . cm ⁻³]	4,26 (25°)	6,24	...
Atomizačné teplo pri 25 °C [kJ . mol ⁻¹]	205,9	190,4	134
Tvrdosť v Mohsovej stupnici	2,0	2,3	...
Štandardný potenciál $M + 2e \rightleftharpoons M^{2-}$ [V]	-0,92	-1,14	...
Merná tepelná vodivosť pri 25 °C [kJ . m ⁻¹ . s ⁻¹ . K ⁻¹]	...	0,059	...

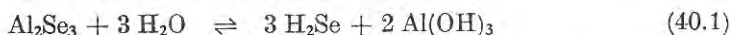
ZLÚČENINY SELÉNU A TELÚRU

Zlúčeniny s vodíkom

Selén i telúr tvorí s vodíkom zlúčeniny podobné sírovodíku.

Selenovodík H₂Se (b. t. -60,4 °C, b. v. -41,5 °C) a **telurovodík** H₂Te (b.t. -51,0 °C, b. v. -1,8 °C) sú bezfarebné plyny. Štruktúra ich molekúl je analogická ako pri molekule sírovodíka (pozri str. 311).

Priamou syntézou z prvkov možno pripraviť len selenovodík; obidva možno pripraviť hydrolýzou niektorých selenidov, prípadne teluridov



Selenovodík i telurovodík majú kladné zlučovanie teplá, čo poukazuje na ich nestálosť. Lahko sa oxidujú, na vzduchu horia za vzniku oxidu seleničitého, prípadne telurického, napr.:



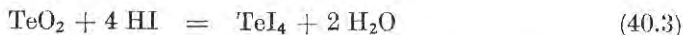
Vo vode sa rozpúšťajú lepšie ako sírovodík a sú silnejšími kyselinami ako kyselina sírovodíková ($\text{p}K'_k(\text{H}_2\text{Se}) \approx 4$, $\text{p}K'_k(\text{H}_2\text{Te}) \approx 3$). Od kyseliny selenovodíkovej sú známe dva rady solí: *hydrogenselenidy* M⁺HSe a *selenidy* M⁺₂Se, kým od kyseliny telurovodickej len *teluridy* M⁺₂Te. Väčšina selenidov i teluridov sú vo vode nerozpustné látky. Dobré sa rozpúšťajú len soli alkalických kovov.

Obidve kyseliny sú na vzduchu nestále a produktom oxidácie je selén, prípadne telúr. Bezfarebné roztoky selenidov, prípadne teluridov alkalických kovov sa v prítomnosti kyslíka farbja okamžite do červena, pretože oxidáciou sa tvoria *polysele* *nidy* M⁺₂Se_x, prípadne *polyteluridy* M⁺₂Te_x.

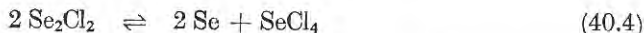
Zlúčeniny s halogénmi

Halogenidy analogického zloženia i štruktúry ako pri síre, no ešte rozmanitejšie sú známe aj pri seléne a telúre. Lahko sa pripravujú priamou syntézou prvkov. V nadbytku fluóru vzniká plynný **fluorid selénový** SeF₆, prípadne plynný **fluorid telúrový**

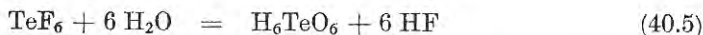
TeF₆. Priamou syntézou v nadbytku chlóru vzniká tuhý chlorid seleničitý SeCl₄, prípadne tuhý chlorid teluritý TeCl₄. Podobne reaguje so selénom a telúrom aj bróm. Tuhý jodid teluritý TeI₄ sa pripravuje buď priamou syntézou, alebo reakciou vo vodnom roztoku



Všeobecne sú halogenidy selénu a telúru stálejšie než halogenidy síry, ale chlorid selénny SeCl₂ sa pri destilácii čiastočne disproportionuje



hoci chlorid sírny je pri destilácii stály. Sú tu aj iné rozdiely. Fluorid sírový i selénový sú stále proti vode, kým fluorid telúrový sa vodou rozkladá



Fluorid, chlorid i bromid seleničitý sú schopné viazať sa so zodpovedajúcimi halogenidovými aniónmi za vzniku *hexahalogenoseleničitanového aniónu* [SeX₆]²⁻ s oktaedrickou štruktúrou pri hybridizácii SP³D² centrálného atómu Se^{IV}. Podobne sa správajú aj analogické zlúčeniny telúru.

Zlúčeniny s kyslíkom

Zlúčeniny selénu a telúru s kyslíkom poznáme v oxidačnom stupni II, IV a VI.

Oxid telúrnatý TeO sa získa termickým rozkladom zlúčeniny zloženia TeSO₃ ako čierna tuhá látka. Podobná zlúčenina selénu nie je zatiaľ známa.

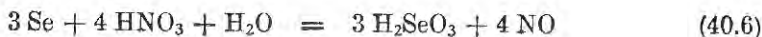
Oxid seleničitý SeO₂ a **oxid teluritý** TeO₂ vznikajú spaľovaním selénu, prípadne telúru v prúde kyslíka alebo vzduchu. Obidve sú bezfarebné kryštalické látky; prvý ľahko sublimuje.

Na rozdiel od oxidu siričitého, ktorý má molekulovú štruktúru (pozri str. 319), oxid seleničitý má polymérnu refazcovú štruktúru, v ktorej každý atóm selénu je viazaný s tromi atómami kyslíka (obr. 40.2). Polovica atómov kyslíka má mostíkový charakter, zatiaľ čo druhá polovica atómov kyslíka je viazaná koncovo a je umiestnená kolmo na rovinu tvorenú refazcom —Se—O—Se—. Oxid teluritý je známy v dvoch modifikáciách, ktoré majú štruktúru rutilu, prípadne brookitu (pozri str. 589).

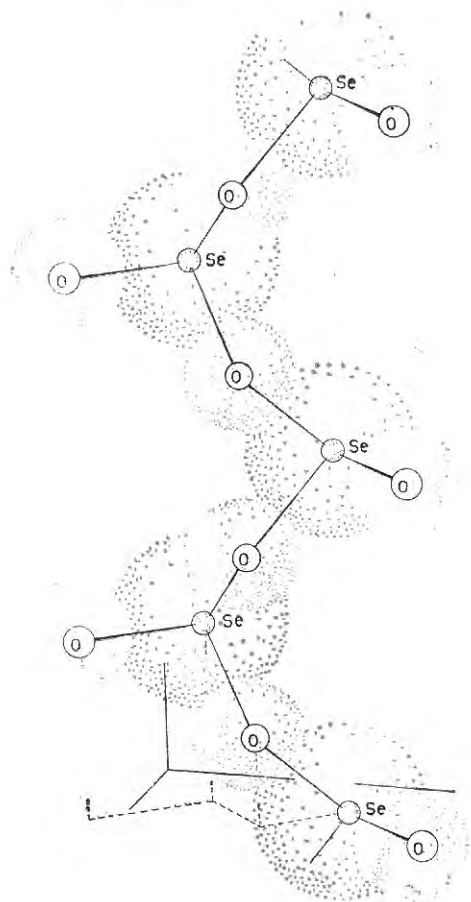
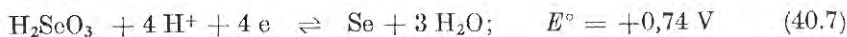
Kým oxid seleničitý sa vo vode výborne rozpúšťa (vzniká kyselina seleničitá), oxid teluritý je vo vode takmer nerozpustný.

Kyselina seleničitá H₂SeO₃ je bezfarebná kryštalická látka, ktorá sa vo vodnom roztoku ionizuje do dvoch stupňov. Tvorí preto dva rady solí: *hydrogenseleničitany* M⁺HSeO₃ a *seleničitany* M₂SeO₃. Vodné roztoky seleničitanov reagujú v dôsledku hydrolyzy zásadito.

Kyselina seleničitá sa pripravuje spravidla oxidáciou selénu účinkom zriedenej kyseliny dusičnej

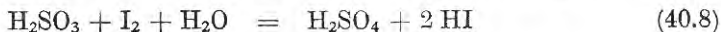


Na rozdiel od vodného roztoku kyseliny siričitej (oxidu siričitého), pre ktorý sú typické redukčné vlastnosti (pozri str. 321), prejavuje vodný roztok kyseliny seleničitej skôr oxidačné vlastnosti

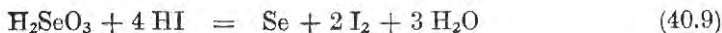


Obr. 40.2. Schéma štruktúry oxidu seleničitého

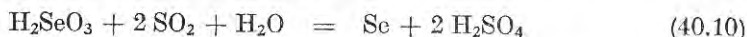
Výrazné rozdiely v oxidačno-redukčných vlastnostiach vodných roztokov kyseliny seleničitej a siričitej sa najlepšie ilustrujú ich správaním sa k jódu, prípadne kyseline jodovodíkovej. Kým kyselina siričitá sa jódom oxiduje na kyselinu sírovú



kyselina seleničitá oxiduje kyselinu jodovodíkovú na jód



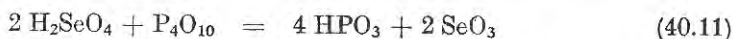
Rovnako ilustratívne je vzájomné oxidačno-redukčné pôsobenie kyseliny seleničitej a oxidu siričitého vo vodnom roztoku



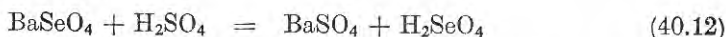
Reakciou oxidu seleničitého s chloridom seleničitým pri 200 °C v zatavennej rúrke vzniká **oxid-chlorid seleničitý** čiže **chlorid seleninylu** SeOCl_2 (b. v. 176 °C). Je to žltkastá kvapalina, ktorá sa vodou hydrolyzuje na kyselinu seleničitú. Známy je aj **oxid-fluorid seleničitý** (**fluorid seleninylu**) SeOF_2 a **oxid-bromid seleničitý** (**bromid seleninylu**) SeOBr_2 .

Kyselina teluričitá H_2TeO_3 je známa len v roztoku, pretože jeho odparovaním prechádza za odštiepenia vody cez vysokopolymérne produkty na zodpovedajúci oxid. Ten sa rozpúšťa v roztokoch hydroxidov alkalických kovov za vzniku *teluričitanov* M_2^+TeO_3 , ako aj v roztokoch silných kyselín, napr. kyseliny sírovej, chloristej, dusičnej a pod., z ktorých kryštalizujú zlúčeniny zloženia $\text{Te}_2\text{O}_3\text{SO}_4$, $\text{Te}_2\text{O}_3(\text{OH})\text{ClO}_4$, prípadne $\text{Te}_2\text{O}_3(\text{OH})\text{NO}_3$.

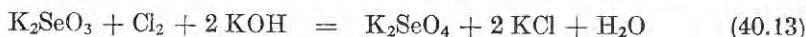
Oxid selénový SeO_3 (b. t. 118 °C) je bezfarebná tuhá látka, známa v dvoch modifikáciách podobne ako oxid sírový. Vzniká spolu s oxidom seleničitým, ak na pary selénu v kyslíkovej atmosfére pôsobíme tichým elektrickým výbojom. V čistej forme bol prvý raz izolovaný dehydratáciou kyseliny selénovej účinkom oxidu fosforečného (F. Toul a K. Dostál)



Má veľmi výrazné oxidačné vlastnosti. Dychtivo absorbuje vodnú paru za vzniku kyseliny selénovej H_2SeO_4 (b. t. 57 °C), ktorá sa obvykle pripravuje reakciou selénanu bárnateho s kyselinou sírovou



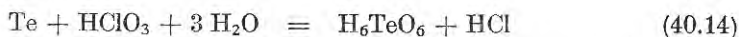
pretože síran bárnatý je podstatne menej rozpustný ako príslušný selénan. Soli kyseliny selénovej, *selénany* M_2^+SeO_4 , sa ľahko pripravujú oxidáciou seleničitanov chlórrom v zásaditom prostredí



prípadne tavením selénu, selenidov alebo oxidu seleničitého s dusičnanom draselným.

Kyselina selénová je silnejšie oxidovadlo ako kyselina sírová. V koncentrovanom stave v zmesi s kyselinou chlorovodíkovou sa uvoľňuje chlór, a preto táto zmes, podobne ako lúčavka kráľovská, rozpúšťa zlato a platinu.

Kyselina hexahydrogentelúrová H_6TeO_6 sa pripravuje oxidáciou telúru vodným roztokom kyseliny chlorečnej



Je to veľmi slabá kyselina. S hydroxidmi alkalických kovov reaguje za vzniku *tetrahydrogentelúranov* $\text{M}_2^+\text{H}_4\text{TeO}_6$, ktorých termickou dehydratáciou vznikajú *telúraný* zloženia M_2^+TeO_4 . Tavením napr. telúranu disodného Na_2TeO_4 s oxidom sodným vzniká telúran hexasodný Na_6TeO_6 . Telúran hexastriebový Ag_6TeO_6 možno získať zrážaním z vodného roztoku, pretože je vo vode nerozpustný.

Oxid telúrový TeO_3 je oranžová tuhá látka a pripravuje sa termickou dehydratáciou kyseliny hexahydrogentelúrovej.

Zlúčeniny so sírou

Ako sme už uviedli, binárne zlúčeniny selénu i telúru so sírou nejestvujú, to však neznamená, že nemôže vznikáť väzba Se—S, prípadne Te—S.

Tzv. *selenosírany* $M_2^+SeSO_3$ vznikajú rozpúšťaním selénu vo vodných roztokoch siričitanov, napr.:



Majú podobnú štruktúru ako tiosírany a sú s nimi izomorfné.

VÝSKYT V PRÍRODE A PRÍPRAVA SELÉNU A TELÚRU

Selén i telúr sprevádzajú v prírode síru, zvyčajne však len vo veľmi malom množstve (selén $1,5 \cdot 10^{-5}$ a telúr $4,3 \cdot 10^{-7}$ mólových %). Väčšina minerálov obsahuje selén, prípadne telúr vo forme selenidov, prípadne teluridov: *clausthalit* PbSe, *berzelianit* Cu₂Se, *naumannit* Ag₂Se, *altait* PbTe, *hessit* Ag₂Te, *calaverit* AuTe₂ a pod. Najdôležitejším minerálom, obsahujúcim aj telúr, je *nagyagit* Au₂Sb₂Pb₁₀Te₆S₁₅.

Selén i telúr sa zo svojich rúd alebo koncentrátov pripravujú tak, že sa zahrievajú s koncentrovanou kyselinou sírovou, pričom sa oxidujú a prechádzajú do roztoku. Po redukcii plynným oxidom siričitým sa vylučuje selén, prípadne telúr.

Selén sa čistí sublimáciou, telúr chemickými postupmi.

POLÓNIUM

Posledný člen podskupiny selénu, **polónium** Po, je rádioaktívne. V prírode sa nachádza v uránovej rude — smolinci, kde vzniká rádioaktívnym rozpadom nuklidu ²¹⁰Bi ako člen urán-rádiového rozpadového radu. Objavila ho M. Skłodowska-Curie (1898), názov dostal na počesť vlasti objaviteľky.

Hoci je nuklid ²¹⁰Po najstálejším izotopom polónia (polčas rozpadu 138 dní), z prírodných zdrojov možno získať len nepatrné množstvá polónia. Väčšie množstvo tohto prvku sa podarilo pripraviť bombardovaním nuklidu ²⁰⁹Bi neutrónmi



Nuklid ²¹⁰Po je α -žiarič; rozkladom vzniká nuklid ²⁰⁶Pb.

Polónium má kovové vlastnosti a v elektrochemickom rade stojí za striebrom, čiže je ušľachtilejší, a preto sa dá z roztoku polónatých zlúčenín redukovať aj striebrom.

V zlúčenom stave s inými prvkami sa chemickými vlastnosťami podobá bizmutu i telúru. Sú známe zlúčeniny polónia v oxidačnom stupni —II, napr. **polonid vápenatý** CaPo i v oxidačnom stupni IV, napr. **oxid poloničitý** $\frac{1}{2}\text{PoO}_2$. Zlúčeniny polónia v charakteristickom oxidačnom stupni VI sú v dôsledku silných oxidačných vlastností polónia neznáme.

41. VZÁCNÉ PLYNY

Do skupiny *vzácných plynov* patria prvky *hélium, neón, argón, kryptón, xenón a radón*. V periodickej sústave ich obvykle zaraďujeme do nulte skupiny (porovnaj str. 78, obr. 3.27 a 3.28).

Vzáčne plyny do samostatnej skupiny v periodickej sústave prvkov umiestil ich objaviteľ W. Ramsay (pozri str. 76). Využil pritom periodický zákon, a to na správne zaradenie argónu pred draslík, ako aj na predpovedanie existencie neónu, keďže v periodickej sústave chýbal jeden prvok medzi héliom a argónom.

Až do r. 1962 sa vzáčne plyny považovali za inertné (nereaktívne), lebo do tých čias neboli známe nijaké ich zlúčeniny. Vzhľadom na ich predpokladané nulmocnenstvo sa zaraďovali do samostatnej nulte skupiny; v súčasnosti, pravda, toto umiestnenie už nie je celkom oprávnené.

Spôsob väzby

Atómy vzácných plynov majú s- a p-orbitály *n*-vrstvy skompletizované elektrónmi za tvorby oktetu; výnimkou je hélium, ktoré má obsadený 1s orbitál (pozri str. 71). V dôsledku toho vzáčne plyny v podobe jednoduchých látok v akýchkoľvek podmienkach (aj v kvapalnom a tuhom stave) sú zložené len z nezlúčených atómov. Dvojatómové molekuly netvorí, lebo by sa pri tom museli elektrónmi v rovnakom počte obsadiť ako väzbové, tak aj protiväzbové orbitály, pričom takéto molekuly nie sú schopné jestvovať (pozri str. 121).

Vzhľadom na stabilnú oktetovú, prípadne dubletovú elektrónovú štruktúru atómov vzácných plynov nemajú atómy vzácných plynov tendenciu priberať ďalšie elektróny za tvorby aniónov. Ich vysoké hodnoty ionizačných energií (tab. 41.1) sú

Tabuľka 41.1

ATÓMOVÉ VLASTNOSTI VZÁCNÝCH PLYNOV

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Ionizačná energia [eV] $M = M^+ + e$	24,59	21,56	15,76	14,00	12,13	10,75
Atómový polomer ¹⁾ [nm]	0,093	0,131	0,174	0,189	0,209	0,214

¹⁾ Hodnoty stanovil Pauling interpoláciou medzi iónovými polomerami jednoatomných iónov s rovnakým počtom elektrónov ako uvažovaný atóm vzácného plynu

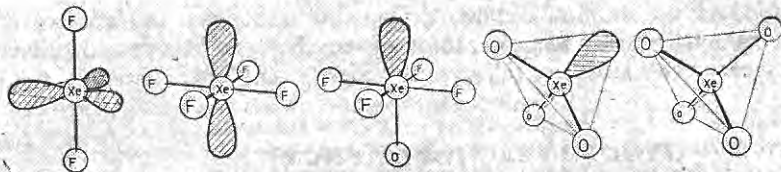
prejavom veľkého prifahovania elektrónov atómovým jadrom, v dôsledku čoho sa len obťažne tvoria kationy vzácnych plynov, ktoré sú veľmi nestále. Najbližšie vyššie nezaplnené orbitály atómov vzácnych plynov sú energeticky vzdialené od obsadených valenčných orbitálov (pozri obr. 3.23), čo poukazuje na obťažnosť tvorby koordinovaných väzieb (pozri str. 84). Z tejto kombinácie zaplnených valenčných orbitálov, vysokých ionizačných energií a energeticky vzdialených neobsadených orbitálov vyplýva mimoriadne nízka reaktivnosť vzácnych plynov, ktorá ako empirický poznatok bola známa už od čias ich objavenia (v rokoch 1892 až 1893).

Nápadná nereaktivnosť vzácnych plynov (ktorá sa experimentálne preverovala predovšetkým na héliu, neóne a argóne, ktoré sú najbežnejšie), bola základom pre vypracovanie jednoduchej teórie iónovej väzby (pozri str. 82) a kovalentnej väzby (pozri str. 83), založenej na oktetovom pravidle. Čoskoro sa však zistilo, že toto pravidlo má len obmedzenú použiteľnosť, keďže existujú aj zlúčeniny, v ktorých sa chemických väzieb zúčastňuje viac elektrónov (napr. v molekulách PCl_5 , SF_6 a pod.), prípadne menej elektrónov (napr. v boránoch a iných zlúčeninách s elektrónovým „deficitom“), než to zodpovedá stabilnej oktetovej konfigurácii. Jednako dôvera v oktetové pravidlo odrážala chemikov systematicky skúmať chemické vlastnosti vzácnych plynov, hoci bolo už dávno známe, že ionizačné energie vzácnych plynov klesajú v poradí do hélia po radón, takže možno očakávať zvýšenú reaktivitu práve pri vzácnych plynoch s vyššími atómovými číslami.

Až pri štúdiu reakcie fluoridu platového PtF_6 s kyslíkom sa zistilo (N. Bartlett 1962), že vzniká hexafluoroplatičnan dioxygenylu $[\text{O}_2]^+ [\text{PtF}_6]^-$, pričom bolo nápadné, že ionizačná energia molekuly O_2 (12,2 eV) pri tvorbe kationu oxygenylu O_2^+ je približne rovnaká ako prvá ionizačná energia xenónu (12,13 eV). Pri pokuse o priamu reakciu fluoridu platového s xenónom už pri izbovej teplote vznikla kryštalická látka približného zloženia XePtF_6 .

Tento poznatok bol podnetom pre intenzívne štúdium reaktivity vzácnych plynov, pričom sa zistilo, že vzácne plyny s vyššími atómovými číslami (kryptón, xenón a radón) tvoria chemické zlúčeniny s prvkami, ktoré majú vysokú elektronegativitu (s fluórom, kyslíkom, chlórrom) a sú teda veľmi reaktívne.

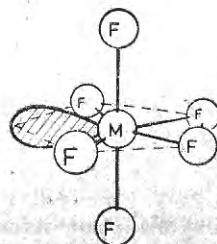
Priestorové štruktúry molekúl zlúčenín vzácnych plynov možno kvalitatívne objasniť zjednodušenou teóriou, podľa ktorej ligandy a voľné elektrónové páry majú tendenciu vytvoriť také priestorové usporiadanie, v ktorom by sa navzájom minimálne odpuzovali (pozri str. 110). Napríklad v molekule XeF_2 je 10 elektrónov vo valenčnej sfére atómu xenónu: dva väzbové elektrónové páry (vo väzbách $\text{Xe}-\text{F}$) a tri voľné elektrónové páry, ktoré sa najmenej odpudzujú vtedy, keď sú v základni trigonálnej bipyramídy. Preto molekula XeF_2 je lineárna. Obdobne možno odvodiť, že molekula XeF_4 je štvorcová, molekula XeOF_4 tetragonálne pyramidálna,



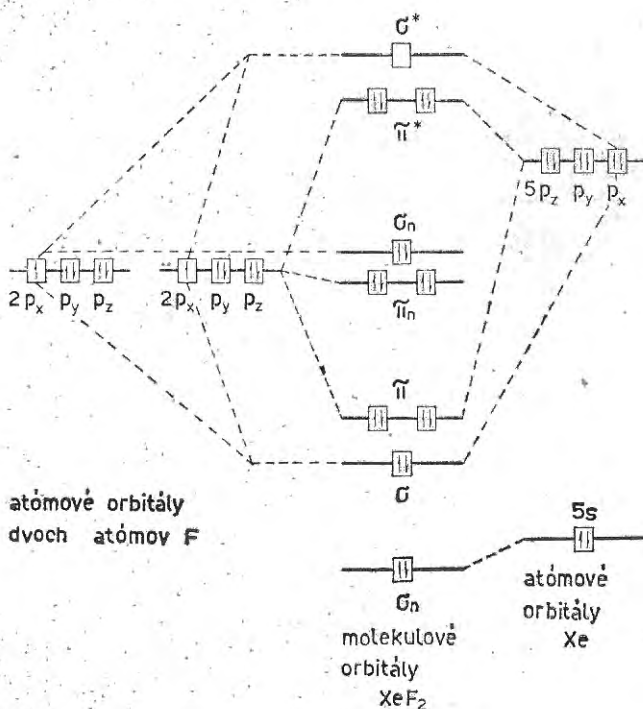
Obr. 41.1. Schéma koordinácie atómu xenónu v zlúčeninách

molekula XeO_3 trigonálne pyramidálna a molekula XeO_4 tetraedrická (obr. 41.1). Na rozdiel od aniónu XeO_6^{4-} , ktorý je oktaedrický obdobne ako izoelektrónová molekula SF_6 , molekula XeF_6 nemá tvar pravidelného oktaédra (obr. 41.2). Je to preto, lebo atóm xenónu dodáva do väzbového systému molekuly šesť elektrónov a šesť atómov fluóru po jednom elektróne. Dovedna sa teda tvorí šesť elektrónových párov, ktoré sa zúčastňujú väzieb s atómami fluóru a jeden voľný elektrónový pár. Tieto elektrónové páry smerujú do vrcholov pentagonálnej bipyramídy.

Ako vyplýva z výpočtov podľa teórie MO, hlavnú úlohu pri tvorbe zlúčenín xenónu majú jeho 5s- a najmä 5p-orbitály. Úloha obsadených 4d- a neobsadených 5d-orbitálov je málo významná. Z energetického diagramu molekulových orbitálov molekuly XeF_2 (obr. 41.3) vidieť, že štyri valenčné elektróny (po jednom z orbitálov $2p_x$ atómov fluóru a dva z orbitálov $5p_x$ atómu xenónu) obsadzujú jeden trojcentrový väzbový a jeden neväzbový σ -orbitál. Po dva elektróny



Obr. 41.2. Schéma koordinácie atómu xenónu v molekule XeF_6



Obr. 41.3. Energetický diagram molekulových orbitálov v molekule XeF_2

z $2p_y$ - a $2p_z$ -orbitálov atómov fluóru spolu so zodpovedajúcimi elektrónmi v $5p$ -orbitáloch atómu xenónu obsadzujú dva trojcentrové väzbové a dva neväzbové π -orbitály. Zostávajúce dve dvojice elektrónov z $2p$ -orbitálov atómov fluóru prechádzajú do protiväzbových molekulových π -orbitálov. Obdobne dvojica elektrónov z $5s$ -orbitálu atómu xenónu obsadzuje neväzbový molekulový σ -orbitál.

Keďže d -orbitály sa pri tvorbe väzieb v zlúčeninách vzácnych plynov takmer neuplatňujú, je málo oprávnené objasnenie ich štruktúry pomocou neekvivalentnej hybridizácie, podobne ako sa postupovalo pri vzájomných zlúčeninách halogénov (pozri str. 303), z ktorých mnohé sú so zlúčeninami vzácnych plynov izoelektrónové a majú podobnú molekulovú štruktúru.

VZÁCNE PLYNY AKO JEDNODUCHÉ LÁTKY

Atómy vzácnych plynov sú navzájom priťahované veľmi slabými van der Waalsovými silami, v dôsledku čoho majú veľmi nízke body varu a tuhnutia (tab. 41.2). Najľahšie z nich majú vlastnosti veľmi blízke ideálnym plynom, t. j. správajú sa v súhlase so stavovou rovnicou ideálnych plynov (pozri str. 154).

Tabuľka 41.2

VLASTNOSTI VZÁCNÝCH PLYNOV ZÁVISLÉ OD MEDZIMOLEKULOVÝCH SÍL

Vzácný plyn	Van der waalsovský polomer [nm]	Bod topenia [°C]	Bod varu [°C]	Kritická teplota [°C]	Kritický tlak [MPa]
Hélium	0,12	-271,4 ¹⁾	-268,935	-267,9	0,230
Neón	0,16	-248,6	-246,08	-228,7	2,73
Argón	0,19	-189,4	-185,88	-122,3	4,89
Kryptón	0,20	-157,2	-153,35	-63,8	5,50
Xenón	0,22	-111,9	-108,10	16,59	5,840
Radón		-71	-62	105	6,3

¹⁾ Hélium nemožno získať v tuhej forme za atmosférického tlaku; údaj pre jeho bod topenia zodpovedá tlaku 3,85 MPa

Kvapalnú hélium existuje v dvoch formách. Pri bode varu má vlastnosti normálnej kvapaliny (tzv. hélium I), avšak ďalším ochladením nižšie 2,178 K vzniká druhá forma, tzv. hélium II, ktoré je *supratekuté*. Keďže má prakticky nulovú viskozitu (približne tisícnásobne nižšiu než plynný vodík), prechádza bez trenia za niekoľko sekúnd cez kapiláry priemeru 1/100 mm (kým plynné hélium až na niekoľko týždňov). Z nádoby vytečie hélium II po stenách (proti smeru gravitácie) prakticky bez odporu v podobe vrstvičiek len niekoľko atómov tenkých. Túto vlastnosť, príčinu ktorej sa doteraz nepodarilo objasniť, nemá nijaký iný prvok, len izotop hélia ^4He (možno ho takto oddeliť od izotopu ^3He). Hélium II je aj vynikajúcim vodičom tepla (približne 600-krát lepší než meď pri obvyčajnej teplote).

KLATRÁTY VZÁČNYCH PLYNOV

Atómy vzácnych plynov, obdobne ako molekuly niektorých zlúčenín (Cl_2 , CH_4 , SO_2 a i.), vytvárajú s vodou alebo s niektorými inými zlúčeninami (fenolom, hydrochinónom) kryštalické látky premenného zloženia, tzv. *klatráty*¹⁾. V kryštalovej štruktúre klatrátov molekuly hostiteľskej zlúčeniny (napr. vody) vytvárajú dutiny, v ktorých sú van der Waalsovými silami pútané atómy alebo molekuly „hosta“ (napr. argónu). Kryštalová štruktúra klatrátu po úniku „hostovských“ atómov alebo molekúl spravidla nie je stabilná a zbortí sa. Rovnako ani rozmery a tvar „hosta“, ktoré v prípade vzácnych plynov sú určené ich van der waalsovskými polomermi (tab. 41.2), nemôžu byť ľubovoľné, ale závisia od rozmerov a tvaru dutín v kryštalovej štruktúre klatrátov, tvorenej „hostiteľom“.

Ako príklad klatrátov vzácnych plynov možno uviesť hydráty typu $8Y \cdot 46\text{H}_2\text{O}$, prípadne $Y \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}$ (kde $Y = \text{Ar, Kr, Xe}$), vznikajúce ochladením roztoku vzácného plynu vo vode za vysokých tlakov, ďalej podvojné hydráty typu $2Y \cdot R \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ (kde $Y = \text{Ar, Kr, Xe}$ a $R = \text{acetón, chloroform, chlorid uhličitý}$), klatráty s hydrochinónom, napr. $3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{Ar}$, s fenolom, napr. $3\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{Kr}$, s p-krezolom, napr. $6\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{OH}) \cdot \text{Xe}$ a pod. Klatráty sa využívajú pri oddeľovaní vzácnych plynov a pri manipulácii s nimi.

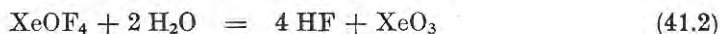
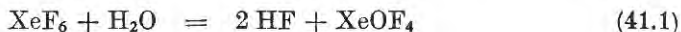
KRYPTONÁTY

Rádioaktívny izotop ^{85}Kr (β -žiarič, doba polovičného rozpadu 10,3 roka) ľahko difunduje do rozličných tuhých látok, pričom vznikajú fázy premenlivého zloženia, tzv. *rádioaktívne kryptonáty*, v ktorých je kryptón pútaný veľmi labilne van der Waalsovými silami. V priebehu chemickej reakcie tuhej látky (kryptonátu) sa rozruší jej povrch alebo zmení kryštalová štruktúra, čo spôsobuje uvoľnenie úmerného množstva sorbovaného plynného kryptónu ^{85}Kr . Tento jav sa využíva na štúdium reakcií v povrchu tuhých látok, napr. na sledovanie rýchlosti korózie, na indikovanie ekvivalentového bodu pri zrážacích metódach odmernej analýzy a pod.

ZLÚČENINY VZÁČNYCH PLYNOV

V súčasnosti sú pripravené a preskúvané už mnohé zlúčeniny xenónu, ako aj niekoľko zlúčenín kryptónu a radónu. Xenón sa v zlúčeninách vyskytuje v párnych oxidačných stupňoch II, IV, VI a VIII (tab. 41.3).

Fluoridy xenónu vznikajú priamou reakciou prvkov pri zvýšených teplotách a tlakoch, prípadne účinkom elektrického výboja. Fluorid xenónový XeF_6 sa účinkom vodnej pary postupne hydrolyzuje



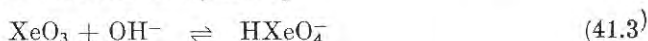
¹⁾ Lat. clathratus značí uzavretý za mreže, do kletky.

Tabuľka 41.3

PREHLAD NIEKTORÝCH DOTERAZ ZNÁMYCH ZLÚČENÍN XENÓNU

Oxidačný stupeň	Zlúčenina	Vzhľad	Bod topenia [°C]	Štruktúra molekuly	Poznámka
II	XeF ₂	bezfarebné kryštály	140	lineárna	...
IV	XeF ₄	bezfarebné kryštály	114	štvorcová	...
IV	XeOF ₂	bezfarebné kryštály	90	?	málo stály
VI	XeF ₆	bezfarebné kryštály	47,7	deformovaný oktaéder	...
VI	XeOF ₄	bezfarebná kvapalina	-28	štvorcová pyramída	...
VI	XeO ₃	bezfarebné kryštály	...	trigonálna pyramída	veľmi explozívny
VIII	XeO ₄	bezfarebný plyn	...	tetraéder	explozívny
VIII	Ba ₂ XeO ₆	bezfarebné kryštály	...	oktaéder	rozklad pri 300 °C

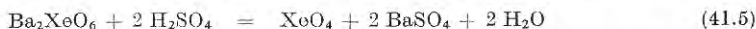
Oxid xenónový XeO₃ je veľmi explozívny. Jeho vodný roztok je stálejší (možno ho upotrebiť ako silné oxidovadlo), avšak nevedie elektrický prúd, z čoho vyplýva, že nie je anhydridom kyseliny H₂XeO₄. Soli kyseliny xenónovej H₂XeO₄ vznikajú reakciou oxidu xenónového s roztokom silnej zásady



Ďalšou pozvoľnou reakciou so zásadou dochádza k disproportionácii na xenoničelan a xenón



Z xenoničelanu bárnateho Ba₂XeO₆ možno účinkom kyseliny sírovej pripraviť oxid xenoničelý XeO₄

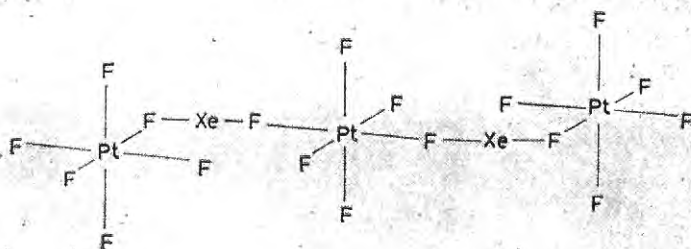


Fluoridy xenónu tvoria adičné zlúčeniny s vyššími fluoridmi prvkov, napr. XeF₂ · 2 IF₃, 2 XeF₂ · TiF₄, 2 XeF₂ · VF₅, 2 XeF₂ · PF₅, XeF₆ · SbF₅, 4 XeF₆ · SnF₄ a i. Röntgenovou štruktúrnou analýzou sa zistilo, že napr. adičná zlúčenina XeF₂ · 2 SbX₃ má štruktúru zodpovedajúcu vzorcu [XeF]⁺[Sb₂F₁₁]⁻, adukt 2 XeF₂ · AsF₅ má štruktúru [Xe₂F₃]⁺[AsF₆]⁻ s kationóm [F—Xe—F—Xe—F]⁺ a i.

Iný typ fluoridov xenónu a prechodných kovov vzniká priamou reakciou xenónu s termodynamicky nestálymi fluoridmi kovov vo vysokých oxidačných stupňoch. Prvá takto pripravená zlúčenina približného zloženia XePtF₆ (pozri predtým) má pravdepodobne polymérnu štruktúru (obr. 41.4).

Podobne ako fluorid platový reaguje s xenónom aj fluorid ruténiový, ródiový a plutóniový, kým stabilné fluoridy, napr. uránový alebo irídiový s ním nereagujú.

Syntézy fluoridov vzácných plynov sú spojené s veľkými experimentálnymi ťažkosťami, keďže fluór je najreaktívnejším prvkom, reagujúcim s väčšinou konštruovaných materiálov (najvhodnejší je nikel a zliatina medi a niklu, tzv. *Monelov kov*). Nebezpečnosť týchto pokusov súvisí aj s mimoriadnou jedovatosťou fluóru a s explozívnosťou niektorých zlúčenín xenónu.

Obr. 41.4. Predpokladaná štruktúra komplexu $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$

VÝSKYT V PRÍRODE A POUŽITIE VZÁČNYCH PLYNOV

Vzácné plyny sú v malom množstve zložkou atmosféry (tab. 41.4), preto sa obvykle získavajú frakčnou destiláciou skvapalneného vzduchu.

Ako vidieť, argón nie je nijako osobitne vzácnym plynom. Hélium sa vyskytuje v pomerne veľkých množstvách (asi 8 obj. %) aj v niektorých žriedlách prírodných plynov, najmä v USA. Hélium obsahujú niektoré ložiská plyných uhľovodíkov a je okludované aj v niektorých nerastoch, obsahujúcich rádioaktívne prvky, kde v podobe α -častíc vzniká rádioaktívnym rozpadom. Produktmi rádioaktívneho rozpadu sú aj izotopy prvku s at. č. 86 (radón, aktinón, torón) ktoré sú všetky rádioaktívne.

Tabuľka 41.4

PRÍEMERNÝ OBSAH VZÁČNYCH PLYNOV V SUCHOM VZDUCHU

Vzácný plyn	Objemové percentá	Hmotnostné percentá
Hélium	0,000 46	0,000 072
Neón	0,001 62	0,001 3
Argón	0,937 2	1,285
Kryptón	0,000 108	0,000 29
Xenón	0,000 008	0,000 036
Radón	$6 \cdot 10^{-18}$	$4,6 \cdot 10^{-17}$

Hélium sa najviac využíva pri pretláčaní kvapalného kyslíka a vodíka ako raketových palív, ďalej v jadrových reaktoroch ako prenášač tepla a v hutníctve (napr. pri výrobe titánu) ako ochranný plyn, keďže je chemicky i nukleárne nereaktívne. Má vysokú tepelnú vodivosť a nízku viskozitu a hustotu. Pretože je nehorľavý a ľahší ako vzduch, upotrebuje sa aj ako náplň do balónov.

Neón, argón, kryptón a xenón sa používajú v reklamných výbojkách a na dosiahnutie inertnej atmosféry v niektorých plynom plnených elektrických žiarovkách a rádiových elektrónkach. Argón je aj najčastejšou ochrannou atmosférou pri prácach v inertnom prostredí, kde treba chrániť veľmi reaktívne produkty pred stykom so vzduchom.

Radón sa niekedy využíva ako zdroj α -žiarenia pri liečbe rakoviny. Nie je však na tento účel dostatočne vhodný, lebo má len krátku dobu života (najstálejší izotop ^{222}Rn má polčas premeny len 3,825 dňa).

42. JADROVÉ PREMENY

Spôsob existencie látok na Zemi v podobe atómov a molekúl s usporiadanými elektrónovými oblakmi okolo jadier logicky podmienil prvoradý záujem chemikov o tie látkové premeny, ktoré sú výlučne dôsledkom interakcií v elektrónových obaloch. V iných častiach vesmíru (napr. Slnko a iné hviezdy) sa látka môže vyskytovať, a aj sa vyskytuje v inej než atómovej podobe a charakteristické pre ňu sú i iné formy pohybu. Vzhľadom na stavové podmienky na našej planéte, menovite na teploty a tlaky, kinetická energia atómov nepresahuje niekoľko elektrónvoltov (v priemere iba 1/40 eV pri teplote 300 K), čo postačuje na dostatočne rýchly priebeh chemických reakcií. Reakcie atómových jadier prichádzajú do úvahy, ak sa jadrá priblížia na dosah jadrových síl, pričom treba prekonať nielen elektrostatické odpudzovanie elektrónových obalov, ale i odpudzovanie rovnako (kladne) nabitých atómových jadier. Potrebnú „aktivačnú energiu“ jadrových reakcií, ktorá pre jadrá s malým nábojom je aspoň 50 000 eV (0,05 MeV) by v priemere mali jadrá až pri teplote asi $6 \cdot 10^8$ K. Takéto obrovské teploty môžu byť vo vnútri hviezd, avšak v našich prírodných podmienkach nejstávajú. Prúd atómových (predovšetkým vodíkových) jadier s energiou až 10^{19} eV, ktorý dopadá do atmosféry ako kozmické žiarenie, je v tomto zmysle výnimočný. Z toho vyplýva, že na Zemi prebiehajú iba samovoľné jadrové premeny (premeny izolovaných jadier) alebo premeny spôsobené kozmickým a jadrovým žiarením. Súčasne ľudstvo spoznalo spôsoby realizácie jadrových reakcií pomocou urýchlenia ionizovaných atómov do energií 1 až 10^4 MeV. Mimoriadne úspechy sa dosiahli pomocou jadrových reakcií vyvolaných neutrónmi: reťazová štiepna reakcia prešla do priemyselného využitia. Jadrové reaktory sú nielen zdrojmi energie, ale i množstva „nadbytočných“ neutrónov, ktoré umožňujú produkovať umelé nuklidy v technologickom meradle. Sen alchymikov o transmutácii prvkov sa dočkal svojej renesancie v inej podobe a na vedecky odôvodnenom základe, ktorým sú naše vedomosti o jadrových premenách.

Jadrové interakcie

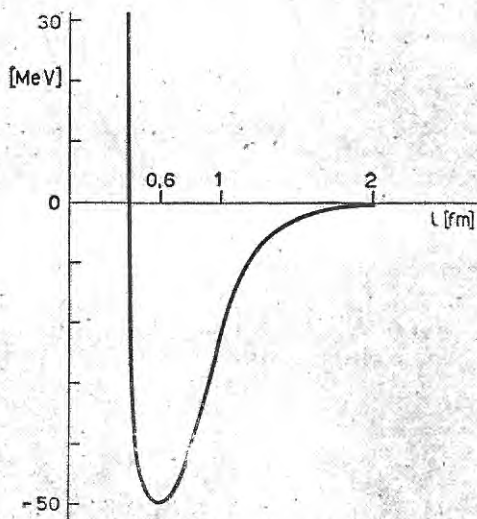
Nabité častice, napr. protón a elektrón vo vodíkovom atóme navzájom interagujú prostredníctvom fotónov, t. j. kvánt elektromagnetického poľa, viažu alebo sa odpudzujú coulombovskými silami. Je známe, že potenciálna energia elektrostatického pôsobenia dvoch nabitých častíc je nepriamo úmerná ich vzdialenosti (pozri str. 44). Elektromagnetické sily majú teoreticky neobmedzený dosah.

Sily chemickej väzby medzi atómami sú tiež zložitou výslednicou elektromagnetických interakcií elektrónov v molekule (str. 94). Súčasné vedomosti o štruktúre jadrových častíc nepostačujú ešte na to, aby sa dala vytvoriť presná teória jadrových síl.

Vezmime si ako najjednoduchší prípad jadro deutéria, ktoré sa skladá z dvoch častíc: protónu a neutrónu. Na obr. 42.1 je znázornená zistená závislosť potenciálnej energie sústavy protón—neutrón v závislosti od ich vzdialenosti. Táto funkcia zreteľne pripomína závislosť energie molekuly vodíka od medzijadrovej vzdialenosti vodíkových atómov (pozri str. 95). Sú medzi nimi však podstatné kvantitatívne rozdiely. Minimu potenciálnej energie (—50 MeV) zodpovedá vzdialenosť protónu a neutrónu 0,6 fm. V malej vzdialenosti, pod 0,4 fm, jadrové sily spôsobujú odpudzovanie, vo väčšej vzdialenosti, 0,4 až 2 fm spôsobujú priťahovanie, pričom vzdialenosť približne 2 fm možno považovať za konečnú hranicu ich dosahu. Sú to vzdialenosti asi 10^3 ráz menšie, než

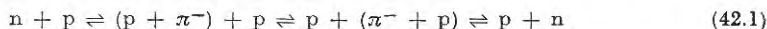
medzijadrové vzdialenosti atómov v molekulách a súčasne jadrový potenciál je zhruba 10^6 ráz väčší, než je energia chemickej väzby (väzbová energia molekuly vodíka je napr. 4,75 eV).

Väzbová energia deuterónu je „iba“ 2,2 MeV (oproti minimu potenciálnej energie sústavy protón—neutrón, ako vidieť z obr. 42.1), čo spolu s jeho rozmermi (polomer jadra 2,2 fm) nasvedčuje tomu, že asi polovicu času sa protón a neutrón v tomto jadre nachádzajú mimo dosahu jadrových síl; napriek tomu je takéto jadro stabilné.



Obr. 42.1. Závislosť potenciálnej energie sústavy protón—neutrón od ich vzdialenosti

Porovnanie charakteru potenciálnej energie deuterónu a molekuly vodíka navádza na myšlienku, že sily medzi nukleónmi sú tiež silami vyplývajúcimi z interakcie elementárnejších častíc, než sú samotné nukleóny. Z hľadiska predstav o protóne ako o jednoduchej kladne nabitkej častici a o neutróne ako elektricky neutrálnej častici nie sú totiž dôvody, aby dochádzalo medzi nimi k elektromagnetickej interakcii a ich gravitačná príťažlivosť je takisto zanedbateľná. Toto všetko znamená, že sily medzi nimi sú „výmenného“ charakteru, známeho z kvantovej mechaniky. Výmenu medzi nukleónmi môžu sprostredkovať iné elementárne častice, ako sú $\pi^\pm$ -mezóny (častice s pokojovou hmotnosťou 0,150 u a jednotkovým elektrickým nábojom $\pm e$) alebo *kvarky*, dosiaľ hypotetické častice so zlomkovým elektrickým nábojom $1/3$ alebo $2/3$ *e*. Predpokladá sa napr., že v poli jadra dochádza k výmene $\pi^\pm$ -mezónov medzi neutrónom a protónom: neutrón „disociuje“ na protón a π^- -mezón, ktorý „neutralizuje“ iný protón



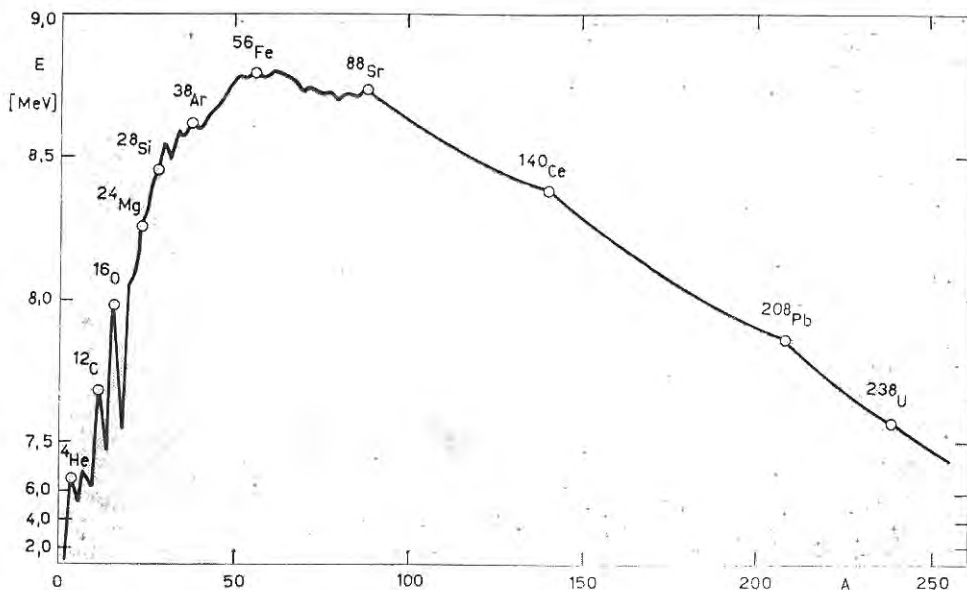
Výmenu medzi samotnými protónmi sprostredkujú neutrálne π^0 -mezóny (častice s nulovým nábojom a pokojovou hmotnosťou 0,145 u). Jadrové interakcie v sústave neutrón—neutrón alebo protón—protón sú očividne slabšie než interakcie medzi protónmi a neutrónmi: nepoznáme ani viazané sústavy z dvoch neutrónov (bineutrón), ani z dvoch protónov (jadro ${}^2\text{He}$).

Veľmi krátka stredná doba života π -mezónov (10^{-8} s pre nabité mezóny a 10^{-15} s pre neutrálne mezóny) umožňuje vysvetliť krátky dosah jadrových síl: mezón by sa rozpadol skôr, než by stačil dosiahnuť vzdialenejší nukleón.

Uvedenú predstavu treba však považovať za veľmi zjednodušenú. Takéto stupne sú iba virtuálne (myslené) a skutočná podstata sa nedá vystihnúť jednoduchým modelom. Vďaka výmenným procesom uvedeného druhu strácajú nukleóny v jadre svoju individualitu. Protóny

a neutróny možno považovať za dva kvantové stavy jednej a tej istej častice (nukleónu), ktoré sa líšia jedným kvantovým číslom (tzv. izospinom). Atómové jadro možno považovať za súbor rovnakých častíc podobne, ako elektrónový obal atómu: dva stavy nukleónu vzhľadom na izospin zodpovedajú dvom stavom elektrónu vzhľadom na jeho spin.

S výmenným charakterom a malým dosahom jadrových síl súvisí zrejme aj ich nasýtenie. Nukleón je viazaný v jadre silou, ktorá podstatne nezávisí od veľkosti jadra (celkového počtu nukleónov) a pohybuje sa v pomerne úzkom rozmedzí 7 až 8 MeV, čo svedčí o tom, že sa viaže iba najbližšími nukleónmi. Na obr. 42.2 je znázornená závislosť *mernej väzbovej energie* E , t. j. väzbovej energie jadra pripadajúcej na jeden nukleón, od hmotnostného čísla A . Najväčšou mernou väzbovou energiou nukleónov sa vyznačujú stabilné jadrá v oblasti triády železa.



Obr. 42.2. Merná väzbová energia jadier

Empiricky sa zistilo, že väčšina stabilných nuklidov obsahuje párný počet protónov i neutrónov. Niektoré jadrá s tzv. *magickým počtom* (2, 8, 20, 28, 50, 82, 126, 184) protónov alebo neutrónov sa vyznačujú zvýšenou mernou väzbovou energiou. Sú to napr. nuklidy ${}^4\text{He}$, ${}^{16}\text{O}$, ${}^{28}\text{Si}$, ${}^{40}\text{Ca}$, ${}^{62}\text{Ni}$, ${}^{88}\text{Sr}$, ${}^{140}\text{Ce}$ a ${}^{208}\text{Pb}$. Pri ľahších prvkoch sú do atómového čísla $Z < 20$ najstabilnejšie jadrá s rovnakým počtom protónov a neutrónov. Jadrá ťažších prvkov sa vyznačujú zvýšeným pomerom neutrónov k protónom (asi 3 : 2) a v jadrách s vysokým počtom protónov (vyše 130) malo by natoľko prevládať elektrostatické odpudzovanie, nevyvážené priťažlivými jadrovými silami, že takéto ťažké nuklidy by prakticky nemali existovať.

Súčasný model jadra sa usilujú vysvetliť pozorované vlastnosti jadier, medzi inými i to, prečo sú určité nuklidy stabilnejšie než iné. *Hladinový model* jadra napr. uvažuje podľa analógie so stavbou elektrónových obalov isté usporiadanie nukleónov v jadre na kvantovaných energetických hladinách. Pri zaplnení týchto hladín, v súlade s Pauliho princípom, sa dosahujú najstabilnejšie konfigurácie nukleónov v jadre analogicky, ako uzatvorenie elektrónových obalov pri atónoch vzácných plynov.

Všimnime si základné rysy hladinového modelu, ktoré nám priblížia spoločný prístup k teórii jadra a elektrónového obalu ako k problému mnohých častíc. Podobne ako elektróny v atóme sa nukleóny považujú za nezávislé častice v centrálnom poli jadra. Energetické stavy nukleónov sa charakterizujú *hlavným kvantovým číslom* ($n = 1, 2, 3, \dots$), *orbitálnym kvantovým číslom* ($l = 0, 1, 2, \dots$) a *spinovým kvantovým číslom* (s). Kvantové číslo n je však na rozdiel od

vodíkového atómu definované z počtu guľových uzlových plôch $n - 1$ (a nie $n - l - 1$). Z toho vyplýva, že môže byť $l > n - 1$ (hladiny ls, ale i lp, ld a pod.). V súlade s Pauliho princípom pri danom n môže byť na každej hladine $2(2l + 1)$ protónov alebo neutrónov. To znamená, že na hladine ls ($n = 1, l = 0$) môžu byť dva nukleóny, na hladine lp ($n = 1, l = 1$) šesť nukleónov atď. Podstatné zjednodušenie v hladinovom modeli sa dosiahne tým, že sa neuvažujú interakcie nukleón—nukleón, ale iba závislosť potenciálnej energie nukleónu od stredy jadra. Riešenie Schrödingerovej vlnovej rovnice takéhoto izotropného harmonického oscilátora vedie k tomu, že hladiny s rovnakou hodnotou súčtu $2n + l$ majú rovnakú energiu. Sú to napr. hladiny ld ($n = 1, l = 2$) a 2s ($n = 2, l = 0$) s počtom nukleónov $10 + 2 = 12$, ďalej 1f a 2p obsadené 20 nukleónmi atď. Na ďalšie zosúhlasenie pozorovanej mimoriadnej stability jadier s magickým počtom neutrónov alebo protónov sa uvažuje rozštiepenie energetických hladín s kvantovým číslom $l > 0$ na dve podhladiny podľa orientácie spinu nukleónu oproti orbitálnemu momentu hybnosti (tzv. *spin-orbitová interakcia*).

Jadrá s obsadenými protónovými a neutrónovými hladinami majú symetrickú sférickú formu a zvýšenú stabilitu oproti susedným nuklidom. Hladinový model jadra nepodáva však také vysvetlenie periodicity stability jadier a ich vlastností, ako sa našlo v Mendelejevovej periodickej sústave, čo vyplýva zrejme zo zložitejšieho charakteru jadrových síl. Na jeho základe sa však predpokladá zvýšená stabilita niektorých transuránov s uzavretými hladinami nukleónov. Pritom sa namiesto magického atómového čísla $Z = 126$ predpokladá uzavretie protónovej hladiny už pri $Z = 114$, čo súvisí s vplyvom coulombovského odpudzovania protónov. Pre „superjadrá“ s magickými číslami neutrónov a protónov súčasne, aké by mali mať nuklidy $^{294}110$ (ekaplutina), $^{298}114$ (ekaoľovo), prípadnej $^{310}126$ (ekaplutónium), sa očakáva zvýšená stabilita, porovnateľná so stabilitou prírodných izotopov uránu, takže sa môžu nachádzať i v prírode.

Iným prístupom v teórii jadra sa vyznačuje napr. *kvapkový model*, ktorý uvažuje chaotický pohyb nukleónov v jadre podobne, ako pohyb molekúl v kvapke látky. Ďalší pokrok sa dosiahol pomocou „*kollektívnych*“ modelov, ktoré opisujú pohyb uzavretých hladín nukleónov, ako „*kostry*“ jadra, vcelku, a súčasne pohyb nukleónov v neuzavretých obaloch. Vonkajšie nukleóny (nad uzavretými hladinami) deformujú sférické jadro, ktoré potom podlieha vibráciám a rotáciám podobne ako viacatómové molekuly, ale prirodzene s podstatne vyššími energetickými hladinami.

Jadrové reakcie

Po tom, čo sme si osvetlili charakter jadrových síl, nás neprekvapí, že atómové jadrá v „našich“ podmienkach navzájom nereagujú.

Prvou prekážkou je už existencia elektrónových obalov, ktoré nedovoľujú atómovým jadrám ani zďaleka priblížiť sa na dosah jadrových síl. Stredná medzijadrová vzdialenosť napr. dvoch protónov v molekule vodíka je 74 pm a pri vzájomnej vibrácii v rámci tejto molekuly sa môžu priblížiť maximálne na vzdialenosť 10 pm, čo je o 4 poriadky viac, než je dosah jadrových interakcií (1 pm = 10^3 fm). Obdobné pomery platia aj pre iné atómy a molekuly.

Druhou prekážkou je vzájomné elektrostatické odpudzovanie samotných súhlasne nabitých jadier. Jeho energia bude určená na základe Coulombovho zákona vzťahom

$$E = \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{l} \quad (42.1)$$

Náboje sú vyjadrené ako súčin atómových čísel Z_1 a Z_2 a elementárneho náboja e , a minimálna vzdialenosť jadier je určená ako súčet ich polomerov r_1 a r_2 ($r_1 + r_2 = l$), pre ktoré približne platí, že sú úmerné tretej odmocnine z hmotnostného čísla A

$$r = 1,5 \cdot 10^{-15} A^{1/3} \quad [\text{m}] \quad (42.2)$$

Zo vzťahov (42.1) a (42.2) možno získať jednoduchý približný vzorec pre výpočet maximálnej energie elektrostatického odpudzovania jadier (v megaelektrónvoltoch)

$$E = \frac{Z_1 \cdot Z_2}{A_1^{1/3} + A_2^{1/3}} \quad [\text{MeV}] \quad (42.3)$$

Napríklad maximálne odpudzovanie protónov ($Z_1 = Z_2 = 1$, $A_1 = A_2 = 1$) má hodnotu $E = 0,5$ MeV, čo je energia potrebná na to, aby sa protón priblížil na dosah jadrových síl druhého protónu. Energia coulombovského odpudzovania dvoch uránových jadier ($Z_1 = Z_2 = 92$, $A_1 = A_2 = 238$) je až 1 500 MeV.

Dajú sa získať atómové jadrá s takou vysokou energiou? Stredná kinetická energia atómov (molekúl) pri teplote T (presnejšie stredná energia pripadajúca na dva stupne voľnosti častíc) je určená Boltzmannovým vzťahom

$$E = k \cdot T \quad (42.4)$$

kde k je Boltzmannova konštanta ($k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 8,62 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$). Zo vzťahu (42.4) vyplýva, že pri zvyčajnom rozmedzí teplôt 300 až 3 000 K je stredná kinetická energia atómov iba 0,025 až 0,25 eV. Pravda, istá časť atómov má vyššiu energiu, avšak pravdepodobnosť získania energie potrebnej pre jadrovú reakciu je pri uvedených teplotách nulová. Vo veľkom súbore atómov sa preto jadrové reakcie dajú vyvolať iba pri prenikavom zvýšení teploty, poriadkovo na 10^8 až 10^9 K, nejakým vonkajším zásahom (tzv. *termojadrové reakcie*).

Druhým možným prístupom je urýchlenie atómových jadier (alebo ionizovaných atómov) v silných elektrických poliach. Tento spôsob je obmedzený už tým, že prvotne treba získať ióny z neutrónnych atómov alebo molekúl, aké sa vyskytujú v plynej forme (napr. protóny, čiže voľné ióny H^+ možno získať ionizáciou molekulového vodíka vo vákuu); má preto produktivitu obmedzenú množstvami iónov, ktoré možno získať a udržiavať v urýchlennom zväzku. Na súčasných urýchľovačoch nabitých častíc sa intenzita urýchľovaných iónov pohybuje zhruba v rozmedzí 0,01 až 100 μA (10^{11} až 10^{15} iónov za sekundu) a udeľuje sa im energia 5 až 10 000 MeV (pravda, každé zväčšenie energie je vykúpené znížením intenzity).

Tretou možnosťou, ktorá sa však historicky využila ako prvá (E. Rutherford 1919), je vyvolanie jadrových reakcií pomocou vysokoenergetických častíc α , ktoré vznikajú pri rádioaktívnej premene. V tomto prípade sa zrejme dajú uskutočniť iba jadrové reakcie vyvolané héliovými jadrami s inými ľahkými jadrami (nízka potenciálová bariéra) a v obmedzenom meradle, v ktorom sú prístupné intenzívne zdroje žiarenia α (napr. rádium a polónium).

Z uvedeného sa dá uzavrieť, že jadrové reakcie možno realizovať v takom meradle, v akom disponujeme zdrojmi vysokoenergetických bombardujúcich častíc. V chemických reakciách, ktoré uskutočňujeme, reagujú obrovské počty molekúl, preto ich rýchlosť v sa vyjadruje cez koncentrácie reagujúcich látok c_{B1} , c_{B2} , ... v prípade reakcií druhého poriadku (str. 185)

$$v = k c_{B1} \cdot c_{B2} \quad [\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (42.5)$$

Rýchlosť jadrových reakcií je vhodnejšie vyjadriť pomocou hustoty toku bombardujúcich častíc $\varphi (\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$ a koncentrácie bombardovaných (terčových) jadier $n (\text{m}^{-3})$, ako rýchlosť jednotlivých reakčných aktov

$$v = \sigma \cdot \varphi \cdot n \quad [\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (42.6)$$

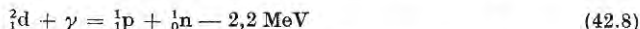
Súčiniteľ σ , vyjadrujúci pravdepodobnosť danej reakcie, závisí od energie interagujúcich častíc a od ich charakteru a má teda podobný význam ako rýchlostná konštanta chemickej reakcie. Z rozmerov v , φ a n vyplýva, že σ má rozmer plochy (m^2) a nazýva sa *účinný prierez jadrovej reakcie*. Jeho hodnoty bývajú blízke ku geometrickému prierezu jadier, ktorý je poriadkovo 10^{-28} m², ale môžu byť aj značne menšie i väčšie. Je zrejme, že pri koncentrácii atómov $n = 10^{28} \text{ m}^{-3}$ a dosiahnutí vysokej hustoty toku bombardujúcich častíc $\varphi = 10^{18} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ bude rýchlosť jadrovej reakcie s účinným prierezom $\sigma = 10^{-28} \text{ m}^2$ poriadkovo $10^{18} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, čiže za sekundu bude reagovať iba jedno jadro z 10^{10} jadier. Zo vzťahu (42.5) však vyplýva, že pri hoci pomalejšej chemickej reakcii druhého poriadku s hodnotou $k = 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ a pri koncentraciách $c_{B1} = c_{B2} = 1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ reaguje za sekundu 10^{-5} mólu v 1 m³, t. j. jedna z 10^5 molekúl. Chemická reakcia môže navyše prebiehať v ľubovoľne veľkých objemoch a reaktivita atómov sa s časom nemení. Bombardujúce nabitú časticu sa naopak získavajú v relatívne úzkom zväzku a pri ich prenikaní do terčovej látky sa podstatná časť ich energie rozptýli pružnými zrážkami s atómovými jadrami a zrážkami s elektrónovými obalmi, takže v hrubších vrstvách (už desiatiny milimetra v tuhých látkach!) sa podstatná časť z nich rýchlo a nenávratne zabrzdí skôr, než stačí vyvolať jadrovú reakciu. Iné platí iba o neutrónoch, o ktorých budeme písať v ďalšom texte.

Vráťme sa teraz k uvažovanej reakcii dvoch protónov. Ak sa prekoná ich coulombovské odpudzovanie a priblížia sa na dosah jadrových síl, môže prebehnúť jadrová reakcia, pri ktorej vznikne jadro deutéria a uvoľní sa pozitron



Pokojuv hmotnosť (pokojuv energia) reakčných produktov (deuteronu a pozitronu) je menšia, než pokojuv hmotnosť dvoch vodíkových atómov a úbytok pokojuvej hmotnosti (pokojuvej energie) sústavy sa prejaví uvoľnením kinetickej energie 0,42 MeV. Sú prirodzene i také jadrové reakcie, pri ktorých dochádza k zvyšovaniu pokojuvej energie častíc a prebiehajú iba

vtedy, ak bombardujúce častice majú dostatočnú kinetickú energiu na pokrytie tohto schodku (endoenergetické jadrové reakcie). Príkladom môže byť jadrová reakcia rozštiepenia deutéria kvantom γ -žiarenia



ktorá si vyžaduje dodanie energie 2,2 MeV. Takúto energiu, ekvivalentnú väzbovej energii deuteronu, musí mať fotón, aby uvedenú reakciu mohol vyvolať.

Všeobecne sa dá *energetický efekt reakcie* (uvoľňovaná energia) Q vypočítať podľa jednoduchého vzorca, ktorý vyplýva z Einsteinovho vzťahu medzi hmotnosťou a energiou (pozri str. 23)

$$Q = (m_{\text{zač}} - m_{\text{koneč}}) \cdot 931 \quad [\text{MeV}] \quad (42.9)$$

kde $m_{\text{zač}}$ je súčet pokojových hmotností všetkých (prakticky dvoch) reagujúcich častíc, vyjadrený v jednotkách atómovej hmotnosti a $m_{\text{koneč}}$ je rovnaký súčet pre vznikajúce častice. Treba zdôrazniť, že existuje princípálny rozdiel medzi energiou, ktorá je potrebná na prekonanie coulombovského odpudzovania (rovnica (42.3)), a energiou potrebnou pre endoenergetickú reakciu v zmysle vzťahu (42.9). Vlnové vlastnosti mikročastíc umožňujú s určitou pravdepodobnosťou prekonať coulombovskú bariéru i vtedy, ak ich kinetická energia je menšia („presiaknutie“ cez bariéru, známe ako tzv. *tunelový jav*); ak by však ich energia nepostačovala na zvýšenie hmotnosti v pokoji vznikajúcich častíc, prípadne i ich kinetickej energie, reakcia by nemohla prebehnúť, lebo by to protirečilo zachovaniu celkovej energie sústavy. Očividné je to pri fotónoch, ktoré môžu preniknúť do jadra bez toho, aby museli prekonávať elektrostatické odpudzovanie jadra, avšak ak majú vyvolať endoenergetickú reakciu, musia mať dostatočnú kinetickú energiu. Coulombovská bariéra má teda charakter aktivačnej energie reakcie.

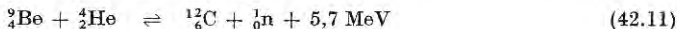
Skutočnosť, že reakcia je z energetického hľadiska možná, neznamená ešte, že bude prebiehať dostatočne rýchlo. Konkrétne uvažovaná reakcia dvoch protónov — reakcia (42.7) — má i pri ich energii približne 1 MeV taký extrémne malý účinný prierez (10^{-51} m²), že iba nepatrná časť zrážok protónov vedie k tejto reakcii. Vyplyva to z toho, že v danom prípade jadrové sily medzi samotnými protónmi sú slabšie, než sily v sústavách neutrón—protón.

Iným druhom častíc, ktoré prenikajú do jadra bez toho, aby museli prekonať coulombovskú bariéru, sú neutróny. Neutróny, na rozdiel od všetkých ostatných bombardujúcich častíc, nestrácajú svoju schopnosť interagovať s jadrom ani vtedy, keď sa ich rýchlosť znižuje zrážkami s jadrami, až sa priemerne do energie tepelného pohybu okolitých molekúl. Dokonca, a to súvisí s ich väčšou vlnovou dĺžkou po spomalení, pri spomalených čiže tepelných neutrónoch je väčšia pravdepodobnosť preniknutia do atómového jadra. Reakcia veľmi často prebieha tak, že neutrón sa zachytí jadrom, a energia zodpovedajúca väzbovej energii nukleónu v jadre sa vyžiari v podobe fotonov. Napríklad zachytenie neutrónu protónom prebieha podľa rovnice



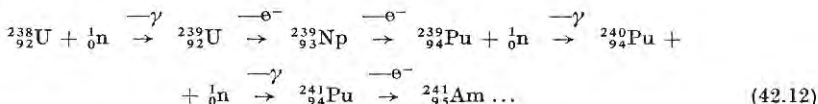
Pri vytvorení jadra deutéria sa musí uvoľniť energia 2,2 MeV, a to v podobe kvanta γ -žiarania a kinetickej energie deutéria. Je to teda opačný proces, ako reakcia (42.8).

Ako to vyplýva z vratných reakcií (42.8) a (42.10), sú rovnovážne jadrové reakcie vo veľkých súboroch častíc možné, ak si pravda reakčné produkty zachovávajú svoju reakčnú schopnosť alebo neunikajú zo sústavy. V našich podmienkach to tak nie je, pretože energia „horúcich“ častíc, ktoré vznikajú pri jadrovej reakcii, sa okamžite rozptyľuje medzi okolitými atómami „chladnej“ terčovvej látky. „Jadrová rovnováha“ typu

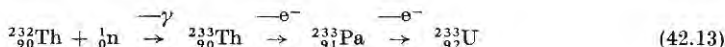


je však možná v silne zahriatych telesách, akými sú hviezdy.

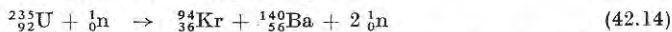
Neutróny môžeme považovať za ideálne častice na uskutočňovanie jadrových reakcií. Postupným zachytávaním neutrónov, kombinovaným so samovoľným vyžarovaním elektrónov, možno v princípe uskutočňovať ľubovoľné transmutácie prvkov, napr.:



alebo



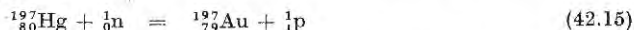
Raď príkladov tohto druhu poznáme z kapitoly o aktinoidoch (pozri str. 578). Problém uskutočnenia neutrónových reakcií je však v tom, že nedisponujeme „voľnými“ neutrónmi; všetky neutróny sú už viazané v existujúcich atómových jadrách a odtiaľ sa uvoľňujú iba pri iných jadrových premenách, napr. v reakcii (42.11). Z hľadiska uvoľňovania neutrónov sú dôležité reakcie štiepenia ťažkých jadier. V nuklidoch s vysokým atómovým číslom, ako sme spomenuli na začiatku, je pomer neutrónov k protónom vyšší, než pri nuklidoch s menším atómovým číslom. To znamená, že pri rozštiepení ťažkého jadra by sa mal získať okrem ľahších jadier aj istý počet voľných, nadbytočných neutrónov. Reakcie štiepenia skutočne takto prebiehajú. Ak napr. jadro $^{235}_{92}\text{U}$ zachytí nejaký nukleón, najjednoduchšie neutrón, jadro sa uvedie do kmitavého pohybu a môže sa rozštiepiť ako kladne nabitá kvapka, napr.:



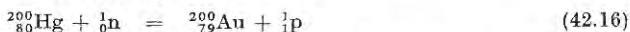
Namiesto jedného neutrónu, ktorý vyvolal túto reakciu, vzniknú teda pri nej dva nové neutróny, ktoré môžu ďalej reagovať a reakcia môže reťazovite (lavínovite) pokračovať (porovnaj str. 191). Na udržiavanie regulovanej reťazovej štiepnej reakcie po jej rozvinutí postačuje, ak za každý neutrón, ktorý v sústave zaniká (ľubovoľnou inou, nielen štiepnou reakciou), vznikne priemerne jeden nový neutrón. To znamená, že každý nadpočetný neutrón, ktorý vzniká pri štiepení jadier, vyvolá jadrovú reakciu iného typu. Súbežne so štiepnou reakciou v uráne napr. vždy prebieha reakcia (42.12), ale v prítomnosti iných látok môžu prebiehať aj iné jadrové reakcie.

Hustota neutrónových tokov v jadrových reaktoroch sa pohybuje asi 10^{16} až $10^{19} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. To znamená, že sú mohutným zdrojom neutrónov, ktorý môže produkovať v technologickom meradle nové prvky alebo rádionuklidy; reakcia s nuklidom ^{238}U dáva predovšetkým cenný štiepitelný nuklid ^{239}Pu , ktorý sa nevyskytuje v prírode (na Zemi). Produkcia stabilných nuklidov, ktoré sa, hoci v menšom množstve — nachádzajú v prírode, by bola neúčelná.

Na transmutáciu ortuti na zlato by sa napr. musela uvažovať reakcia, pri ktorej by vznikol nuklid $^{197}_{80}\text{Au}$ (jediný stabilný izotop zlata), čiže reakcia, pri ktorej by z izotopu ortuti po zachytení neutrónu ubudol jeden protón



Nuklid ^{197}Hg sa však v prírodnej ortuti nenachádza, pretože je rádioaktívny a krátkožijúci. Zo stabilných izotopov ortuti môžu naopak, vznikáť uvedeným typom reakcie iba nuklidy odlišné od izotopu ^{197}Au a teda rádioaktívne, napr.:



Percentuálny obsah vznikajúceho zlata v ožarovanej ortuti by bol pritom ešte menší, než jeho výskyt v bežných horninách alebo v riečnych vodách, avšak rádioaktivita vznikajúcich nuklidov môže byť značná a tým sú vlastne unikátnejšie, ako prírodné zlato.

Na získavanie umelých rádionuklidov a rádioaktívnych prvkov sa používajú reaktorové neutróny. Napríklad neutrónovou reakciou z izotopu dusíka ^{14}N vzniká cenný rádioaktívny izotop uhlíka ^{14}C



Ako terčovú látku možno do reaktora použiť nie plynňý dusík, ale nejakú jeho tuhú zlúčeninu, napr. amónnu soľ. Nuklid ^{14}C , ktorý vznikne z dusikového jadra, má vysokú kinetickú energiu a správa sa ako „horúci“ atóm; trhá pôvodné chemické väzby s vodíkom a vzápätí prudko reaguje s inými okolitými atómami. O rozmanitosti reakcií horúcich atómov svedčí to, že v prípade síranu amónneho ožiareného neutrónmi a rozpusteného vo vode, nájde sa nuklid ^{14}C nielen vo forme molekúl $^{14}\text{CO}_2$ a H^{14}CN , ale i v molekulách kyseliny mravčej, formaldehydu, močoviny, metánu a iných. Obdobne sa chemicky „nezvyčajne“ môžu správať aj iné produkty jadrových reakcií, čo je markantné najmä vtedy, ak sa môžu vyskytovať vo viacerých oxidačných stupňoch. Dôsledkom jadrovej premeny v molekulách sú preto i špecifické, viac alebo menej podstatné chemické zmeny. Pretože látkových množstiev produktov jadrových premen sú veľmi malé (s výnimkou reťazových štiepných reakcií), dajú sa formy chemickej stabilizácie sledovať len vtedy, ak jadrovou reakciou vznikajú rádionuklidy, dokázateľné takými citlivými metódami, ako sú metódy registrácie rádioaktívneho žiarenia.

Jadrové premeny ako zdroj energie

Naším dosiaľ najvýznamnejším zdrojom energie je spaľovanie fosílnych palív, avšak využitie energie, ktorá sa uvoľňuje pri niektorých jadrových reakciách, je aktuálne už v súčasnosti.

Ľubovoľný mechanizmus uvoľnenia energie je spojený s takou prestavbou atómov, molekúl i jadier, pri ktorej z voľnejšie viazaných sústav vznikajú pevnejšie viazané sústavy. Uvoľnená energia sa prejaví ako kinetická energia častíc, čiže ako energia tepelného pohybu reakčných produktov.

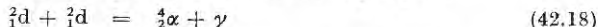
Pretože atómové jadrá s najväčšou mernou väzbovou energiou sa nachádzajú pri prvkoch v strede Mendelejevovej periodickej sústavy (obr. 42.2), principiálne existujú dva spôsoby celkového uvoľnenia energie jadra

1. štiepenie ťažkých jadier,
2. syntéza (fúzia) ľahkých jadier.

O reakcii štiepenia sme hovorili na príklade nuklidu ^{235}U . Energia reakcie štiepenia ťažkých jadier prevyšuje poriadkovo stokrát energiu, uvoľňovanú pri iných typoch exoenergetických jadrových reakcií a nemenej dôležité pre jej praktické využitie je to, že pri štiepení jadra sa uvoľňujú dva až tri neutróny, čo umožňuje lavínovité rozvinutie reakcie. Pre praktické využitie (štiepenie pomalými neutrónmi) má vhodné vlastnosti iba jediný nuklid, ktorý sa nachádza v prírode, a to spomínaný nuklid ^{235}U ; jeho obsah v prírodnom uráne je však iba 0,72 %.

Teoretická výhrevnosť uránového jadrového paliva, vzhľadom na obsah nuklidu ^{235}U , je $5,9 \cdot 10^8 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ (pri fosilných palivách je to asi $3 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$). Pretože v priebehu reakcie v reaktore klesá obsah štiepiteľného nuklidu ^{235}U a stúpa obsah štiepných produktov, z ktorých niektoré silne pohlcujú neutróny, zhoršuje sa neutrónová bilancia a praktický stupeň vyhorenia nuklidu ^{235}U je menší. Súbežne so štiepením nuklidu ^{235}U vzniká z najrozšírenejšieho prírodného izotopu uránu ^{238}U ďalší štiepiteľný materiál, umelý nuklid ^{239}Pu , a to reakciou (42.12). Neutrónovým ožarováním prírodného tória v reaktore možno získať tretí prístupný štiepiteľný materiál, umelý nuklid ^{233}U (reakcia (42.13)). Prvoradou snahou súčasnosti je konštruovať také jadrové reaktory, ktoré popri spaľovaní prírodného nuklidu ^{235}U v maximálnom meradle konvertujú neshiepiteľné prírodné materiály (nuklidy ^{238}U a ^{232}Th) na umelé štiepiteľné nuklidy (^{239}Pu a ^{233}U). Účelnosť a výhodnosť reaktorov s reprodukciou štiepiteľných materiálov bude podstatne závisieť od efektívnosti chemickej regenerácie ožiareného paliva.

Syntéza ľahkých jadier je tiež exoenergetickou jadrovou reakciou. Príkladom je reakcia (42.7), ktorá je však veľmi pomalá. Účinnnejšie prebieha fúzia deutériových jadier



ktorej energetický efekt je vysoký (23,8 MeV), pretože vzniká mimoriadne stabilné jadro hélia-4.

Problém je v tom, ako prinútiť reagovať veľké množstvá deutériových jadier; nedá sa využiť reakčná schopnosť produktov, akými boli štiepne neutróny, ani východiskových jadier, pokiaľ ich neutrónujeme pri vysokej teplote, ako sa to deje na Slnku a iných hviezdach. Na zariadení TOKAMAK (ZSSR 1970) sa podarilo zohriať plazmovú snúru (zhluk jadier a voľných elektrónov) s hustotou častíc $4 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ na teplotu $7 \cdot 10^6 \text{ K}$ na dobu 0,05 sekundy. Predpokladá sa, že ak sa v plazme s hustotou $\approx 10^{22} \text{ m}^{-3}$ podarí zvýšiť teplotu na 10^8 K a udržať ju desaťkrát dlhšie, bude otázka praktického využitia regulovanej termojadrovej reakcie blízka k vyriešeniu.

Samovoľné jadrové premeny

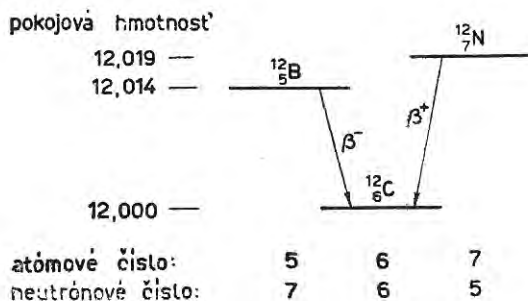
Súčasné izotopové zloženie prvkov a ich pomerné zastúpenie je dôsledkom jadrových reakcií, ktoré prebiehali pri evolúcii tej či onej časti vesmíru.

Podmienky, pri ktorých mohli vo veľkom meradle prebiehať jadrové reakcie spôsobené medzijadrovými zrážkami, už zanikli. Ak odhliadneme od jadrových reakcií, ktoré vyvoláva vysokoenergetické kozmické žiarenie (prúd urýchlených atómových jadier, prevažne protónov a α -častíc, ktoré dopadajú na Zem z medzihviezdneho priestoru), môžu prebiehať v našich prírodných podmienkach iba jadrové premeny izolovaných jadier. Pri väčšine prírodných nuklidov nepozorujeme známky samovoľných premien. Je to prirodzené čiastočne už preto, lebo naša Zem je dostatočne stará (asi $3,5 \cdot 10^9$ rokov), aby stačila prebehnúť premena väčšiny „menej“ stabilných nuklidov (takto „vymreli“ napr. všetky izotopy technécia).

O stabilite chemických látok hovoríme v súvislosti s podmienkami, v ktorých sa látka nachádza. Ak je väzbová energia molekúl tohto istého poriadku ako stredná energia tepelného pohybu, molekuly sa budú rozpadávať. Aké kritérium bude vhodné pre posúdenie stability jadier?

I najjednoduchšie jadro, jadro atómu vodíka, by sa zdanlivo mohlo premeniť spôsobom, že by pritiahlo elektrón z elektrónového obalu a „zneutralizovalo“ by sa na neutrón. Avšak pokojová energia neutrónu je väčšia (1,008 66 u) než pokojová energia vodíkového atómu (1,007 82 u), a preto tento proces nemôže prebiehať.

Všeobecne môžeme formulovať, že samovoľné (rádioaktívne) prameny jadier (atómov) sú možné iba vtedy, ak sa pri nich znižuje pokojová hmotnosť sústavy (ak sa uvoľňuje energia). V predchádzajúcom prípade je reálny opačný proces, samovoľná premena neutrónu na protón a elektrón. Spôsob premeny jadier, pri ktorom sa zachytáva najbližší elektrón z elektrónového obalu, nie je síce možný vo vodíkovom atóme, ale je známy pri mnohých iných nuklidoch, medzi iným pri prírodnom nuklide $^{40}_{19}\text{K}$, ktorý sa takto premieňa na nuklid $^{40}_{18}\text{Ar}$.



Obr. 42.3. Diagram premeny izobarov ^{12}B , ^{12}C a ^{12}N

Aj rôzne iné jadrá si môžu vysielaním elektrónov alebo pozitronov samovoľne upravovať pomer protónov a neutrónov v jadre v prospech stabilnejšej konfigurácie. Je to jeden z najrozšírenejších typov samovoľnej, rádioaktívnej premeny, ktorý je známy ako premena β . Vezmime si ako príklad tri nuklidy s rovnakým počtom nukleónov (tzv. *izobary*): $^{12}_{5}\text{B}$, $^{12}_{6}\text{C}$ a $^{12}_{7}\text{N}$. Zodpovedajúce pokojové hmotnosti týchto nuklidov sú 12,014 u, 12,000 u a 12,019 u (obr. 42.3); nasvedčujú o tom, že v nuklide ^{12}C tvorí šesť protónov a šesť neutrónov stabilnejšiu konfiguráciu, ako päť protónov a sedem neutrónov v nuklide ^{12}B alebo sedem protónov a päť neutrónov v nuklide ^{12}N . Z toho vyplýva, že energeticky je možná ako premena nuklidu ^{12}B s vyžiaraním elektrónu (vnútorná premena jedného neutrónu na protón), tak aj premena nuklidu ^{12}N s vyžiaraním pozitronu (premena protónu v jadre na neutrón). Obidve premeny sú veľmi rýchle (majú polčas premeny asi stotinu sekundy), a preto je zrejmé, že ani nuklid ^{12}B , ani nuklid ^{12}N sa v prírodnom bôre, prípadne v dusíku nenachádzajú.

Iným typom rádioaktívnej premeny je premena α , pomocou ktorej sa najmä ťažké jadrá stabilizujú vyžiaraním menšieho a veľmi stabilného héliového jadra. Pre najťažšie jadrá je charakteristickým typom samovoľnej premeny spontánne štiepenie, ktoré prebieha podobne ako štiepenie neutrónmi, ale nie je vyvolané nijakými vonkajšími časticami a vplyvmi.

Popri uvedených typoch rádioaktívnych premien neodlišujeme iné druhy samovoľnej premeny jadier. Ostatné premeny (napr. emisie neutrónov alebo protónov) prebiehajú vzápätí za jadrovými reakciami a možno ich považovať za súbežné alebo len málo oneskorené procesy. To súčasne znamená, že všetky nuklidy, ktoré sa z energetických dôvodov nemôžu premieňať niektorým z uvedených typov rádioaktívnej premeny, definujeme ako stabilné nuklidy.

Pravda, všetky známe jadrá, okrem deutéria a hélia, sa môžu vyskytovať (najmä bezprostredne po jadrových premenách) vo vzbuđenom stave. Rozdiely medzi energetickými hladinami nukleónov v jadre sú poriadkovo 0,01 až 5 MeV, takže vyžarované kvantá elektromagnetického žiarenia pri prechodoch z vyšších energetických hladín na nižšie majú o niekoľko poriadkov väčšiu energiu, ako elektrónové prechody v atónoch a sú na extrémne krátkovlnnom, vysokoenergetickom okraji spektra elektromagnetického žiarenia (kvantá γ -žiarenia; pozri obr. 3.11). Pomerne pomalý prechod zo vzbuđeného do základného stavu jadra je tiež druhom samovoľnej premeny, ktorá sa označuje ako premena γ . Pri premene γ sa očividne nemení zloženie nuklidu, ale iba jeho energetický stav.

Existencia rádionuklidov v prírode nie je už taká zriedkavá, za akú sa zvyčajne považuje. Okrem všeobecne známych prírodných rádioaktívnych prvkov od polónia až po urán, asi 20 ďalších prvkov obsahuje dlhožijúce rádionuklidy, ktorých polčasy premeny sa pohybujú od 10^9 do 10^{21} rokov. Energia uvoľňovaná pri rádioaktívnej premene rádionuklidov v zemskej kôre zrejme úplne stačí kompenzovať straty tepelnej energie, vyžarovanej zemským povrchom do priestoru.

Pomerná stálosť izotopového zloženia prvkov v prírode má, ako vieme, pre chémiu mimoriadny význam, pretože od nej závisí stálosť priemerných atómových hmotností prvkov (porovnaj str. 49). Súčasne zmenou izotopového zloženia prvkov, napr. zavedením rádioaktívneho izotopu, ktorý sa nevyskytuje v prírodnej zmesi izotopov, dajú sa získať „izotopové modifikácie“ prvku, častejšie nazývané „izotopovo označené“ prvky. Ich chemické vlastnosti sú s veľkou presnosťou totožné (s výnimkou izotopov najľahších prvkov) s vlastnosťami prírodného prvku. Chémia tým disponuje efektívnym prostriedkom štúdia zložitých chemických reakcií, ako sú najmä biochemické procesy. Ak napr. viacero zlúčenín toho istého prvku reaguje a poskytuje rovnaký produkt, dá sa izotopovým označením jednej z východiskových látok zistiť spôsob jej reagovania akoby nezávisle od ostatných, čiže môže sa odlíšiť, ako reaguje prvok viazaný v danej a nie v inej zlúčenine.

Týmto a ďalšími problémami, ktoré súvisia so štúdiom chemických reakcií a javov s prihliadnutím na špecifické vplyvy atómových jadier a s využitím ich špecifických vlastností, ako i naopak, sa zaoberá vedný odbor *jadrová chémia*.

43. PRÍLOHY

NÁZVOSLOVIE ANORGANICKÝCH LÁTOK

Názvy anorganických zlúčenín¹⁾ sú spravidla umelé slová, ktoré vystihujú chemické zloženie a sú v súlade so štruktúrou pomenovanej zlúčeniny. Zložené sú obvykle z podstatného mena (charakterizujúceho negatívnu zložku zlúčeniny, napr. anión) a z prídavného mena (charakterizujúceho pozitívnu zložku zlúčeniny, napr. kation).

Binárne zlúčeniny a ich deriváty

Anióny

V názvoch binárnych zlúčenín sa názov negatívnej zložky (aniónu), obsahujúcej len atómy jedného prvku, utvorí pripojením prípony -id (-idový anión) k poslovenčému koreňu latinského názvu prvku (porovnaj str. 30). Prípona -id nevyjadruje číselnú hodnotu oxidačného stupňa prvku, ale len skutočnosť, že atóm prvku je v zápornom oxidačnom stupni, resp. v podobe aniónu.

Príklady:

H	hydrogenium	H ^{-I}	hydrid
D	deuterium	D ^{-I}	deuterid
C	carboneum	C ^{-IV}	karbid
N	nitrogenium	N ^{-III}	nitrid
O	oxygenium	O ^{-II}	oxid
F	fluorum	F ^{-I}	fluorid
Si	silicium	Si ^{-IV}	silieid
P	phosphorus	P ^{-III}	fosfid
S	sulfur	S ^{-II}	sulfid
Cl	chlorum	Cl ^{-I}	chlorid
As	arsenicum	As ^{-III}	arzenid
Se	selenium	Se ^{-II}	selenid
Br	bromum	Br ^{-I}	bromid
Te	tellurium	Te ^{-II}	telurid
I	iodum	I ^{-I}	jodid

¹⁾ Podrobnejšie sa slovenským a českým názvoslovím anorganických zlúčenín zaoberajú knižné publikácie:

M. Zikmund: Názvoslovie anorganických látok, IV. vyd., Slovenské pedagogické nakladateľstvo, Bratislava 1970.

Kolektív: Názvosloví anorganické chemie, Academia, Praha 1974.

Podobne sa tvoria aj skupinové názvy halogenid a chalkogenid.

Výnimkou je názov antimonid, keďže nie je odvodený od latinského názvu antimónu stibium Sb. Nesystémové názvy kyslíčník a sírník sa v odbornej literatúre nemajú používať a možno ich upotrebiť len ako triviálne názvy.

Ak anión obsahuje viac atómov toho istého prvku, vyjadrí sa v názve ich počet gréckymi číselnými predponami. Výnimkou sú názvy aniónov, obsahujúcich viac atómov kyslíka, dusíka alebo uhlíka, kde sa používajú odlišne utvorené nesystémové pomenovania.

Príklady:

S_2^{2-} disulfid	O_2^{2-} peroxid
S_4^{2-} tetrasulfid	O_2^- hyperoxid
S_n^{2-} polysulfid	O_3^- ozonid
I_3^- trijodid	N_3^- azid
I_7^- heptajodid	C_2^{2-} acetylid

Ak anión obsahuje aj atóm vodíka HI (nahraditeľný atómom kovu), vyjadríme túto skutočnosť predradením výrazu hydrogen pred názov východiskového aniónu. Odlišne je utvorený názov hydroxid (namiesto hydrogenoxid).

Príklady:

HS^- hydrogensulfid	HO^- hydroxid
HF_2^- hydrogendifluorid	HO_2^- hydrogenperoxid

Molekuly

Pre pomenovanie molekulových binárnych zlúčenín nekovov s vodíkom, v ktorých atóm vodíka má kladný oxidačný stupeň I, sa ako dôsledok tradície doteraz používajú jednoslovné názvy. Názov takýchto zlúčenín je zložené slovo, kde sa na prvom mieste uvádza pomenovanie elektronegatívnejšej zložky (so spojovacím -o-) a na druhom mieste je slovo vodík. Podobne sa tvoria aj názvy niektorých iných molekulových binárnych zlúčenín.

Príklady:

HCl chlorovodík	H_2S sírovodík
HCN kyanovodík	CS_2 sírouhlík
HSCN rodanovodík	NCl_3 chlorodusík

Vodné roztoky takýchto zlúčenín majú názvy kyselina chlorovodíková, kyselina sírovodíková a pod. Ich soli sú chloridy, sulfidy a pod. (porovnaj str. 287 a 313).

Niektoré zlúčeniny tohto typu majú len triviálne názvy, napr. voda H_2O , amoniak NH_3 , hydrazín N_2H_4 . Od nich odvodené viacatómové anióny, zložené z atómov viacerých prvkov, majú triviálne názvy takisto zakončené príponou -id (-idový anión).

Príklady:

NH_2^- amid	CN^- kyanid
NH_2^{2-} imid	SCN^- rodanid
$N_2H_3^-$ hydrazid	NH_2OH^- hydroxylamid

Podľa analógie s názvami organických zlúčenín sú tvorené napr. pomenovania metán CH_4 — silán SiH_4 . Pri tvorbe názvov derivátov týchto zlúčenín sa spravidla uplatňuje substitučný názvoslovný princíp: trichlórmétán (chloroform) CHCl_3 — trichlórsilán (silikochloroform) SiHCl_3 . Podobne sú utvorené názvy sulfán H_2S — disulfán H_2S_2 — dichlórdisulfán S_2Cl_2 ; fosfán PH_3 — trifenyfosfán $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ — difosfán P_2H_4 — tetrajóddifosfán P_2I_4 . Názvy fosfín, arzín a pod. nie sú systémové a používajú sa najmä v názvosloví elementoorganických zlúčenín.

Zlúčeniny bóru s vodíkom sa nazývajú *borány* (porovnaj str. 433). Vzhľadom na veľkú rozmanitosť a zložitú štruktúru bolo potrebné pre túto skupinu zlúčenín zaviesť osobitné názvoslovné pravidlá.

Počet atómov bóru v molekule boránu sa vyjadri gréckou číselnou predponou, počet atómov vodíka arabskou číslou v zátvorke za názvom zlúčeniny.

Príklady:

B_2H_6 diborán (6)

B_6H_{10} hexaborán (10)

B_4H_{10} tetraborán (10)

B_6H_{12} hexaborán (12)

V molekulách boránov atómy bóru vytvárajú skelet (kostru), ktorý môže byť otvorený, čo sa v názve vyjadri predponou *nido*, alebo zatvorený, čo sa vyjadri predponou *kloso*.

Príklady:

B_8H_{12} *nido*-oktaborán (12)

$\text{B}_{20}\text{H}_{16}$ *kloso*-ikosaborán (16)

Názvy substituovaných boránov sa tvoria podľa pravidiel substitučného názvoslovia.

Príklady:

BCl_2H dichlórborán (3)

B_4Cl_4 tetrachlór-*kloso*-tetraborán (4)

Borány tvoria rozmanité polyedrické *hydroborátové anióny*. Ich názov sa utvorí nahradením prípony -án v názve východiskového boránu príponou -át, pričom sa vynechá číselný údaj označujúci počet atómov vodíka (alebo substituovaných atómov) a nahradí sa arabskou číslou so znamienkom mínus, vyjadrujúcou náboj aniónu. Atómy vodíka sa označujú výrazom hydro.

Príklady:

$\text{B}_{10}\text{H}_{12}^{2-}$ anión dodekahydro-*kloso*-dekaborátový(2—)

$\text{B}_{12}\text{I}_{12}^{2-}$ anión dodekajód-*kloso*-dodekaborátový(2—)

$\text{Ca}(\text{B}_3\text{H}_8)_2$ bis(oktahydrotriborát(1—)) vápenatý

Nahradením atómov bóru v molekulách boránov atómami uhlíka vznikajú *karborány*. Ich názvy sa odvodzujú od názvu východiskového boránu, pričom sa pred jeho pomenovanie predradí kmeň poslovenčeného latinského názvu substituujúceho prvku s príponou -a (napr. carboneum — karba). Ak by do štruktúry zlúčeniny vstúpil iný prvok, ide o *heteroborány*. Namiesto názvov fosfor alebo železo sa tu používajú názvy fosfa-, ferra- a pod. Gréckou číselnou predponou sa vyjadri počet substituujúcich atómov a arabskými číslami ich poloha v skelete.

Príklady:

1,2- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ 1,2-dikarba-*kloso*-dodekaborán(12)

6,9- $\text{C}_2\text{B}_8\text{H}_{14}$ 6,9-dikarba-*nido*-dekaborán(14)

1,2- $\text{CPb}_{10}\text{H}_{11}$ 1-karba-2-fosfa-*kloso*-dodekaborán(11)

Katióny

Názvy pozitívnej (katiónovej) zložky, obsahujúcej len atómy jedného prvku, utvoria sa pripojením adjektívnych prípon, charakterizujúcich oxidačný stupeň prvku v zlúčenine, ku koreňu slovenského názvu prvku (porovnaj str. 30).

Oxidačný stupeň	Prípony	Príklady			
I	-ný, -ny	Li ^I	lítňý	Ag ^I	strieborný
II	-natý	Sr ^{II}	strontnatý	Zn ^{II}	zinočnatý
III	-itý	B ^{III}	boritý	Fe ^{III}	železitý
IV	-ičitý	Si ^{IV}	kremitý	Sn ^{IV}	cinicitý
V	-ičný, -ečný	N ^V	dusičný	P ^V	fosforečný
VI	-ový	S ^{VI}	sírový	U ^{VI}	uránový
VII	-istý	Cl ^{VII}	chloristý	Mn ^{VII}	manganistý
VIII	-ičelý	Os ^{VIII}	osmičelý	Xe ^{VIII}	xenoničelý

Oxidy, hydroxidy, soli

Názvy oxidov, hydroxidov a solí sa utvoria z príslušného podstatného a prídavného mena, ktoré charakterizujú zloženie zlúčeniny. Ak názov nie je jednoznačný, sprasní sa chemické zloženie pomocou gréckych číselných predpôn.

Príklady:

CO	oxid uhoľnatý	Na ₂ O ₂	peroxid sodný
BaS ₂	disulfid báratý	KO ₂	hyperoxid draselný
SnS ₂	sulfid ciničitý	Mg(OH) ₂	hydroxid horečnatý
IF ₇	fluorid jodistý	AlN	nitrid hlinitý

Ak zlúčenina obsahuje viac aniónov alebo katiónov, uvedú sa v názve oddelené spojovníkom. (Počet molekúl kryštálovej vody v zložení zlúčeniny sa vyjadri gréckou číselnou predponou pred slovom hydrát, pričom názov aniónu sa uvedie v genitíve.)

Príklady:

PbCl(OH)	chlorid-hydroxid olovnatý
AlO(OH)	hydroxid-oxid hlinitý
Bi(O)Cl	chlorid-oxid bizmutitý
POCl ₃	trichlorid-oxid fosforečný
UO ₂ Cl ₂	diechlorid-dioxid uránový
COS	oxid-sulfid uhličitý
Sb ₂ S ₂ O	oxid-bis(sulfid) antimonitý
MgTiO ₃	trioxid horečnato-titaničitý
NaNbO ₃	trioxid niobično-sodný
NaMgF ₃	fluorid horečnato-sodný
KMgCl ₃ · 6 H ₂ O	hexahydrát chloridu draselného-horečnatého
CaMg ₂ Cl ₆ · 12 H ₂ O	dodekahydrát chloridu dihorečnato-vápenatého

V prípade tzv. *nevalenčných zlúčenín* (hydridov, nitridov, arzenidov, karbidov, silicidov a pod.) uvádzame názov pozitívnejšej zložky v genitíve, pričom počet atómov jednotlivých zložiek, určený stechiometrickým vzorcom, vyjadríme gréckymi číselnými predponami.

Príklady:

Fe_3C	karbid triželeza	Mn_4N	nitrid tetramangánu
FeC_3	trikarbid železa	MnP_3	trifosfid mangánu
BaB_6	hexaborid bária	Ni_7Sb_3	triantimonid heptaniklu
Ti_2B_5	pentaborid ditiťanu	Ni_2Si_3	trisilicid diniklu

Oxokyseliny a ich soli

Názvy oxokyselín sú zložené z podstatného mena kyseliny a z prídavného mena, utvoreného spojením koreňa názvu základného prvku so zodpovedajúcou príponou, charakterizujúcou jeho oxidačný stupeň.

Názvy solí, odvodených od oxokyselín, sú takisto dvojslovné. Podstatné meno, charakterizujúce aniónovú zložku soli, utvorí sa z prídavného mena príslušnej kyseliny tým, že sa prípona, charakterizujúca názov kyseliny, nahradí zodpovedajúcou príponou, charakterizujúcou názov aniónu, resp. názov soli. Prídavným menom je pomenovanie príslušného kationu.

Oxidačný stupeň prvku	Prípona v názve kyseliny	Prípona v názve soli
I	-ná, -na	-nan
II	-natá	-natan
III	-itá	-itan
IV	-ičitá	-ičitan
V	-ičná, -ečná	-ičnan, -ečnan
VI	-ová	-an
VII	-istá	-istan
VIII	-ičelá	-ičelan

Príklady:

HIO	kyselina jódna	KIO	jódnan draselný
HNO_2	kyselina dusitá	$\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$	dusitan meďnatý
H_2SO_3	kyselina siričitá	CaSO_3	siričitan vápenatý
H_2CrO_4	kyselina chrómová	PbCrO_4	chróman olovnatý
H_4XeO_6	kyselina tetrahydrogenxeničelá	Ba_2XeO_6	xeničelan dibáratý

Ak niektorý prvok s tým istým oxidačným stupňom tvorí niekoľko kyselín alebo od nich odvodených solí s jedným atómom tohto prvku vo vzorci, názov kyseliny je zložené slovo, ktorého prvá časť je výraz hydrogen s gréckou číselnou predponou, určujúcou počet atómov vodíka H^+ v molekule kyseliny (predpona mono sa neuvádza). Druhá časť názvu je obvyklým spôsobom utvorené pomenovanie kyseliny za použitia zodpovedajúcich prípon, charakterizujúcich oxidačný stupeň základného prvku.

Ak by názov soli nebol jednoznačný, treba počet aniónov vyjadriť násobnými číselnými predponami bis (dvakrát), tris (trikrát), tetrakis (štyrikrát) a pod., pričom názov aniónu sa uvádza v zátvorke.

Príklady:

HIO_4	kyselina hydrogenjodistá	KIO_4	jodistan draselný
H_3IO_5	kyselina trihydrogenjodistá	K_3IO_5	jodistan tridraselný

H_5IO_6	kyselina pentahydrogenjodistá	$\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$	dihydrogenjodistan trisodný
$(\text{HPO}_3)_x$	kyselina hydrogenfosforečná	$(\text{NaPO}_3)_x$	fosforečnan sodný
H_3PO_4	kyselina trihydrogenfosforečná	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	bis(dihydrogenfosforečnan) vápenatý

V takýchto prípadoch môžeme výnimočne použiť predponu meta na označenie názvu kyseliny, odvodenej zlúčením jednej molekuly vody s jednou molekulou oxidu prvku (spravidla s nepárny oxidáčnym stupňom), alebo predponou orto, ak sa s molekulou príslušného oxidu zlúčilo viac molekúl vody. (Zastarané predpony pyro, mezo a para sa nemajú používať.)

Príklady:

$(\text{HPO}_3)_x$	kyselina metafosforečná	$\text{Al}(\text{PO}_3)_3$	metafosforečnan hlinitý
H_3PO_4	kyselina ortofosforečná	AlPO_4	ortofosforečnan hlinitý

Kyseliny, ktoré majú v molekule viac atómov základného prvku s tým istým oxidáčnym stupňom, nazývajú sa vo všeobecnosti *izopolykyseliny*. V ich názvoch vyjadríme počet atómov základného prvku v stechiometrickom vzorci gréckymi číselnými predponami, pričom oxidáčny stupeň základného prvku charakterizujeme zodpovedajúcou príponou.

Príklady:

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	kyselina dihydrogendisírová	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	disíran didraselný
$\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$	kyselina dihydrogentrichrémová	$\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$	trichrém didraselný

Iónové mocenstvo aniónu možno určiť arabskou číslicou so znamienkom mínus, uvedenou v zátvorke za názvom aniónu.

Príklady:

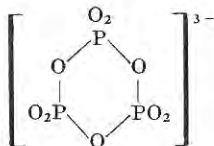
$\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$	anión disíranový(2—)	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	disíran(2—) draselný
$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	anión difosforečnanový(4—)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	difosforečnan(4—) vápenatý
$\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	anión tetraboritanový(2—)	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	tetraboritan(2—) sodný
$\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$	anión dodekamolybdénanový(10—)	$\text{Na}_{10}\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}$	dodekamolybdénan(10—) sodný

Cyklické a reťazcové štruktúry sa v názve rozlišujú predponami *cyklo* a *katena*.

Príklady:



anión *katena*-trifosforečnanový(5—)



anión *cyklo*-trifosforečnanový(3—)

Pre niektoré oxokyseliny sa doteraz používajú triviálne alebo odlišne utvorené názvy.

Príklady:

HOCN	kyselina kyanatá
H ₂ SO ₂	kyselina sulfoxylová
H ₂ S ₂ O ₄	kyselina ditioničitá
H ₂ S ₂ O ₆	kyselina ditiónová
H ₂ S _n O ₆	kyseliny polytiónové ($n = 3, 4, \dots$)
H ₂ NO ₂	kyselina nitroxylová
H ₂ N ₂ O ₃	kyselina nitrohydroxylamínová

Nejednotnosť je v pomenovaní kyselín fosforu stechiometrického zloženia H₃PO₂ a H₃PO₃ (porovnaj str. 377 a 378). Príčinou je jednak nerovnocennosť spôsobu väzby atómov vodíka v molekulách týchto kyselín, jednak okolnosť, že fosfor a vodík majú prakticky rovnakú elektro-negativitu, takže atómu vodíka, viazanému priamo na atóm fosforu, možno len obťažne jedno-značne priradiť kladný alebo záporný oxidačný stupeň, ktorý je kľúčovým kritériom nášho ná-zvoslovnia.

Spôsob väzby atómov vodíka v molekule kyseliny H₃PO₂ presnejšie vyjadruje vzorec H(PH₂O₂). Ak všetkým trom atómom vodíka, bez ohľadu na spôsob ich väzby, priradíme oxi-dačný stupeň I, vyplýva pre atóm fosforu oxidačný stupeň I a pre názov kyseliny prípona -ná. Ak dvom atómom vodíka, viazaným priamo na atóm fosforu, priradíme oxidačný stupeň I (v súlade s požiadavkou, aby na atóm fosforu s kladným oxidačným stupňom boli priamo via-zané len atómy so zápornými oxidačnými stupňami), vyplýva pre atóm fosforu oxidačný stu-peň V a pre názov kyseliny prípona -ečná.

Podobným spôsobom možno pre atóm fosforu v kyseline charakterizovanej vzorcom H₃PO₃, alebo presnejšie H₂(PHO₃) vzhľadom na nerovnocenný spôsob väzby atómov vodíka v molekule, odvodiť dva rozdielne oxidačné stupne: III (názvoslovná prípona -itá) alebo V (názvoslovná prí-pona -ečná). Pre rozlíšenie atómy vodíka, viazané v molekulách týchto kyselín na atómy kyslíka, označíme v názve kyseliny výrazom hydrogen, kým atómy vodíka, viazané priamo na atóm fosforu, označíme výrazom hydrido. Pre úplnosť možno atómy kyslíka označiť výrazom oxo.

Príklady:

H(PH ₂ O ₂)	kyselina fosforná kyselina hydrogen-dihydridofosforečná kyselina hydrogen-dihydrido-dioxofosforečná
(PH ₂ O ₂) ⁻	anión fosfornanový anión dihydridofosforečnanový(1—) anión dihydrido-dioxofosforečnanový
H ₂ (PHO ₃)	kyselina fosforitá kyselina dihydrogen-hydridofosforečná kyselina dihydrogen-hydrido-trioxofosforečná
(PHO ₃) ²⁻	anión fosforitanový anión hydridofosforečnanový(2—) anión hydrido-trioxofosforečnanový

Deriváty oxokyselín a ich solí

V názvoch oxokyselín a ich solí sa peroxoskupina —O—O— označuje predpo-nou peroxo. Počet peroxoskupín v molekule a počet navzájom zlúčených molekúl základnej kyseliny sa vyjadruje gréckymi číselnými predponami.

Príklady:

H_2SO_5 , t. j. $(\text{HO})(\text{HOO})\text{SO}_2$
 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, t. j. $(\text{HO})_2(\text{SO}_2)_2(\text{OO})$

kyselina peroxosírová
 kyselina peroxodisírová

Názvy zlúčenín, ktoré odvodzujeme náhradou atómov kyslíka za atómy síry, tvoríme pripojením predpony tio k názvu základnej zlúčeniny.

Príklady:

$\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{S})$, t. j. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 $\text{H}_3\text{PO}_2\text{S}_2$
 Na_2CS_3
 HSCN

tiosíran sodný
 kyselina trihydrogen-ditiofosforečná
 tritiouhlíčan sodný
 kyselina tiokyanatá

Názvy čiastočných halogenidov, amidov, imidov, nitridov, hydrazidov alebo hydroxylamidov oxokyselín utvoríme pripojením názvu halogénu (zakončeného spojovacím -o-), prípadne pripojením predpony amido, imido, nitrido, hydrazido alebo hydroxylamido pred názov zodpovedajúcej východiskovej kyseliny.

Príklady:

HSO_3Cl , resp. ClSO_3H
 $\text{HSO}_3(\text{NH}_2)$, resp. $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$
 $(\text{HSO}_3)_2\text{NH}$
 $(\text{HSO}_3)_3\text{N}$
 $(\text{HSO}_3)_2\text{N}_2\text{H}_3$

kyselina chlorosírová
 kyselina amidosírová
 kyselina imidobis(sírová)
 kyselina nitridotris(sírová)
 kyselina hydrazidosírová

Niektoré atómové skupiny, odvodené oddelením skupín OH v molekulovom vzorci oxokyselín alebo ich derivátov, majú často osobitné názvy zakončené príponou -yl.

Príklady:

Stechiometrický vzorec	Funkčný vzorec	Atómová skupina	Názov atómovej skupiny
HNO_2	HONO	NO	nitrozyl
HNO_3	HONO ₂	NO ₂	nitryl
H_2CO_3	$(\text{HO})_2\text{CO}$	CO	karbonyl
H_2SO_3	$(\text{HO})_2\text{SO}$	SO	tionyl
H_2SO_4	$(\text{HO})_2\text{SO}_2$	SO ₂	sulfuryl
H_3PO_4	$(\text{HO})_3\text{PO}$	PO	fosforyl
H_3PSO_3	$(\text{HO})_3\text{PS}$	PS	tiofosforyl
H_2CrO_4	$(\text{HO})_2\text{CrO}_2$	CrO ₂	chromyl

Takéto atómové skupiny môžu vznikať aj odlišným spôsobom a mnohé z nich jestvujú v podobe stabilných katiónov, napr. UO_2^{2+} katión uranylu, PuO_2^{2+} katión plutonylu a pod.

Príponu -yl majú aj názvy katiónov, odvodených od molekúl prvkov: dikyslík O_2 — dioxygenyl O_2^+ .

Keďže prípona *-yl* nevyjadruje hodnotu kladného náboja atómovej skupiny, treba ho pri atómových skupinách rovnakého zloženia, avšak odlišného náboja uviesť v zátvorke za názvom skupiny. Iný spôsob rozlíšenia je vyznačenie oxidačného stupňa základného atómu rímskou číslicou v zátvorke za názvom atómovej skupiny.

Príklady:

VO^+	vanadyl(1+), prípadne vanadyl(III)
VO^{2+}	vanadyl(2+), prípadne vanadyl(IV)
VO^{3+}	vanadyl(3+), prípadne vanadyl(V)

V názvoch príslušných derivátov treba pomenovanie atómovej skupiny s príponou *-yl* používať v genitíve.

Príklady:

NOCl	chlorid nitrozylu
COCl_2	chlorid karboxylu
$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	dusičnan uranylu
$\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$	diamid sulfurylu
VOCl_2	dichlorid vanadylu, chlorid vanadylu(2+), chlorid vanadylu (IV)

Zložené katióny

Názvy viacatómových katiónov, odvodených adíciou protónov na molekuly, utvoria sa pričlenením prípony *-ónium* (katión *-ónia*) k poslovenčenému latinskému pomenovaniu základného prvku.

Príklady:

XH_2^+ (X = F, I)	fluorónium, jodónium
XH_3^+ (X = O, S, Se, Te)	oxónium, ¹⁾ sulfónium, selenónium, telurónium
XH_4^+ (X = P, As, Sb)	fosfónium, arzónium, stibónium
OH_3ClO_4	chloristan oxónia
PH_4I	jodid fosfónia

Niekedy sa názov katiónu odvodzuje od názvu molekuly (alebo od jej základu) príponou *-ium*. V pomenovaniach solí sa názvy takýchto zložených katiónov uvádzajú v genitíve (katión *-ia*). Výnimkou sú amónne soli, kde sa ponecháva prípona *-ny* v súlade s ich iónovým mocenstvom 1+.

Príklady:

NH_4^+	amónium	katión amónny
HONH_3^+	hydroxylamónium	katión hydroxylamónny
$\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$	tetrametylamónium	katión tetrametylamónny
$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH}_3^+$	hydrazínium(1+)	katión hydrazínia(1+)
$^+\text{H}_3\text{N} \cdot \text{NH}_3^+$	hydrazínium(2+)	katión hydrazínia(2+)
$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$	pyridínium	katión pyridínia
$(\text{CH}_3)_2\text{COH}^+$	acetónium	katión acetónia

¹⁾ Pre katión H_3O^+ sa doteraz bežne používa názov hydroxóniový katión.

Koordinačné zlúčeniny

Názvy koordinačných (komplexných) zlúčenín (porovnaj str. 532) sú spravidla zložené z podstatného a prídavného mena. Podstatným menom je názov jednoduchého alebo komplexného katiónu. Názov neutrálneho komplexu (bez náboja) sa uvádza v podobe prídavného mena, pričom podstatným menom je slovo komplex (alebo chelát).

V stechiometrickom a funkčnom vzorci komplexu (t. j. koordinačnej častice), uzavretom hranatou zátvorkou, uvádza sa na prvom mieste značka prvku, ktorý je centrálnym atómom, a za ním nasledujú značky alebo vzorce ligandov.

V názve komplexu sa uvádzajú najprv názvy ligandov a potom názov centrálného atómu.

Kladný oxidačný stupeň centrálného atómu sa v názve koordinačnej častice vyjadří obvyklými adjektívnymi príponami. Nulový oxidačný stupeň centrálného atómu sa označuje tým, že sa názov centrálného atómu uvedie v genitíve. Záporný oxidačný stupeň centrálného atómu sa charakterizuje príponou -id k jeho poslovenčenému latinskému názvu, pričom číselná hodnota oxidačného stupňa sa uvedie rímskou číslicou so znamienkom mínus v zátvorke za názvom centrálného atómu.

Počet centrálnych atómov a počet ligandov s jednoduchými názvami sa vyjadruje gréckymi číselnými predponami (di, tri, tetra atď.), počet ligandov so zloženými názvami sa určuje násobnými číselnými predponami (bis, tris, tetrakis atď.), pričom sa takéto zložené názvy uvádzajú v okrúhlych zátvorkách. Ak je v zlúčenine niekoľko rozdielnych ligandov, oddeľujú sa ich názvy spojovníkom.

Názvy ligandov

Aniónové ligandy

Názvy aniónových ligandov sú zakončené príponou -o k „medzinárodnému“ názvu aniónu. Všeobecný názov pre aniónový ligand je aniono (namiesto predtým používaného acido).

Príklady:

Zloženie	Anión	Ligand
SO_4^{2-}	síran	sulfáto
CO_3^{2-}	uhličitan	karbonáto
NO_3^-	dusičnan	nitráto
ONO^-	dušitan	nitrito ¹⁾
H^-	hydrid	hydrido
NH_2^-	amid	amido
CH_3COO^-	octan	acetáto
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	šťaveľan	oxaláto

¹⁾ Na rozdiel od NO_2 nitro.

Niektoré aniónové ligandy majú skrátené alebo odlišne utvorené názvy.

Príklady:

Zloženie	Anión	Ligand
F ⁻	fluorid	fluoro
Cl ⁻	chlorid	chloro
Br ⁻	bromid	bromo
I ⁻	jodid	jodo
CN ⁻	kyanid	kyano
O ²⁻	oxid	oxo
OH ⁻	hydroxid	hydroxo
O ₂ ²⁻	peroxid	peroxo
S ²⁻	sulfid	tio ¹⁾
HS ⁻	hydrogensulfid	merkaptó

¹⁾ Na rozdiel od S₂²⁻ disulfido.

Vo všeobecnosti pomenovanie ligandov z oblasti organickej chémie musí byť v súlade so zásadami pre slovenské názvoslovie organických zlúčenín. Preto treba obmedziť aj používanie rozličných triviálnych alebo zastaraných názvov, ako je kupferón, ditizón a pod.

Príklady:

Zastaraný názov	Systémový názov
dimetylglyoximáto	2,3-butándiondioximáto
acetylacetonáto	2,4-pentándionáto
8-hydroxychinolináto	8-chinolinoláto
[Ni(C ₄ H ₇ N ₂ O ₂) ₂]	bis(2,3-butándiondioximáto)nikelnatý komplex bis(dimetylglyoximáto)nikelnatý komplex
[Cu(C ₅ H ₇ O ₂) ₂]	bis(2,4-pentándionáto)meďnatý komplex bis(acetylacetonáto)meďnatý komplex
[Ag(C ₉ H ₆ NO) ₂]	bis(8-chinolinoláto)striebornatý komplex bis(8-hydroxychinolináto)striebornatý komplex

Aniónové ligandy odvodené od uhľovodíkov majú názvy príslušných atómových skupín zakončené príponou -yl (t. j. bez prípony -o).

Príklady:

C ₅ H ₅ ⁻	cyklopentadienyl	C ₂ H ⁻	etynyl
C ₆ H ₅ ⁻	fenyl	C ₂ C ₆ H ₅ ⁻	fenyletynyl
[Co(C ₅ H ₅) ₂]	bis(cyklopentadienyl)kobaltnatý komplex		
K[B(C ₆ H ₅) ₄]	tetrafenylboritan(1—) draselný		
K ₂ [Cu(C ₂ H) ₃]	tris(etynyl)meďnan(2—) draselný		
K ₄ [Ni(C ₂ C ₆ H ₅) ₄]	draselná soľ tetrakis(fenyletynyl)niklu(4—) alebo tetrakis(fenyletynyl)nikel(4—) draselný		

Neutrálne a kationové ligandy

Ako názvy neutrálnych ligandov sa používajú názvy zodpovedajúcich molekúl (napr. metylamín, etyléndiamín, trifenyľfosfín, pyridín, 2,2'-bipyridín, etylén, benzén a pod.). Pre molekuly O_2 a N_2 ako ligandy sa používajú názvy dioxygen a dinitrogen.

Molekula CO ako ligand má názov karbonyl, molekula NO a ión NO^+ majú pomenovanie nitrozyl.

Molekuly vody a amoniaku ako ligandy majú názvy akva a ammin (namiesto doterajšieho akvo a amo, keďže prípona -o je vyhradená pre aniónové ligandy).

Príklady:

$[Cr(NH_3)_5(H_2O)]Cl_3$	chlorid pentaammin-akvachromitý
$[Co(en)_3]Cl_3$	chlorid tris(etyléndiamín)kobaltitý
$[Ru(NH_3)_5(N_2)]Cl_2$	chlorid pentaammin-(dinitrogen)ruténatý(2+)
$Na_2[Fe(CN)_5NO]$	pentakyno-nitrozylželezitan(2—) sodný
$[CoH(CO)_4]$	hydrido-tetrakarbonyl kobaltu
$Na[Co(CO)_4]$	tetrakarbonylkobaltid(1—) sodný
$K[Co(CO)_2(CN)(NO)]$	draselná soľ dikarbonyl-kyano-nitrozyl-kobaltu(1—) alebo dikarbonyl-kyano-nitrozylkobalt(1—) draselný

Ak chceme v názve vyjadriť, že v štruktúre komplexu je ligand na centrálny atóm viazaný prostredníctvom všetkých atómov reťazca alebo kruhu (teda nie cez konkrétny donorový atóm), použijeme pred názov liganda symbol η , ktorý sa obvykle číta „hapto“ (od gréckeho výrazu „haptein“, t. j. uzamknúť, pevne sa držať).

Príklady:

$[Cr(C_6H_6)_2]$	bis(η -benzén)chróm
$[PtCl_3(C_2H_4)]$	trichloro-(η -etylén)platnatan(1—) draselný
$[Fe(C_5H_5)_2][BF_4]$	tetrafluoroboritan bis (η -cyklopentadienyl) železitý(1+)
$[Ni(C_5H_5)NO]$	(η -cyklopentadienyl)-nitrozylnikelnatý komplex

„Sendvičové“ η -cyklopentadienylové komplexy sa obvykle nazývajú *metalocény*: $[Fe(C_5H_5)_2]$ ferocén, $[Ni(C_5H_5)_2]$ nikelocén, $[Co(C_5H_5)_2]$ kobaltocén, $[Ru(C_5H_5)_2]$ rutenocén a pod.

Názvoslovné skratky pre ligandy

Vo vzorcoch (menej často v názvoch) sa pre niektoré ligandy používajú ich skratky, zložené spravidla z malých písmien abecedy. (Skratky utvorené z veľkých písmien abecedy, napr. THF tetrahydrofurán, EDTA tetrasodná soľ kyseliny etyléndiamíntetraoctovej a pod., možno používať len v texte, ale nie vo vzorcoch).

Príklady:

en	etyléndiamín	pn	propyléndiamín
py	pyridín	ox	štaveľanový anión
bipy	2,2'-bipyridín	edta	anión kyseliny etyléndiamín-tetraoctovej

Pri používaní skratiek treba rozlišovať neutrálnu molekulu od zodpovedajúceho aniónu.

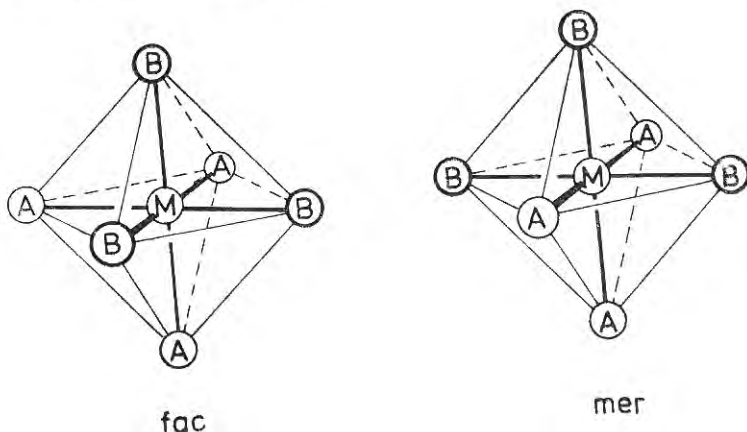
Príklady:

H ₂ ox	kyselina šťaveľová	ox	oxaláto
Hacac	acetvlacetón ¹⁾	acac	acetylacetonáto ¹⁾

¹⁾ Tieto nesystémové označenia sa vyskytujú najmä v staršej literatúre.

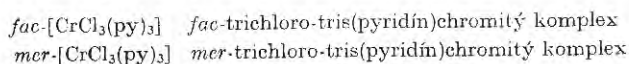
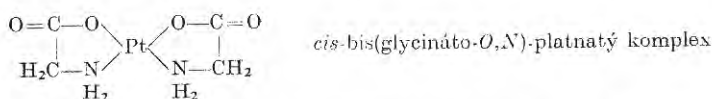
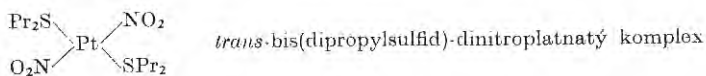
Izoméria

Na vyjadrenie geometrického usporiadania dvoch alebo viacerých druhov ligandov vo vnútornej koordinačnej sfére centrálného atómu obvykle používame štruktúrne predpony *cis*, *trans*, (pozri obr. 26.24 a 26.25) *fac* a *mer* (skratky slov faciálny a meridionálny) (obr. 43.1):



Obr. 43.1. Izoméria *fac* a *mer* v oktaedrickom komplexe

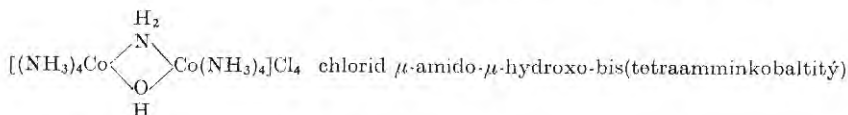
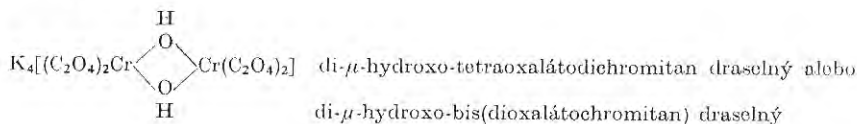
Príklady:



Viacjadrové komplexy

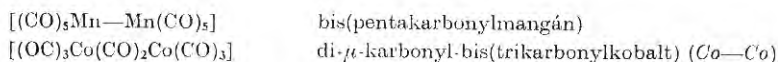
Pred každým názvom liganda, ktorý tvorí mostík medzi dvoma stredmi koordinácie (v tzv. mostíkových zlúčeninách), uvádza sa grécke písmeno μ oddelené spojovníkmi. Väčší počet rovnakých mostíkov sa označuje di- μ -, tri- μ - a pod.

Príklady:



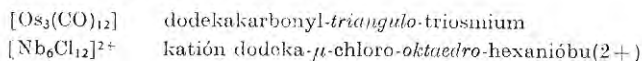
Názvy viacjadrových komplexov, v ktorých sa vyskytuje väzba kov—kov, tvoríme pomocou násobných číselných predpón. Ak sa okrem väzby kov—kov vyskytujú aj mostíkové ligandy medzi tými istými dvojicami atómov, používame rovnaké názvy ako pri mostíkových zlúčeninách, pričom podľa potreby uvedieme navzájom zlúčené atómy kovov pomocou ich symbolov v zátvorke za názvom zlúčeniny.

Príklady:



Koordinačná časť, v ktorej sa tri alebo viac atómov kovu viažu jednak navzájom, jednak mostíkovými ligandmi, nazýva sa *klastér* (z angl. cluster = strapeč, chumáč, zhluk). Geometrický tvar klastra možno vyjadriť predponami *triangulo*, *kvadro*, *tetraedro*, *oktaedro* a pod. Zloženie komplexu a charakter väzby centrálnych atómov k ligandom sa vyjadruje ako pri mostíkových komplexoch. Názov základného prvku v klastre s kladným nábojom sa uvádza v genitíve.

Príklady:



Tabuľka 43.1

GRÉCKA ABECEDA

α	A	alfa	a	ν	N	ní	n
β	B	beta	b	ξ	Ξ	ksi	x
γ	I'	gama	g	σ	O	omikron	o
δ	Δ	delta	d	π	Π	pí	p
ε	E	epsilon	e	ρ	P	ró	r
ζ	Z	zéta	z	σ	Σ	sigma	s
η	H	éta	é	τ	T	tau	t
θ	Θ	théta	th	ϑ	Y	ypsilon	y
ι	I	iota	i	φ	Φ	fí	f
κ	K	kappa	k	χ	X	chí	ch
λ	Λ	lambda	l	ψ	Ψ	psi	ps
μ	M	mi	m	ω	Ω	ómega	ó

Tabuľka 43.2

ZÁKLADNÉ FYZIKÁLNE VELIČINY A ICH JEDNOTKY

Veličina	Symbol veličiny	Základná jednotka	Symbol zákl. jednotky	Používané násobné (podielové) jednotky
Dĺžka		meter	m	km, cm, mm, μm , nm, pm, fm
Hmotnosť	m	kilogram	kg	Mg, g, mg, μg
Čas	t	sekunda	s	ks, ms, μs
Elektrický prúd	I	ampér	A	kA, mA, μA
Termodynamická teplota	T	kelvin	K	
Látkové množstvo	n	mól	mol	kmol, mmol
Svietivosť	I_v	kandela	cd	

Tabuľka 43.3

NIEKTORÉ ODVODENÉ FYZIKÁLNE VELIČINY A ICH JEDNOTKY

Veličina	Symbol veličiny	Jednotka	Symbol jednotky	Rozmer jednotky	Používané násobné (podielové) jedn.
Sila	F	newton	N	$\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$	MN, kN
Hybnosť	p			$\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	
Moment hybnosti	L			$\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	
Tlak	p	pascal	Pa	$\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$	GPa, MPa, kPa
Energia ¹⁾	E	joule	J	$\text{N} \cdot \text{m}$	MJ, kJ
Potenciálna energia	V				
Výkon	P	watt	W	$\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$, $\text{V} \cdot \text{A}$	kW, MW
Elektrický náboj	Q	coulomb	C	$\text{A} \cdot \text{s}$	kC, mC, μC
Intenzita elektrického poľa	E			$\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$	
Intenzita magnetického poľa	H			$\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$	
Elektrický potenciál	V	volt	V	$\text{J} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	kV, mV
Elektrické napätie	U				
Kapacita	C	farad	F	$\text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{V}^{-1}$	μF , pF
Elektrický odpor	R	ohm	Ω	$\text{V} \cdot \text{A}^{-1}$	M Ω , k Ω , m Ω , $\mu\Omega$
Elektrická vodivosť	K	siemens	S	$\text{A} \cdot \text{V}^{-1}$	MS, kS, mS, μS
Magnetický indukčný tok	Φ	weber	Wb	$\text{V} \cdot \text{s}$	
Indukčnosť	L	henry	H	$\text{V} \cdot \text{s} \cdot \text{A}^{-1}$	
Magnetická indukcia	B	tesla	T	$\text{V} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$	
Kmitočet	ν	herz	Hz	s^{-1}	
Vlnočet	$\tilde{\nu}$			m^{-1}	cm^{-1}
Plocha	S			m^2	cm^2
Objem	V			m^3	dm^3 , cm^3
Hustota	ρ			$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Mólová hmotnosť	M	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$		$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	

¹⁾ Tieisto jednotky ako pre energiu sa používajú aj pre príbuzné veličiny ako práca w , teplo q , vnútorná energia U , entalpia H a pod.

Tabuľka 43.4

ZÁKLADNÉ ČÍSELNÉ PREDPONY

Číslica	Predpona	Číslica	Predpona
1	mono	11	undeka (lat.)
2	di	11	hendeka (gr.)
3	tri	12	dodeka
4	tetra	13	trideka
5	penta	14	tetradeka
6	hexa	15	pentadeka
7	hepta	16	hexadeka
8	okta	17	heptadeka
9	nona (lat.)	18	oktadeka
9	ennea (gr.)	19	nonadeka
10	deka	20	ikosa
1/2	hemi (gr.)	3/2	sesquil.

Tabuľka 43.5

PREVOD NIEKTORÝCH ZAKÁZANÝCH ALEBO MIMOSÚSTAVOVÝCH JEDNOTIEK NA JEDNOTKY SÚSTAVY SI

Zakázaná mimosústavová ¹⁾ jednotka	Jej ekvivalent v SI jednotkách
Angström (Å)	0,1 nm = 10^{-10} m (presne)
Mikrón (μ)	1 μ m = 10^{-6} m
Kilopond (kp)	9,806 65 N (presne)
Fyzikálna atmosféra (atm); 760 Torr	101,325 kPa = 101 325 Pa (presne)
Technická atmosféra (at); 1 kp/cm ²	98,066 5 kPa = 98 066,5 Pa (presne)
Bar (bar)	0,1 MPa = 10^5 Pa (presne)
Torr (Torr)	(101 325/760) Pa (presne)
Milimeter Hg stĺpca (za normálnych podmienok)	13,595 1 . 980,665 . 10^{-2} Pa (presne)
Milimeter H ₂ O stĺpca	9,806 65 Pa
Elektrónvolt (eV)*	1,602 189 2 . 10^{-19}
Stupeň Celsia (°C)*	T[K] = t[°C] + 273,15 (presne)
Kalória termochemická (cal _{th})	4,184 J (presne)
Kalória medzinárodná (tabuľková) (cal _{IT})	4,186 8 J (presne)
Kalória pätnásťstupňová (cal ₁₅)	4,185 5 J
kilowatthodina (kWh)	3,6 MJ = 3,6 . 10^6 J (presne)

¹⁾ Mimosústavové, ale dovolené jednotky sú označené hviezdíčkou. K nim patrí okrem uvedených napr. ešte tona, liter, deň, hodina, minúta, uhlový stupeň, uhlová minúta a i.

Tabuľka 43.6

PREDPONY POUŽÍVANÉ V SÚSTAVE SI

Predpona	Symbol	Násobok (podiel)
tera	T	10^{12}
giga	G	10^9
mega	M	10^6
kilo	k	10^3
hekto	h	10^2
deka	da	10
deci	d	10^{-1}
centi	c	10^{-2}
mili	m	10^{-3}
mikro	μ	10^{-6}
nano	n	10^{-9}
piko	p	10^{-12}
femto	f	10^{-15}
atto	a	10^{-18}

REGISTER

- Abeceda grécka 763
absolútne čierne teleso 52
acetylén, štruktúra molekuly 113
acetylid berýlnatý 489
— horečnatý 495
— lítny 507
— medný 677
— strieborný 681
— vápenatý 515
— —, štruktúra 394
acetylidy 394
acidobázická reakcia 214
afinita, elektrónová 84, 86, 101, 200, 220
—, chemická 81
— k protónom 213
achát 428
akceptor 532
— elektrónov 84, 110
— π 547
— protónu 211
— voľného elektrónového páru 214
aktínium 429, 564
aktinoidy 73, 429, 523, 573
—, elektrónové konfigurácie 429
—, obsadzovanie orbitálov 574
—, oxidačné stupne 576
—, výskyt v prírode 577
—, zlúčeniny 576
aktivačná energia 187, 189, 190, 745
aktivita 210, 227
—, optická 416, 557
akumulátor olovený 712
akvakomplexy 270, 272
alán 476
albit 424
alchémia 27
alkalické kovy 500
— —, acetylidy 507
— —, binárne zlúčeniny 505
— —, boridy 507
— —, dusičnany 509
— —, elektrónové konfigurácie 500
— —, fyzikálne vlastnosti 502
alkalické kovy, halogenidy 506
— —, hydridy 505
— —, hydrogensírany 509
— —, hydrogenuhlčitaný 508
— —, hydroxidy 507
— —, hyperoxidy 506
— —, chemické vlastnosti 502
— —, komplexy 510
— —, nitridy 507
— —, organozlúčeniny 510
— —, oxidy 505
— —, peroxidy 506
— —, polysulfidy 507
— —, použitie 510
— —, príprava 510
— —, silicidy 507
— —, sírany 509
— —, soli 507
— —, sulfidy 507
— —, uhličitaný 508
— —, väzby 500
— —, výskyt v prírode 510
— —, zlúčeniny 500, 504
alkylalány 485
alkylhalogénsilány 414
Allred A. L. 101
alotropia 176
altait 732
aluminotermia 475
amalgám kadmiový 696
amalgámy 688
amerícium 573
ametyst 417
amfiboly 419
amid boritý 442
— draselný 350
— lítny 507
— sodný 350
— strieborný 350
amid-chlorid ortutnatý 693
amidy 345
— alkalických kovov 349
— kyseliny sírovej 367

- amminkomplexy 347
- amolýza 348
- amonal hliníkový 349
- amoniak 343
- , brómderiváty 356
- , fluóorderiváty 355
- , fyzikálne vlastnosti 343
- , halogénsubstitučné deriváty 355
- , chemické vlastnosti 345
- , chlórderiváty 355
- , jóddderiváty 356
- , kvapalný 347
- , použitie 347
- , príprava 344
- , štruktúra molekuly 109, 344
- analcim 425
- analog neúplný 139
- úplný 139
- analytická chémia 27
- analýza fyzikálno-chemická 466
- , štruktúrna, röntgenová 39, 97, 135, 165
- , termická 467
- anatas 589
- Anderson C. D. 41, 42
- anglezit 711
- angulárna časť vlnovej funkcie 59
- anhydridy kyselín 259
- anhydrit 519, 521
- anhydron 497
- anión 82, 166, 172, 242
- acetylidový 394
- amidový 350
- , štruktúra 128
- azidový 354
- bromičnanový 298
- *cyklo*-tetrafosforečnanový 384
- *cyklo*-trifosforečnanový 384
- diboritanový 446
- didusnanový 358
- difosforečnanový 383
- dihydroxo-tetrachloroplatičitanový 663
- dichrómanový 661
- disířičitanový 323
- ditiónanový 336
- ditioničitanový 335
- dusičnanový 365
- dusitanový 360
- fluorokremičitanový 414
- fosforečnanový 382
- fosfornanový 377
- halogenidový 283
- hexafluorohlinitanový 477
- hexahalogenoseleničitanový 729
- hexakynoželezitanový 638
- hexakynoželeznatanový 637
- hydridohlinitanový 476
- hydridový 236, 244
- hydroborátový 436
- hydrogenfluoridový 286
- hydrogenfosforitanový 379
- anión hydrogensulfidový 312
- hydrogenuhlíčitánový 402
- hydroxidový 211, 216
- hydroxohlinitanový 480
- hyperoxidový 276, 506
- chlorečnanový 296
- chloristanový 278, 297
- chloritanový 294
- chrómanový 607, 611
- jodičnanový 300
- kyanatanový 407
- kyanidový 406
- manganistanový 619
- metajodistanový 300
- oktahalogenodirenitý, štruktúra 554
- ortojodistanový 301
- oxidový 250, 255
- ozonidový 263
- pentaboritanový 446
- peroxidový 276
- peroxodisíranový 331
- polyhalogenidový 303
- polyplymbidový 469
- polytiónanový 336
- síranový 330
- siričitanový 323
- sulfidový 313
- tetraboritanový 446
- tetrafluoroboritanový 442
- tetrahalogenohlinitanový 479
- tetrahydridoboritanový 438, 439
- , štruktúra 127
- tetrahydroxoberýlnatanový 492
- tetrajodoortutnatanový 693
- tiokyanatanový 408
- tiosíranový 334
- triboritanový 446
- trichlorocínatanový 707
- trichloro-etylénplatnatanový 549
- trijodidový 287, 303
- trioxo-nitridoosmičelanový 658
- tris(oxaláto)hlinitanový 484
- uhličitanový 403
- anióny boránov 438
- polymolybdenanové 614
- polyvanadičnanové 597
- polyvolfrámanové 614
- anizotropia 158
- anóda 43, 242
- anódové lúče 48
- anorganická chémia 27
- anortit 424
- antichlór 335
- antikatóda 45
- antimón 338, 713
- , halogenidy 717
- , halogenokomplexy 718
- , modifikácie 715
- , oxidosoli antimonité 719
- , oxidy 718
- , použitie 723

- antimón, príprava 723
 —, soli antimonité 719
 —, zlúčeniny 716
 —, — s vodíkom 717
 —, — so sírou 720
 antimonidy 716, 723
 antimonit 723
 antimonitany 719
 antištruktúra 169
 apatit 304, 382, 386, 517, 521
 aprotónne látky 221
 Arago D. F. 416
 aragonit 517
 argentit 683
 argón 733
 —, štruktúra 172
 Arkel A. E. van 460
 Arrhenius S. 187, 206, 210
 arzán 716
 —, alkylderiváty 721
 arzén 338, 713
 —, halogenidy 717
 —, kyslíkaté kyseliny 719
 —, modifikácie 715
 —, oxidy 718
 —, plynny 715
 —, použitie 723
 —, príprava 723
 —, soli arzenité 719
 —, zlúčeniny 716
 —, — s vodíkom 716
 —, — so sírou 720
 arzeničan trisťriebový 719
 arzeničnany 719
 arzenid niklu, štruktúra 313
 arzenidy 716, 717, 723
 arzenitan trisťriebový 719
 arzenitany 719
 arzenopyrit 723
 asfalt 408
 astát 277, 284
 Aston F. W. 48
 atóm 21, 25, 27, 29, 30, 41, 44, 157, 170
 —, centrálny 110, 214, 532
 —, horúci 746
 —, vodíka, orbitály 63
 —, voľný 190, 191
 —, vzbudený 41, 51
 atomistika Daltonova 30
 atomizačné teplo 200, 229, 451, 526
 atómová hmotnosť relatívna 30, 39, 74
 — váha 30, 36, 39, 49, 75
 — —, priemerná 49, 749
 atómové číslo 46, 49, 68, 73, 74, 77
 — jadro 43, 45, 47, 742
 atómový orbitál 63, 114, 117
 auripigment 723
 austenit 466, 641
 autokatalýza 189
 autokomplexy 678
 autoprotolýza 215
 Avogadro A. 34, 35, 36, 37
 azbest 419
 azid amónny 343, 348
 — hydrazínia 343
 — olovnatý 355
 — ortuťný 355
 — strieborný 355
 azidy 354
 — alkalických kovov 355
 — kovov alkalických zemín 355
 azoimid 343, 353
 —, halogónsubstitučné deriváty 355
 azotobacter 342
 azurit 683
 Bacanov S. S. 102
 baddeleyit 591
 Balmer J. J. 51
 Bánya E. 221
 bariéra coulombovská 745
 bárium 487, 512
 Barlow W. 165
 Bartlett N. 734
 baryt 337, 521
 Basolo F. 668
 bauxit 480, 486, 701
 bayerit 480
 báza atómových orbitálov 124, 125, 127
 Beck M. 563
 Becker H. 43
 Becquerel H. 43, 578
 Beketov N. I. 475
 benitoit 419
 Bent H. A. 109
 benzen, štruktúra molekuly 129
 berkelium 573
 Berthollet C. L. 28, 175
 bertolid 28, 175, 468
 beryl 419, 493
 berýlium 487
 —, elektrónová konfigurácia 487
 —, halogenidy 489
 —, halogenokomplexy 490
 —, komplexy 491
 —, kovové 488
 —, organozlúčeniny 492
 —, použitie 493
 —, soli 491
 —, väzby 487
 —, výskyt v prírode 493
 —, zlúčeniny 489
 berýlnatany 492
 berzelianit 732
 Berzelius J. J. 81
 Bessemer H. 641
 Bethe H. 538
 bieloba, olovená 710
 —, titánová 589
 —, zinková 689
 bineutrón 741
 biogeochemia 24

- biochémia 24, 27
 biológia 27
 2,2' — bipyridín 410
 Biron J. V. 79
 bis(η -benzén)chróm, štruktúra 552
 bis(η -cyklopentadienyl)železnatý komplex 550
 bis(dimetylglyoximáto)nikelnatý komplex 649
 bizmut 338, 713
 —, halogenidy 721
 —, kovový 715
 —, oxid-halogenidy 722
 —, oxidosoli bizmutité 721
 —, použitie 723
 —, príprava 723
 —, soli bizmutité 721
 —, zliatiny 723
 —, zlúčeniny 721
 bizmután 721
 bizmutičnany 723
 bizmutidy 716
 bizmutinit 723
 Bjerrum N. 216
 bod, Curieov 632, 645
 —, eutektický 328, 346, 461
 —, kritický 179, 268
 —, premeny 176
 —, topenia 22, 177
 —, trojitý 179
 —, tuhnutia 177
 —, varu 177
 Boer J. H. de 460
 Bohr N. 54, 71, 80, 592
 Boltzmann L. 154
 bomba, atómová 580
 —, termonukleárna 579
 bombardovanie nuklidov 578
 bór 429
 —, amorfný 432
 —, elektrónová konfigurácia 429
 —, halogenidy 441
 —, jednoduchá látka 432
 —, kryštalický 432
 —, kyslíkaté kyseliny 443
 —, modifikácie 432
 —, oxidačné stupne 431
 —, oxidy 443
 —, tetragonálny 432
 —, väzby 429
 boracit 448
 borány 433
 —, deriváty 433
 —, fyzikálne vlastnosti 436
 —, modely molekúl 437
 bórax 446, 447, 448
 borazol 447
 borid diberylá 489
 — horčíka 435
 boridy 441
 — hliníka 477
 boritany 446, 448
 — alkalických kovov 447
 Born M. 88, 199
 bornit 683
 borovodíky 433
 Bothe W. 43
 Boyle R. 25
 böhmít 480, 486
 Brackett F. S. 55
 Bragg W. H. 165
 Bragg W. L. 165
 Braun K. F. 195
 Brauner B. 77
 braunit 623
 Bravais A. 162
 Broglie L. de 57
 bróm 277
 —, oxidy 297
 —, kyslíkaté kyseliny 297
 brómazid 356
 bromid bárnatý 288
 — bizmutitý 722
 — boritý 442
 — fosforečný 376
 — galitý 698
 — hlinitý 479
 — horečnatý 496
 — —, štruktúra 288
 — inditý 698
 — kremičitý 413
 — mednatý 677
 — —, štruktúra 288
 — medný, štruktúra 288
 — nitrozylu 366
 — olovnatý 707
 — roditý 659
 — seleninylu 731
 — strieborný 680
 — —, štruktúra 288
 — talitý 698
 — titanitý 588
 — uhličitý 396
 — vanaditý 596
 — vápenatý 514
 — —, štruktúra 287
 — zliatitý 682
 — železnatý 636
 bromid-oxid fosforečný 382
 bromidy 304
 bromičnany 298
 bromistany 298
 brómkyán 407
 brómnany 298
 bronz 683
 bronzy 705
 —, berýliové 443
 —, molybdénové 615
 —, volfrámové 615
 brookit 589
 Brönsted N. J. 211
 brucit 422, 497, 499

bunka základná 163
burel 623
Butlerov A. M. 132

Calaverit 683, 732
celestín 521
cement 419, 522
cementácia 641
cementit 519, 633, 641, 642
centrálny atóm 110, 214, 532
centrum aktívne 189
cér 568

cerimetria 571
cerit 566, 572
ceruzit 711
cézium 500, 502, 503
— výskyt 510
— zlúčeniny 504
cín 388, 389, 702, 705
—, modifikácie 705
—, príprava 711

cinabarit 337, 692, 696
cínatany 708
ciničitany 709
citrín 417
claushalit 732
Clausius R. 154
coesit 414
colemanit 448

Coolidge A. S. 97
Coster D. 46
Coulson C. A. 249
Couper A. S. 132
cristobalit 414, 428
Curie P. 43
Curie-Sklodowska M. 43, 732
curium 574
curoidy 574

cyklo-tetrafosforečnan tetrasodný 384
cyklo-triboritany 446
cyklo-trifosforečnan trisodný 384
cyklotrón 578, 579
cyklus 190
—, termodynamický 86
—, termochemický 199

Častica α 744
—, elementárna 21, 41, 47
—, horúca 745
—, koloidná 21
—, základná 41
Černajev I. I. 665
čiará spektrálna 46, 55
čimadlo, Čugajevovo 649
—, Grignardovo 498
—, Nesslerovo 693
—, oxidačné 137
—, redukčné 137
—, Schweitzerovo 678
číslo, atómové 46, 68, 73, 74, 77
—, — efektívne 101, 653

číslo, Avogadrovo 37
—, hmotnostné 47
—, hmotové 47
—, koordinačné 166, 532, 534
—, kvantové 54, 60, 63, 66, 67, 94, 114
—, —, hlavné 60, 61, 63, 742
—, —, magnetické 60, 62, 66
—, —, orbitálové 60, 62, 63, 742
—, —, spinové 63, 742
—, —, vedľajšie 60
—, nábojové 82
—, nukleónové 47
—, oxidačné 135
—, poradové 46
—, protónové 46
—, zrážkové 187
čistá látka 21, 22
článok, galvanický 230, 243
—, —, lokálny 633, 696
—, kyslíko-vodíkový 243

Dalton J. 28, 29, 175
daltonid 175
Davťjan O. K. 94
Davy H. 25
debye 142
Debye P. 142, 166
defekty v kryštálových štruktúrach 174, 531
deformácia iónov 91
deformovateľnosť iónov 91, 520
degenerácia energetickej hladiny 61, 451, 539
decht čiernouhoľný 394
dej, fotochemický, senzibilovaný 192
—, izobarický 154
—, izochorický 155
—, izotermický 154
Dekker A. J. 455
delokalizovaná väzba 133, 245, 430, 432
— π -väzba 129, 130
— π_a -väzba 133
delokalizovaný molekulový orbitál 126, 130, 245, 433
— — π -orbitál 130
Demokritos 29
deriváty fluórchlórhlčité 396
— oxokyselín, názvoslovie 756
dermatol 723
destilácia kvapalného vzduchu, frakčná 254
deutérium 239, 745, 748
—, zlúčeniny 240
deuterón 239
diagonálna podobnosť 432, 487, 502
diagram, fázový 178
—, —, oxidu uhličitého 399
—, —, uhlíka 391
— molekulových orbitálov (MO) 116, 133
— MO, aniónu dusičnanového 365
— —, — dusitanového 361
— —, — manganistanového 618

diagram MO, aniónu hexafluorotitanitáno-
 vého 584
 — —, molekuly azoimidu 354
 — —, — benzénu 129
 — —, — diboránu 435
 — —, — fluoridu xenónátého 735
 — —, — fluorovodíka 123
 — —, — chloridu titaničitého 583
 — —, — kyslíka 120
 — —, — metánu 126
 — —, — oxidu dusnatého 124
 — —, — — siričitého 321
 — —, — — sírového 324
 — —, — — uhličitého 400
 — —, — ozónu 131
 — —, — vodíka 116
 — —, — vody 128
 — —, systému X—H...Y 249
 — tuhnutia 461
 — varu, izobarický 254
 dialogit 623
 diamagnetizmus 149, 551, 553
 diamant 391, 408
 —, štruktúra 170
 diamid kyseliny imidosírovej 368
 — — sírovej 367
 diammin-dichloroortutnatý komplex 693
 diarzán, alkylderiváty 721
 diaspor 480
 diborán 433
 —, štruktúra molekuly 434
 diborid horčíka 495
 diboritan dikobaltnatý 446
 didusnany 358
 dielektrikum 146
 diera 175
 difluórámín 355
 difluórdiazén 356
 difluórdichlórmétán 396
 difluorid kyslíka 292
 difosfán 373, 374
 difosforečnan dihydročnatý 497
 — tetrastrieborný 383
 difosforečnany 383
 difrakcia, elektrónová 97
 —, neutrónová 97
 digýra 160
 dihydrido-tetrakarbonyl železa 654
 dihydrogendifosforečnany 383
 dihydrogenfosfid sodný 374
 dihydrogenfosforečnan vápenatý 517
 dihydrogenfosforečnany 382
 dihydrogenosmičelan didraselný 658
 dihydrogentrifluoridy 292
 dichlóramín 355
 dichlorid-oxid siričitý 333
 — sírový 333
 dichlorid sulfurylu 333
 — tionylu 333
 dichlórpolsulfány 318
 dichroizmus cirkulárny 558

dichrómany 611
 dikyán 405, 406
 dimetylberýlium 490, 492
 dimetyldichlórsilán 414
 dimetylglyoxím 649
 dinas 417
 dinitrid tetrasíry 367
 diopsid 419, 499
 dioxo-tetrachloroosmian draselný 658
 dipól 142
 —, časovo obmedzený 145
 —, indukovaný 145, 147, 520
 —, permanentný 147
 dipólový moment 142, 147, 148
 Dirac P. A. M. 63
 dirodán 405, 408
 disilán 412
 disiloxán 428
 disíran draselný 330
 disířany 330
 disiričítany 323
 diskontinuum nekonečné 162
 disociácia 206
 —, elektrolytická 206
 disociačná energia 93
 disociačné teplo 200
 disperzia rotačná 558
 distanán 706
 disulfid železnatý 635
 — —, štruktúra 315
 ditionón mangánatý 335
 ditionany 336
 ditioničítany 335
 diuránany 576
 dĺžka vlnová 46
 dodekamolybdátoarzeničnany 615
 dodekamolybdátokremičítany 615
 dodekavolfrámny 614
 dodekavolframátoboritany 615
 dodekavolframátosfosforečnany 615
 dolomit 408, 499
 doména 151
 donor 532
 — elektrónov 84
 — π 547, 550
 — protónu 211
 — σ 550
 — voľného elektrónového páru 214
 donorno-akceptorná väzba 84, 209, 214, 533
 Dostál K. 731
 Döbereiner J. W. 74
 dráha elektrónu 54, 58
 draslík 500, 502, 503
 —, výskyt 510
 —, zlúčeniny 504
 dusičnan amónny 349
 — bárnatý 517
 — bizmutitý 721
 — draselný 509
 — hlinitý 482
 — horečnatý 497

- dusičnan kobaltnatý 646
— mangánatý 621
— mednatý 679
— nikelnatý 647
— ortuťný 694
— paládnatý 662
— sodný 368, 509
— strieborný 681
— strontnatý 517
— vápenatý 517
— železitý 637
— železnatý 637
dusičnany 364
dusík 338
—, atómový 343
—, elektrónová konfigurácia 338
—, — — molekuly 341
—, chemické vlastnosti 342
—, kyslíkaté kyseliny 357
—, molekulový 342
—, oxidačné stupne 341
—, oxidy 357
—, použitie 343
—, príprava 343
—, väzby 338
—, výskyt v prírode 368
—, zlúčeniny s vodíkom 343
—, — so sírou 367
dusitany 360
dusnatán sodný 347
dutiny, oktaedrické 458
—, tetraedrické 458
dvojica, konjugovaná 211
dvojitá väzba 83, 110, 111
dvojvrstva elektrická 229
dyspróziu 568
- Ebulioskopia 205
efekt, cis 665
—, Cottonov 558
—, Jahnov-Tellerov 535, 542, 670
—, nivelizačný 348
—, reakcie, energetické 745
—, trans 665
efektívny náboj 135, 139, 219
Einstein A. 23, 53
einsteinium 573
eka-alumínium 76
eka-bór 76
eka-olovo 743
eka-platina 743
eka-plutónium 743
eka-silícium 76
ekvivalent, elektrochemický 244
—, chemický 27, 38, 40
—, mechanický, tepla 196
elektroda 230, 242
—, vodíková, štandardná 230
elektrodový potenciál 229
elektrochemický ekvivalent 244
elektrolyt 206, 242
elektrolyt indiferentný 227
—, silný 209, 210, 227, 560
—, slabý 209, 560
elektrolýza 242, 460
—, vody 241, 254
elektrón 41, 53, 137, 182, 212, 242, 748
elektronegativita 99
—, Allredowa-Rochowa 102, 702, 721
—, Mullikenova 101
—, Paulingova 101
elektrónová afinita 84, 86, 101, 200, 220
— hustota 81
— konfigurácia atómov 69, 71, 136, 139
— — molekúl X₂ 119
— — vzácného plynu 82, 83
— vrstva atómu, vonkajšia 71, 82
— — katiónu, vonkajšia 82
elektrónovo-deficitná väzba 236, 245, 431, 487
elektrónový obal atómov 49, 181
elektrónvolt 56
elektróny, nespárené 69, 119, 120, 150, 152, 190
—, spárené 67
—, valenčné 73, 81, 135, 228, 469
elektropozitivita 230
elektrostatická teória ligandového poľa 538
elektrovalencia 82
elektrovalentná väzba 82
elementárna častica 21, 41, 47
eloxovanie 475
energetická hladina elektrónu 61
energetický diagram molekulových orbitálov 133
— pás 451
— stav elektrónu 61
energia 23, 196
—, aktivačná 187, 189, 190, 745
—, disociačná 93
—, ionizačná 84, 101, 200, 229
—, iónovej väzby 87
—, kovalentnej väzby 93
—, mechanická 196
—, molekuly vodíka 95
—, mriežková 87, 200
—, sublimačná 145
—, tepelná 196
—, väzbová 93, 95, 97, 121, 219
—, —, deuterónu 741
—, —, jadra 48
—, —, nukleónu 740, 745
—, väzby vodíkovým mostíkom 248
—, vnútorná 154, 196
enneakarbonyltetranikelid disodný 654
enstatit 419
entalpia 197
entita základná 36
epsomit 499
erbio 568
etylén, štruktúra molekuly 112
európio 568

- eutektikum 461
 exponent, vodíkový 216
 Eyring H. 187
- F- centrum 175
 faktor, pravdepodobnostný 187
 —, sterický 187
 Faraday M. 206, 243
 farba, doplnková 151
 —, komplementárna 151
 farebnosť 151
 fáza 22, 178, 468
 —, α , β , 464, 469
 —, γ , ϵ , η 469
 fázový diagram oxidu uhličitého 399
 — — síry 310
 — — uhlíka 391
 — — vody 268
 fázy, intermetalické 468
 —, kovové 471
 —, Lavesove 471
 —, Zintllove 471
 Fedorov J. S. 165
 fenoltaleín 221
 fenomén kooperatívny 466
 ferit 632
 Fermi E. 452
 fermium 573
 ferocén 551
 ferochróm 613
 feromagnetické látky 148, 151
 feromagnetizmus 148, 466
 feromangán 623
 ferosilícium 411
 ferovanád 600
 Figgis B. N. 151
 filozofia 26
 filter vodíkový 656
 fixácia molekulového dusíka 343
 Flerov G. N. 578, 591, 592
 flogopit 423, 499
 fluór 277
 fluórazid 356
 fluorescencia 175
 fluorid amónny, štruktúra 348
 — berýlnatý 490
 — bizmutičný 721
 — bizmutitý 721
 — boritý 442
 — —, štruktúra 105
 — bórnatý 443
 — fosforitý 375
 — galitý 699
 — grafitu 392
 — hlinitý 477
 — horečnatý 495
 — chromitý 608
 — chrómový 608
 — inditý 699
 — irídiový 659
 — kadmernatý 691
 — fluorid kobaltitý 646
 — — kremičitý 413
 — — kyslíka 111
 — — manganičitý 621
 — — manganitý 621
 — — mednatý 677
 — — molybdeničný 614
 — — nitrozylu 366
 — — nitrylu 366
 — — platový 734
 — — seleninylu 731
 — — selénový 728
 — — siričitý 318
 — — sírny 318
 — — sírový 318
 — — —, štruktúra 107
 — — striebornatý 681
 — — strieborný, dihydrát 680
 — — talitý 699
 — — telúrový 728
 — — titanitý 587
 — — uhličitý 395
 — — uránový 577
 — — vanadičitý 595
 — — vanadičný 595
 — — vanaditý 596
 — — vápenatý 514
 — — —, štruktúra 168
 — — xenónatý 734
 — — xenónový 723
 — — zinočnatý 691
 — — železnatý 635
 fluorid-oxid fosforečný 382
 fluoridy kyslíka 292
 fluorit 304, 514
 —, štruktúra 168
 fluórkyán 407
 fluoroberýlnatany 490
 fluoroboritan nitrozylu 366
 fluorodusík 355
 —, štruktúra 111, 144
 fluorohlinitany 477
 fluorojodlčnany 300
 fluorokremičitany 414
 fluorovodík 122
 fluórtrichlórmetán 396
 forma, *cis* 134
 —, kryštalická 176
 —, stereoizomérna 134
 —, tautomérna 134
 —, *trans* 134
 formálne mocnenstvo 135
 formálny náboj 132, 139
 forsterit 418
 fosfán 373
 —, štruktúra 111
 fosfatácia 633
 fosfid hlinitý 477
 — triželeza 641
 fosfidy 374
 — kovového charakteru 374

fosfidy polymérnej štruktúry 374

- fosfor 338, 369
- , elektrónová konfigurácia 369
- , izotopy 373
- kvapalný 373
- , kyslíkaté kyseliny 377
- , modifikácie 371
- , oxidačné stupne 371
- , oxidy 377
- , peroxokyseliny 377
- plynny 373
- , príprava 386
- , väzby 369
- , výskyt v prírode 386
- , zlúčeniny s dusíkom 385
- , — s halogénmi 375
- , — s vodíkom 373
- , — so sírou 385

fosforečnan amónno-horečnatý, 497

- mangánatý 621
 - strieborný 681
 - tristrieborný 383
 - vápenatý 387, 517
- fosforečnany 382, 387
- fosforecencia 175
- fosforit 382, 286, 517
- fosforitany 379
- fosfornany 377
- fosgén 404

fotočlánok, céziový 511

- , selénový 727
- , vákuový 53

fotodisociácia 191

fotografický proces 680

fotón 53, 54, 55, 745

francium 500

Frankland E. 81

frekvencia 46

freóny 396

Friedrich W. 165

funkcia, antisymetrická 95

—, jedoelektrónová 117

—, normalizovaná 58

—, symetrická 95

—, vlastná 58

—, vlnová 58, 94, 115

funkčná skupina 132

fúzia deutériových jadier 747

— ľahkých jadier 747

fyzika 27

—, chemická 24, 27

fyzikálna chémia 26, 27

— zmena 26

fyzikálne vlastnosti 142

Gadolinit 566, 572

gadolinium 568

gahnit 480

galenit 337, 711

gálium 429, 697

—, hexafluorokomplexy 699

galitany 699

galvanoplastika 243

galvanostegia 243

Garaj J. 670

Gay-Lusac J. L. 34

Gažo J. 22, 139, 156, 670

gél 418

Gelmanová A. D. 665

generátor kvantový 572

geochémia 24, 27

geológia 27

geometria kryštálov 158

— molekúl 111, 134

Gerlach W. 62

germaničitany 709

germánium 388, 702

—, príprava 711

—, vlastnosti 704

gersdorffit 655

Ghiorso A. 578, 592

Gibbs J. W. 154, 178

Gillespie R. J. 110

glauberit

glieda 708

goethit 634

Goldschmidt H. 475

Goldschmidt V. M. 89

Goldstein E. 43

Gomolčák L. 60

Goudsmit S. A. 62

grafit 392

—, štruktúra 173

granát, ytrito-hlinitý 572

granáty 419, 499

Gray H. B. 361

greenockit 696

Grinberg A. A. 532, 563, 650, 664, 665

grupa 77

—, bodová 165

—, izomorfná 165

—, priestorová 165

—, translačná 162

Guldberg C. M. 184

gyroidea 161

Haber F. 199

hafnium 388, 581, 590

Hahn O. 592

hahnium 592

halit 304, 506, 510

Hallwachs W. 53

halogénazidy 356

halogéndriváty silánov 414

— uhľovodíkov 395

halogenidokarbonyly 655

halogenid-oxidy 291

— fosforečné 111, 382

— uhličitá 403

halogenidy 287

— alkalických kovov, štruktúra 288

— bárnaté 515

halogenidy borité 436

- bórnaté 442
- bóru 441
- , farebnosť 291
- fosforečné 376
- fosforité 375
- fosfornaté 377
- fosforylu 382
- gáľno-galité 700
- , hydrolýza 290
- indno-indité 700
- iónové 287
- karbonylu 403
- kremičité 413
- , kryštálohydráty 291
- kyseliny disírovej 333
- — dusičnej 366
- — dusitej 365
- — siričitej 333
- — sírovej 333
- — trihydrogenfosforečnej 382
- — uhličitej 403
- lítne 506
- molekulové 288
- nekonečnej atómovej štruktúry 288
- nitrozylu 365
- nitrylu 366
- , príprava 288
- , rozpustnosť 290
- tetraalkylantimónia 721
- tetraalkylarzónia 721
- zlatité 682

halogónkyány 405, 407

halogenokomplexy 291, 718

— kobalnaté 649

halogenovodíky 281, 284

halogény 277

- , elektrolytická príprava 305
- , — — kyslíkatých zlúčenín 305
- , elektrónové konfigurácie 277
- , — štruktúry molekúl 281
- , fyzikálne vlastnosti 281
- , chemické vlastnosti 282
- , izotopy 284
- , kyslíkaté zlúčeniny 292
- , oxidačné stupne 279
- , príprava 304
- , väzby 277
- , výskyt v prírode 304
- , vzájomné zlúčeniny 301

Hartmann H. 540

hausmanit 623

Haüy R. J. 159, 162

Heisenberg W. 47, 57, 59

Heitler W. 93

hélium 733, 736, 748

—, kvapalná 736

Helmholtz H. 41

hematit 639

hemimorfit 419

heptamolybdénan hexaamónny 614

hercynit 480

Herzberg H. 114, 121

Hess G. H. 198

hessit 732

heteroborány 440

heterogénna sústava 22

heteropolyanióny 614

heteropolyzlúčeniny 599

Hevesy G. 46

hexaamoniakát tribrómamínu 356

hexaanionoiriditany 660

hexaanionoroditany 660

hexaborid vápnika 441

hexafluorofosforečnany 377

hexafluorohlinitan sodný 477

hexafluorohlinítany 477

hexafluoroplatičnan dioxygenylu 734

hexafluorotitanicitany 590

hexagýra 160

hexahalogenoiridicitany 660

hexahydroxoantimoničnan sodný 719

hexahydroxoantimoničnany 719

hexachloroplatičitany 662

hexachlorotitanicitan amónny 590

hexakyanodinikelnan draselný 646

hexakyanoruténatan draselný, trihydrát 658

hexakyanoruténatany 658

hexakyanoželezitan draselný 638

hexakyanoželeznatan draselný 638

hexametafosfát 385

hexamolybdatotelúranu 615

hexanitratocericitan amónny 571

hexavolfáramany 614

Hittorf W. 41

hladina, energetická 54

hlina 486

hliník 429

—, elektrónová konfigurácia 430, 473

—, halogenidy 477

—, komplexy 484

—, kovový 475

—, organokovové zlúčeniny 485

—, oxidačné stupne 474

—, použitie 486

—, príprava 486

—, soli 482

—, väzby 473

—, výskyt v prírode 486

—, zlúčeniny 476

—, — alkylhlinité 485

hliníkovodík 476

hlinitan vápenatý 522

hlinítokremičitany 418, 420, 424, 428, 486

hmota 21, 22

hmotnosť 22, 23, 24

—, atómová, relatívna 30, 39, 74

— elektrónu 42

—, gravitačná 23

—, molekulová, relatívna 35, 36, 39, 205

—, mólová 36, 205

—, pokojová 21, 24

- hmotnosť, vzorcová, relatívna 38
 —, zotrvačná 23
 hmotnostné číslo 47, 49
 hmotové číslo 47
 hmedel 639
 hodnota, vlastná 58
 Hoff J. H. van't 205
 holmium 568
 homogénna sústava 22
 Horák Z. 269
 horčík 487, 494
 —, elektrónová konfigurácia 494
 —, halogenidy 495
 —, halogenokomplexy 496
 —, kovový 494
 —, organozlúčeniny 498
 —, použitie 499
 —, príprava 499
 —, soli 497
 —, väzby 494
 —, výskyt v prírode 499
 —, zlúčeniny 495
 —, — binárne 495
 horenie 253
 hrana série 51
 hrdza 633
 hrdzavenie železa 633
 hruška Bessemerova 641
 Humboldt A. 34
 Hund F. 114
 hustota 22
 —, elektrónová 81, 96, 115, 118, 166
 — elektrónového náboja 96, 99
 — — oblaku 104
 — náboja, relatívna 96
 — neutrónového toku 746
 —, pomerná 39
 — pravdepodobnosti výskytu elektrónu 58
 — stavov 453
 — toku bombardujúcich častíc 744
 — väzbového elektrónového oblaku 122
 hybnosť 53
 hybridizácia 104
 — DSp^2 107, 534
 — D^2SP^3 107, 543
 — SP 104
 — SP^2 105
 — SP^3 106
 — SP^3D 107
 — SP^3D^2 107
 hybridný orbitál 104, 108
 — — sp^2 , neekvivalentný 110
 — — sp^3 , neekvivalentný 109, 110
 hydrargilit 422, 480
 hydrát brómu 282
 — chlóru 282
 hydratácia 208
 hydratačné teplo 208, 220, 229
 hydrátovaný oxid inditý 697
 — — manganičitý 621
 — — talitý 697
 hydráty 270
 — amoniaku 345
 hydrazid alkalického kovu 352
 hydrazín 343, 351
 —, halogéns substitučné deriváty 352
 hydrid berýlnatý 489
 —, štruktúra 246
 — hlinitý 476
 — horečnatý 495
 — lítay 244, 505
 — medi 676
 — vápenatý 514
 hydridoboritany 440
 hydridohlinitany 476
 hydridokarbonyly 654
 hydridokomplexy platnaté 665
 hydridopentakarbonyl mangánu 654
 hydridotetrakarbonyl kobaltu 654
 hydrido-tetrakarbonylferid sodný 654
 hydridy 238, 244
 — alkalických kovov, štruktúra 245
 — bóru 246
 — gália 246
 — iónové 244
 — kovového typu 246
 — molekulové 247
 — polymerné 245
 — prechodného typu 246
 hydroboráty 440
 hydrogél 270, 480
 hydrogenacetylydy 394
 hydrogenácia 238
 hydrogendifluorid amónny 348
 hydrogendifluoridy 292
 hydrogendihalogenidy 292
 hydrogenfosforečnan vápenatý 517
 hydrogenfosforečnaný 382
 hydrogenfosforitany 379
 hydrogen-oktafluoroolovičitan tridraselný 707
 hydrogenperoxid sodný 276
 hydrogenperoxydy 276
 hydrogenseleničitany 729
 hydrogenselenidy 728
 hydrogensíran nitrozyly 366
 hydrogensírany 330
 — hydrazínia 352
 hydrogensiričitany 322
 hydrogensulfid draselný 507
 hydrogensulfidy 313
 hydrogenuhlícitan amónny 349
 — horečnatý 497
 — vápenatý 517
 — železnatý 637
 hydrogenuhlícitany 403
 hydrolytická konštanta 225, 226
 hydrolyza 225, 226
 hydroxid bárnatý 517
 — berýlnatý 490, 491
 — bizmutitý 721
 — cínatý 708

hydroxid draselný 507

- galitý 697
- hlinitý 480
- horečnatý 497, 499
- chromitý 610
- iriditý 659
- kademnatý 689
- kobaltnatý 645
- lantanitý 565
- lítny 508
- mangánatý 621
- mednatý 678
- nikelnatý 645
- olovnatý 708, 710
- platnatý 663
- selenitý 659
- selenitý 565
- selenitý 507
- selenitý 680
- selenitý 517
- selenitý 397, 700
- minmednatý 678
- selenitý 721
- selenitý 516
- selenitý 689

4

- horečnatý 496
- selenitý 115, 216, 225
- selenitý 721

baltnatý 646
selenitý 647

čnaté 497

70

5

492

charakter väzby, kovalentný 102

- —, kovový 449
- —, smerový 103
- Chatelier H. E. 195
- chémia 21, 27
- , analytická 27
- , anorganická 27
- , fyzikálna 24, 26, 27
- , historické obdobia 27
- , jadrová 27, 749
- , koloidná 27
- komplexných zlúčenín 27, 532
- , koordinačná 27, 532
- , organická 27, 390
- , predmet 24, 26
- , radiačná 192
- , všeobecná 27
- , —, všeobecné pojmy 21
- chemická fyzika 24, 27
- reakcia 25, 26, 181, 207
- rovnováha 192, 221
- štruktúra 25, 41, 132, 134, 142, 145, 153, 157, 209
- — elektrolytu 209
- väzba 25, 35, 41, 81, 132, 181, 532
- zmena 26
- chemické individuuum 22
- chemický ekvivalent 27, 38
- prvok 24, 30, 47
- chemisorpcia 190
- chlór 277
- , oxidy 293
- , kyslíkaté kyseliny 293
- chlórazid 356
- chlorečnany 295
- chlorid amónny 349
- antimonitý 717
- arzenitý 717
- bárnatý 515
- —, štruktúra 288
- berýlnatý 490
- —, štruktúra 105
- bizmutitý 721
- boritý 442
- bórnatý 442
- bórný, oktamér 443
- —, tetramér 443
- cézny, štruktúra 168
- cínatý 706
- ciničitý 707
- dichloro-tetraakvachromitý, 609
- draselno-horečnatý 496
- draselný 304
- fosforečný, štruktúra 107, 376
- galitý 698, 699
- hexaakvachromitý 609
- hexaakvatitanitý 588
- hexaamminchromitý 610
- hlinitý 479
- horečnatý 496
- —, štruktúra 288

chlorid chloro-pentaakvachromitý, 609
 — chloro-pentaamminchromitý 610
 — chromitý 608, 609
 — —, hexahydrát 609
 — —, štruktúra 288
 — chromylu 511
 — inditý 698, 699
 — iridičitý 659
 — iriditý 659
 — kademnatý 288
 — karbonylu 404
 — kobaltnatý 646
 — kremičitý 413
 — mangánatý 621
 — mednatý 677
 — —, štruktúra 288
 — medný, štruktúra 288
 — Millonovej zásady 694
 — molybdeničný 614
 — nikelnatý 646
 — niobičný 600
 — nitrozylu 366
 — nitrylu 366
 — olovičitý 707
 — olovnatý 707
 — —, štruktúra 288
 — ortutnatý 692
 — ortutný 695
 — paládnatý 662
 — —, štruktúra 288
 — platičitý 662
 — platnatý 662
 — roditý 659
 — seleničitý 229
 — seleninylu 731
 — selénny 729
 — siričitý 318
 — sirmatý 318
 — sírny 317
 — sodný 304, 506
 — —, štruktúra 167, 459
 — strieborný 680
 — —, štruktúra 288
 — strontnatý 515
 — —, štruktúra 288
 — talitý 698, 699
 — tálny 698
 — tantaličitý 602
 — tantaličný 600
 — teluricitý 729
 — tiokarbonylu 405
 — titánatý 586
 — titaničitý 287, 587, 589, 590
 — titanitý 587, 588
 — uhličitý 396
 — vanadičitý 595
 — vanaditý 596
 — vanádnatý 596
 — vápenatý 514
 — —, štruktúra 287
 — zlatitý 682

chlorid zlatný 682
 — železitý 636
 — železnatý 636
 chlorid-nitridy fosforečné 385
 chlorid-oxid fosforečný 382
 chlori-sulfid uhličitý 405
 chloridy 304
 chloristan bizmutitý 721
 — hlinitý 484
 — horečnatý 497
 — mednatý 679
 — nitrilu 366
 — nitrozylu 366
 chloritany 294, 297
 chlórkyán 407
 chlórnaný 293
 chloroberýlnatany 490
 chlorobizmutitany 722
 chlorodusík 356
 chlorofyl 499
 chlorochróman draselný 612
 chróm 306, 604, 605
 —, halogenidy 608
 — kovový 607
 —, oxidačné stupne 605
 —, peroxokomplexy 612
 —, použitie 612
 —, príprava 612
 —, väzby 605
 —, výskyt v prírode 612
 —, zliatiny 613
 —, zlúčeniny 608
 —, — chromičité 612
 —, — chromičné 612
 —, — chromité 609
 —, — chrómnaté 608
 —, — chrómové 610
 chróman olovnatý 611, 710
 chrómany 610
 —, farebnosť 152
 chromit 612
 chromitan 610
 chryzolit 423, 499

Ii 486
 ilmenit 589, 590
 —, štruktúra 259, 260
 imid lítny 507
 imidosulfamid 368
 imidy 349
 — kyseliny sírovej 367
 index lomu 22
 indexy Millerove 159
 indikátor acidobázický 221
 indium 429, 697
 —, hexafluorokomplexy 699
 individuum chemické 22
 indukcia, elektromagnetická 149
 —, magnetická 148
 inhibitor 188, 191
 integrál, coulombovský 116

- integrál, prekrývania 103
 —, výmenný 116
 interakcia, jadrová 740
 —, spin-orbitová 743
 intermetalická zlúčenina 28, 468, 519
 intermetalické fázy 468
 inverzia 159
 — molekuly amoniaku 344
 ión 21, 82, 84, 157, 166, 207, 242
 — hydroxidový 215, 216, 225
 — hydroxóniový 215, 216, 225, 236
 — jednoatómový 93, 135
 — komplexný 93, 533, 538
 — lyátový 212, 216, 224
 — lyóniový 212, 216, 224
 — oxóniový 758
 — solvatovaný 208
 — viacatómový 93, 135
 ionex 425
 ionizácia 206, 208, 209
 — kyseliny 213, 217
 — rozpúšťadiel 215
 —, vlastná 215
 — zásady 213, 218
 ionizačná energia 84, 101, 200, 229
 — —, aniónu 86
 — —, vodíkoveho atómu 56
 — konštanta 210, 219
 ionizačný stupeň 207, 210, 211
 iónová väzba 82, 84, 122, 135, 166
 — reakcia 222
 — rovnica 223
 iónové mocnenstvo 135
 — štruktúry molekuly vodíka 97
 iónovosť väzby 102
 irídium 627, 656
 —, halogenidy 659
 —, komplexy 660
 —, oxidy 659
 —, zlúčeniny 658
 IUPAC 30
 Ivanenko D. D. 47
 izobar 748
 izobara 155
 — reakčná 195
 izochora 155
 — reakčná 195
 izokyanátokomplexy 408
 izolátor 455
 izomér 134
 izoméria 134, 556, 762
 —, *cis-trans* 134, 556, 557,
 —, *distorzná* 560, 670
 —, *hydratačná* 559, 609
 —, *ionizačná* 559
 —, *konfiguračná* 560
 —, *koordinačná* 558, 559
 —, *koordinačných zlúčenín* 556
 —, *optická* 557
 —, *solná* 559
 —, *väzbová* 559
 izoméry, optické 536, 557, 558
 izomorfia 176
 izopolyanióny 614
 izopolyzlúčeniny 599
 izospin 742
 izoterma 154
 izotop 48, 49
 —, rádioaktívny 49, 749
 izotropná látka 158
 izotópia 176
 Jadro, atómové 44, 45, 46, 47, 742
 — deutéria 741, 745
 — hélia 44, 48, 744, 747
 jadrová chémia 27
 — interakcia 740
 — premena 740
 — —, samovoľná 747, 748
 — —, zdroj energie 746
 — reakcia 181, 578, 740, 743, 744, 746
 — —, rovnovážna 745
 Jahn H. A. 542
 James H. M. 97
 jav, fotoelektrický 53
 —, luminiscenčný 175
 —, piezoelektrický 416
 —, tunelový 745
 —, Zeemanov 56
 jed, katalytický 190
 jedinec, základný 36
 jednoduchá látka 25
 — väzba 83, 110, 111
 jednotka atómovej hmotnosti 30
 — SI 31 36
 jednotky odvodených fyzikálnych veličín 764
 —, *zakázané a mimosústavové* 765
 —, *základných fyzikálnych veličín* 764
 jód 277
 —, binárne zlúčeniny s kyslíkom 299
 —, kyslíkaté kyseliny 299
 —, oxidy 299
 —, štruktúra 172, 281
 jodazid 356
 jodičnany 300, 304
 jodid bárnatý, štruktúra 288
 — bismutitý 722
 — —, štruktúra 288
 — boritý 442
 — galitý 698
 — hlinitý 479
 — horečnatý 496
 — —, štruktúra 288
 — chromitý 608
 — inditý 698
 — kadmnatý 691
 — —, štruktúra 173
 — kremičitý 413
 — mednatý 677
 — medný, štruktúra 288
 — Millonovej zásady 694
 — olovnatý 707

- jodid ortuťnatý 693
 — roditý 659
 — strieborný 680
 — —, štruktúra 288
 — talitý 698
 — teluricitý 729
 — titanitý 588
 — uhľicitý 396
 — vanaditý 596
 — vápenatý 515
 — —, štruktúra 287
 — zinočnatý 691
 — zlatitý 682
 — zlatný 682
 — železnatý 636
 jódkyán 407
 jódnany 299
 jodometria 335
 Joliot-Curie F. 580
 joule 196
 Joule J. P. 196
- Kadmium 487, 685
 —, halogenidy 691
 —, halogenokomplexy 691
 —, komplexy 691
 —, oddeľovanie od zinku 696
 —, soli 691
 —, zlúčeniny 689
 —, — organokovové 691
 kainit 499, 510
 kakodyl 721
 kalcit 517
 kalenie ocele 466, 641
 kalifornium 573
 kalomel 695
 kalória 196
 kameň vínný 505
 kamence 482
 —, galité 701
 —, indité 701
 —, iridité 659
 —, rodité 659
 —, selénanové 484
 —, síranové 484
 —, síranovo-selénanové 484
 —, titanité 588
 —, železité 637
 kamenec draselno-hlinitý 484
 — chromitý 610
 — obyčajný 484
 — pálený 484
 kamenina 522
 kamenná soľ 506
 Kammerling-Onnes H. 455
 kaolinit 423, 486
 kaolín 486
 kapacita, tepelná, 37
 Kapustinskij A. F. 88
 karát 391, 684
 karbid 515
 karbid beryľnatý 395, 489
 — hlinitý 395, 477
 — kremičitý 395, 427
 — medi 395
 — striebra 395
 — tetrabóru 395, 448
 — trimangánu 623
 — triželeza 531, 633, 641
 karbidy 394
 — intersticiálne 395
 — iónové 394
 — kovalentné 395
 — skupiny železa 395
 karbonádo 391
 karbonyly 399, 650
 —, chemické vlastnosti 654
 —, príprava 650
 —, väzby 652
 karborafín 393
 karborundum 427
 karnalit 496, 499, 510
 karnotit 578, 600
 kasiterit 711
 katalýza 188
 —, heterogénna 188
 —, homogénna 188
 —, kontaktná 189
 —, selektívna 189
 katalyzátor 188, 189
 —, kontaktný 188
 —, negatívny 188
 —, pozitívny 188
 katión 82, 166, 172, 242
 —, amónny 348
 — —, štruktúra 127
 —, diamminstrieborný 681
 —, di- μ -hydroxo-bis (tetraamminkobaltitý) 649
 —, fluorónia, štruktúra 128
 —, hexaakvachromitý 610
 —, hexaakvamanganatý 620
 —, hydroxóniový 215, 216, 225, 236
 —, hydroxo-pentaakvachromitý 610
 —, nitrozylu 359, 366
 —, oxo-hexakis (cetáto)-triakvatrihlinitý 485
 — oxóniový 758
 —, oxovanadicitý 596
 —, tetraamminkademnatý 689
 —, tetraamminzinočnatý 689
 —, trioxomanganistý 623
 — vanadyly 599
 — vodíkový 211, 236
 katióny zložené, názvoslovie 758
 kaučuk, anorganický 386
 —, silikónový 428
 kaustifikácia 507
 kazivec 304, 514
 keatit 414
 Keesom W. H. 145
 Kekule A. 132
 Kellö V. 267

- kelvin 155
- kernit 448
- kilokalória 196
- kintika reakčná 181
- klaster 552, 553, 555
- klatrát 266, 737
- klozo-hydroboráty 440
- klozo-zlúčeniny 433
- kmitočet 46
- Knipping P. 165
- kobalt 627, 643,
 - , halogenidy 646
 - , komplexy 647
 - , kovový 645
 - , kyanokomplexy 644
 - , oxidačné stupne 643
 - , oxidy 645
 - , použitie 655
 - , príprava 655
 - , soli 646
 - , sulfidy 646
 - , väzby 643
 - , výskyt v prírode 655
- zlúčeniny 645
- kobaltín 655
- koefficient, aktivný 210
 - *i*, van't Hoffov 206
 - , normalizačný 59, 60, 95, 115
 - reakcie, tepelný 186
 - , stechiometrický 182
 - , tepelnej rozťaživosti plynov 155
- Kohlrausch K. W. 210
- koks 393
- Kołos W. 97
- kolumbit 603
- koloidná chémia 27
- kombinácia 161
 - , antisymetrická 95
 - , atómových funkcií, lineárna 65, 94, 104, 114, 124, 543
 - , symetrická 95
- komora Wilsonova hmlová 45
- komplex 110, 209, 522
 - , aktivovaný 187
 - , bis(cyklopentadienyl)železnatý 550
 - , *cis*-dichloro-diamminplatnatý 665
 - , di- μ -chloro-bis(allyl)dipaládny, štruktúra 550
 - , di- μ -chloro-1,3-dichloro2, 4-bis(μ -etylén)dipaládny, štruktúra 549
 - , chloro-akva-karbyl medný, dimér 677
 - , chloro-etyl-bis(trietylfosfán)platnatý 665
 - , tetraacetáto-diakvachromnatý, štruktúra 554
 - , tetraacetáto-diakvadimiednatý, štruktúra 553
 - , *trans*-dichloro-diamminplatnatý 665
 - , trihydroxo-triakva-chromitý 610
 - , tris(acetylacetonáto)hlinitý 484
 - , tris(8-chinolinoláto)hlinitý 484
- komplexná zlúčenina 532
- komplexy, hexaamminkobaltnaté 649
 - , hydroxo-akvahlinité 482
 - , chelátové 536
 - , iónové 543
 - , kineticky inertné 562
 - , — labilné 562
 - , kovalentné 543
 - , nízkospinové 541
 - π 537
 - —, allylové
 - —, medné 670
 - s nenasýtenými uhľovodíkmi 549
 - sendvičového typu 550, 761
 - , viacjadrové 562, 762
 - , vysokospinové 541
- koncentrácia 183, 185, 202, 210, 227, 229
 - , aktinoidová 574
 - bombardovaných jadier 744
 - , hmotnostná 202
 - , látkového množstva 202
 - , rovnovážna 193
 - , terčových jadier 744
- kondenzácia pár 177
- konfigurácia, *cis* 536, 557
 - , elektrónová, atómov 69, 71, 80
 - , —, molekul X_2 119
 - , *trans* 536, 557
- konfiguračná izoméria 560
- konštanta, autoprotolytická 216, 217
 - , Avogadrova 36
 - , Boltzmanova 744
 - , Curieova 149
 - , ebullioskopická 204
 - , Faradayova 244
 - , hydrolytická 225
 - , indikátorová 221
 - , ionizačná 210, 219
 - , kryoskopická 204
 - , kyslosti, konvenčná relatívna 218
 - , Madelungova 87
 - , mriežková 165
 - , nestálosti 561, 562
 - , Planckova 52
 - , plynová 155
 - , rovnovážna K_c 193, 196
 - , rovnovážna K_p 194, 196
 - , Rydbergova 51, 54
 - , rýchlostná 184, 187
 - , stálosti 56
 - , Weissova 149
 - , zásaditosti 217
 - —, konvenčná, relatívna 218
- konštantán 684
- kontrakcia, lantanoidová 569, 592, 627
- kontrapolarizácia 520
- konventor, Bessemerov 641
- koordinácia 532
- koordinačná sféra 532
 - väzba 84, 110, 182, 214, 532
 - zlúčenina 214, 532
 - —, chemická väzba 537

- koordinačná zlúčenina jednojadrová 534
 — —, pojem 532, 533
 — —, viacjadrová 534, 537
 — —, vznik 533
 koordinačné číslo 166, 532, 534
 — zlúčeniny, izoméria 556
 — —, rovnováhy v roztoku 560
 — —, stabilita 560
 — —, typy 534
 koordinačný polyéder 534
 — —, deformácie 535
 — vzorec 167
 koordináta, reakčná 187
 korózia železa 633
 korund 479, 480
 —, štruktúra 258, 459
 Kossel W. 82, 538
 kov 158, 449
 —, ložiskový 723
 —, Monelov 738
 —, Roseov 723
 —, Woodov 471, 723
 kovalencia 84
 kovalentná väzba 83, 94, 122, 170, 520
 — —, nepolárna 99
 — —, polárna 91, 93, 99
 — — s nespárenými elektrónmi 114
 koveln 683
 kovová väzba 132, 228, 236, 449, 132
 kovový polomer 458
 kovy, alkalické 500
 — alkalických zemín 512, 513
 — — —, acetylidy 515
 — — —, dusičnany 517
 — — —, dusitany 517
 — — —, fosforečnany 517
 — — —, halogenidy 514
 — — —, hydridy 514
 — — —, hydrogenuhlčitaný 517
 — — —, hydroxidy 516
 — — —, komplexy 519
 — — —, nitridy 515
 — — —, organozlúčeniny 519
 — — —, oxidy 515
 — — —, peroxidy 515
 — — —, použitie 512
 — — —, sírany 518
 — — —, soli 517
 — — —, sulfidy 515
 — — —, uhličitaný 517
 — — —, väzby 512
 — — —, výskyt v prírode 521
 — — —, zlúčeniny 514
 —, fyzikálna charakteristika 449
 —, kryštalová štruktúra 457
 —, ložiskové 705
 —, neušlachtilé 230, 530
 —, platinové 655
 —, prechodné 523
 —, príprava 460
 —, umiestnenie v periodickej sústave 449
 kovy, ušlachtilé 230, 530
 — žieravých zemín 512
 kremeň 414, 428
 kremičitany 418, 428
 — s ostrovčekovitou štruktúrou 418
 — s reťazcovou štruktúrou 418, 419
 — s vrstevnatou štruktúrou 418, 420
 kremík 388, 409, 411
 —, elektrónová konfigurácia 409
 —, kyslíkaté zlúčeniny 414
 —, oxidačné stupne 410
 —, technický 412
 —, väzby 409
 —, zlúčeniny s halogénmi 413
 —, — s vodíkom 412
 kremíkovodíky 412
 krieda 521
 krivka chladnutia 467
 —, Meyerova 78
 — premeny 310
 — rozpustnosti 202, 203
 — sublimácie 179
 — topenia 179
 — tuhnutia 461
 — vyparovania 178
 kříž, osový 159
 Krupka F. 269
 kryolit 304, 477, 486, 510
 kryoskopia 205
 krypton 733
 kryptonáty 737
 kryštál 158, 162
 —, atómový 170
 —, iónový 166
 —, molekulový 171
 —, reálny 174
 —, vrstevnatý 172
 —, zmesový 176, 463, 464
 —, —, intersticiálny 464, 466
 —, —, medzimriežkový 464
 —, —, substitučný 464, 468
 kryštalografia 158
 kryštalohydrát 200, 203, 207, 271
 kryštalochémia 27
 kryštalosolvát 207
 kryštalová mriežka 162
 — štruktúra 157, 162, 165, 200
 kryštalové pole 538
 kurčatovium 581
 kyanamid sodný 406
 — vápenatý 515
 kyanatany 407
 kyanid draselný 406
 — medný 677
 — nikelnatý 646
 — ortuťnatý 693
 — sodný 406
 — strieborný 680
 — zlatný 682
 kyanidy 405, 406
 kyanokomplexy 406

- kyanomednan draselný 677
 kyanovodík 405
 kyselina 181, 211
 — amidosírna 367
 — aminosulfonová 367
 — Arrheniova 211
 — arzenitá 719
 — bezkyslíkatá 219
 — boritá 443
 — bornatá 445
 — bromičná 296
 — bromistá 297, 298
 — brómna 297
 — bromovodíková 287
 — Brönstedova 211
 — Caroova 332
 — ciničitá 705, 710
 — *cyklo*-tetrahydrogentetrafosforečná, soli 384
 — *cyklo*-trihydrogentrifosforečná, soli 384
 — didusná 358
 — didusnatá 357
 — dichrómová 611
 — disírová 329
 — ditioničitá 335
 — ditiónová 335
 — dusičná 357, 363
 — dusíkovodíková 353
 — dusitá 359
 — etyléndiamíntetraoctová 519
 — fluorovodíková 286, 287
 — fosforečná 381
 — fosforitá 378
 — fosforná 377
 — grafitová 393
 — halogenovodíková 286
 — hexafluorofosforečná 377
 — hexafluorokremičitá 413
 — hexahydrogentelúrová 731
 — hexahydroxoplaticitá 663
 — hexachloroplaticitá 662
 — hexakvanoželeznatá 638
 — hydrogenboritá 445
 — hydrogenfosforečná 381, 384
 — hydrogenjodistá 300
 — chlorečná 293, 295
 — chloristá 293, 296
 — chloritá 293, 294
 — chlórna 293
 — chlorosírová 334
 — chlorovodíková 287
 — chlorosulfónová 334
 — imidosírová 367
 — iminosulfónová 367
 — jodičná 299, 300
 — jodistá 299
 — jódna 299
 — jodovodíková 287
 — kremičitá 417
 — kyanatá 405, 407
 — kyslíkatá 219
 — kyselina Lewisova 214
 — — manganistá 623
 — metaboritá 445,
 — metafosforečná 384
 — metajodistá 300
 — —, soli 301
 — nitridofosforečná 386
 — nitridosírová 368
 — nitrilosulfónová 368
 — nitroxylová 357
 — ortoboritá 443
 — ortofosforečná 381
 — ortojodistá 301
 — ortokremičitá 417
 — pentahydrogenjodistá 299, 301
 — peroxodisírová 331
 — peroxodihličitá 404
 — peroxodusičná 357
 — peroxodusitá 357
 — peroxosírová 332
 — peroxouhličitá, soli 404
 — polytiónová 336
 — renistá 625
 — seleničitá 729
 — selénová 731
 — selenovodíková 728
 — siričitá 322
 — sírová 326
 — sírovodíková 312
 — solná 287
 — teluricitá 731
 — telurovodíková 728
 — tetrafluoroboritá 442
 — tetrahydrogendifosforečná 381, 383
 — tetrahydrogendifosforičitá 379
 — tetrahydrogendijodistá 299, 301
 — tetrahydrogenkremičitá 417
 — tetrachloroplatnatá 662
 — tetrachlorozlatitá 682
 — tetrachrómová 611
 — tetrakis(hydrogenfosforečná), soli 384
 — tetrametafosforečná, soli 384
 — tetrasírová 329
 — tiokyanatá 405, 408
 — tiosírová 334
 — tiouhličitá 405
 — trihydrogenarzeničná 719
 — trihydrogenboritá 443, 448
 — trihydrogenfosforečná 381
 — trihydrogenjodistá, soli 299, 301
 — trichrómová 611
 — trijodičná 300
 — trimetafosforečná, soli 384
 — tris(hydrogenfosforečná), soli 384
 — trisírová 329
 — uhličitá 396, 402
 — Usanovičova 214
 — viacsýtna 212, 220
 — xenonová, soli 738
 kyseliny 206, 209, 270
 kyslík 250, 252, 262, 306

- kyslík, väzby 250
 —, výskyt 253
 —, príprava 254
 —, oxidy 255
 kuprit 683
 —, štruktúra 258
 Kurčatov I. V. 581
 kurčatovium 388, 581, 591
 Kurnakov N. S. 466
 kvantové číslo 60, 94, 114
 — —, hlavné 60, 742
 — —, magnetické 60
 — —, orbitálne 60, 742
 — —, spinové 63, 742
 — —, vedľajšie 60
 kvantum energie 91
 — —, elementárne 52
 —, svetelné 54, 55
 kvapalina 157
 kvet sírny 310, 337

 Lad 264
 —, modifikácie 264
 — suchý 399
 —, štruktúra 265
 lakmus 221
 lantán 429, 564, 567
 lantanit 566
 lantanoidová kontrakcia 582
 lantanoidy 73, 429, 523, 567, 569
 —, elektrónová konfigurácia 429
 — kovové 569
 —, obsadzovanie orbitálov 567
 —, oddeľovanie 571
 —, použitie 572
 —, príprava 572
 —, väzby 567
 —, vlastnosti zlúčenín 569
 —, výskyt v prírode 572
 —, zlúčeniny 569
 lapač neutrónov 696
 lasery kvantové 572
 látka 21, 23
 —, amfotérna 212, 220
 —, amorfná 158
 —, čistá 22
 —, diamagnetická 148
 —, feromagnetická 148
 —, jednoduchá 25
 —, paramagnetická 148
 —, terčová 744
 —, tuhá 157
 —, zložená 25
 látková premena 26
 látkové množstvo 36
 látky, feromagnetické 151
 —, izomorfne 176
 Laue M. V. 165
 Lavoisier A. L. 23, 25
 lawrencium 573
 lazurit 426

 Lecoq de Boisbaudran P. E. 76
 Lennard-Jones I. 114
 Leukippos 29
 Lewis G. N. 82, 83, 213
 Lewis J. 151
 liadok, čílsky 304, 368, 510
 —, vápenato-amónny 349
 liatina 640
 ligand 214, 532
 ligandové pole 538
 ligandy, názvoslovie 759
 —, názvoslovné skratky 751
 limonit 634, 639
 lineárna kombinácia atómových orbitálov 65,
 104, 114
 lítium 500, 502, 503
 —, výskyt 510
 —, zlúčeniny 504
 lokalizovaná väzba 132
 lokalizovaný molekulový orbitál 127
 Lomonosov M. V. 196
 London 93, 145
 lúčavka kráľovská 366
 lúče α 44
 —, anódové 43, 48
 — β 44, 47
 — γ 44
 —, kanálové 43
 —, katódové 41, 43
 —, röntgenové 42, 165
 Lukáč R. 158
 lutécium 568
 luteosoli 610
 Luther R. 234
 lyátový ión 224
 lyóniový ión 224
 Lyman T. 55

 Magnetický moment 148, 541, 552
 — —, efektívny 150, 541
 — —, permanentný 149
 magnetit 634, 639
 magnetizácia 148
 magnetochémia 151
 magnetón Bohrov 150
 magnetovec 260
 magnezit 408, 497, 499
 Magnus A. 538
 malachit 683
 maltovina Sorelova 496
 mangán 277, 616, 617
 —, kovový 620
 —, oxidačné stupne 619
 —, použitie 623, 624
 —, príprava 623
 —, väzby 617
 —, výskyt v prírode 623
 —, zliatiny 624
 —, zlúčeniny 620
 —, — manganáté 620, 621
 —, — manganičité 621

- mangán, zlúčeniny manganisté 622
 —, — manganité 621
 mangánany 621
 manganičnany 621
 manganín 624, 684
 manganistan draselný 622
 manganistany 622
 manganit 623
 manganometria 622
 margarit 423
 markazit 635
 martenzit 466, 641
 Martinovci 641
 masikot 708
 mastenec 420, 423, 499
 Maxwell J. C. 154
 Mayer R. 23
 med 500, 669
 —, halogenidy mednaté 677
 —, — medné 677
 —, komplexy mednaté 680
 —, — medné 670, 676
 —, použitie 683
 —, príprava 683
 —, väzby 670
 —, zliatiny 683
 —, zlúčeniny 675
 —, — mednaté 677
 —, — medné 677
 medzera elektrónová 84
 mechanika, klasická 57, 58
 —, kvantová 57, 58
 —, maticová 57
 —, mikročastic 57
 —, mikrosвета 58
 —, štatistická 187
 —, vlnová 57
 mechanizmus, reakčný 181, 185
 —, refazový 191
 membrána, polopriepustná 205
 —, semipermeabilná 205
 Mendelejev D. I. 25, 74, 77, 207
 Mendelejevov periodický zákon 75, 76, 77, 79
 mendelevium 573
 mataboritany 446
 metafosforečnan draselný 384
 metafosforečnany 384
 metagermaničitany 709
 metalocény 552, 761
 metalurgia, prášková 615
 metán, štruktúra molekuly 106, 124
 metastabilný stav 180
 metatéza 181
 metavolfrámny 614
 metóda, Bayerova 486
 —, ebulioskopická 39, 205
 —, elektrónových zrážok 93
 —, Engelova 509
 —, Frashova 337
 —, kontaktná 326
 —, kryoskopická 39, 205
 metóda, LCAO 114
 —, Leblancova 508
 —, MO, porovnanie s metódou VV 117, 124
 —, Mondova 655
 —, nitrozová 326
 —, otáčaného kryštálu 166
 —, prášková 166
 —, Solvayova 509
 —, van Arkelova a de Boerova 460, 590, 600
 —, variačná 94
 —, Weisenbergova a Böhmova 166
 metylčerv 221
 metyloranž 221
 Meyer K. H. 89
 Meyer L. 74, 78
 mezóny $\pi \pm$ 741
 — π^0 741
 mikročastica 57
 Millikan R. A. 42
 mineralizátory 417
 minerály, ilovité 420
 minium 708
 Mitscherlich E. 176
 mnohosten, kryštálový 161
 množstvo, látkové 36, 37
 —, valové 39
 množstvová koncentrácia 202
 mocnosť 27, 73, 74, 81, 139
 —, formálne 135
 —, iónové 82, 135
 —, klasické 81
 —, stechiometrické 40, 74, 78, 81, 468
 močovina 407
 model atómu, Bohrov 54, 55
 —, Bohrov-Sommerfeldov 56
 —, kvantovo-mechanický 59
 —, planetárny 44, 45, 49
 —, vektorový 68
 —, hladinový 742
 —, kvapkový 743
 —, priestorový 134
 —, štruktúry kvapalnej vody 266
 modely jadra 742
 — kolektívne 743
 moderátor 273
 modifikácia 176
 —, izotopová 749
 — periodickej tabuľky, Bohrova 80, 139
 — periodickej tabuľky, Nekrasovova 139
 modrá, berlínska 638
 —, —, nerozpustná 638
 —, —, rozpustná 638
 — skalica 679
 —, Thénardova 480
 —, Turnbullova 638
 mól 31
 molalita 202, 204
 molarita 202
 molekula 21, 27, 34, 35, 157, 171
 —, aktivovaná 191

- molekula, nepolárna 142, 145
 —, polárna 142, 145, 147
 molekulová váha 35, 36, 39
 molekulovosť reakcie 185
 molekulový orbitál 114, 151
 — — π 118, 130, 546
 — — σ 117, 545
 — vzorec 38
 mólová hmotnosť 36, 205
 mólový objem 37, 78
 molybdén 306, 604, 613
 —, halogenidy 613
 —, použitie 615
 —, príprava 615
 —, výskyt v prírode 615
 —, zlúčeniny 613
 molybdénan amónny 614
 molybdénany 614
 molybdenit 615
 moment, dipolový 142, 147, 148
 —, —, väzieb 143
 —, —, výsledný 143
 — hybnosti 52
 — — atómu, výsledný 68
 — — elektrónu 54, 62
 — —, orbitálový 62, 743
 — —, výsledný 69
 — —, vnútorný 62
 —, magnetický 148, 541, 552
 —, —, efektívny 150, 541
 —, —, permanentný 149
 monazit 566, 572
 monoamoniakát trijodamínu 356
 monofluoramin 355
 monogermán 706
 monochlóramín 355, 356
 monoplumbán 706
 monosilán 412
 monostanán 706
 mor, cínový 705
 mosadz 683, 696
 Moseley H. G. I. 46
 mostík, vodíkový 171, 236, 243, 248, 265, 285
 mostíky 537
 mramor 521
 mriežka, bázičky centrovaná 163
 —, centrovaná 163
 —, hexagonálna 171, 458
 —, jednoduchá 163
 —, kryštálová 162
 —, kubická, plošne centrovaná 167, 168, 170, 172, 458
 —, —, priestorovo centrovaná 458
 —, ortorombická, plošne centrovaná 172
 —, plošne centrovaná 163
 —, priestorovo centrovaná 163
 —, primitívna 163, 168
 —, štruktúrna, priestorová 162
 —, translačná 162
 mriežková energia 200
 múčka, Thomasová 641
 Mulliken R. S. 101, 114
 multiplicita 69
 muskovit 423
 Náboj, efektívny 92, 135, 139, 142, 219
 — elektrónu 42
 — —, merný 41
 —, elementárny 42
 —, formálny 132, 139
 —, zlomkový 99, 135
 nádoby, platinové, zaobchádzanie 657
 napätie 243, 507
 nagyagit 732
 napätie, polarizačné 243
 —, povrchové 157
 —, rozkladné 243
 násobná väzba 83, 111, 152
 násobnosť kovalentnej väzby 121
 naumannit 732
 názvoslovie anorganických látok 750
 neekvivalentný hybridný orbitál 108
 negatív 680
 Nekrasov B. V. 139
 neodým 568
 neón 49, 733
 nepolárna väzba 99
 neprechodné prvky 71, 73, 104
 neptúnium 573
 Nernst W. 190
 neutralizácia 211
 neutralizačné teplo 211
 neutríno 47
 neutrón 43, 47, 48, 740, 741, 745, 746, 747
 neutrón, reaktorový 746
 —, spomalený 745
 —, tepelný 580, 745
 nevalenčná väzba 236
 neväzbový orbitál 123, 545
 Newlands J. A. R. 74
 Newton I. 29
 nido-hydroboráty 440
 nido-zlúčeniny 433
 nieslbohrium 592
 Niggli P. 167
 nikel 627, 643, 645
 —, halogenidy 646
 —, komplexy 649
 —, kyanokomplexy 644, 646
 —, oxidačné stupne 643
 —, oxidy 645
 —, použitie 655
 —, príprava 655
 —, soli 646
 —, sulfidy 646
 —, väzby 643
 —, výskyt v prírode 655
 —, zlúčeniny 645
 nikelin 723
 Nilson L. F. 76
 niób 338, 592, 600
 —, halogenidy 600

- niob, oxid-halogenidy 601
 —, použitie 603
 —, príprava 603
 —, výskyt v prírode 603
 niobičnan trisodný 603
 nitramid 357
 nitrid berylnatý 489
 — boritý 447
 — —, štruktúra 174
 — hlinitý 477
 — horečnatý 495
 — kremičitý 427
 — lítny 507
 — meď 676
 — ortuti 351
 — striebra 681
 nitridy 350
 —, intersticiálne 351
 —, molekulové 351
 —, nedostatočné charakterizované 351
 — s nekonečným atómovým zoskupením 350
 nitrizolúčeniny 360
 nitroprusid sodný 638
 nitroxylan 347
 nitrozlučeniny 360
 nitrozyľkarbonyly 655
 nobélium 573
 Noddack W. 46
 normalita 202
 normalizácia 58
 normalizačný koeficient 59, 60, 95, 115
 Novák J. 158
 nozeán 426
 nukleón 47, 741, 743, 746, 748
 nukleónové číslo 47
 nuklid 48, 747
 —, prírodný 747
 —, stabilný 746, 747, 748
 Nyholm R. S. 110, 553
- O**bal atómu, elektrónový 49
 objem molekúl, vlastný 156, 157
 —, mólový 37, 78
 —, parciálny 156
 objemový zlomok 156
 oblak, elektrónový 118
 —, väzbový 122
 oblasť transformiová 580
 oceľ 531, 641
 —, legovaná 655
 —, nehrdzavejúca 613
 ocele mangánové 624
 octan berylnatý 491
 — chrómnatý, monohydrát 609
 — mednatý, monohydrát 679
 — olovičitý 711
 — olovnatý 710
 — zinočnatý 691
 oddelenie súmernosti 161
 odlučovanie 683
 odpudzovanie medzi elektrónovými párami 110
- Okáč A. 536
 oker bizmutový 723
 oktakarbonyl dikobaltu 650
 oktamér chloridu bórneho 443
 oktamolybdénany 614
 oktet 733
 oktetové pravidlo 734
 okysličovanie 253
 olej, silikónový 428
 óleum 327
 olivín 419, 499
 olovičitan olovnatý 708
 olovičitany 709
 olovnatany 708
 olovo 388, 702
 —, halogenidy olovičité 707
 —, — olovnaté 707
 —, príprava 711
 —, soli 710
 —, vlastnosti 705
 opál 418
 operácia súmernosti 159
 — —, zložená 161
 operátor Laplaceov 58
 opis, štatistický výskytu elektrónu 58
 orbitál 63, 64
 —, atómový 63, 114, 117
 —, degenerovaný 69, 118
 —, delokalizovaný 126, 130, 245, 433
 —, hybridný 104, 108
 —, —, dsp^2 107
 —, —, d^2sp^3 107, 543
 —, —, neekvivalentný 108
 —, —, pd^2 320, 324
 —, —, π 320
 —, —, sp 104
 —, —, sp^2 105
 —, —, sp^3 106, 127
 —, —, sp^3d 107
 —, —, sp^3d^2 107
 —, molekulový 114, 151
 —, —, delokalizovaný 126, 130, 245, 433
 —, —, lokalizovaný 127
 —, —, neväzbový 123, 535
 —, —, π 118, 130, 546
 —, —, —, delokalizovaný 130
 —, —, protiväzbový 116, 535
 —, —, σ 117, 545
 —, —, väzbový 116, 545
 —, —, viacentrový 114, 245, 433
 —, trojcentrový, π 130
 —, — σ 246, 434
 —, valenčný 74
 —, viacentrový 114, 245, 433
 orbitály skupinové 545
 organická chémia 27
 organokovové zlúčeniny 537
 orientácia kovalentných väzieb 66
 ortoboritany 446
 ortogermanicitany 709
 ortoklas 424

- ortovodík 238
 ortuť 487, 685
 —, halogenidy ortuťné 695
 —, komplexy 695
 —, príprava 696
 —, zlúčeniny 691
 —, —, organokovové 695
 —, —, ortuťnaté 692
 —, —, ortuťné 694
 os, dvojnásobná 160
 —, hlavná 161
 —, inverzná 161
 —, kryštalografická 159
 —, pravová 159
 —, predozadná 159
 —, súmernosti 159
 —, šesťnásobná 160
 —, štvornásobná 160
 —, trojnásobná 160
 —, vertikálna 159, 161
 —, zložitej súmernosti 161
 —, zvislá 159
 oscilátor, harmonický, izotropný 743
 osmium 627, 656
 —, halogenidy 657
 —, komplexy 658
 —, oxidy 657
 —, zlúčeniny 657
 osmotický tlak 206
 osmóza 205
 Ostwald W. 180
 oxid antimoničitý 719
 — antimoniený 719
 — antimonitý 718
 — arzeniený 719
 — arzenitý 718
 — bárnato-titaničitý 589
 — berýlnatý 490
 — bizmutitý 721
 — boritý 443
 — bórnatý 445
 — ceričitý, 571
 — cínatý 707
 — ciničitý 708
 — deutérny 240, 273
 — dusičitý 357, 360
 — —, štruktúra 361
 — dusičný 357, 362
 — dusitý 357, 359
 — dusnatý 357, 358
 — —, príprava 358
 — —, štruktúra 123, 358
 — dusný 357
 — fosforečný 377, 380
 — fosforičitý 377, 379
 — fosforitý 377, 378
 — galitý 700
 — grafitu 393
 — hafničitý 591
 — hlinitý 479
 — oxid hlinitý, hydráty 480
 — —, modifikácie 480
 — horečnatý 497, 499
 — chloričitý 293, 294
 — chloristý 293, 296
 — chlórny 293
 — chlórový 293, 296
 — chromitý 610
 — chrómový 611
 — iridičitý 659
 — iriditý 659, 700
 — jodičný 299
 — kademnatý 689
 — kobaltinato-kobaltitý 645
 — kobaltnatý 645
 — kremičitý 414, 417, 428
 — kremnatý 417
 — mangánatý 621
 — manganičitý 621
 — manganistý 623
 — meďnatý 677
 — meďný 676
 — niobičitý 603
 — niobičný 602, 603
 — niobitý 602
 — nikelnatý 645
 — olovičitý 708
 — olovnatý 708
 — ortuťnatý 692
 — osmičelý 657
 — osmičitý 657
 — paládnatý 661
 — platičitý 661
 — poloničitý 732
 — reničitý 625
 — réniový, štruktúra 257
 — renistý 625
 — rodičitý, hydratovaný 659
 — roditý 659
 — ruteničelý 657
 — seleničitý 729
 — selénový 731
 — siričitý 318
 — —, hydratovaný 322
 — —, fyzikálne vlastnosti 319
 — —, chemické vlastnosti 320
 — —, použitie 322
 — —, príprava 320
 — —, štruktúra 319
 — sírny 318
 — sírový 318, 324
 — —, modifikácie 324
 — —, príprava 325
 — —, štruktúra 324
 — sodno-niobičný 603
 — striebornatý 681
 — strieborný 680
 — talitý 700
 — tálny 700
 — tantaličitý 603
 — tantaličný 602, 603

- oxid technecičitý 625
- teluričitý 729
- telúrnatý 729
- telúrový 731
- titaničitý 589
- uhličitý 399, 408
- —, fyzikálne vlastnosti 399
- —, chemické vlastnosti 402
- —, príprava 402
- —, štruktúra 400
- uhoľnatý 396
- —, štruktúra 123, 396
- uránový 576
- vanadičitý 596
- vanadičný 596, 597
- vápenatý 515
- xeničitý 738
- xenónový 738
- zinočnatý 689
- zirkoničitý 591
- zlatitý 683
- zlatný 682
- železitý 633
- —, hydratovaný 634
- —, modifikácie 634
- železnato-železitý 633, 634
- železnatý 633
- oxidácia 137, 253
- , anodická 242
- oxidačné číslo 135
- oxidačno-redukčná reakcia 135, 137, 182, 214
- redukčný potenciál 137
- oxidačný stupeň 135, 137, 138, 139, 150, 219, 232, 234, 468
- —, celkový 138
- —, charakteristický 136, 140, 261
- —, maximálny kladný 136
- —, maximálny záporný 137
- —, pravidlá pre určovanie 136
- oxid-bromid seleničitý 731
- oxid-dusičnan bizmutitý 721
- — — tetraberýlnatý 492
- oxid-fluorid ruténiový 657
- seleničitý 731
- vanadičný 595
- oxid-chlorid seleničitý 731
- vanadičitý 596
- vanadičný 595
- zirkoničitý 591
- oxid-karboxylany tetraberýlnaté 491
- oxidovadlo 137, 182, 212, 233, 242
- oxidový anión 250
- oxid-síran titaničitý 589
- oxid-sulfid uhličitý 405
- oxidy 255
- alkalických kovov, štruktúra 255
- amfotérne 257
- antimonické, podvojné 719
- , farebnosť 261
- indiferentné 259
- iónové 255
- oxidy kovov alkalických zemín, štruktúra 255
- — vzácných zemín, štruktúra 256
- kyselinotvorné 257, 259
- molekulové 259
- , názvoslovie 753
- nekonečnej atómovej štruktúry 256
- podvojné 259
- , príprava 260
- , termická stabilita 261
- zásadotvorné 255
- , zloženie 261
- oxokyseliny, deriváty, názvoslovie 756
- , názvoslovie 754
- , soli, názvoslovie 754
- oxylit 506
- ozón 262
- , štruktúra 130, 262
- ozonid draselný 263
- ozonidy 263
- ozonizátor, Siemsenov 262
- Paládium 627, 656
- , halogenidy 662
- , komplexy 663
- , sulfidy 661
- , zlúčeniny 660
- pálenie vápna 515
- palivá, fosílna 746
- palivo, jadrové 580
- —, uránové 747
- pár, elektrónový 83
- , —, delokalizovaný 133
- , —, lokalizovaný 110
- , —, neväzbový 110
- , —, spoločný 83, 132
- , —, väzbový 110
- , —, voľný 84, 109, 110, 127, 132, 144
- , inertný 83, 697, 702
- , iónový 561
- para, nasýtená 177
- , prehriata 179
- parakýan 407
- paramagnetizmus 120, 148, 150
- parameter ligandového poľa 540
- parametre kryštálovej plochy 159
- pararodan 408
- paravodik 238
- paravolfrámany 614
- parkesovanie 683
- pás, absorpčný 151, 540
- , energetický 452
- prenosu náboja 632, 672
- , valenčný 452, 470
- , vodivostný 454
- , zakázaný 453
- Paschen F. 52
- pasivácia 329, 364, 530
- železa 633
- patronit 600
- pattinsonovanie 683

- Pauli W. 66
 Pauling L. 89, 94, 99, 114, 543, 733
 pazdrik 428
 Pearson R. G. 668
 pec, Clausova 337
 —, vysoká 640
 pentaboritan draselný 446
 pentafluorohlinitan tálny 478
 pentafluorohlinitany 478
 pentakarbonyl osmia 651
 — železa 650
 pentaoxo-tetrahydroxotetraboritan disodný, 447
 pentlandit 655
 percento, hmotnostné 33, 38, 201
 —, objemové 201
 periklas 497, 499
 perióda 76, 77
 —, dlhá 77
 —, krátka 77
 —, veľká 77
 —, základná 77
 periodicitá, sekundárna 79
 — vlastností prvkov 74, 78
 periodická sústava prvkov 46, 76, 77, 79
 — tabuľka 76, 79
 — —, dlhá forma 78
 — —, krátka forma 78
 periodický zákon 41, 74, 76, 77, 79
 peritektikum 463
 perlička, bóraxová 447
 permeabilita prostredia 148
 —, relatívna 148
 — vákua 148
 permitivita dielektrika 147
 —, relatívna 147
 —, vákua 44, 147
 perovskit 259, 589
 peroxid bárnatý 274, 276, 515
 — síry 318, 331
 — sodný 276, 506
 — vodíka 264, 273
 peroxidy 250, 276
 peroxoboritany 447
 peroxidisíran amónny 331
 — draselný 331
 peroxidisírany 331
 peroxiduhlíčitany 404
 peroxohydráty 276
 — boritanov 447
 peroxokyseliny uhľíka 396, 404
 peroxosírany 332
 peroxouhlíčitany 404
 peroxozlúčeniny 250
 perpetuum mobile 197
 pevnosť väzby 93
 Pfund A. H. 55
 piesok monzitový 572
 Pišút J. 60
 plameň kyslíkovodíkový 241
 Planck M. 52
 platina 656, 627
 —, halogenidy 662
 —, komplexy 663
 —, oxidy 661
 —, sulfidy 661
 —, zlúčeniny 660
 platinové kovy 655, 656
 — —, ľahké 627, 656
 — —, oxidačné stupne 655
 — —, použitie 668
 — —, ťažké 627, 566
 — —, voľné 656
 — —, výskyt v prírode 668
 — —, získavanie 668
 plocha, kryštálová 159
 —, uzlová 64, 65, 130
 —, —, guľová 64, 743
 plutónium 573
 plyn, elektrónový 450
 —, generátorový 397
 —, ideálny 37, 154
 —, koksársky 241
 —, konventorový 337
 —, permanentný 180
 —, rajský 358
 —, reálny 37, 145, 154, 156
 —, syntézny 398
 —, traskavý 237
 —, vodný 241, 398
 —, vysokopecný 640
 —, zemný 394
 plyny 153
 —, vzáčne 71, 82, 83, 733
 počet neutrónov, magický 742, 743
 — protónov, magický 742, 743
 — stupňov voľnosti 178
 — účinných zrážok 187
 — základných entít 36, 37
 podchladenie kvapaliny 179
 podmienky, Bravaisove 163
 —, stanové 153
 podobnosť, diagonálna 432, 487, 502
 podskupina 78
 — arzénu 338, 713
 — —, oxidačné stupne 714
 — —, väzby 713
 — —, voľné prvky 715
 — —, výskyt v prírode 723
 — gália 429, 697
 — —, fluoridy 698
 — —, halogenidy 699
 — —, hydroxidy 697, 700
 — —, kovové prvky 698
 — —, oxidačné stupne 697
 — —, oxidy 700
 — —, príprava prvkov 701
 — —, sulfidy 700
 — —, väzby 697
 — —, výskyt v prírode 701
 — germánia 388, 702
 — —, alkylzlúčeniny 711

- podskupina germánia, halogenidy 706
 — —, hexahalogenokomplexy 707
 — —, hydridy 706
 — —, hydroxo-chlorokomplexy 707
 — —, oxidačné stupne 702
 — —, oxidy 607
 — —, použitie 712
 — —, príprava 711
 — —, sulfidy 710
 — —, väzby 703
 — —, voľné prvky 704
 — —, výskyt v prírode 711
 — —, zlúčeniny 706
 — chrómu 306, 604
 — —, kovové prvky 607, 613
 — —, oxidačné stupne 606
 — —, použitie a výskyt 612, 615
 — —, zlúčeniny 608, 613
 — mangánu 277, 616
 — —, kovové prvky 620, 624
 — —, oxidačné stupne 616, 624
 — —, väzby 617, 626
 — —, použitie a výskyt 623, 624
 — —, zlúčeniny 620, 625
 — medi 500, 669
 — —, kovové prvky 673
 — —, oxidačné stupne 670
 — —, použitie 683
 — —, výskyt v prírode 683
 — —, zlúčeniny 675, 680
 — selénu 306, 724
 — —, oxidačné stupne 726
 — —, väzby 724
 — skandia 429, 564
 — —, hydroxidy 565
 — —, kovové prvky 565
 — —, kryštálohydráty 566
 — —, oxidy 565
 — —, soli 566
 — —, väzby 564
 — —, výskyt v prírode 566
 — —, zlúčeniny 565
 — titánu 388, 581
 — —, kovové prvky 585
 — —, spôsob väzby 582, 590
 — —, výskyt 590
 — —, zlúčeniny 586
 — vanádu 338, 592, 590
 — —, kovové prvky 594, 600
 — —, oxidačné stupne 594, 600
 — —, použitie a výskyt 600, 603
 — —, väzby 592, 594
 — —, zlúčeniny 595, 601
 — vápnika 487, 512
 — —, kovové prvky 513
 — —, použitie a výskyt 521
 — —, zlúčeniny 514
 — zinku 487, 685
 — —, kovové prvky 687
 — —, oxidačné stupne 685
 — —, použitie 696
- podskupina zinku, väzby 685
 — —, výskyt v prírode 696
 pohyb 21
 — molekúl, tepelný 145
 pokojová hmotnosť 21
 pokus Sterna a Gerlacha 62
 Polák R. 94
 polarita molekuly 142
 — —, vo vzťahu k štruktúre 143
 — —, vplyv voľných elektrónových párov 144
 — — väzby 99, 122, 143
 polarizácia 147, 172
 —, atómová 147
 —, celková 147
 — dielektrika 147
 — elektród 243
 —, elektrónová 147
 —, indukovaná 147
 —, iónov 91, 520
 —, mólová 147
 —, orientačná 147
 polarizovateľnosť molekuly, elektrická 145, 147, 153
 polárna väzba 99, 122, 135
 polčas premeny 749
 pole 23
 —, kryštálové 538
 —, ligandové 538
 poloha elektrónu 59
 polokovy 449
 —, kryštálová štruktúra 459
 polomer atómu 45
 — Bohrov 54
 —, iónový 88, 176
 — jadra 45
 —, kovalentný 97, 146
 —, kovový 458
 —, van der waalsovský 146
 polonid vápenatý 732
 polónium 306, 724, 732, 749
 polovodič 455
 polovodič, negatívny 175
 — *n*-typu 175, 704
 —, pozitívny 175
 — *p*-typu 175, 704
 polyboritany 446
 polyfosforečnany 384
 polyhalogenidy 507
 polyméria, koordinačná 559
 polymorfia 175
 polyselenidy 728
 polysiloxán 428
 polysulfány 316
 polysulfidy 315
 — vodíka 316
 pylyteluridy 728
 polytiónany 336
 polytypia 392
 polyvanadičnany 598
 popúšťanie 643

- poradové číslo 46
 porcelán 522
 poriadok reakcie 185
 — väzbový 121, 133
 poruchy kryštálovej štruktúry 174, 189, 531
 — podľa Frenkela 174
 — podľa Schottkyho 175
 pôsobenie, iónovo-dipólové 209
 —, medziiónové 210
 postup, Bessemerov 641
 —, hutnícky, vysokopecný 639
 —, komorový 326
 —, konventorový 641
 —, na mokrej ceste 683
 —, pražno-reakčný 711
 —, pražno-redukčný 711
 —, Siemensov-Martinov 641
 —, vežový 326
 —, zrážací 711
 posun rovnováhy 193, 195, 221, 222, 223
 potaš 509
 potenciál, elektródový 229
 —, ionizačný 84
 —, oxidačno-redukčný 137, 231
 —, —, štandardný 232, 529
 —, štandardný, kovu 229
 potenciály, oxidačno-redukčné, kyslíka 530
 —, —, vodíka 530
 potlačanie hydrolyzy 226
 pozitív 680
 pozitron 42, 744, 748
 práca mechanická 196
 pravdepodobnosť výskytu elektrónu 58, 64, 94
 — — —, radiálna 64
 — — —, smerová 64
 pravidlá Hundove 69
 pravidlo, Čugajevovo 536
 —, Dulongovo-Petitovo 40, 453
 —, Harkinsovo 572
 —, Humeho-Rotheryho 469
 — maximálnej multiplicity 69, 119, 120, 541, 543
 — triád 74
 prazeodým 568
 predmet chémie 24
 predpony číselné základné 765
 predpony SI 766
 prehriatie kvapaliny 180
 prechod $d \leftarrow d$ 152, 540, 672
 — elektrónový 151
 — $\pi^* \leftarrow \pi$ 152
 — $\pi^* \leftarrow \pi n$ 152
 — $\pi^* \leftarrow \sigma n$ 152
 — $\sigma^* \leftarrow \pi^*$ 152
 — $\sigma^* \leftarrow \sigma$ 151
 prechodné kovy 523
 — prvky 73, 107, 523
 — —, elektrónové konfigurácie 523, 524
 — —, farebnosť zlúčenín 152, 531
 — —, fyzikálne vlastnosti 526
 prechodné prvky, hlavné 73, 523
 — —, chemické vlastnosti 529
 — —, intersticiálne zlúčeniny 531
 — —, ionizačné energie 528
 — —, iónové polomery 528
 — —, kovová väzba 526
 — —, kovové polomery 527
 — —, kryštálová štruktúra 530
 — —, oxidačné stupne 528
 — —, oxidačno-redukčné reakcie 530
 — —, paramagnetizmus zlúčenín 150, 531
 prekrývanie atómových orbitálov 96, 103, 111, 114
 premena α , β , 748
 — atómov, radioaktívna 748
 — —, samovoľná 748
 — γ 748
 — jadier, rádioaktívna 748
 — —, samovoľná 748
 —, jadrová 740
 —, látková 26
 presýtený roztok 180
 prevod jednotiek 765
 priblíženie jednoelektrónové 94
 prierez jadrovej reakcie, účinný 744
 princíp, kombináčny 51
 — neurčitosti 58
 — Pauliho, vylučovací 66, 67, 94, 114, 452
 — pohyblivej rovnováhy 195, 203
 —, vylučovací 66, 67, 94, 114, 452
 —, výstavbový 67
 proces, Clausov 337
 —, Deaconov 304
 —, hutnícky 683
 —, Krollov 590
 prácieum 239
 produkt reakčný 182
 prométium 568
 promótor 190
 protaktínium 573
 protiväzbový orbitál 116, 545
 protolyt 212
 protolytická reakcia 181, 212, 213, 224
 protón 43, 47, 48, 181, 212, 236, 735, 741, 748
 Proust J. L. 28
 proustit 683
 prvok 24, 25, 26, 30, 47, 74, 135
 —, biogénny 254, 499
 —, chemický 24, 25, 30, 74
 —, izotopovo označený 749
 — súmernosti 159, 161
 prvky, d-prechodné 523
 —, f-prechodné 523
 —, halové 277
 —, neprechodné 71, 73, 104
 —, ôsmej skupiny 627
 —, prechodné 73, 107, 523
 —, —, elektrónové konfigurácie 523, 524
 —, —, farebnosť zlúčenín 152, 531
 —, —, fyzikálne vlastnosti 526
 —, —, hlavné 73, 523

prvky, prechodné, chemické vlastnosti 529
 —, —, intersticiálne zlúčeniny 531
 —, —, ionizačné energie 528
 —, —, iónové polomery 528
 —, —, kovová väzba 526
 —, —, kovové polomery 527
 —, —, kryštálová štruktúra 530
 —, —, oxidačné stupne 528
 —, —, oxidačno-redukčné reakcie 530
 —, —, paramagnetizmus zlúčenín 150, 531
 —, vnútorné prechodné 73, 523
 — vzácných zemín, 564, 567
 pseudohalogenidy 406
 pufer 224
 purpureosoli 610
 pyrrargyrit 683, 723
 pyrit 337, 635, 639
 pyrit, štruktúra 315
 pyrofylit 423
 pyroluzit 623
 pyroxény 419

Quark 741

Rad napätia, elektrochemický 230
 —, prechodný, komplexov 535
 — prvkov, prirodzený 73, 76
 — spektrochemický 548
 radiálna časť vlnovej funkcie 59
 radikál 190, 191
 — allylový 550
 rádioaktivita 41, 43
 —, prírodná 43
 rádioizotop 49
 rádionuklid 749
 —, umelý 746
 rádium 487, 512, 513
 radón 733
 rad, rozpadový 578
 Ramsay W. 77, 733
 Raoult F. M. 204
 reakcia, acidobázická 214
 — atómových jadier 740
 —, bimolekulová 185
 —, disproporcionačná 137
 — druhého poriadku 185
 —, endotermická 182, 197, 745
 —, exoenergetická 747
 —, exotermická 182, 197
 —, fotochemická 191
 —, heterogénna 182, 195
 —, homogénna 182
 —, chemická 25, 26, 181, 207
 —, iónová 222
 —, jadrová 181, 578, 740, 743, 744, 746
 —, jednosmerná 192
 —, kondenzačná 381
 — nahradzovania 181
 — nultého poriadku 185
 —, oxidačno-redukčná 135, 137, 182, 212, 214, 530

reakcia podvojnej zámény 181
 —, postupná 185
 —, protolytická 181, 213, 224
 — prvého poriadku 185
 —, radiačná 192
 —, reťazová 190
 — rozkladu 181
 — — komplexu 182
 — s nerozvetvenou reťazou 191
 — s rozvetvenou reťazou 191
 —, sekundárna 242
 — substitúcie 181
 — syntézy 181
 —, termojadrová 744
 —, —, regulovaná 747
 — tretieho poriadku 185
 —, trimolekulová 185
 — tvorby komplexu 182
 —, unimolekulová 185
 —, vratná 192
 —, vylučovacia 182
 —, zrážacia 182
 reakčná rýchlosť 183, 184
 reakčné teplo 188, 197, 198, 199
 reaktant 183
 reaktor jadrový 579, 746, 747
 realgár 723
 redukcia 137
 —, katodická 242
 redukovadlo 137, 182, 212, 233, 242
 relatívna atómová hmotnosť 30, 39, 74
 — molekulová hmotnosť 35, 36, 39, 205
 — vzorcová hmotnosť 38
 Remy H. 468, 658
 renistany 625
 rénius 277, 616, 624
 —, halogenidy 626
 —, zlúčeniny 625
 reprezentácia nereducovateľná 543
 reťaz reakčná 190
 rezonancia, elektrónová, spinová 135
 —, jadrová, kvadrupólová 135
 Ritz W. 51
 rodanid medný 677
 — strieborný 680
 rodanidy 408
 rodanovodík 408
 ródium 627, 656
 —, halogenidy 659
 —, oxidy 659
 —, komplexy 660
 —, zlúčeniny 658
 Rochow E. G. 101
 Röntgen W. C. 45
 ropa 394, 408
 rotácia 159
 rotačný impulz 52
 rovina súmernosti 159
 —, uzlová 115, 118
 rovnica, Bornova-Meyerova 88
 —, Braggovcov 165

- rovnice, Clausiusova-Mossottiho 147
— ideálneho plynu, stavová 39, 154, 156, 205
—, iónová 223
—, Kapustinského 88
—, Nernstova 229, 686
—, Petersova 232
—, Schrödingerova vlnová 58
—, termochemická 198
—, van der Waalova 157
—, vlnová 58
—, —, relativistická 63
rovnice oxidačno-redukčných reakcií 138
— protolytických reakcií 212, 224
rovnováha, Boudouardova 397
—, dynamická 177, 193, 202
—, heterogénna 195
—, chemická 192, 221
—, jadrová 745
— komplexu, stupňovitá 561
— sústavy, stabilná 178
rovnováhy, protolytické 562
—, výmenné 560
rovnovážna konštanta K_c 92, 196
— — K_p 194, 196
— — oxidačno-redukčnej reakcie 233
— — výmennej rovnováhy 561
rozloženie elektrónovej hustoty 63
— orbitálov, radiálne 64
— —, uhlové 64, 65, 103
rozosklenie 417
rozpusťnosť 202, 203, 228
rozpúšťacie teplo 200, 203
rozpúšťadlo 201, 219, 264
—, aprotné 213
rozpúšťanie látok 200
rozsah reakcie 183
roztok 201
—, kvapalný 201
—, nasýtený 202
—, plyný 201
—, tlmový 224
—, tuhý 466
rubídium 500, 501, 503
—, výskyt 510
—, zlúčeniny 504
rubín 486
rumelka 337, 692, 696
ruténany 657
ruténium 627, 656
—, halogenidy 657
—, komplexy 658
—, oxidy 657
—, zlúčeniny 657
Rutherford E. 43, 44, 744
rutil 589, 590
—, štruktúra 169
rýchlosť chemickej reakcie 182
— jadrových reakcií 744
— prírastku koncentrácie 183
—, reakčná 183, 184
Sadra 519, 522
sadrovec 337, 518, 521
sadze 393
salmiak 349
samárium 568
sasolín 448
Seaborg G. T. 578
sekundárne reakcie 191
selén 306, 724, 726
—, halogenidy 728
—, kyslíkaté kyseliny 729
—, modifikácie 726
—, oxidy 729
—, príprava 732
—, výskyt v prírode 732
—, zlúčeniny 728
selénany 731
seleničitany 729
selenidy 728
selenosířany 732
selenovodík 728
Semenov N. N. 191
séria, Balmerova 51, 55
—, Brackettova 55
—, Lymanova 55
—, Paschenova 55
—, Pfundova 55
—, spektrálna 46, 51
serpentíny 420
sfalerit 337, 689, 696, 701
—, štruktúra 170, 459
sféra 63
—, koordinačná 532
—, —, heterogénna 534
—, —, homogénna 535
scheelit 615
Scherrer P. 166
Schläfer H. L. 540
Schoenflies A. 165
schónity 636
Schrödinger E. 57
siderit 637, 639
Siemensovci 641
sieť, priestorová, nekonečná 162
sila, gravitačná 23
— kyseliny 211, 219
— ligandového poľa 540, 545, 547
— zásady 211
silándioly 427
silanoly 427
silántrioly 427
silány 412
silicidy 412
silikagél 418
silikochloroform 412, 414
silikóny 428
siloxány 427
sily, disperzné 145
—, elektrostatické, príťažlivé 166
—, jadrové 740, 742, 743
—, kohézne 153

sily, medzimolekulové, prítlačivé 145, 156, 157
 —, súdržné 153, 167
 —, van der Waalsove 145, 156, 171, 172
 —, výmenné 741
 síra 306
 —, elektrónová konfigurácia 306
 —, formy 310
 —, fyzikálne vlastnosti 310
 —, halogenidy 316
 —, — kyslíkatých kyselín 332
 —, chemické vlastnosti 311
 —, izotopy 311
 —, kyslíkaté kyseliny 319
 —, modifikácie 309
 —, oxidačné stupne 309
 —, oxidy 318
 —, oxokyseliny 319
 —, peroxidy 331
 —, peroxokyseliny 331
 —, použitie 311
 —, tiokyseliny 334
 —, väzby 306
 —, výskyt v prírode 306
 —, získavanie 337
 síran amónny 349
 — berýlnatý 491
 — ceričitý 571
 — dioxidovanadičný 599
 — galitý 701
 — hexaakvachrómnatý 609
 — hlinitý 482
 — horečnatý 497
 — chromito-draselný 610
 — kademnatý 691
 — kobaltitý 646
 — kobaltnatý 646
 — mangánatý 621
 — mednatý 679
 — nikelnatý 647
 — oxopentaakvavanadičitý 599
 — paládnatý 662
 — sodný 509
 — strieborný 681
 — tálný 701
 — vanadylu 599
 — vápenatý 518, 519
 — zinočnatý 691
 — železitý 637
 — železnato-amónny 636
 — železnatý 636
 sírany 330, 336
 siričitan strieborný 681
 siričitany 322, 323
 sírouhlík 404
 sírovodík 311, 312
 —, štruktúra 111, 311
 sitá, molekulové 425
 skalica, biela 272, 691
 —, kobalnatá 646
 —, modrá 152, 272
 —, nikelnatá 647

skalica, zelená 636
 skandium 429, 564, 567
 sklo 426
 —, fosforové 374, 385
 —, kremenné 417
 —, tabuľové 426
 —, vodné 426
 skrutka, telurická 74
 skúňovanie železa 641
 skupenské teplo, kondenzačné 177
 — — sublimácie 178
 — — topenia 177
 — — tuhnutia 177
 — — varu 177
 — — vyparovania 177
 skupina 77
 — atómová 190
 — funkčná 132
 skupinové orbitály 545
 skupiny cybotaktické 157
 skúška, Marshova 717
 —, Mitscherlichova 372
 Slater J. C. 94
 slieň 521
 sludy 420, 486
 smaltín 655
 smithsonit 696
 smolinec 521, 578
 sóda, kalcinovaná 509
 —, kryštálová 508
 sodalit 426
 Soddy F. 44
 sodík 500, 501, 503, 504
 —, zlúčeniny 505
 —, výskyt 510
 sól 418
 soľ 206, 207, 209, 214
 —, červená, krvná 638
 —, Glauberova 337, 509, 510
 —, horká 497
 —, kamenná 304, 510
 —, Magnusova 663
 —, Mohrova 636
 —, Reineckeého 610
 —, Zeiseho 549
 —, zlatá 683
 —, žltá, krvná 638
 soli, amónne 345, 347
 — derivátov oxokyselín, názvoslovie 756
 — fosfónia 373
 — grafitu 393
 — hydrazínia 352
 —, hydroxylamónne 357
 —, názvoslovie 753
 — nitrilu 366
 — nitrozylu 366
 —, vnútorne komplexné 536
 solvátácia 208
 solvolýza 224
 Sommerfeld A. 56
 spájka, klampiarska 705

- spektrálna čiara, štiepenie 56
 spektrálny term 51
 spektrograf 50
 —, hmotnostný 48
 spektrografia, hmotnostná 39
 spektroskop 50
 spektroskopia, fotoelektrónová 93
 —, infračervená 97
 —, mikrovlnová 97
 —, molekulová 93
 —, röntgenová 135
 —, —, elektrónová 93
 spektrum 41, 50
 —, absorpčné 51, 135, 151, 540, 547
 —, atómové 51
 —, čiarové 51
 —, emisné 51, 151
 —, pásové 51, 95
 —, hmotnostné 49
 —, prvku, röntgenové 77
 —, Ramanove 687
 —, röntgenové 46
 —, spojité 49, 51
 —, vodíka 51, 55
 spin 62, 63, 150
 —, antiparalelný 94, 96
 —, jadrový 238
 —, nukleónu 743
 —, opačný 94
 —, paralelný 94, 96
 —, súhlasný 69, 94
 —, výsledný 69
 spinel 480, 497
 —, štruktúra 260
 spinely 259, 260, 480, 497, 499, 589
 —, galité 700
 —, obrátené 260, 634
 spodumen 419
 spojivá, hydraulické 522
 spojka 161
 spôsob, kyanidový 683
 —, ortuťový 683
 stabilita, termická, látok 519
 staniol 705
 stav elektrónu, stacionárny 54, 58
 —, hybridný 108
 —, kritický 186
 —, kvapalný 153
 —, metastabilný 179
 —, molekuly vodíka, základný 96, 116
 — — —, vzbudený 96, 116
 —, plynný 153
 —, rovnovážny 192, 193, 196
 —, skupenský 153
 —, štandardný 199
 —, tuhý 153
 —, vzbudený 51, 55
 —, základný 55, 81
 stavba kryštálu, vnútorná 162
 stechiometrická zlúčenina 461
 stechiometrické mocnenstvo 40, 74, 78, 81, 468
 stechiometrický vzorec 32, 37
 stereochemia 111
 stereoizoméria 134, 556
 Stern O. 62
 stibán 717
 —, alkylderiváty 721
 stišovit 414
 Stock A. 433
 Stoletov A. G. 53
 Stoney G. J. 41
 stred osového kríža 160
 — súmernosti 160
 stredná rýchlosť molekuly 154
 striebro 500, 669
 —, halogenidy 680
 —, komplexy 681
 —, nové 696
 —, príprava 683
 —, soli 681
 —, traskavé 681
 —, väzby 673
 —, zlúčeniny 680
 stroncium 487, 488, 512, 513
 —, zlúčeniny 514
 stupeň hydrolýzy 226
 — iónovosti 102, 207, 210, 211
 — oxidačný 135, 137, 138, 139, 150, 232, 234, 468
 — voľnosti 178
 sublimácia 178
 sublimačná energia 145
 sublimát 692
 súbor atómových orbitálov 124
 suboxid uhlíka 396
 substitúcia, nukleofilná 668
 súčin, iónový, vody 215
 — rozpustnosti 227
 súčiniteľ σ 744
 sulfamid 367
 sulfán 311
 sulfid amónny 349
 — antimoničný 720
 — antimonitý 720
 — arzenatý 720
 — arzeničný 720
 — arzenitý 720
 — berýlnatý 489
 — bizmutitý 722
 — boritý 447
 — cínatý 710
 — ciničitý 710
 — galitý 700
 — gálnatý 700
 — hlinitý 477
 — horečnatý 495
 — inditý 700
 — kademnatý 689
 — karbonylu 405
 — kobaltnatý 646
 — kremičitý 427
 — mangánatý 621

- sulfid meďnatý 677
 — meďný 677
 — nikelnatý 646
 — ortuťnatý 692
 — platnatý 661
 — renistý 625
 — sodný 507
 — strieborný 681
 — technecistý 625
 — zinočnatý 689
 — zlatný 682
 — železitý 635
 — železnatý 314, 635
 sulfidy 313, 336
 — fosforu 385
 —, hydrolýza 313
 —, praženie 315, 460
 —, príprava 314
 —, rozklad 314
 —, rozpustnosť 315
 —, štruktúra 313
 sulfimid 368
 súmernosť kryštálu 159, 165
 —, štruktúrna 165
 superfosfát 382
 superjadrá 743
 supervýmena 672
 supratekutosť 736
 supravodivosť 455, 466
 súradnice, karteziánske 59
 —, sférické 59
 susceptibilita, magnetická 148
 sústava 22
 —, absolútna 149
 —, amoniak — voda 346, 463
 —, draslík — rubídium 463
 —, draslík — sodík 463
 —, heterogénna 22
 —, hexagonálna 161
 —, homogénna 22
 —, jednoklonná 161
 —, kadmium — bizmut 461
 —, kocková 161
 —, konjugovaná 212
 —, kosoštvorcová 161
 —, kryštalografická 161
 —, kubická 161
 —, kyselina dusičná — voda 363
 —, kyselina sírová — voda 328
 —, meď — zinok 469
 —, monoklinická 161
 —, ortorombická 161
 —, oxidačno-redukčná 232
 —, periodická 46, 76, 77, 79
 —, protón — neutrón 740
 —, striebro — meď 464
 —, striebro — zlato 463
 —, šesťuholníková 161
 —, štvorcová 161
 —, tetragonálna 161
 —, trigonálna 161
 sústava, triklinická 161
 —, trojklonná 160
 —, trojuholníková 161
 —, uhlík — železo 641
 —, zlato — telúr 461
 sylvanit 683
 sylvín 510
 symetria, guľová 64
 —, kryštálu 159
 — ligandového poľa, oktaedrická 539
 — — —, tetraedrická 540
 — — —, tetragonálna 540
 syntéza, Haberova-Boschova 344
 — ľahkých jadier 747
 systém 22
 Šatenštejn A. I. 215
 Šindelár V. 269
 šnúry, plazmové 747
 Špolskij E. V. 58
 štandardný potenciál kovu 229
 — — —, oxidačno-redukčný 232, 529
 štiepenie plutónia 580
 — ťažkých jadier 746, 747
 — uránu ^{233}U 580, 747
 štruktúra atómu 41
 —, čiara, jemná 56
 —, elektrónová, dubletová 733
 — — —, iónov 82, 83
 — — —, oktetová 733
 —, chemická 25, 26, 41, 132, 134, 142, 145, 153, 157, 208
 —, iónová, molekuly vodíka 97
 —, kryštalová 157, 162, 165, 166
 — — —, atómová 166, 170
 — — —, iónová 166
 — — —, kovová 166, 457
 — — —, molekulová 166, 171
 — — —, vrstevnatá 166, 172
 —, mikrokryštalická 158
 —, sendvičová 607
 štruktúrný vzorec 132, 133
 Tabuľka periodická 75, 79, 139, 140
 Tackeová I. 46
 tálium 429, 697
 —, halogenidy 699
 —, hexachlorotalitany 699
 —, fluorid tálny 700
 tantal 338, 592, 600
 —, halogenidy 600
 —, oxid-halogenidy 601
 —, použitie 603
 —, príprava 603
 —, výskyt v prírode 603
 —, zlúčeniny 600
 tantalit 603
 tautomeria 134
 tehly 522
 technecistany 625
 technécium 277, 616, 624

- technécium, zlúčeniny 625
 teleso 22
 Teller E. 542
 telúr 306, 724, 726
 —, halogenidy 728
 —, kryštalický 726
 —, kyslíkaté kyseliny 731
 —, oxidy 729
 —, plynný 727
 —, príprava 732
 —, výskyt v prírode 732
 —, zlúčeniny 728
 telúran hexasodný 731
 — hexastriebový 731
 telúry 731
 teluricitany 731
 teluridy 728
 telurovodík 728
 tepelný rozklad 195
 teplo 196
 —, atomizačné 200, 229, 526
 —, disociačné 200
 —, hydratačné 208, 220, 229
 —, neutralizačné 211
 —, reakčné 188, 197, 198, 200
 —, rozpúšťacie 200, 203
 —, sublimačné 178
 —, zlučovacie 200
 teplota, absolútna 154
 —, Celsiova 154
 —, eutektická 461
 —, kritická 180
 —, peritektická 463
 —, slinovania 522
 —, termodynamická 154
 —, zápalná 253
 terbiu 568
 term, atómový 69
 —, —, základný 69
 —, spektrálny 56
 termická stabilita látok 519
 termit 476
 termodynamika 153
 — chemická 181
 termochémia 197
 termochemická rovnica 197
 teória, Arrheniova, kyselín a zásad 211
 —, Berzeliova, dualistická 81
 —, Bohrova, vodíkového atómu 54
 —, Brönstedova, kyselín a zásad 211, 217
 —, Daltonova, atómová 29, 30, 34
 —, elektrolytickej disociácie 206, 207
 —, Heitlerova-Londonova, Kovalentnej
 väzby 93
 — ionizácie 206
 — jadrových síl 740
 — komplexov, elektrostatická 538
 —, Kosselova 82
 — kovov, pásová 246
 — kryštálového poľa 538
 —, kvantová 52, 191
 teória, Lewisova, kovalentnej väzby 83
 —, —, kyselín a zásad 213
 — ligandového poľa 152, 543, 670
 — — —, elektrostatická 538, 545
 — lokalizovaných elektrónových párov 110
 —, molekulovo-kinetická 153
 — molekulových orbitálov (MO) 82, 114, 450, 543
 — plynov, kinetická 154, 187
 —, protolytická 211
 — roztokov, fyzikálna 207
 — —, chemická 207
 — valenčných väzieb (VV) 82, 93, 114, 543, 545, 670
 teória chemickej väzby, klasické 82
 — kovalentnej väzby, kvantovomechanické 93
 termická stabilita látok 519
 tetraborán 434
 tetraboritan disodný 446, 447
 tetrabrommetán 396
 tetraetylolo 711
 tetraetylplumbán 711
 tetrafluórhydrazín 356
 tetrafluórmetán 395
 tetrafluoroberýlnatany 490
 tetrafluoroborítany 442
 tetrafluorohlinitan amónny 478
 tetrafluorohlinitany 478
 tetrafosforečnan tribornatý 384
 tetrafosforečnany 384
 tetragýra 160
 tetrahydridohlinitan lítny 435, 476
 tetrahydridohlinitany 476
 tetrahydrogentelúry 731
 tetrahydroxozlatitany 683
 tetrachlórmetán 396
 tetrachloroplatnat tetraamminplatnatý 663
 tetrachloroplatnaty 662
 tetrachlorozlatitan sodný, 683
 tetrachlorozlatitany 682
 tetrajódmétan 396
 tetrakarbonyl niklu 650
 tetrakyanonikel draselný 646
 tetrakyanonikelnatan draselný 646
 tetrakyanozlatitany 683
 tetrametfosforečnan bórneho 443
 tetrametfosforečnan sodný 384
 tetranitrid tetrasíry 367
 tetradano-diamminchromitan amónny 810
 tetrasilán 412
 tetrasulfid tetraarzénu 720
 tetratióany 335
 Thomas S. G. 641
 Thomasen J. O. 71, 80
 Thomson G. P. 57
 Thomson J. J. 41, 44, 48
 Thomson R. M. 455
 tiaž 23
 tienenie jadier a elektrónov 97

- tinkal 448
 tioantimoničnany 720
 tioarzeničnany 720
 tioarzenitany 720
 tiobizmutitany 723
 tiofosgén 405
 tiokyanaty 408
 tiokyanátokomplexy 408
 —, kobaltnaté 649
 tiosíran sodný 334
 tiosíran 334
 tiouhličitan draselný 405
 tiouhličitan 405
 titán 388, 581, 582, 585
 —, halogenidy 587, 589
 —, oxidačné stupne 582, 584
 —, peroxokomplexy 589
 —, príprava 590
 —, väzby 582
 —, výskyt v prírode 590
 —, zlúčeniny 586
 —, — titánaté 586
 —, — titaničité 582, 588, 589
 —, — titanitité 582, 587
 titaničitany 589
 titanometria 588
 Tkáč A. 267
 tlak 153
 —, kritický 180
 — kryštallohydrátu, rozkladný 271
 — nasýtenej pary 177, 204
 —, osmotický 205, 210
 —, parciálny 156, 204
 — plynu 153
 tok, neutrónový 579
 tombak 684
 topás 304
 topenie 177
 —, inkongruentné 463
 —, kongruentné 463
 torit 578
 tórium 388, 573, 581
 totožnosť 160
 Toul F. 731
 translácia 162, 165
 transmutácia prvkov 740, 745
 transurány 73, 573
 —, syntéza 578
 travertín 521
 tremolít 419
 triáda 78, 627
 triboritan, *cyklo* 446
 trícium 239, 240
 tridymit 414, 428
 trietylštibán 721
 trifluóramín 355
 trifluórchlórmetán 396
 trifosforečnan pentasodný 384
 trifosforečnany 384
 trigýra 160
 trichlóramín 355
 trichlórborazol 447
 trichlórsilán 414
 trijodid tálny 699
 trijodidy 282
 trikarbid dihorčíka 395, 495
 trimetaboritany 446
 trimetafosforečnan sodný 384
 trimetylarzán 721
 tris(hydroxid)chlorid dihorečnatý, tetra-
 hydrát 496
 trisilán 412
 trisíran nitrylu 330
 trisíran 330
 triotiociničitany 710
 tritón 240
 trojcentrová väzba 130, 246, 433
 trojcentrový orbitál π 130
 — — σ 246, 434
 trojitá väzba 83, 110, 111
 trojitý bod 179
 troska 640
 tuha 392, 393, 408
 —, štruktúra 173
 —, zlúčeniny 392
 tuhnutie 177
 turmalín 419
 tvar jednoduchý 161
 —, kryštálový 158, 162
 — molekuly 134
 tvrdosť vody, prechodná 517
 — —, trvalá 518
 typy hybridizácie 108
 Úbytok hmotnosti 48
 účinok, polarizačný, iónov 51, 520.
 532
 Uhlenbeck G. E. 62
 uhličitan amónny 349
 — berýlnatý 491
 — draselný 509
 — horečnatý 497
 — kademnatý 691
 — kobaltnatý 646
 — lantanitý 566, 570
 — lítny 509
 — nikelnatý 647
 — sodný 508
 — strieborný 681
 — tálny 697, 701
 — vápenatý 517
 — zinočnatý 691
 — železnatý 637
 uhličitan 403, 408
 —, termická stabilita 403, 520
 uhlie 408
 —, aktívne 393
 —, drevné 393
 —, kostné 393
 —, retortové 393
 —, živočíšne 393
 uhlík 388

- uhlík, amorfný 393
- , elektrónová konfigurácia 388
- , izotopy 393
- , kyslíkaté kyseliny 396
- , lesklý 393
- , modifikácie 391
- , oxidačné stupne 390
- , oxidy 396
- , peroxokyseliny 396, 404
- , väzby 388
- , výskyt v prírode 408
- , zlúčeniny s dusíkom 405
- , — s halogénmi 395
- , — s vodíkom 393
- , — so sírou 404
- uhľová časť vlnovej funkcie 59, 64
- uhľovodíky 393
- uhol, väzbový 109, 111
- ultramarin 424, 426
- ultramikrometódy 580
- urán 573, 749
- uraninit 578
- uranoidy 573, 576
- , izolovanie 580
- , zlúčeniny 576
- urýchľovač častíc 578
- , lineárny 578, 579
- Usanovič M. I. 214
- Usanovičova teória kyselín a zásad 214
- ustalovač 680
- uzlová plocha 64, 65, 66, 130
- rovina 65, 115, 118
- uzol kryštálovej mriežky 162
- Váha 23
- , atómová 30, 36, 39, 49, 75, 76
- , molekulová 35, 36, 38, 39, 205
- , vzorcová 38
- vakancia 175, 531
- , aniónová 175
- , kationová 175
- valencia 73, 81
- , hlavná 538
- , vedľajšia 538
- valenčná vrstva 74, 110, 132, 136
- valenčný elektrón 73, 81, 135, 228, 469
- orbitál 74
- pás 452, 471
- valové množstvo 39
- vanád 338, 592, 594
- , halogenidy 594
- , kyslíkaté zlúčeniny 596
- , oxidačné stupne 594
- , peroxokomplexy 599
- , použitie 600
- , príprava 600
- , väzby 594
- , výskyt v prírode 600
- , zlúčeniny 595
- vanadičnany 597
- vanadinit 600
- vápenec 408, 517, 521
- vápnik 487, 512
- , výskyt 521
- , zlúčeniny 514
- , kovový 521
- vápno 515, 522
- , dusíkaté 515
- , chlórové 294
- var 177
- vaterit 517
- váženie 23
- väzba delokalizovaná 126, 129, 133, 236, 245, 431, 433, 434, 450
- δ 551, 553
- , donorno-akceptorná 84, 209, 214, 533
- , dvojité 83, 110, 111
- , elektrónovo deficitná 236, 245, 431, 433, 434
- , elektrovalentná 82
- , chemická 25, 35, 41, 81, 132, 181, 538
- , iónová 82, 84, 122, 135, 166
- , jednoduchá 83, 110, 111
- , jednoelektrónová 114
- , koordinátná 110, 182, 214, 532
- , kovalentná 83, 93, 122, 170
- kov-kov 552
- , kovová 132, 228, 236, 449
- , lokalizovaná 132
- , násobná 83, 111, 141, 152
- , nepolárna 99
- , nevalenčná 236
- π 111, 553
- π , datívna 141, 547, 549
- π , delokalizovaná 129, 130
- π_a 133, 279
- , polárna 99, 122, 135
- σ 111, 553
- , trojcentrová 130, 246, 433, 434
- , trojelektrónová 114
- , trojitá 83, 110, 111
- , viaccentrová 245, 433, 434, 450
- , vodíková 248
- , vodíkovým mostíkom 171, 243, 245, 265, 285,
- väzbová energia 93, 95, 97, 121
- —, jadra 48, 747
- väzbovosť 84
- , maximálna 141
- väzbový orbitál 116, 545
- poriadok 121
- uhol 109, 111
- väzby dvojité, konjugované 152
- veličina stavová 154
- veličiny fyzikálne, odvodené 764
- —, základné 764
- věta, termodynamická, prvá 197, 198
- viacentrová väzba 245, 433, 434, 450
- viacentrový orbitál 114, 245, 433
- Vinogradov A. P. 240
- viskozita 158
- vlastná funkcia 58, 61

- vlastná hodnota 58, 61
 vlastnosti, elektrické 142, 146
 —, fyzikálne 142
 —, magnetické 142, 148
 —, optické 142, 151
 Vlček A. A. 532, 543
 Vleck J. H. van 543
 vlnčet 46, 56
 vlnová dĺžka 46, 53
 — funkcia 58, 59, 94, 115
 — — molekuly vodíka 94, 117
 — mechanika 53
 vlny de Broglieho 57
 vnútorná energia 154, 196
 voda 264
 —, anomálie 267
 —, ťpavková 344
 —, destilovaná 264
 —, fyzikálne vlastnosti 266
 —, chemicky čistá 266
 —, — viazaná 270
 —, chlóróvá 282
 —, kryštálová 203, 271
 —, kvapalná 266
 —, prírodná 264
 —, sírovodíková 311
 —, štruktúra 110, 127, 264
 —, ťažká 241, 273
 —, termicky stabilná 269
 —, výskyt v prírode 264
 vodík 235
 —, atómový 238
 —, elektrónová konfigurácia 235
 —, izotopy 239
 —, ľahký 239
 —, molekulový 237
 —, použitie 241
 —, príprava 240
 —, ťažký 239
 — v stave zrodu 239
 —, väzby 235, 248
 —, vlastnosti 237
 —, výskyt v prírode 240
 vodíková väzba 248
 vodíkový mostík 171, 236, 243, 248, 265, 285
 vodivosť, elektrická 206, 210, 455
 vodivostný pás 455
 volfrám 306, 604, 613
 —, halogenidy 613
 —, použitie 615
 —, príprava 615
 —, výskyt v prírode 615
 —, zlúčeniny 613
 volfrámny 614
 volframit 615
 Votoček E. 220
 vplyv *trans* 667
 vrstva 63
 —, valenčná 74, 110, 132, 136
 všeobecná chémia 27
 výbuch, jadrový 579
 —, termojadrový 578
 vylučovací princíp, Pauliho 66, 67, 94, 114, 452
 vymieňače iónov 425
 vyparovanie 177
 výroby, keramické 522
 vývojka 680
 vzácne plyny 71, 76, 82, 83, 733
 — —, fyzikálne vlastnosti 736
 — —, geometria molekúl zlúčenín 734
 — —, klatráty 737
 — —, použitie 739
 — —, väzby 733
 — —, výskyt v prírode 739
 — —, zlúčeniny 737
 vzdialenosť, medzijadrová 95, 97, 121, 166
 vzorová váha 38
 vzorec čisto spinový 150
 —, empirický 37
 —, funkčný 132
 —, mezomérny 133
 —, molekulový 132
 —, racionálny 132
 —, stechiometrický 37
 —, štruktúrny 132, 133
 —, —, elektrónový 83, 132, 133
 —, —, geometrický 134
 —, —, klasický 132
 vzťah, Boltzmanov 744
 — hmotnosti a energie 23, 48, 745
 —, Lutherov 234
 Waage P. 184
 Waals J. D. van der 145, 156
 Werner A. 532, 538, 556
 Werth Ch. A. 455
 Wilkins R. G. 151
 Wilkinson G. 658
 Winkler 76
 Wollaston W. W. 162
 wurtzit 689
 —, štruktúra 170, 459
 Xenón 733
 —, fluoridy 738
 xenoničelan hárnatý 738
 xylolit 496
 Yterbium 568
 ytrium 429, 564, 567
 Zafarbenie reakcie, topolné 197
 zafír 486
 záhnedá 417
 Zahradník R. 94
 zakázaný pás 453
 základná častica 41
 — entita 36
 základný jedinec 36
 — stav 81

- zákon, Avogadrov 34, 35, 36, 37, 39
 —, Boylov-Mariottov 154
 —, Coulombov 44, 87, 106
 —, Curieov 149
 —, Curieov-Weissov 149
 —, Daltonov 156
 —, elektrolytický, Faradayov 244
 —, ekvivalentov 39
 —, fáz, Gibbsov 178
 —, Gay-Lussacov 154
 —, Hessov 198
 —, Charlesov 155
 —, Moseleyho 45
 —, násobných zlučovacích pomerov 28, 468
 — o racionalite parametrov 159
 — oktáv 74
 —, Ostwaldov, zriedovací 210, 561
 — periodický 41, 74, 76, 77, 79
 — stálosti hrán 158
 — stálych objemových pomerov 34
 — — zlučovacích pomerov 28, 468
 — účinku hmotnosti 184, 192
 — zachovania energie 23
 — — hmotnosti 23
 — — váhy 23
 zákony elektrolýzy 243
 — ideálnych plynov 154
 záťažka 640
 zásada 181, 211
 —, Arrheniova 211
 —, Brönstedova 211
 —, Lewisova 214
 —, Millonova 693
 —, Usanovičova 214
 zeleň, chrómová 610
 zemina 512
 zeolity 424, 425, 486
 Zikmund M. 27, 132, 750
 zinkit 696
 zinočnatany 689
 zinok 487, 685
 —, halogenidy 691
 —, komplexy 691
 —, organokovové zlúčeniny 691
 —, príprava 696
 —, soli 691
 —, zliatiny 696
 —, zlúčeniny 689
 zirkón 591
 zirkoničitany 591
 zirkónium 388, 389, 581, 590
 zlato 500, 669
 —, masívne 710
 —, príprava 683
 —, väzby 673
 —, zlúčeniny 681
 zliatina 158, 461
 —, Dewardova 684
 zliatiny, Heuslerove 471, 624
 —, intersticiálne 246
 zlomkový náboj 135
 zlomok hmotnostný 38, 201
 —, mólový 156, 202, 204
 —, objemový 201
 zložená látka 25
 zloženie prvkov 749
 — roztokov 201
 zlúčenina 24, 25, 26
 —, intermetalická 28, 468
 —, intersticiálna 531
 —, iónová 135, 137, 153, 166, 208, 228, 561
 —, komplexná 532
 —, koordinačná 214, 532
 —, kovalentná 135, 137
 —, medzimriežková 531
 —, molekulová 153, 208
 —, nestechiometrická 28, 531
 —, nevalenčná 531
 —, premenného zloženia 531
 zlúčeniny, binárne, názvoslovie 750
 —, izokyanatanové 408
 —, karbonylu, štruktúra 111
 —, klozo- 433
 —, koordinačné, názvoslovie 759
 —, nido- 433
 —, nitrozylu 359, 365
 —, nitrylu 362, 366
 —, organické, nenasýtené 112, 152
 —, organokovové 390, 537
 —, prvého poriadku 532
 —, vyššieho poriadku 532, 560
 zlučovacie teplo 199
 zmes azeotropická 286, 327, 363
 zmena entalpie 188, 197, 199, 200
 —, fyzikálna 26
 —, chemická 26
 —, látková 181
 — vnútornej energie 197
 zmes ideálnych plynov 156
 —, nitračná 364
 —, nuklidická 49
 zníženie bodu tuhnutia 204, 206
 — tlaku pary 204
 zrážanie 227
 zriedený roztok 204
 zrkadlenie 159
 zrkadloviná 623
 zvýšenie bodu varu 204, 206

Železan bárnatý 639
 železany 639
 železičitany 639
 železičnany 639
 železitany 634
 železo 627, 630, 632
 —, halogenidy 635
 —, hydroxidy 634
 —, komplexy 637
 —, kujné 641
 —, meteorické 639
 —, modifikácie 632
 —, oxidačné stupne 630

železo, oxidy 633
—, příprava 639
—, soli železité 637
—, — železnaté 636
—, sulfidy 635
—, surové 640, 641
—, vazby 630
—, výskyt v přírodě 639
—, zlúčeniny 633
žiarenie α 744
—, dvojaký charakter 57
—, elektromagnetické 151

žiarenia γ 745, 748
—, jadrové 740
—, kozmické 740, 747
—, röntgenové 45, 46
—, —, charakteristické 46
—, —, impulzové 46
—, —, nárazové 46
živice 424, 486
žltá, chrómová 611, 710
—, kadmiová 691
—, uránová 576