

Obsah

4 PRVKY 1. SKUPINY (ALKALICKÉ KOVY)	2
4.1 Fyzikálne vlastnosti alkalických kovov	2
4.2 Chemické vlastnosti alkalických kovov	12
4.3 Zlúčeniny alkalických kovov	21
4.3.1 Hydridy a acetylidy	21
4.3.2 Halogenidy	22
4.3.3 Oxidy, peroxidy a hyperoxidy	23
4.3.4 Hydroxidy	25
4.3.5 Soli kyslíkatých kyselín	26
<i>Uhličitaný a hydrogenuhličitaný</i>	26
<i>Sírany</i>	28
<i>Dusičnany</i>	28
4.4 Výskyt a výroba alkalických kovov	36
<i>Výskyt alkalických kovov</i>	36
<i>Výroba sodíka</i>	36
<i>Výroba lítia, draslíka, rubídia a cézia</i>	37
5 PRVKY 2. SKUPINY	43
5.1 Fyzikálne vlastnosti	44
5.2 Chemické vlastnosti	49
5.3 Zlúčeniny prvkov 2. skupiny	55
5.3.1 Hydridy	55
5.3.2 Karbidy	56
5.3.3 Halogenidy	58
<i>Halogenidy berýlnaté</i>	58
<i>Halogenidy horečnaté, vápenaté, strontnaté a bárnaté</i>	60
5.3.4 Oxidy, peroxidy a hydroxidy	62
<i>Oxidy a peroxidy</i>	62
<i>Hydroxidy</i>	63
5.3.5 Soli oxokyselín	66
5.4 Výskyt, výroba a využitie kovov 2. skupiny	75
5.4.1 Výroba prvkov 2. skupiny	75
5.4.2 Využitie kovov a ich zlúčenín	76

4 PRVKY 1. SKUPINY (ALKALICKÉ KOVY)

1																	18														
H																	He														
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne														
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar														
K	Ca	Sc						Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr									
Rb	Sr	Y						Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe									
Cs	Ba	La	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
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

3Li
2s¹
I

11Na
3s¹
I

19K
4s¹
I

37Rb
5s¹
I

55Cs
6s¹
I

87Fr
7s¹
I

● Do 1. skupiny periodickej sústavy prvkov patria **vodík, lítium, sodík, draslík, rubídium, cézium a francium**. Tieto prvky, okrem už preberaného vodíka, nazývame **alkalické kovy**, pretože ich oxidy a hydroxidy boli odpradáva nazývané alkáliami. Prvky 1. skupiny majú základnú elektrónovú konfiguráciu valenčnej vrstvy ns^1 , a teda patria medzi s -prvky. Alkalické kovy majú nízku hustotu a chemicky sú veľmi reaktívne, čím sa líšia od väčšiny kovov. Atómy alkalických kovov majú pomerne nízke hodnoty prvých ionizačných energií (len slabó pútajú svoje valenčné elektróny), čo z nich robí neobyčajne reaktívne prvky. Vysoké hodnoty druhých ionizačných energií sú príčinou toho, že v zlúčeninách majú ich atómy maximálne oxidačné číslo I. Alkalické kovy vytvárajú kationy M^+ , ktoré nadobúdajú elektrónové konfigurácie najbližších (predchádzajúcich) vzácnych plynov.

Poznámka: Pri výklade chemického správania alkalických kovov sa zvyčajne vynecháva najťažší prvok skupiny, rádioaktívne francium. Najstabilnejší izotop ^{233}Fr vzniká ako produkt rozpadu ^{227}Ac prítomného v uránových rudách. Polčas rozpadu ^{233}Fr je však len 21,8 minút a bolo odhadnuté, že v danom okamihu sa v zemskej kôre nachádza len asi 30 g francia. Izotopy francia môžu byť pripravené umelými jadrovými reakciami, avšak nemajú praktické využitie.

4.1 Fyzikálne vlastnosti alkalických kovov

● Fyzikálne vlastnosti alkalických kovov uvádza tab. 4.1, z ktorej je vidieť ich závislosť od atómového, resp. iónového polomeru. Alkalické kovy sa najčastejšie používajú na ilustráciu všeobecných periodických trendov. Aj tetraédrický polyatómový kation NH_4^+ môžeme považovať za pseudoalkalický kation, keďže je svojimi rozmermi blízky draselnému a rubídnemu kationu: $r_i(\text{K}^+) = 138 \text{ pm}$, $r_i(\text{NH}_4^+) = 151 \text{ pm}$ a $r_i(\text{Rb}^+) = 152 \text{ pm}$.







Tabuľka 4.1 Fyzikálne vlastnosti alkalických kovov

alkalický kov	${}^3\text{Li}$	${}^{11}\text{Na}$	${}^{19}\text{K}$	${}^{37}\text{Rb}$	${}^{55}\text{Cs}$
elektrónová afinita, $A_1 / \text{kJ mol}^{-1}$	-60	-53	-48	-47	-45
prvá ionizačná energia, $I_1 / \text{kJ mol}^{-1}$	520	496	419	403	375
druhá ionizačná energia, $I_2 / \text{kJ mol}^{-1}$	7298	4562	3052	2633	3757
elektronegativita, χ^{P}	0,98	0,93	0,82	0,82	0,79
atomizačná entalpia, $\Delta_{\text{a}}H^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	161	108	90	82	78
energia väzby, $E(\text{M}-\text{M}) / \text{kJ mol}^{-1}$	110	74	55	49	44
kovový polomer, r_{m} / pm	156	191	235	248	267
iónový polomer, $r_{\text{i}}(\text{M}^+) / \text{pm}$	76	102	138	152	167
nábojová hustota $\text{M}^+ / \text{C mm}^{-3}$	98	24	11	8	6
hydratačná entalpia, $\Delta_{\text{hydr}}H^0(\text{M}^+) / \text{kJ mol}^{-1}$	-519	-404	-321	-296	-271
štandardný oxidačno-redukčný potenciál, $E^0(\text{M}^+/\text{M}) / \text{V}$	-3,04	-2,71	-2,93	-2,98	-3,03
hustota pri 20 °C, $\rho / \text{g cm}^{-3}$	0,54	0,97	0,86	1,53	1,90
teplota topenia, $t_{\text{t}} / \text{°C}$	180,5	97,8	63,2	39,0	28,5
teplota varu, $t_{\text{v}} / \text{°C}$	1347	881,4	765,5	688	705

● Valenčné elektróny atómov alkalických kovov sú len slabo pútané k atómovým jadrám, lebo sú do značnej miery odtienené elektrónmi vnútorných vrstiev. Pokles hodnôt ionizačnej energie od Li k Cs (tab. 4.1) je spôsobený rastom veľkosti atómov, ktorý evidentne prevažuje nad zväčšovaním náboja jadra v skupine zhora nadol. So zvyšujúcim sa protónovým číslom rastie kovový a iónový polomer (tab. 4.1, obr. 4.1) a klesá sila kovovej väzby.

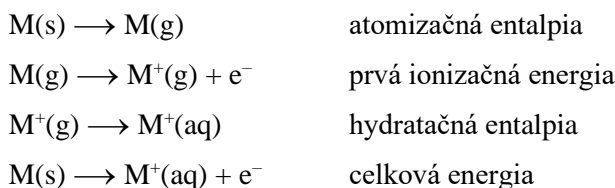
● Alkalické kovy ľahko tvoria katióny M^+ . Je to dôsledkom elektrónovej konfigurácie valenčnej vrstvy alkalických kovov ns^1 , ako aj veľkých kovových polomerov (tab. 4.1), ktoré dosahujú najväčšie hodnoty spomedzi všetkých prvkov. Tvorba týchto katiónov súvisí aj s nízkymi hodnotami elektronegativity a prvej ionizačnej energie (tab. 4.1), čo platí najmä v prípade ťažších prvkov skupiny. Hodnoty druhej ionizačnej energie sú pre všetky alkalické kovy tak vysoké, že vznik katiónov M^{2+} je za bežných chemických podmienok nemožný. Hodnoty atomizačnej entalpie „typických“ kovov zodpovedajúce deju $\text{M}(\text{s}) \rightarrow \text{M}(\text{g})$ sú v rozmedzí od 400 do 600 kJ mol^{-1} , ale pre alkalické kovy sú tieto hodnoty oveľa menšie, len okolo 100 kJ mol^{-1} (tab. 4.1).

● Trendy vo vlastnostiach alkalických kovov a ich zlúčenín najčastejšie vysvetľujeme na základe zmien ich kovových polomerov (s rastom atómového čísla sa zväčšujú) a ionizačných energií (s rastom atómového čísla sa znižujú).

Li 156 pm		Li ⁺ 76 pm
Na 191 pm		Na ⁺ 102 pm
K 235 pm		K ⁺ 138 pm
Rb 248 pm		Rb ⁺ 152 pm
Cs 267 pm		Cs ⁺ 167 pm
Fr 270 pm		Fr ⁺ 180 pm

Obr. 4.1 Kovové polomery $r_m(M)$ alkalických kovov a iónové polomery $r_i(M^+)$ ich katiónov.

● Katióny M^+ sú diamagnetické, bezfarebné a ich hydratované ióny $M^+(aq)$ prakticky nehydrolyzujú. Z výrazne záporných hodnôt ich štandardných elektródových potenciálov $E^0(M^+/M)$ (tab. 4.1) vyplýva, že prvky 1. skupiny sú najsilnejšie chemické redukodlá a ich katióny M^+ sa veľmi ťažko redukujú na príslušné atómy kovov. Veľmi podobné hodnoty $E^0(M^+/M)$ súvisia so zmenami energií sprevádzajúcimi nasledujúce procesy:



Napr. z atómov alkalických kovov má Li najväčšiu hodnotu atomizačnej entalpie ako aj prvej ionizačnej energie (tab. 4.1). Naopak, Li má najzápornejšiu hodnotu hydratačnej entalpie. Zmeny týchto energií sa od Li smerom k Cs navzájom takmer vykompenzujú, čo má za následok podobné hodnoty $E^0(M^+/M)$ pre všetky alkalické kovy.

● Pretože katióny alkalických kovov M^+ (s výnimkou Li^+) patria medzi najväčšie katióny a majú malú nábojovú hustotu (tab. 4.1), sú schopné stabilizovať veľké anióny s malým nábojom (1. diel, kap. 8.1.3). Napr. Na^+ , K^+ , Rb^+ a Cs^+ sú jediné katióny, ktoré sú schopné tvoriť tuhé hydrogenuhličitaný $MHCO_3$.

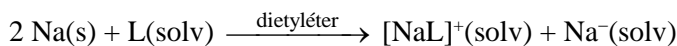
● Dôsledkom malej nábojovej hustoty je aj to, že väčšina tuhých zlúčenín alkalických kovov je bezvodých. Výnimkou sú lítne a sodné katióny, ktoré v dôsledku dostatočne veľkých hodnôt nábojovej hustoty tvoria viacero hydratovaných solí, napr. $LiClO_4 \cdot 3H_2O$, $NaClO_4 \cdot H_2O$ na rozdiel od bezvodých solí $KClO_4$, $RbClO_4$ a $CsClO_4$. Známe sú tiež hydráty

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, kým K_2SO_4 a K_2CO_3 sú bezvodé látky. Mnohé sodné soli sú, na rozdiel od draselných, hygroskopické.

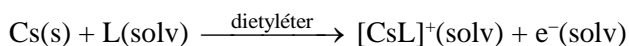
- Nízke hodnoty nábojovej hustoty kationov M^+ sa prejavujú aj v malých záporných hodnotách hydratačnej entalpie M^+ (tab. 4.1). Napr. hydratačná entalpia kationu Na^+ je len -404 kJ mol^{-1} v porovnaní s oveľa zápornejšou hodnotou $-1920 \text{ kJ mol}^{-1}$ pre Mg^{2+} (sodík aj horčík sú prvky 3. periódy). S rastom polomeru kationu M^+ nadobúdajú hydratačné entalpie menej záporné hodnoty.

- Väčšina kationov alkalických kovov má len malú alebo žiadnu tendenciu tvoriť komplexy s neutrálnymi Lewisovými zásadami, ako napr. NH_3 , pretože majú malú nábojovú hustotu. Napriek tomu sa kationy alkalických kovov M^+ môžu koordinovať s vhodnými ligandami za vzniku tuhých koordinačných zlúčenín. Komplexné kationy $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ (s výnimkou Li) sa nachádzajú v kamencoch $[\text{M}^{\text{I}}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{M}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$. Navyše, kationy alkalických kovov tvoria veľkú skupinu koordinačných zlúčenín s makrocyclickými ligandmi typu cyklických koronandov („crown-éterov“, panel 4.1) a sférických kryptandov (panel 4.2), ktorých veľkosť a počet donorových atómov sa dá ich syntézou vopred prispôbiť veľkosti kationov M^+ tak, aby vznikli stále komplexy.

- Elektrónové afinity alkalických kovov sú záporné, prijatím jedného elektrónu sa dosiahne stabilná elektrónová konfigurácia ns^2 (úplne zaplnený s -orbitál), a preto existujú aj ich anióny, alkalidy (napr. natridový anión Na^-). Anióny alkalických kovov M^- sú stále v plynnom skupenstve. Zlúčeniny obsahujúce anióny alkalických kovov vznikajú disproporcionáciou v niektorých rozpúšťadlách v prítomnosti makrocyclických molekulových ligandov L (panel 4.2), napr.



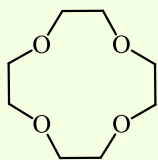
- V niektorých prípadoch vznikajú elektridy, t.j. zlúčeniny, v ktorých vo funkcii aniónu vystupuje elektrón (panel 4.1), napr.



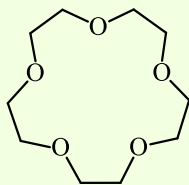
Ako vhodné stabilizujúce ligandy L sa použili kryptandy a koronandy.

Panel 4.1 Koordinačné zlúčeniny alkalických kovov – koronáty

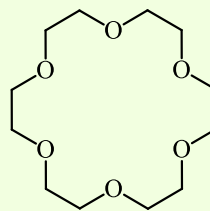
Koronandy („crown“ étery) sú cyklické zlúčeniny pozostávajúce z kruhu obsahujúceho niekoľko éterových skupín ($\text{R}-\text{O}-\text{R}'$). Najbežnejšie koronandy sú cyklické oligoméry etylénoxidu, v ktorých sa opakuje skupina $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$. Dôležité makrocyclické zlúčeniny uvedeného typu sú znázornené na obrázku.



[12]-koronand-4

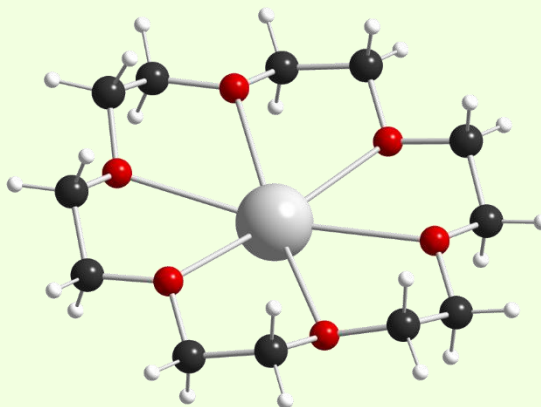


[15]-koronand-5



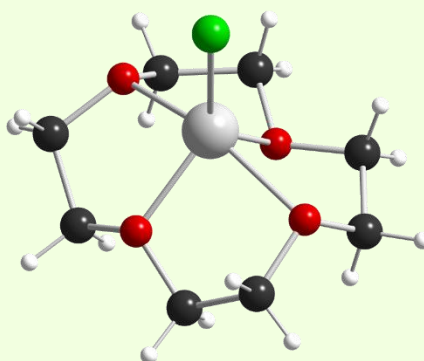
[18]-koronand-6

Prvé číslo v názve koronandu vyjadruje celkový počet atómov v kruhu a druhé číslo označuje počet atómov kyslíka. Na rozdiel od jednoduchých anorganických ligandov, koronandy silno viažu kationy alkalických kovov, kovov alkalických zemin a amónne kationy, čím tvoria koordinačné zlúčeniny nazývané **koronáty**. Polomer dutiny (kavity) vo vnútri [18]-koronand-6 je 140 pm. Táto hodnota je porovnateľná s polermi kationov alkalických kovov, ktoré sú od 76 pm pre Li^+ po 167 pm pre Cs^+ , avšak najlepšie zodpovedá polomeru K^+ (138 pm). Na obrázku je znázornená štruktúra kationu $[\text{K}([\text{18}]\text{-koronand-6})]^+$, v ktorom K^+ je koordinovaný šiestimi atómami kyslíka. Konštanty stability vzniku komplexov $[\text{M}([\text{18}]\text{-koronand-6})]^+$ v acetóne klesajú v rade $\text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ \approx \text{Na}^+ > \text{Li}^+$.



Komplexný kation $[\text{K}([\text{18}]\text{-koronand-6})]^+$.

Veľkosť dutiny koronandu (L) môže byť ovplyvnená zmenou konformácie makrocycly. Ak bude veľkosť kationu o niečo väčšia alebo menšia ako veľkosť dutiny ligandu, ligand zmení svoju konformáciu tak, aby vznikol komplex, v ktorom bude kation M^+ umiestnený nad rovinou obsahujúcou donorové atómy, napr. v komplexe $[\text{Li}([\text{12}]\text{-koronand-4})\text{Cl}]^+$.



Komplexný kation $[\text{Li}([\text{12}]\text{-koronand-4})\text{Cl}]^+$.

Tiež môže vzniknúť komplex $[\text{Li}([\text{12}]\text{-koronand-4})_2]^+$, v ktorom je kation Li^+ umiestnený medzi dvoma ligandami na spôsob „sendvičových“ komplexov.

Porovnanie veľkosti dutiny v ligandoch a veľkosti kationu M^+ má dôležitú úlohu pri určovaní selektivity daného ligandu pre daný kov. Túto selektivitú sme už na základe konštant stability uviedli pre vznik komplexov $[\text{M}([\text{18}]\text{-koronand-6})]^+$. Bolo zistené, že konštanty stability komplexov $[\text{KL}]^+$ sú často vyššie než pre komplexy $[\text{ML}]^+$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs}$), a to dokonca aj v prípadoch, keď tomu

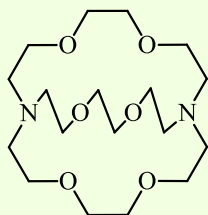
veľkosť dutiny a iónu nezodpovedá. Vysvetlením môže byť, že pri viazaní „crown“-éteru na ión M^+ vznikajú vždy päťčlenné kruhy, pre ktorých vznik je veľkosť iónu K^+ ideálna [1]. Komplexy cyklických éterov s iónmi alkalických kovov sú rozpustné v organických rozpúšťadlách. Napr. $KMnO_4$ je rozpustný vo vode a nerozpustný v benzéne, ale zlúčenina $[K([18]\text{-koronand-6})MnO_4]$ je v benzéne rozpustná.

Zaujímavá je schopnosť komplexného katiónu $[Cs([18]\text{-koronand-6})]^+$ zachytiť elektrón za vzniku elektridu $[Cs([18]\text{-koronand-6})]^+e^-$, ktorý bol pripravený vo forme tmavomodrých kryštálov.

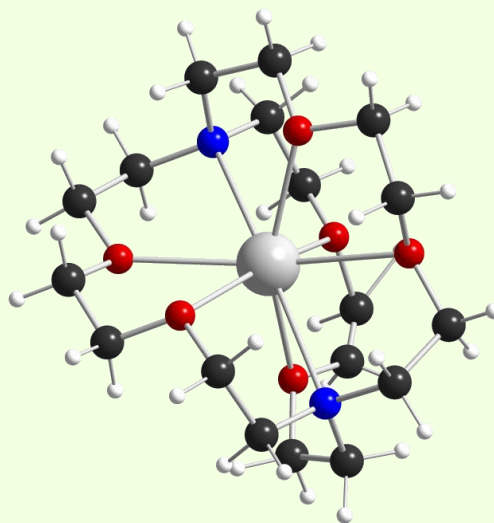
[1] R. D. Hancock, *J. Chem. Educ.* **69**, 615, 1992.

Panel 4.2 Koordinačné zlúčeniny alkalických kovov – kryptáty

Na obrázku vľavo je štruktúra kryptandu[2.2.2] (krypt[2.2.2], C222), kde označenie [2.2.2], resp. C222 udáva počet donorových atómov kyslíka v každom z troch reťazcov. Kryptandy ako bicyklické sférické ligandy uzatvárajú („zapuzdria“) do svojich dutín katióny alkalických kovov M^+ za vzniku komplexov – **kryptátov**. Je pre ne charakteristická selektívna koordinácia, v ktorej kryptand[2.1.1], kryptand[2.2.1] a kryptand[2.2.2] s polomerom dutín 80, 110 a 140 pm vytvára najstabilnejší komplex s veľkosťou zodpovedajúcou iónu alkalického kovu v poradí Li^+ , Na^+ a K^+ (iónové polomery $r_i(M^+)$ sú v tab. 4.1).

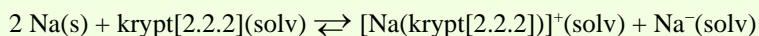


krypt[2.2.2], C222



$[Na(krypt[2.2.2])]Na^-$

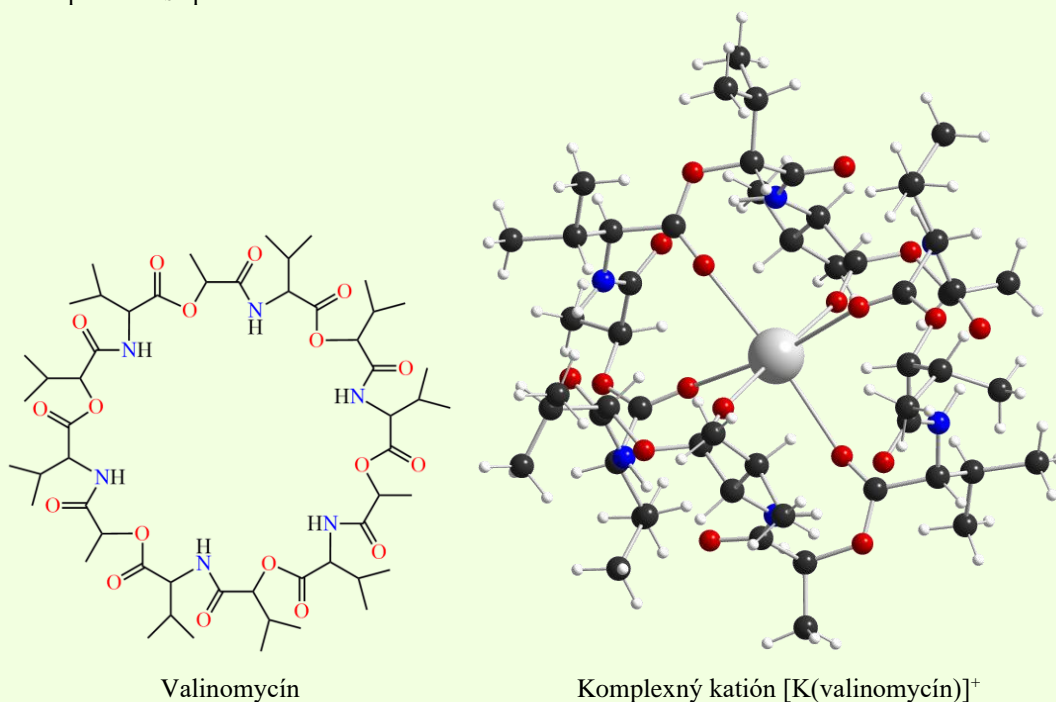
Kryptand[2.2.2] posúva rovnováhu disproportionačnej reakcie sodíka smerom doprava k tvorbe kryptátu – kryptandu[2.2.2] sodného a natriového aniónu Na^- .



Táto reakcia bola pozorovaná v prípade, ak krypt[2.2.2] bol pridaný k sodíku v etylamíne a z roztoku bol izolovaný zložitý natriid kryptandu[2.2.2] sodného $[Na(krypt[2.2.2])]Na$ (obrázok vpravo). Z kryštálovej štruktúry tejto zlúčeniny bol získaný iónový polomer aniónu Na^- (230 pm), ktorý svojou hodnotou zodpovedá polomeru aniónu I^- . Kryptátové komplexné katióny majú schopnosti stabilizovať nielen alkalidové anióny, ale aj veľké klastrové anióny, napr. Sn_9^{4-} .

Kryptandy tiež umožnili izolovať komplexy zloženia $[Li(krypt[2.2.2])]O_3$, resp. $[Na(krypt[2.2.2])]O_3$. Kryptáty sodné a draselné sú zaujímavými modelmi biologických látok, ktoré sa zúčastňujú prenosu iónov Na^+ a K^+ cez bunkové membrány. Príkladom je cyklický polypeptid

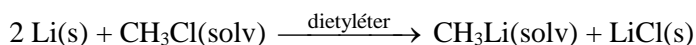
valinomycín ($C_{54}H_{90}N_6O_{18}$, obr. vľavo), ktorý sa nachádza v niektorých mikroorganizmoch a selektívne viaže ióny K^+ . Obr. vpravo ukazuje, že ligand valinomycín využíva šesť (z dvanástich) karbonylových skupín k oktaédrickej koordinácii K^+ . Kation [K(valinomycín)]⁺ má hydrofóbny povrch, takže sa rozpúšťa v tukoch, a tak môže byť transportovaný cez lipidovú dvojvrstvu bunkovej membrány [1]. V dôsledku toho draselné kationy prechádzajú z pôdy do rastlinných organizmov v oveľa väčšom rozsahu ako sodné kationy. Keďže k správne fungovaniu ľudského tela potrebujeme aj sodné, aj draselné kationy, v poľnohospodárstve sa používajú draselné hnojivá, zatiaľ čo do potravín sa pridáva NaCl.



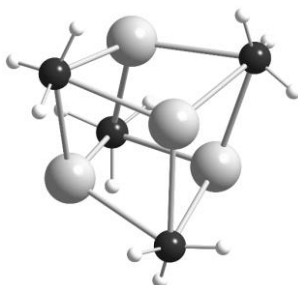
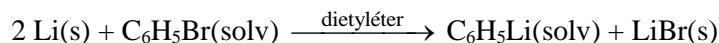
[1] E. Gouaux, R. MacKinnon, *Science* 2005, 310, 461.

Poznámka: V roku 1987 získali J.-M. Lehn, D. Cram a Ch. Pedersen Nobelovu cenu za objav syntetických makrocyclických látok so štruktúrne špecifickými interakciami vysokej selektivity pre väzbu iónov a molekúl.

● Alkalické kovy sa vyznačujú nízkymi hodnotami elektronegativity (najmenšiu má francium), takže tieto prvky vytvárajú väzby prevažne iónového charakteru (1. diel, kap. 8.1.1). Kovalentný charakter väzby v halogenidoch lítnych sa zväčšuje v poradí rastúceho polomeru halogenidového aniónu: $LiF < LiCl < LiBr < LiI$. V prípade jodidov alkalických kovov sa kovalentný charakter väzby zväčšuje v poradí klesajúceho iónového polomeru: $CsI < RbI < KI < NaI$. Vznik „čisto“ kovalentných väzieb môžeme predpokladať len v prípade najmenšieho lítneho kationu, pretože má malý iónový polomer a veľkú nábojovú hustotu. Potvrdzujú to predovšetkým organokovové zlúčeniny s väzbou Li–C, ktoré sú rozpustné v nepolárnych rozpúšťadlách. Typickým príkladom je metyllítium CH_3Li , ktoré sa pripravuje v dietyléri a v tuhom stave má tetramérnu štruktúru $(CH_3Li)_4$.



Podobne sa pripravuje aj fenyllítium z brómbenzénu.



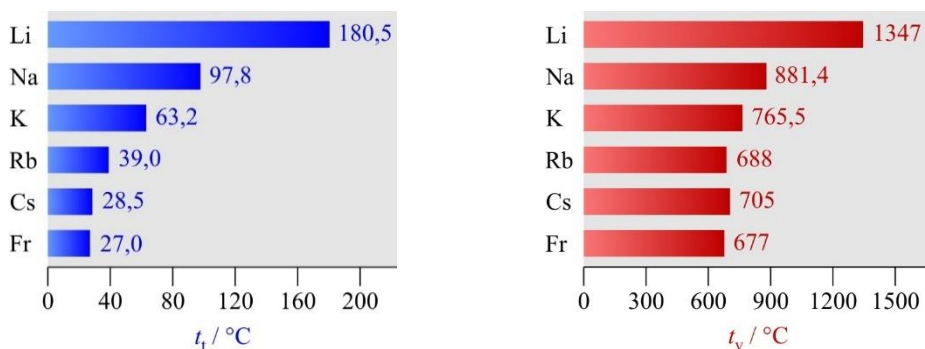
Obr. 4.2 Tetramérna štruktúra $(\text{CH}_3\text{Li})_4$.

S úplne kovalentnými väzbami, aj keď veľmi slabými, sa stretávame v plynnom stave, kde sa alkalické kovy nachádzajú v podobe dvojatomových molekúl M_2 . Sila kovalentnej väzby $\text{M}-\text{M}$ klesá s rastúcim protónovým číslom (tab. 4.1).

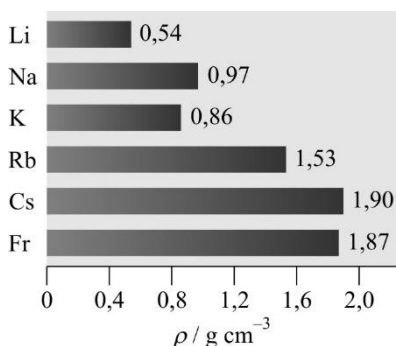
● Lítne zlúčeniny majú v porovnaní s ostatnými zlúčeninami alkalických kovov odlišné fyzikálne a chemické vlastnosti spôsobené malým iónovým polomerom Li^+ ako aj jeho tendenciou tvoriť viac kovalentné väzby. Lítium sa svojím chemickým správaním podobá skôr horčíku (diagonálna podobnosť, kap. 1.4.1), napr.:

- Malá rozpustnosť niektorých lítnych a horečnatých solí, napr. fosforečnanov, uhličitanov a fluoridov vo vode.
- Rozpustnosť lítnych a horečnatých halogenidov v organických rozpúšťadlách.
- Malá tepelná stálosť lítnych a horečnatých uhličitanov, ktoré sa rozkladajú na CO_2 a Li_2O , resp. MgO .
- Vznik nitridu lítneho Li_3N (resp. Mg_3N_2) zahrievaním lítia (horčíka) v atmosfére N_2 .
- Kovalentný charakter organokovových zlúčenín Li a Mg.

● Alkalické kovy sú mäkké striebrolesklé látky. Majú kubickú priestorovo centrovanú mriežku (1. diel, kap. 7.1, obr. 7.4) s koordinačným číslom $8 + 6$ (1. diel, kap. 9.2.1, tab. 9.2). Majú nízke teploty topenia, teploty varu a hustoty (tab. 4.1, obr. 4.3). Pokles teploty topenia a teploty varu od Li k Cs možno vysvetliť poklesom sily kovovej väzby (obr. 4.3). Väčšina kovových prvkov má hustotu v intervale $5 - 15 \text{ g cm}^{-3}$, avšak alkalické kovy majú hustotu oveľa menšiu (obr. 4.4). Lítium, sodík a draslík sú jediné tri kovové prvky, ktorých hustota je menšia ako hustota vody. Lítium má dokonca z tuhých prvkov a zlúčenín najmenšiu hustotu ($\rho = 0,534 \text{ g cm}^{-3}$).



Obr. 4.3 Teploty topenia (vľavo) a teploty varu (vpravo) alkalických kovov.

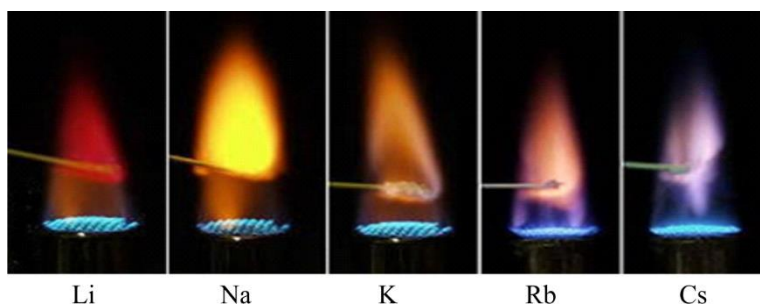


Obr. 4.4 Hustoty alkalických kovov.

Alkalické kovy sú dobrými vodičmi tepla a elektriny. Napr. kombinácia vysokej tepelnej vodivosti a nízkej teploty topenia sodíka umožňuje jeho využitie na prenos tepla v niektorých jadrových reaktoroch.

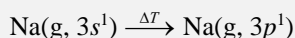
- V smere od Li k Cs sa nemenia atómové a fyzikálne vlastnosti alkalických kovov rovnomerne. Z údajov v tab. 4.1 vyplýva, že najväčšia zmena vo vlastnostiach je pri prechode od Li k Na, menšia zmena sa pozoruje pri prechode od Na ku K a vlastnosti K, Rb a Cs sú navzájom veľmi podobné. Tak je to aj v ostatných skupinách neprechodných prvkov (napr. podobnosť Ca, Sr a Ba v 2. skupine).

- Reakciu soli alkalického kovu MX s koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou vzniká prchavý chlorid MCl. Ak následne vložíme reakčnú zmes na platinovom drôtku do plameňa kahana, charakteristické sfarbenie preukáže prítomnosť daného alkalického kovu. Li farbí plameň karmínovočerveno, Na žlto, K fialovo, Rb červenofialovo a Cs modro (obr. 4.5). Tento postup sa nazýva plameňová skúška a používa sa pri kvalitatívnej analýze na dôkaz iónov alkalických kovov. Farbenie plameňa soľami alkalických kovov sa využíva aj v pyrotechnike.

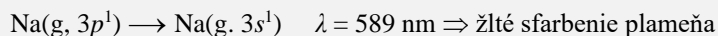


Obr. 4.5 Charakteristické sfarbenie plameňa chloridmi alkalických kovov MCl.

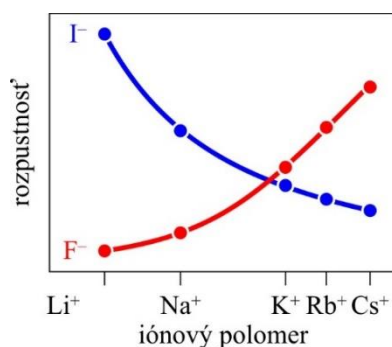
Poznámka: Pri intenzívnom zahrievaní prchavých chloridov MCl v nesvietivom plameni sa v plynnom stave rozkladajú na atómy a v dôsledku vysokej teploty dochádza k excitácii valenčných elektrónov z orbitálu ns^1 do orbitálu np^1 s väčšou energiou.



Pri prechode z excitovaného stavu naspäť do základného stavu dochádza k vyžiareniu (emisii) fotónu s vlnovou dĺžkou z oblasti viditeľného spektra elektromagnetického žiarenia, preto sú ich emisné spektrá (1. diel, kap. 2.3) dobre pozorovateľné.



● Takmer všetky soli alkalických kovov sú vďaka ich dobrej rozpustnosti užitočnými reaktantmi. Ak sú v roztoku potrebné fosforečnanové, uhličitanové, sulfidové alebo fluoridové anióny, je možné vychádzať z príslušnej soli alkalického kovu. Rozpustnosti jednotlivých solí sa však značne líšia. Napr. nasýtený roztok LiCl má koncentráciu 14 mol dm^{-3} , zatiaľ čo nasýtený roztok Li_2CO_3 má koncentráciu $0,18 \text{ mol dm}^{-3}$. Túto variabilitu je možné ilustrovať aj na rozpustnosti halogenidov alkalických kovov, ktorá je určená mriežkovou energiou a hydratačnou entalpiou. Ak je energia uvoľnená pri hydratacii iónov väčšia než mriežková energia, bude látka rozpustná (1. diel, kap. 8.5). So zväčšovaním iónového polomeru M^+ sa rozpustnosť fluoridov alkalických kovov zväčšuje v poradí: $\text{LiF} < \text{NaF} < \text{KF} < \text{RbF} < \text{CsF}$ (obr. 4.6). Toto poradie zodpovedá poradiu znižovania mriežkovej energie uvedených fluoridov. Ak nahradíme malý anión F^- objemným aniónom Γ^- , môžeme pre LiI predpokladať malú mriežkovú energiu a LiI bude vo vode dobre rozpustný (obr. 4.6). So zväčšovaním iónového polomeru M^+ sa rozpustnosť jodidov alkalických kovov znižuje v poradí: $\text{LiI} > \text{NaI} > \text{KI} > \text{RbI} > \text{CsI}$ (obr. 4.6). Toto poradie zodpovedá výraznejšiemu poklesu hydratačnej entalpie oproti mriežkovej energii s rastúcim iónovým polomerom uvedených kationov M^+ .



Obr. 4.6 Závislosť rozpustnosti fluoridov a jodidov od iónového polomeru $r_i(M^+)$.

- Medzi málo rozpustné sodné zlúčeniny patria napr. NaBiO_3 , $\text{Na}_2\text{Mo}_8\text{O}_{25} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Na_2UO_4 . Ako príklady menej rozpustných solí ostatných alkalických kovov ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) možno uviesť okrem chloristanov MClO_4 aj komplexné zlúčeniny $\text{M}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{M}_2[\text{SiF}_6]$, $\text{M}[\text{BPh}_4]$ a $\text{M}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

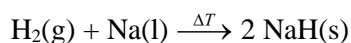
4.2 Chemické vlastnosti alkalických kovov

- Všetky alkalické kovy sú mäkké a dajú sa dokonca krájať nožom. Alkalické kovy sú mimoriadne reaktívne, reagujú s väčšinou nekovov. Na obr. 4.7a – c sú znázornené čerstvo narezané lítium, sodík a draslík. Tieto kovy veľmi ochotne reagujú s vodnou parou a s oxidom uhličitým, ktoré sú prítomné vo vzduchu a pokrývajú sa vrstvičkou hydroxidu a uhličitanu. Preto sa lítium, sodík a draslík uchováva v minerálnom oleji, resp. petroleji. Rubídium a cézium sú ešte reaktívnejšie a preto musia byť uschované v zatavenej sklenej ampulke (obr. 4.7d).

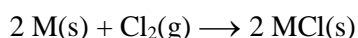


Obr. 4.7 Čerstvo narezané a) lítium, b) sodík, c) draslík a v sklených ampulkách zatavené d) rubídium a cézium.

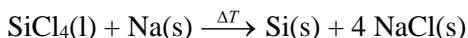
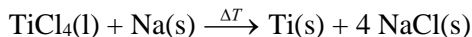
- Alkalické kovy sú mimoriadne silné redukovačlá. Redukujú elementárne nekovy a menia ich na anióny, napr. s vodíkom reagujú za zvýšenej teploty na iónové hydridy.



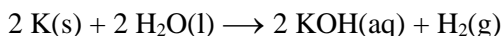
Alkalické kovy horia v plynnom chlóre za vzniku bieleho dymu chloridov.



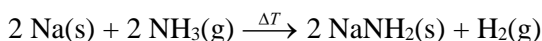
● Alkalické kovy redukujú aj soli kovov a polokovov (oxidy, halogenidy a pod.). Napr. z chloridu titaničitého je možné metalotermickou reakciou pripraviť kovový titán a z chloridu kremičitého kremík.



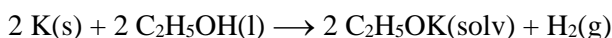
● So zlúčeninami, ktoré majú v molekule „kyslý“ atóm vodíka, reagujú za vzniku vodíka, napr. rozkladajú vodu za vzniku hydroxidov.



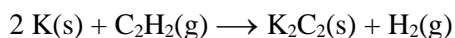
reakciou s plynným amoniakom vznikajú za zvýšenej teploty amidy,



s alkoholmi reagujú za vzniku alkoxidov,



a s acetylénom reaguje za vzniku acetylidov.

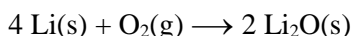


● Všetky reakcie s nekovmi, ktoré sme uviedli, boli spoločné pre všetky alkalické kovy. To však neplatí v prípade kyslíka, pretože vznikajúce produkty závisia na veľkosti katiónu alkalického kovu M^+ a jeho polarizačnom účinku. Všetky alkalické kovy v atmosfére kyslíka horia na zmes oxidov, peroxidov a hyperoxidov. Produkty, ktoré vznikajú v najväčšom množstve sú uvedené v tab. 4.2.

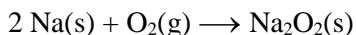
Tabuľka 4.2 Hlavné produkty pri reakcii alkalických kovov s kyslíkom.

Alkalický kov	Oxid	Peroxid	Hyperoxid
Li	Li_2O		
Na		Na_2O_2	
K			KO_2
Rb			RbO_2
Cs			CsO_2

Lítium zhorí na oxid Li_2O (obr. 4.8a). Okrem oxidu vzniká aj malé množstvo Li_2O_2 .



Reakciou sodíka s kyslíkom vzniká najmä peroxid (obr. 4.8b). Okrem peroxidu vzniká aj malé množstvo Na_2O .

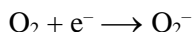


Zvyšné tri kovy (K, Rb, Cs) reagujú za vzniku žltých hyperoxidov MO_2 (napr. KO_2 na obr. 4.8c).

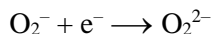


Obr. 4.8 Produkty reakcie alkalických kovov s kyslíkom a) Li_2O , b) Na_2O_2 a c) KO_2 .

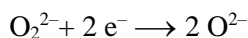
Reakcia alkalického kovu s kyslíkom sú v podstate postupné redukcie molekuly kyslíka. V prvom stupni jedoelektrónovej redukcie vzniká paramagnetický hyperoxidový anión.



Druhý stupeň redukcie vedie k vzniku peroxidového aniónu.

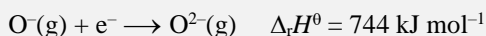


Z dôvodu elektrostatického odpudzovania medzi zápornými nábojmi prebieha druhý stupeň ťažšie. Vznik hyperoxidového alebo peroxidového aniónu teda závisí od katiónu. Ak ide o objemný katión s malou nábojovou hustotou, ktorý nie je schopný odčerpať elektrónovú hustotu od záporne nabitých atómov kyslíka v skupine O_2^{2-} , reakcia sa zastaví už v prvom stupni redukcie. Z tohto dôvodu ťažšie alkalické kovy (K, Rb, Cs) reagujú s kyslíkom za vzniku hyperoxidov MO_2 . Väčšia nábojová hustota (tab. 4.1) ako aj polarizačný účinok sodného katiónu umožňujú priebeh redukcie do druhého stupňa a spôsobujú, že horením sodíka vzniká peroxid Na_2O_2 . Najmenší lýtý katión umožňuje redukciu kyslíka až do tretieho stupňa za vzniku oxidového aniónu O^{2-} .



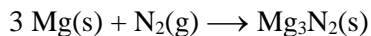
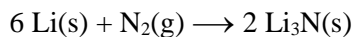
Preto lítium ako jediný alkalický kov reaguje s kyslíkom za vzniku oxidu Li_2O . Odlišné správanie lítia je príkladom jeho diagonálnej podobnosti s horčíkom, ktorý takisto reaguje s kyslíkom za vzniku oxidu MgO .

Poznámka: Vznik aniónu O^{2-} z molekuly O_2 je značne endotermický proces, pretože pri reakcii sa musí rozštiepiť väzba $O=O$ a atóm kyslíka musí prijať dva elektróny:



Na vznik jedného mólu aniónov O^{2-} z O_2 je teda potrebné dodať energiu 852 kJ. Na vznik jedného mólu aniónov O_2^- a O_2^{2-} z O_2 je potrebné dodať menšiu energiu, pretože nie je potrebné rozštiepiť väzbu $O=O$.

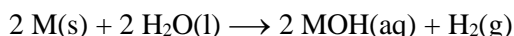
- Lítium sa podobá na horčik aj tým, že ako jediný alkalický kov reaguje už pri laboratórnej teplote s dusíkom za vzniku nitridu Li_3N .



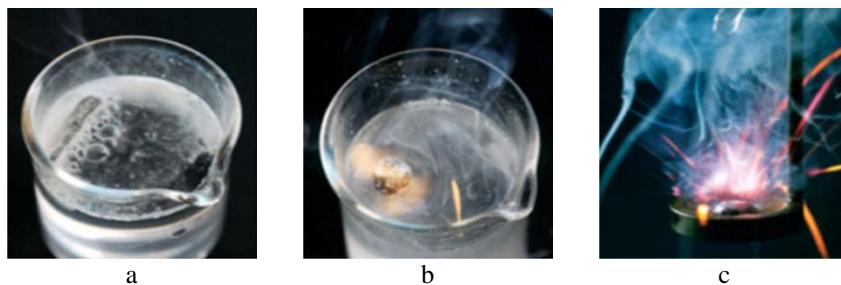
Aj priebeh uvedenej reakcie je umožnený veľkou nábojovou hustotou a polarizačným účinkom malého lítneho katiónu (podobnosť s horečnatým katiónom).

Poznámka: Pokusy o prípravu nitridov ostatných alkalických kovov boli dlho neúspešné. Až v roku 2002 sa podarilo depozíciou atómov sodíka a dusíka na chladenej zafirovej podložke pripraviť extrémne nestály Na_3N .

- Alkalické kovy reagujú s ozónom na ozonidy MO_3 , so sírou na sulfidy M_2S , resp. polysulfidy M_2S_x , s fosforom na fosfidy M_3P , s arzénom na arzenidy M_3As a antimónom na antimonidy M_3Sb .
- Na obr. 4.9 je znázornená reakcia Li, Na a K s vodou.

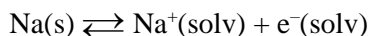


Lítium reaguje s vodou pokojne (obr. 4.9a). Sodík sa na vode rýchlo pohybuje, uvoľnené reakčné teplo spôsobuje roztavenie nezreagovaného sodíka a zapaluje vznikajúci vodík (obr. 4.9b). Draslík reaguje ešte intenzívnejšie (obr. 4.9c) a rubídium a cézium reagujú explozívne. Rýchlosť reakcie alkalických kovov s vodou rastie od lítia k céziu.



Obr. 4.9 Reakcie alkalických kovov s vodou: a) lítium, b) sodík, c) draslík.

- Nezvyčajnou vlastnosťou alkalických kovov je ich rozpustnosť v kvapalnom amoniaku.



Zriedené roztoky sodíka v kvapalnom amoniaku majú tmavomodrú farbu (obr. 4.10). V dôsledku ionizácie atómov sodíka vedú tieto roztoky elektrický prúd, najmä kvôli prítomnosti amoniakom solvatovaných voľných elektrónov.



Obr. 4.10 Vznik tmavomodrého roztoku rozpúšťaním Na v kvapalnom amoniaku.

Tieto roztoky sa využívajú na redukciu organických zlúčenín. Koncentrované roztoky alkalických kovov v amoniaku majú bronzovú farbu a správajú sa ako tekutý kov. Dlhodobým stáťím alebo ešte rýchlejšie v prítomnosti katalyzátora (vhodná zlúčenina prechodného kovu) sa roztoky rozkladajú na príslušný amid a plynný vodík.



Príklad 4.1 Vlastnosti alkalických kovov

Ktoré vlastnosti majú alkalické kovy podobné ako „typické“ kovy? Čím sa od nich líšia?

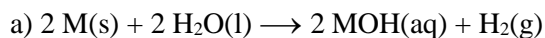
Odpoveď:

Alkalické kovy majú s „typickými“ kovmi spoločné, že sú lesklé a striebřité, sú dobrými vodičmi tepla a elektriny. Alkalické kovy sa líšia od „typických“ kovov tým, že sú mäkké, extrémne chemicky reaktívne, majú nízke teploty topenia, nízke teploty varu, ako aj nízke hustoty.

Príklad 4.2 Reakcie alkalických kovov s vodou

- Napište v stavovom tvare chemickú reakciu alkalických kovov s vodou.
- Ktorý z alkalických kovov reaguje s vodou najpomalšie?

Odpoveď:



b) Najpomalšie s vodou reaguje lítium.

Príklad 4.3 Vlastnosti alkalických kovov

Uved'te tri bežné črty chémie alkalických kovov.

Odpoveď:

Alkalické kovy tvoria ióny M^+ . Ich zlúčeniny sú skoro vždy iónové. Všetky bežné chemické zlúčeniny alkalických kovov sú vo vode rozpustné.

Príklad 4.4 Vlastnosti alkalických kovov

Vysvetlite, prečo pre prvky 1. skupiny od Li k Cs platí:

- prvá ionizačná energia $I_1(M)$ klesá,
- hydratačná entalpia katiónu M^+ je menej záporná (rastie).

Odpoveď:

- Pokles hodnôt ionizačnej energie od Li k Cs je spôsobený rastom veľkosti atómov, ktorý evidentne prevažuje nad zväčšovaním náboja jadra v skupine zhora nadol. Elektrón 6s v atóme Cs je najďalej od jadra a navyše je „tienený“ elektrónmi úplne zaplnených vnútorných energetických hladín, preto na jeho odtrhnutie potrebujeme najmenšiu energiu.
- Katión Cs^+ je oveľa väčší ako Li^+ , a teda jeho nábojová hustota je oveľa menšia. Preto interakcia katiónu Cs^+ s molekulami vody je oveľa slabšia ako v prípade katiónu Li^+ . Na základe toho môžeme predpokladať pokles hydratačnej entalpie od Li^+ k Cs^+ , tj. v skupine zhora nadol.

Príklad 4.5 Vlastnosti zlúčenín alkalických kovov

Ktoré z nasledujúcich tvrdení je nesprávne:

- halogenidy kovov 1. skupiny sú vo väčšine prípadov iónové,
- RbO_2 je stabilný, pretože veľký katión Rb^+ stabilizuje anión O_2^- ,
- lítium reaguje s kyslíkom za vzniku oxidu,
- oxidačný stav draslíka v K_2O_2 je II.

Odpoveď:

Nesprávne je tvrdenie d). Oxidačný stav draslíka v peroxide draselnom K_2O_2 je I.

Príklad 4.6 Hydráty zlúčenín alkalických kovov

Alkalický kov M tvorí hydrát $M_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Je M skôr sodík alebo draslík? Vysvetlite.

Odpoveď:

Ide skôr o sodík. Hydratácia je uprednostňovaná v prípade katiónov s väčšou nábojovou hustotou. Sodný katión je menší ako draselný katión, a teda má väčšiu nábojovú hustotu.

Príklad 4.7 Teploty topenia halogenidov alkalických kovov

Porovnaj teploty topenia NaCl a NaI. Vysvetlite.

Odpoveď:

Na základe väčšej mriežkovej energie ($U(r_0) \sim 1 / (r^+ + r^-)$) a menšieho kovalentného príspevku k iónovej väzbe v NaCl v porovnaní s NaI, možno pre NaCl predpokladať väčšiu teplotu topenia (801 °C) v porovnaní s NaI (661 °C).

Príklad 4.8 Amónny katión ako pseudoalkalický katión

Vysvetlite, prečo sa amónny katión často uvádza spolu s katiónmi alkalických kovov ako pseudoalkalický katión.

Odpoveď:

Amónny katión má rovnaký náboj 1+ ako katióny alkalických kovov a rozmerom je blízky draselnému a rubídnu katiónu: $r_i(\text{K}^+) = 138 \text{ pm}$, $r_i(\text{NH}_4^+) = 151 \text{ pm}$, $r_i(\text{Rb}^+) = 152 \text{ pm}$. Navyše sa amónne soli podobajú soliam alkalických kovov aj svojou dobrou rozpustnosťou vo vode.

Príklad 4.9 Vlastností solí alkalických kovov

Uved'te aspoň dva spôsoby určenia, či biela tuhá látka je LiCl alebo KCl.

Odpoveď:

Na rozlíšenie LiCl a KCl možno využiť rôznu rozpustnosť lítnych a draselných solí, napr. fosforečnanov. Ak do roztokov LiCl a KCl pridáme H_3PO_4 , tak v prípade LiCl nastane vyzrážanie Li_3PO_4 , ktorý nie je veľmi rozpustný, zatiaľ čo v prípade KCl prídanie H_3PO_4 nespôsobí vznik zrazeniny, pretože K_3PO_4 je vo vode rozpustný. Najlepším spôsobom analýzy je však plameňová skúška. Lítne halogenidy LiX sfarbiajú plameň do karmínovočervena a draselné halogenidy KX do fialova.

Príklad 4.10 Rozpustnosť chloristanov alkalických kovov

Navrhnite spôsob prípravy

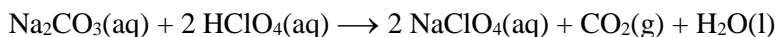
a) dobre rozpustného NaClO_4 z Na_2CO_3 ,

b) málo rozpustného CsClO_4 .

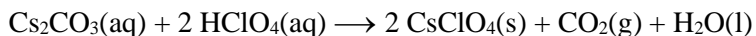
Klasifikujte reakcie.

Odpoveď:

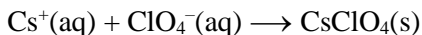
a) Rozpustný NaClO_4 môžeme pripraviť priamo reakciou NaOH , resp. Na_2CO_3 s kyselinou chloristou.



b) Jedným spôsobom prípravy je reakcia Cs_2CO_3 (alebo CsOH) s kyselinou chloristou.



Alternatívnym spôsobom prípravy je prídanie rozpustného chloristanu (napr. NaClO_4), resp. roztok kyseliny chloristej, k rozpustnej céznej zlúčenine (napr. CsCl), čím sa za studena vyzráža málo rozpustný CsClO_4 .

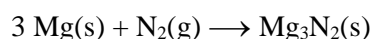
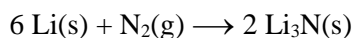


Vo všetkých prípadoch ide o vylučovacie reakcie (vznik plynného CO_2 , zrážanie málo rozpustného CsClO_4).

Príklad 4.11 Reakcie lítia a horčíka s dusíkom.

Li (ako jediný z alkalickej kovov) a Mg reagujú s dusíkom za vzniku zodpovedajúcich nitridov. V stavovom tvare napíšte rovnice reakcií a uveďte ich vysvetlenie.

Odpoveď:



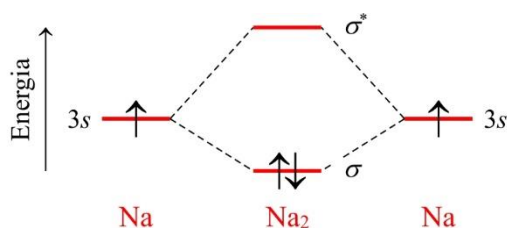
Lítium sa diagonálne podobá horčíku. Obidva kovy tvoria podobne malé kationy Li^+ ($r_1 = 76 \text{ pm}$) a Mg^{2+} ($r_1 = 72 \text{ pm}$), ktoré majú veľkú nábojovú hustotu a silné polarizačné účinky. Ich nábojová hustota je dostatočne veľká na to, aby boli schopné stabilizovať anión N^{3-} .

Príklad 4.12 MO diagram molekuly Na_2

- S využitím len valenčných elektrónov nakreslite MO diagram vzniku molekuly Na_2 z dvoch atómov Na.
- Vypočítajte väzbový poriadok väzby v molekule Na_2 . Určte typ väzby.
- V akom skupenskom stave predpokladáme existenciu molekuly Na_2 ?

Odpoveď:

a) Elektrónová konfigurácia sodíka v základnom stave je $[\text{Ne}]3s^1$. Valenčný orbitál Na je $3s$. Kombináciou dvoch atómových orbitálov $3s$ získame väzbový σ a protiväzbový σ^* molekulový orbitál



- $N = (2 - 0) / 2 = 1$. V molekule Na_2 je nepolárna kovalentná väzba.
- Existenciu molekúl Na_2 predpokladáme v plynnom stave.

Príklad 4.13 Komplexotvorné vlastnosti alkalickej kovov

- Charakterizujte komplexotvorné vlastnosti alkalickej kovov.
- Uveďte príklad komplexného kationu, ktorý tvoria kationy M^+ .

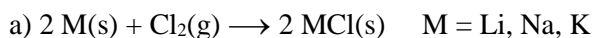
Odpoveď:

- Atómy alkalickej kovov M sú relatívne veľké a nábojová hustota M^+ je malá. Preto majú kationy alkalickej kovov minimálnu tendenciu reagovať ako Lewisove kyseliny a tvoriť komplexné zlúčeniny.
- Ako príklad komplexného kationu môžeme uviesť $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ a $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ a Cs), resp. komplexné kationy s koronandmi a kryptandmi.

Príklad 4.14 Reakcie alkalických kovov (Li, Na a K) s chlóróm

- a) Napíšte v stavovom tvare rovnicu horenia Li, Na a K s chlóróm. Prečo pri týchto reakciách hovoríme o horení?
b) Uveďte typ štruktúry a farbu vznikajúcich produktov.
c) Ako sa mení reaktivita Li, Na a K pri reakciách s chlóróm.

Odpoveď:



Uvedená reakcia je veľmi exotermická, čo sa prejaví intenzívnym svetelným efektom.

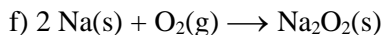
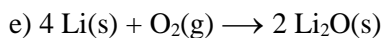
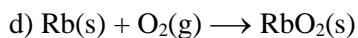
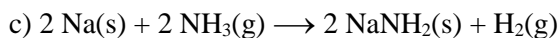
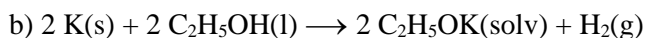
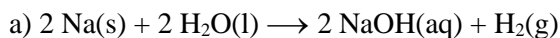
- b) Pri reakciách vznikajú biele iónové chloridy MCl (M = Li, Na, K).
c) Reaktivita sa zväčšuje od Li po K.

Príklad 4.15 Reakcie alkalických kovov

Napíšte v stavovom tvare rovnicu reakcie:

- a) sodíka s vodou, b) draslíka s etanolom, c) sodíka s plynným amoniakom, d) rubídia s kyslíkom, e) lítia s kyslíkom, f) sodíka s kyslíkom.

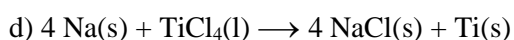
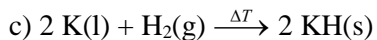
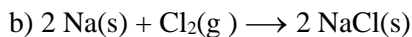
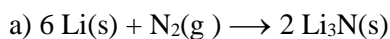
Odpoveď:

**Príklad 4.16 Reakcie alkalických kovov**

Napíšte v stavovom tvare rovnicu reakcie:

- a) lítia s dusíkom, b) sodíka s chlóróm, c) draslíka s vodíkom pri zvýšenej teplote, d) sodíka s chloridom titaničitým.

Odpoveď:

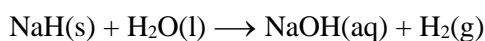


4.3 Zlúčeniny alkalických kovov

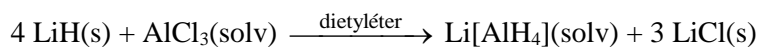
● Alkalické kovy majú v zlúčeninách charakteristický oxidačný stav I. Ióny M^+ existujú v roztokoch pri akomkoľvek pH. Zlúčeniny alkalických kovov sú väčšinou stále tuhé látky s iónovou štruktúrou.

4.3.1 Hydridy a acetylidy

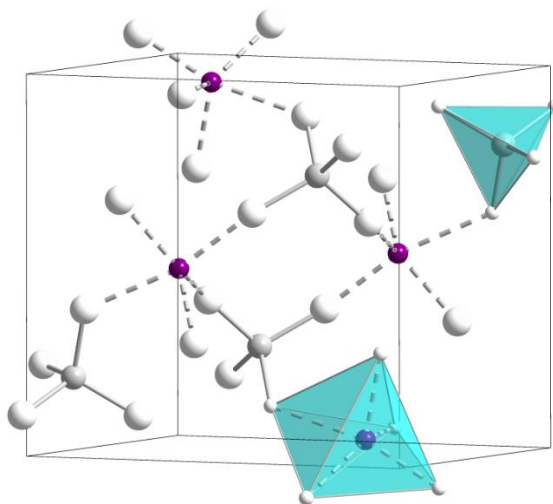
Hydridy alkalických kovov sú biele kryštalické látky. Pripravujú sa priamou syntézou kovov s vodíkom pri zvýšenej teplote. Sú to veľmi reaktívne látky, pričom ich reaktivita rastie s rastúcim atómovým číslom príslušného kovu. RbH a CsH sa dokonca na vzduchu samovoľne zapália. Hydridový anión, ktorý je silnou Brønstedovou zásadou a silným redukčadlom, vo vode reaguje.



Hydridy alkalických kovov reagujú aj s halogenidmi kovov. Dôležitým príkladom je reakcia práškového LiH s AlCl_3 , pri ktorej vzniká tetrahydridohlinitan lítny $\text{Li}[\text{AlH}_4]$.

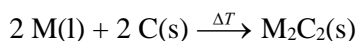


Pri tejto reakcii je nevyhnutné použiť aprotické rozpúšťadlo (napr. dietyléter), pretože LiH aj $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ reagujú s protickými rozpúšťadlami za vzniku vodíka. $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ sa ako tuhá biela látka získa z roztoku opatrným odparovaním dietyléru. Kryštalová štruktúra $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ (obr. 4.11) obsahuje tetraédrické anióny $[\text{AlH}_4]^-$ a kationy Li^+ , ktoré tvoria slabú kovalentnú väzbu s piatimi atómami vodíka. Tetrahydridohlinitan lítny sa používa ako dôležité redukčné činidlo v organickej chémii.

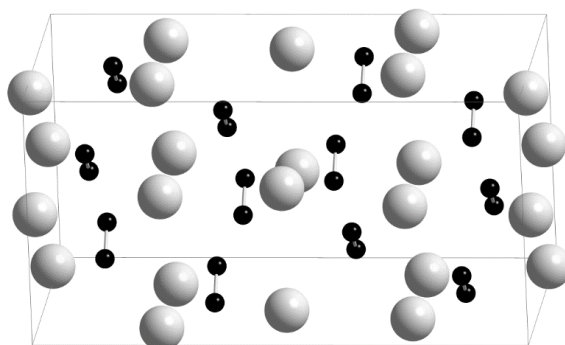


Obr. 4.11 Iónová kryštalová štruktúra $\text{Li}[\text{AlH}_4]$.

● Acetylidy M_2C_2 vznikajú pri zahrievaní lítia alebo sodíka s uhlíkom.

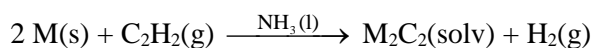


Kryštalová štruktúra K_2C_2 (obr. 4.12) pozostáva z katiónov K^+ a aniónov C_2^{2-} .

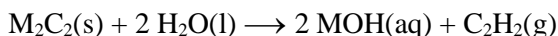


Obr. 4.12 Iónová kryštalová štruktúra K_2C_2 .

Tieto zlúčeniny sa dajú pripraviť aj reakciou kovu s acetylénom C_2H_2 v kvapalnom amoniaku.

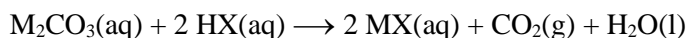
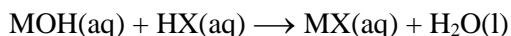


Reakciu acetylidov s vodou vzniká acetylén C_2H_2 .



4.3.2 Halogenidy

- Halogenidy alkalických kovov MX sú biele kryštalické iónové zlúčeniny. Majú vysoké teploty topenia a teploty varu, ktoré sa zvyšujú v rade $MI < MBr < MCl < MF$. Typ štruktúry halogenidov MX vieme predpovedať na základe pomeru iónových polomerov r_i^+ / r_i^- (1. diel, kap. 8.1.3).
- Halogenidy MX sú vo vode veľmi dobre rozpustné. Výnimku tvorí málo rozpustný LiF s najväčšou hodnotou mriežkovej energie. Soli $LiCl$, $LiBr$, LiI a NaI sa rozpúšťajú aj v niektorých organických rozpúšťadlách, napr. $LiCl$ sa rozpúšťa v tetrahydrofuráne a metanole.
- Všetky halogenidy alkalických kovov vznikajú reakciou z prvkov. Avšak kvôli prudkému priebehu týchto reakcií sa halogenidy alkalických kovov najčastejšie pripravujú pôsobením príslušnej halogenovodíkovej kyseliny na hydroxidy, resp. hydrogenuhličitanu a uhličitanu.

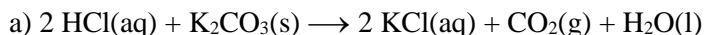


- Najdôležitejšími halogenidmi alkalických kovov sú $NaCl$ a KCl . Využívajú sa v najrôznejších priemyselných odvetviach. Chlorid sodný (minerál *halit*, kamenná alebo kuchynská soľ) je najpoužívanejším zo všetkých minerálov na výrobu chemikálií. V prírode tvorí $NaCl$ rozsiahle ložiská, hrubé mnohokrát až niekoľko sto metrov. Veľké množstvo $NaCl$ sa dá získať odparením morskej vody. $NaCl$ má rozsiahle použitie aj v potravinárskom priemysle ako konzervačná látka a dochucovadlo. Chlorid draselný (minerál *sylvín*) sa používa ako východisková surovina pri výrobe KOH , KNO_3 a iných priemyselne dôležitých draselných zlúčenín.

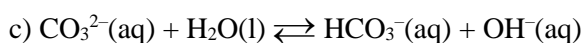
Príklad 4.17 Príprava chloridu draselného

- a) Napíšte v stavovom tvare rovnicu reakcie vodného roztoku HCl s tuhým K_2CO_3 .
b) Aké je pH vodného roztoku KCl (kyslé, neutrálne alebo zásadité)?
c) Po pridaní stechiometrického množstva K_2CO_3 je reakčná zmes kyslá. Až pridanie nadbytku K_2CO_3 vedie k vzniku zásaditého roztoku. V stavovom časticovom tvare napíšte reakciu, ktorá spôsobuje zásaditosť reakčnej zmesi.

Odpoveď:



b) Ióny K^+ a Cl^- vo vodnom roztoku nepodliehajú hydrolyze, a teda pH vodného roztoku KCl je neutrálne.

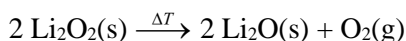


Zásaditosť reakčnej zmesi po pridaní prebytku K_2CO_3 je spôsobená hydrolyzou aniónov CO_3^{2-} .

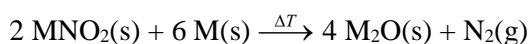
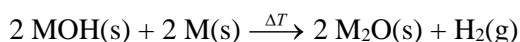
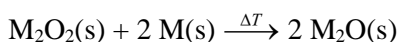
4.3.3 Oxidy, peroxidy a hyperoxidy

Alkalické kovy tvoria s kyslíkom nezvyčajne veľké množstvo binárnych zlúčenín. Spaľovaním jednotlivých alkalických kovov v prúde čistého kyslíka vznikajú rozdielne produkty – lítium tvorí oxid Li_2O , sodík zhorí na peroxid Na_2O_2 , zatiaľ čo draslík, rubídium a cézium tvoria superoxidy MO_2 . Za vhodných podmienok sa však dajú pripraviť čisté oxidy M_2O , peroxidy M_2O_2 aj superoxidy MO_2 všetkých alkalických kovov. Stálosť peroxidov M_2O_2 a superoxidov MO_2 sa zväčšuje od Li k Cs. Uvedené príklady potvrdzujú stabilizáciu veľkého aniónu veľkým kationom.

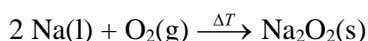
● **Oxidy** alkalických kovov M_2O plynule menia svoje sfarbenie od bielych Li_2O a Na_2O cez svetložltý K_2O a žltý Rb_2O až k oranžovému Cs_2O . Oxidy M_2O sú termicky veľmi stálie. Čistý Li_2O možno pripraviť termickým rozkladom Li_2O_2 pri asi 300°C .



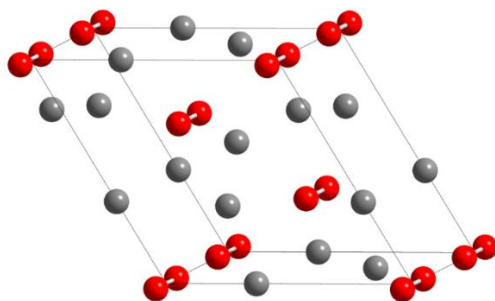
Termický rozklad Li_2O_2 je termodynamicky výhodný z dôvodu väčšej mriežkovej energie Li_2O v porovnaní s menej stabilným Li_2O_2 . Mriežkové energie ostatných oxidov M_2O sú oveľa menšie v porovnaní s Li_2O a tvorba M_2O ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) termickým rozkladom M_2O_2 je termodynamicky menej výhodná. Preto sa oxidy alkalických kovov M_2O ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) pripravujú termickým rozkladom M_2O_2 pri teplote vyššej ako 500°C . Alternatívny spôsobom prípravy oxidov M_2O je reakcia peroxidu M_2O_2 , hydroxidu MOH alebo dusitanu MNO_2 s príslušným alkalickým kovom M .



● **Peroxidy** alkalických kovov M_2O_2 sú kryštalické látky. Najväčší význam má svetložltý peroxid sodný Na_2O_2 . Dá sa pripraviť kontrolovanou oxidáciou sodíka pri zvýšenej teplote.

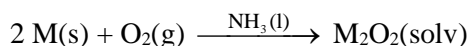


V kryštálovej štruktúre iónového Na_2O_2 (obr. 4.13) sú katióny Na^+ a anióny O_2^{2-} .

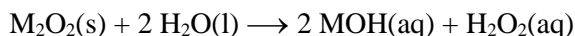


Obr. 4.13 Iónová kryštálová štruktúra Na_2O_2 .

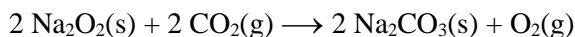
● Príprava čistých peroxidov K_2O_2 , Rb_2O_2 a Cs_2O_2 spočíva v oxidácii kovov kyslíkom v kvapalnom amoniaku.



● Peroxidy alkalických kovov našli praktické uplatnenie ako oxidovadlá a bieliace činidlá. S vodou reagujú za vzniku peroxidu vodíka.



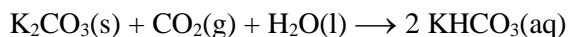
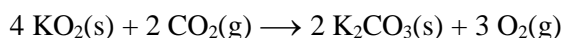
Reakciou peroxidu sodného s oxidom uhličitým vzniká kyslík.



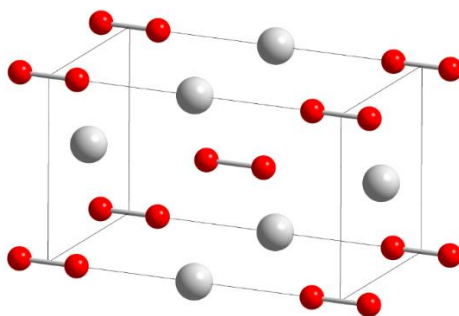
● Podobne ako peroxidy aj **hyperoxidy** MO_2 reagujú s vodou (navyše vzniká aj kyslík).



Z hyperoxidov má praktický význam hlavne KO_2 , ktorý sa využíva na regeneráciu vydýchaného kyslíka v ponorkách, či kozmických lodiach, pretože okrem vzniku kyslíka dochádza aj k absorpcii vydechovaného CO_2 a vlhkosti.



V kryštálovej štruktúre iónového KO_2 (obr. 4.14) sú prítomné katióny K^+ a anióny O_2^- .

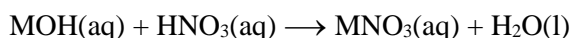


Obr. 4.14 Iónová kryštálová štruktúra KO_2 .

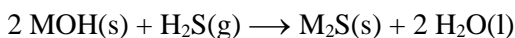
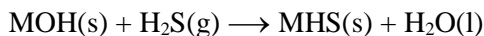
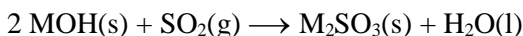
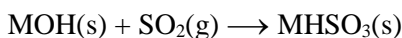
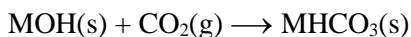
- Alkalické kovy tvoria mnoho ďalších binárnych a pseudobinárnych zlúčenín, ktorých vlastnosti sú preberané v kapitolách venovaných príslušným prvkom.

4.3.4 Hydroxidy

- Omnoho väčší význam než samotné oxidy majú ich produkty reakcie s vodou, hydroxidy. Hydroxidy alkalických kovov sú biele, hygroskopické, ľahkotaviteľné a vo vode dobre rozpustné, kryštalické látky (len LiOH je málo rozpustný). Zo všetkých hydroxidov sú najsilnejšími zásadami. Hydroxidy alkalických kovov sú mimoriadne nebezpečné žieravé a leptavé látky, ktoré reagujú s kožnými proteínmi, a tak poškodzujú pokožku. Ich zásaditosť rastie s iónovým charakterom väzby od LiOH k CsOH. V roztavenom stave dokážu rozleptať aj sklo a porcelán. S kyselinami reagujú za vzniku príslušných solí.



Tak ako oxidy, aj hydroxidy ľahko absorbujú oxid uhličitý za vzniku hydrogenuhličitanov, resp. uhličitanov. Podobne reakciou s oxidom siričitým vznikajú hydrogensiričitany, resp. siričitany a so sulfánom hydrogensulfidy, resp. sulfidy.



- Technicky najdôležitejšími hydroxidmi alkalických kovov sú NaOH a KOH. Tieto hydroxidy sa dnes vyrábajú takmer výlučne elektrolýzou vodných roztokov chloridov MCl (panel 4.4). Sumárna reakcia elektrolýzy je



Pri reakcii vznikajú ďalšie užitočné produkty – H₂ a Cl₂.

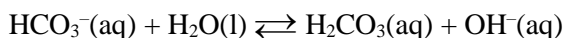
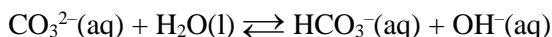
- Hydroxid sodný a hydroxid draselný sa dodávajú ako pelety, ktoré sa vyrábajú plnením foriem roztaveným hydroxidom sodným alebo draselným. NaOH sa používa v mnohých anorganických a organických syntézach ako lacná zásada. Viac ako polovicu vyrobeného NaOH spotrebúva chemický priemysel. Zostatok sa využíva pri výrobe mydla, v textilnom priemysle, k úprave vody, pri výrobe hliníka, pri výrobe buničiny a v papierenskom priemysle. Hydroxidy alkalických kovov sú vhodným zdrojom hydroxidových aniónov, pretože sú veľmi dobre rozpustné vo vode. V anorganickej chémii sa ako zdroj týchto aniónov používa najčastejšie hydroxid sodný, pretože je z hydroxidov alkalických kovov najlacnejší.

4.3.5 Soli kyslíkatých kyselín

● Vlastnosti solí alkalických kovov väčšiny oxokyselín sú závislé na prítomnom anióne a nie katióne. Preto sa nimi budeme zaoberať až pri štúdiu príslušných kyselín. Zo solí oxokyselín spomenieme na tomto mieste len tie najvýznamnejšie – uhličitaný, hydrogenuhličitaný, sírany a dusičnany.

Uhličitaný a hydrogenuhličitaný

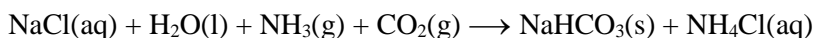
Uhličitaný alkalických kovov sú bezfarebné, termicky stále a vo vode dobre rozpustné tuhé látky. Výnimku tvorí málo rozpustný Li_2CO_3 , ktorý sa pri zvýšenej teplote rozkladá na Li_2O a CO_2 . Ostatné uhličitaný alkalických kovov M_2CO_3 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) sa topia bez rozkladu. Tieto uhličitaný sa rozkladajú až pri teplotách nad $800\text{ }^\circ\text{C}$. Vodné roztoky uhličitanov aj hydrogenuhličitanov alkalických kovov sú zásadité, lebo uhličitanový aj hydrogenuhličitanový anión hydrolyzuje:



Preto sa napr. uhličitan sodný často používa namiesto hydroxidu sodného.

● Najvýznamnejší uhličitan alkalického kovu je uhličitan sodný Na_2CO_3 (sóda). Asi polovicu svetovej produkcie zužitkuje sklársky priemysel. Kedysi sa využíval aj v domácnostiach ako sóda na pranie, avšak vďaka vývoju účinnejších detergentov tento jeho význam postupne zanikol. Väčšinou sa uhličitan sodný a hydrogenuhličitan sodný (sóda bikarbóna) vyrábajú tzv. Solvayovým (amoniakovým) spôsobom.

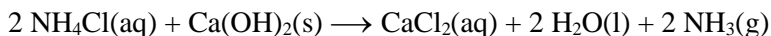
● Pri Solvayovom spôsobe (obr. 4.15) sa do takmer nasýteného roztoku chloridu sodného (solanky) vháňa najprv amoniak a potom oxid uhličitý.



Oxid uhličitý potrebný pre výrobu sa získava termickým rozkladom CaCO_3 . Vznikajúci NaHCO_3 , ktorý je menej rozpustný v porovnaní s NaCl a NH_4Cl , kryštalizuje a po odfiltrovaní sa následným zahrievaním pri $150\text{--}160\text{ }^\circ\text{C}$ (kalcináciou) premení na uhličitan sodný.



Získaný oxid uhličitý sa vracia späť do výroby. Z filtrátu obsahujúceho chlorid amónny sa pridaním suspenzie hydroxidu vápenatého (tzv. vápeného mlieka) regeneruje amoniak, ktorý sa takisto vracia do výroby.



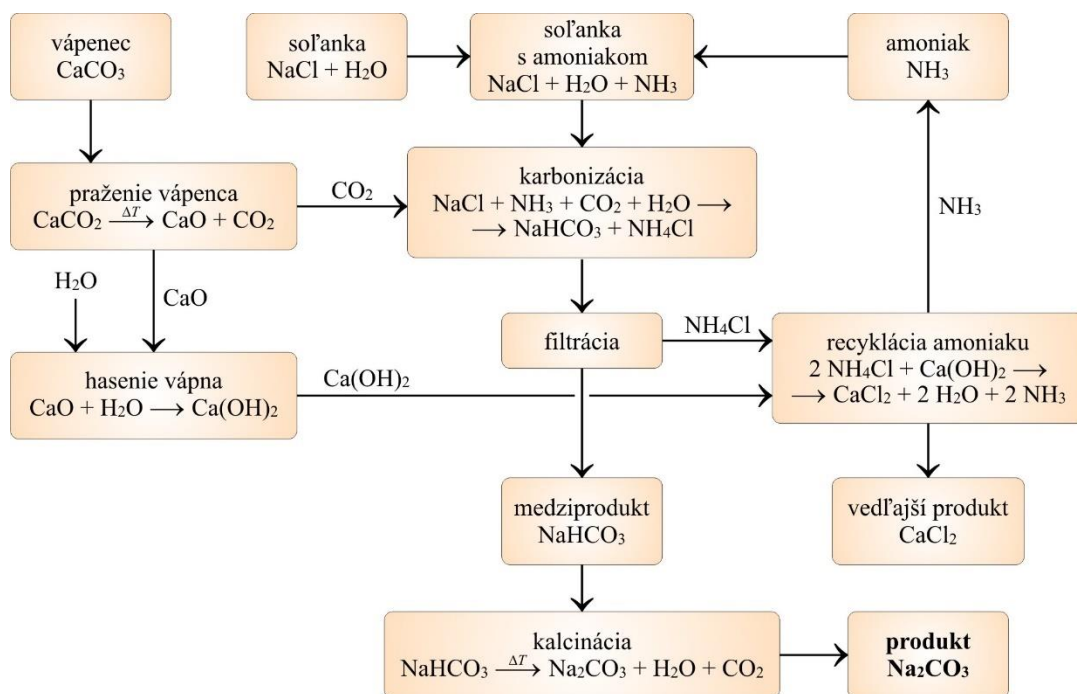
Ako vedľajší produkt sa pri výrobe NaHCO_3 získava aj CaCl_2 , ktorého použitie na zimný posyp ciest ma za následok rozsiahlu kontamináciu životného prostredia.

● Hydrogenuhličitan sodný je okrem Solvayovho procesu možné pripraviť aj zavádzaním CO_2 do roztoku Na_2CO_3 .



Vlhký hydrogenuhličitan sodný NaHCO_3 sa rýchlo rozkladá už pri mierne zvýšenej teplote ($50\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$), pričom opäť vzniká CO_2 . Preto sa využíva ako súčasť prášku do pečiva.

V domácnosti sa používa ako jedlá sóda (sóda bikarbóna), zvyšok sa spotrebuje v chemickom a farmaceutickom priemysle.

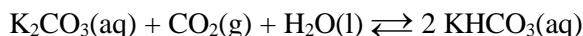


Obr. 4.15 Schematické zobrazenie Solvayovho procesu výroby Na_2CO_3 a NaHCO_3 z CaCO_3 , NH_3 a NaCl . Reakcie súvisiace s výrobou NaHCO_3 sú znázornené plnými šípkami. Recyklačné reakcie sú znázornené prerušovanými šípkami.

● V porovnaní s Na_2CO_3 a NaHCO_3 majú uhličitany a hydrogenuhličitany ostatných alkalických kovov niektoré výrazne odlišné vlastnosti. Napr. NaHCO_3 môže byť od NH_4Cl oddelený zrážaním, v prípade rozpustnejšieho KHCO_3 to nie je možné. Preto sa K_2CO_3 pripravuje zavádzaním plynného CO_2 do vodného roztoku KOH .



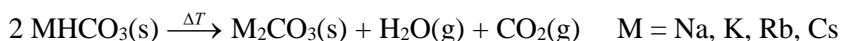
Vznikajúce uhličitany pôsobením CO_2 prechádzajú na hydrogenuhličitany, napr.



Uhličitán draselný sa využíva pri výrobe niektorých typov skiel a keramiky, KHCO_3 sa využíva pri úprave pH vody a pri výrobe vína.

Poznámka: Triviálny názov „potaš“ označuje buď priamo K_2CO_3 alebo všeobecnejšie širokú škálu vo vode rozpustných draselných solí.

● Spoločným znakom mnohých hydroxidov a solí oxokyselín (napr. uhličitany, sírany, dusičnany) pri zahrievaní na vysokú teplotu je ich rozklad na tuhý oxid kovu a prchavý oxid nekovu (1. diel, kap. 8.4). Vzhľadom na veľký polarizačný účinok kationu H^+ môžeme očakávať menšiu termickú stabilitu hydrogenuhličitánov MHCO_3 v porovnaní s uhličitánmi M_2CO_3 .



Tuhý LiHCO_3 nebol nikdy izolovaný a tepelná stálosť ostatných hydrogenuhličitanov stúpa s rastom veľkosti kationu M^+ (tab. 4.1), teda od NaHCO_3 po CsHCO_3 .

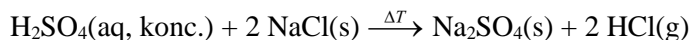
Podobne aj tepelná stálosť uhličitanov M_2CO_3 stúpa s rastom veľkosti kationu M^+ , teda od Li_2CO_3 po Cs_2CO_3 . Tepelne najmenej stály Li_2CO_3 sa rozkladá.



Hnacou silou tepelného rozkladu Li_2CO_3 je vznik Li_2O , ktorý má veľkú mriežkovú energiu. Ostatné tepelne stálejšie uhličitaný alkalických kovov M_2CO_3 ($\text{M} = \text{Na, K, Rb, Cs}$) sa topia bez rozkladu.

Sírany

- Sírany alkalických kovov M_2SO_4 sú iónové, vo vode dobre rozpustné tuhé látky. Síran draselný, rubídny a cézny netvorí hydráty a sú izomorfné. Síran lítny kryštalizuje ako monohydrát. Síran sodný poznáme vo forme bezvodnej soli, heptahydrátu a dekahydrátu $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Glauberova soľ). Síran sodný Na_2SO_4 sa čiastočne získava z prírodných zdrojov, resp. reakciou



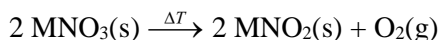
Pri uvedenej reakcii zahrievaním NaCl s neprchavou koncentrovanou kyselinou sírovou vzniká prchavý chlorovodík.

Z Na_2SO_4 sa redukcíou uhlíkom (uhlím) získava Na_2S , ktorý sa využíva v papiernickom priemysle.



Dusičnany

- Dusičnany alkalických kovov MNO_3 sú biele hygroskopické ľahkotaviteľné tuhé látky. Veľmi dobre sa rozpúšťajú vo vode. Patria medzi silné oxidovadlá. Dusičnany MNO_3 sa pri miernom zahrievaní rozkladajú na dusitany a kyslík.



Pri zahrievaní na vyššiu teplotu sa dusitany MNO_2 ($\text{M} = \text{Li, Na, K}$) rozkladajú až na oxid.



Príčinou týchto rozkladných reakcií je väčší polarizačný účinok menších kationov.

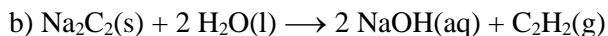
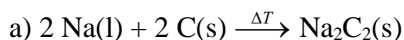
Dusičnan sodný NaNO_3 sa získava z prírodných zdrojov (čilský liadok). Dusičnan sodný, tak ako dusičnan draselný, sa používajú ako silné oxidačné činidlá pri výrobe výbušnín a v pyrotechnike, ale aj ako priemyselné hnojivá a v potravinárstve.

Príklad 4.18 Príprava acetylidu sodného a jeho reakcia s vodou

Napíšte v stavovom tvare chemickú rovnicu

- prípravy acetylidu sodného z prvkov,
- reakcie acetylidu sodného s vodou.

Odpoveď:

**Príklad 4.19 Rozpusťnosť hydroxidu sodného**

Navrhňte pravdepodobný dôvod, prečo je hydroxid sodný oveľa lepšie rozpustný vo vode ako chlorid sodný.

Odpoveď:

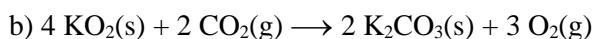
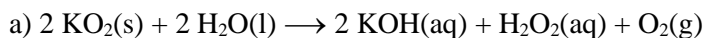
Najpravdepodobnejší dôvod je, že hydroxidový anión sa viaže vodíkovými väzbami s obklopujúcimi molekulami vody.

Príklad 4.20 Disproporcionačné reakcie KO₂

Napíšte v stavovom tvare reakciu disproporcionácie KO₂ a) s vodou, b) s CO₂.

Ktorá z uvedených reakcií sa využíva na regeneráciu vydýchaného kyslíka v ponorkách, či kozmických lodiach?

Odpoveď:



Na regeneráciu spotrebovaného kyslíka v ponorkách, či kozmických lodiach sa využíva reakcia b).

Príklad 4.21 Vlastnosti alkalických kovov a ich zlúčenín

- Ktorý alkalický kov reaguje s vodou pomaly?
- Ktoré tri alkalické kovy tvoria s kyslíkom iónové zlúčeniny zloženia M₂O, MO₂ a M₂O₂ a ich chloristany MClO₄ sú málo rozpustné vo vode?
- Ktorý alkalický kov je najrozšírenejší v prírode?
- Chemické správanie ktorého alkalického kovu sa podobá chemickému správaniu Mg?

Odpoveď:

a) Li, b) K, Rb, Cs, c) Na, d) Li.

Príklad 4.22 Rozpustnosť halogenidov alkalických kovov

LiF a CsI majú malú rozpustnosť, zatiaľ čo LiI a CsF sú veľmi dobré rozpustné. Vysvetlite.

Odpoveď:

Rozpustnosť je malá, ak kation (napr. Li^+) má podobný iónový polomer ako anión (F^-). Podobne iónové polomery sú aj v prípade Cs^+ a I^- . Naopak rozpustnosť je veľká v prípade rozdielnych iónových polomerov (napr. Li^+ a I^- alebo Cs^+ a F^-).

Príklad 4.23 Typy štruktúr halogenidov alkalických kovov

Uveďte koordinačné číslo kationu M^+ v štruktúre NaCl a CsCl. Vysvetlite rozdielny typ štruktúry.

Odpoveď:

Menší kation Na^+ má koordinačné číslo 6 a väčší kation Cs^+ má koordinačné číslo 8. Typ štruktúry závisí od pomeru iónových polomerov kationu a aniónu r^+ / r^- . Pri rovnakom anióne je tento pomer väčší pre CsCl.

Príklad 4.24 Typy štruktúr halogenidov alkalických kovov

Na základe iónových polomerov $r_i(\text{Li}^+) = 76 \text{ pm}$, $r_i(\text{Cs}^+) = 167 \text{ pm}$, $r_i(\text{F}^-) = 133 \text{ pm}$, $r_i(\text{I}^-) = 220 \text{ pm}$, uveďte typ štruktúry nasledujúcich halogenidov: a) CsI, b) LiF.

Odpoveď:

a) Pomer $r_i(\text{Cs}^+) / r_i(\text{I}^-) = 167 / 220 = 0,76$ je väčší ako 0,732, preto môžeme pre CsI predpokladať typ štruktúry CsCl.

b) Pomer $r_i(\text{Li}^+) / r_i(\text{F}^-) = 76 / 133 = 0,57$ je v intervale 0,414 až 0,732, preto môžeme pre LiF predpokladať typ štruktúry NaCl.

Príklad 4.25 Typy štruktúr zlúčenín alkalických kovov

Na základe iónových polomerov $r_i(\text{Li}^+) = 76 \text{ pm}$; $r_i(\text{Na}^+) = 102 \text{ pm}$; $r_i(\text{Rb}^+) = 152 \text{ pm}$; $r_i(\text{I}^-) = 220 \text{ pm}$ a $r_i([\text{BF}_4]^-) = 218 \text{ pm}$, uveďte typ štruktúry nasledujúcich halogenidov:

a) RbI, b) NaI, c) $\text{Li}[\text{BF}_4]$.

Odpoveď:

a) Pomer $r_i(\text{Rb}^+) / r_i(\text{I}^-) = 152 / 220 = 0,69$ je v intervale 0,414 až 0,732, preto môžeme pre RbI predpokladať typ štruktúry NaCl.

b) Pomer $r_i(\text{Na}^+) / r_i(\text{I}^-) = 102 / 220 = 0,46$ je v intervale 0,414 až 0,732, preto môžeme pre NaI predpokladať typ štruktúry NaCl.

c) Pomer $r_i(\text{Li}^+) / r_i([\text{BF}_4]^-) = 76 / 218 = 0,35$ je v intervale 0,225 až 0,414, preto môžeme pre $\text{Li}[\text{BF}_4]$ predpokladať typ štruktúry ZnS.

Príklad 4.26 Stálosť lítnych zlúčenín

Lítne zlúčeniny majú tendenciu byť menej stále ako analogické sodné a draselné zlúčeniny. Uveďte tri príklady lítnych zlúčenín, ktoré sa ľahko tepelne rozkladajú.

Odpoveď:

Li_2CO_3 , LiNO_3 a Li_2O_2 .

Príklad 4.27 Stálosť hydrogenuhličitanov alkalických kovov

Vysvetlite, prečo len Na, K, Rb a Cs tvoria tuhé hydrogenuhličitaný MHCO_3 a LiHCO_3 nebol v tuhom stave izolovaný.

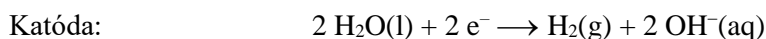
Odpoveď:

Veľké anióny HCO_3^- nie sú dostatočne stabilizované malými kationmi Li^+ s veľkou nábojovou hustotou. Väčšie kationy Na^+ , K^+ , Rb^+ a Cs^+ s menšou nábojovou hustotou už dokážu stabilizovať anióny HCO_3^- .

Príklad 4.28 Výroba hydroxidu sodného

Priemyselny postup prípravy hydroxidu sodného sa zakladá na elektrolyze vodného roztoku chloridu sodného (soľanky). Napíšte reakcie, ktoré prebiehajú na elektródach a dôvod, prečo je nevyhnutné použiť diafragmu.

Odpoveď:



Vznikajúci chlór a hydroxid spolu reagujú. Porézna diafragma zabraňuje hydroxidovým aniónom produkovaným na katóde prichádzať do kontaktu s chlórrom produkovaným na anóde (umožňuje však prestup iónov Na^+ a Cl^-).

Príklad 4.29 Výroba hydroxidu sodného

Uved'te výhody a nevýhody elektrolyzérú s diafragmou pri príprave hydroxidu sodného.

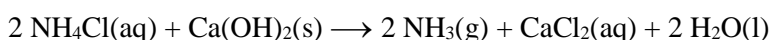
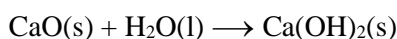
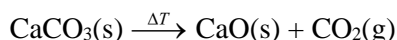
Odpoveď:

Elektrolyzér s diafragmou má výhody – menšia spotreba elektrickej energie ako v prípade použitia ortuti a použitie menej čistej soľanky. Nevýhody sú, že produktom je zriedený roztok hydroxidu znečistený chloridovými iónmi.

Príklad 4.30 Výroba uhličitanu sodného

Napíšte v stavovom tvare chemické rovnice reakcií, ktoré prebiehajú pri Solvayovom spôsobe výroby uhličitanu sodného, vrátane prípravy CO_2 a regenerácie NH_3 . Ktoré sú dva hlavné problémy pri tejto výrobe?

Odpoveď:



Dva hlavné problémy spojené s výrobou uhličitanu sodného Solvayovým spôsobom sú využitie odpadového CaCl_2 a veľké požiadavky na spotrebu energie pri výrobe.

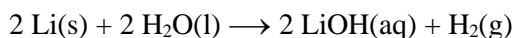
Príklad 4.31 Príprava lítnych zlúčenín

Navrhните spôsob prípravy nasledujúcich zlúčenín z lítia:

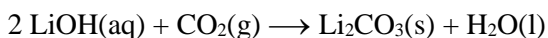
- Li_2CO_3 ,
- fenyllítia $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ v dietyléri.

Odpoveď:

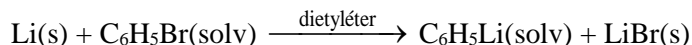
a) Li_2CO_3 pripravíme v dvoch stupňoch. V prvom stupni rozpustením Li vo vode získame roztok LiOH



Do tohto roztoku zavádzame plynný CO_2 pričom sa vyzráža málo rozpustný Li_2CO_3



b) Fenyllítium $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ pripravíme reakciou brómbenzénu $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ s Li v sušenom dietyléri

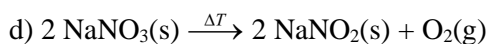
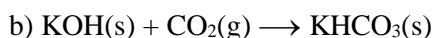
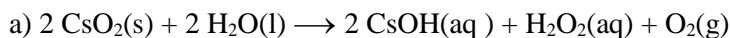


Príklad 4.32 Reakcie zlúčenín alkalických kovov

Napíšte v stavovom tvare chemické rovnice reakcií

- tuhého hyperoxidu cézneho s vodou,
- tuhého hydroxidu draselného s oxidom uhličitým,
- zohrievanie tuhého hydrogenuhličitanu sodného,
- zohrievanie tuhého dusičnanu sodného.

Odpoveď:



Príklad 4.33 Termický rozklad dusičnanov alkalických kovov

Dusičnany alkalických kovov MNO_3 sa pri miernom zahrievaní rozkladajú na dusitany MNO_2 , ale dusitany MNO_2 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) sa pri vyššej teplote rozkladajú až na príslušné oxidy. Napíšte v stavovom tvare rovnice uvedených termických rozkladov. Vysvetlite toto správanie.

Odpoveď:



Katióny Rb^+ a Cs^+ majú relatívne malé nábojové hustoty (tab. 4.1), a teda sú schopné lepšie stabilizovať veľké viacatómové oxoanióny ako sú NO_3^- a NO_2^- . Katióny Li^+ , Na^+ , K^+ majú väčšiu nábojovú hustotu, a teda aj väčšiu polarizačnú schopnosť, preto sa môžu podieľať na rozklade uvedených oxoaniónov až na malý oxidový anión O^{2-} . Reakcie rozkladu môžeme vyjadriť rovnicami.

Príklad 4.34 Zlúčeniny alkalických kovov ako hnojivá

Ktoré z nasledujúcich zlúčenín alkalických kovov sa využívajú ako zložky priemyselných hnojív: a) Na_2SO_4 , b) Na_2CO_3 , c) NaNO_3 , d) NaHCO_3 , e) KNO_3 .

Odpoveď:

Ako zložky priemyselných hnojív sa využívajú c) NaNO_3 a e) KNO_3 .

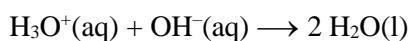
Príklad 4.35 Príprava síranu draselného

a) Napíšte v stavovom a časticovom tvare reakciu vodného roztoku KOH s vodným roztokom H_2SO_4 .

b) Prečo je potrebné do reakčnej sústavy po zmiešaní „zdanlivo“ stechiometrických množstiev H_2SO_4 a KOH (1 : 2) pridať nadbytok KOH?

c) Aké je pH vodného roztoku K_2SO_4 (kyslé, neutrálne alebo zásadité)?

Odpoveď:

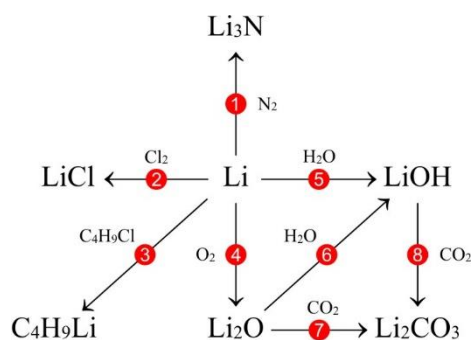


b) Použitý KOH nie je čistý vzhľadom na to, že je hygroskopický a na vzduchu reaguje s CO_2 .

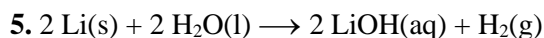
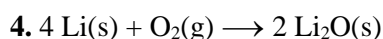
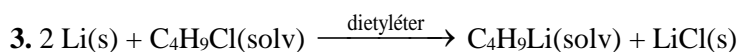
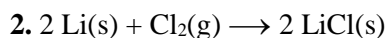
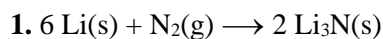
c) Ióny K^+ a SO_4^{2-} vo vodnom roztoku nepodliehajú hydrolyze, a teda pH vodného roztoku K_2SO_4 je neutrálne.

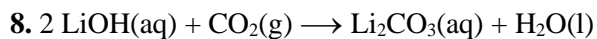
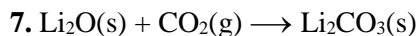
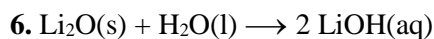
Príklad 4.36 Reakčná schéma lítia

Napíšte v stavovom tvare chemické rovnice reakcií lítia uvedených v schéme.



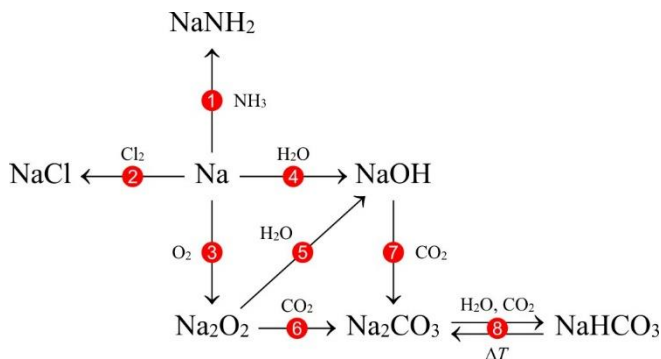
Odpoveď:



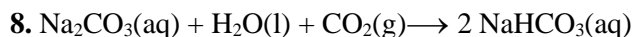
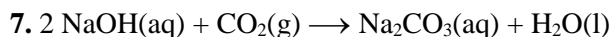
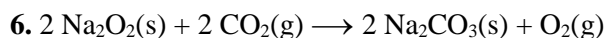
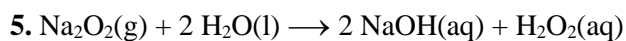
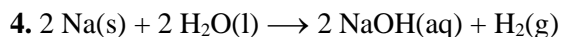
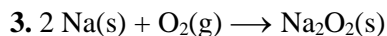
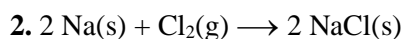
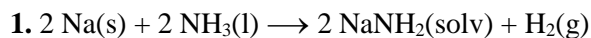


Príklad 4.37 Reakčná schéma sodíka

Napíšte v stavovom tvare chemické rovnice reakcií sodíka uvedených v schéme.

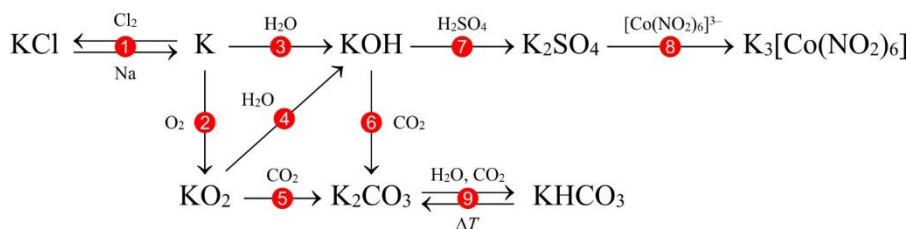


Odpoveď:

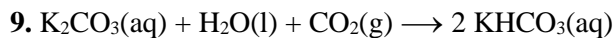
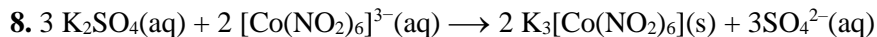
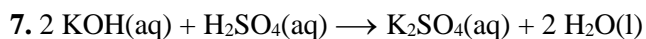
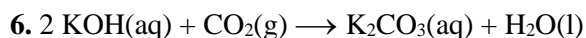
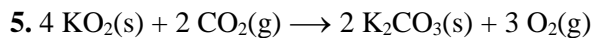
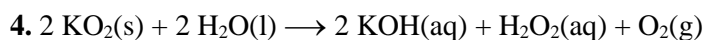
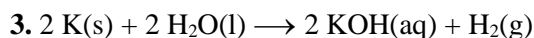
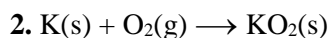
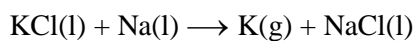
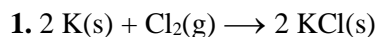


Príklad 4.38 Reakčná schéma draslíka

Napište v stavovom tvare chemické rovnice reakcií draslíka uvedených v schéme.



Odpoveď:



4.4 Výskyt a výroba alkalických kovov

Výskyt alkalických kovov

● Pre svoju veľkú reaktivitu sa alkalické kovy v prírode vyskytujú len v zlúčeninách. V takejto forme patria sodík (2,8 %) a draslík (2,6 %) k najrozšírenejším prvkom v zemskej kôre. Niektoré zlúčeniny alkalických kovov sú známe už z praveku, avšak samotné prvky boli pripravené až v 19. a 20. storočí. Sodík (1807) a draslík (1807) boli pripravené elektrolýzou. Lítium bolo objavené v roku 1817 v hlinitokremičitanovom mineráli *spodumen*. Céziu (1860) a rubídium (1861) boli identifikované pomocou emisných spektier a posledné bolo objavené francium (1939) ako produkt rádioaktívneho rozkladu aktínia.

● Na mnohých miestach na Zemi sa v obrovských ložiskách nachádza *halit* NaCl (pozostatok morí) často sprevádzaný draselnými a horečnatými soľami. Chlorid sodný tvorí hlavnú zložku rozpustených solí v svetovom oceáne. NaCl sa na rozdiel od mnohých iných anorganických látok nemusí priemyselne vyrábať, pretože prírodné náleziska sú dostatočné. Najvýznamnejšími minerálmi draslíka sú *sylvín* KCl a *karnalit* $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Poznámka: Ďalšie minerály obsahujúce sodík a draslík, napr. bórax $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ alebo čilský liadok NaNO_3 (kap. 4.5) sú komerčne dôležitejšie ako zdroje iných prvkov, tj. bóru alebo dusíka.

● V porovnaní so sodíkom a draslíkom je prírodný výskyt lítia, rubídia a cézia malý. Tieto kovy sa vyskytujú v rôznych kremičitanových mineráloch, napr. najdôležitejším minerálom lítia je *spodumen* – dikremičitan hlinito-litný $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (obr. 4.16). Rubídium sa v prírode vyskytuje len ako prímes v mineráloch iných prvkov. Céziu sa vyskytuje iba ako minerál *polucit* $\text{Cs}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Rubídium a céziu sa získavajú ako vedľajšie produkty pri výrobe lítia. Rádioaktívne francium, s veľmi malým polčasom rozpadu, sa v prírode vyskytuje len v nepatrných množstvách ako produkt rozpadov jadier ťažších prvkov.



Obr. 4.16 Minerál spodumen $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$.

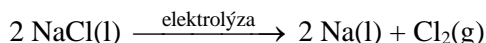
Výroba sodíka

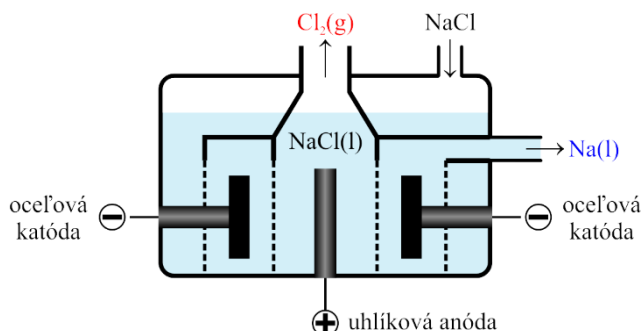
● Z ekonomického hľadiska je najdôležitejším alkalickým kovom sodík, ktorý sa vyrába elektrolýzou taveniny chloridu sodného. Teplota topenia NaCl (801 °C) je príliš vysoká na to, aby bola táto elektrolýza ekonomicky výhodná. Pridanie CaCl_2 znižuje teplotu topenia NaCl. Dnes sa sodík priemyselne vyrába elektrolýzou roztavenej zmesi 60% CaCl_2 a 40 % NaCl pri teplote 580 °C v Downsovom článku (obr. 4.17).

Kvapalný sodík sa tvorí na ocelevej katóde a plynný chlór vzniká na grafitovej anóde.

katóda: $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na(l)}$

anóda: $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^-$



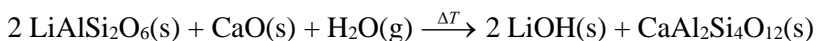


Obr. 4.17 Elektrolýza kvapalného chloridu sodného v Downsovom článku.

Plynný chlór nachádzajúci sa v anódovom priestore je od kvapalného sodíka v katódovom priestore oddelený oceľovou membránou (obr. 4.17). Downsov postup je hlavným výrobným procesom získavania sodíka. Pri chladení kvapalného sodíka (s čistotou 99,95%) sa vylučuje aj vápnik ako vedľajší produkt. Vznikajúci chlór tvorí len asi 5 % jeho svetovej produkcie, zvyšných 95 % chlóru sa vyrába elektrolýzou vodného roztoku NaCl (2. diel, kap. 4.2.2).

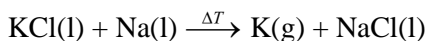
Výroba lítia, draslíka, rubídia a cézia

● Lítium sa získava elektrolýzou LiCl, ktorý sa pripravuje dvojkrokovou syntézou. Najskôr sa pripravuje hydroxid lítny žiňaním dikremičitanu hlinito-lítneho $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ s oxidom vápenatým.



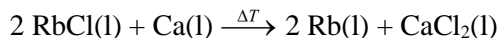
Následnou reakciou LiOH s kyselinou chlorovodíkovou vzniká LiCl.

● Draslík sa na rozdiel od sodíka elektrolýzou roztaveného chloridu draselného získať nedá, pretože je rozpustný v roztavenej zmesi chloridu draselného a nehromadí sa na jej povrchu. Vyrába sa preto metalotermickou redukciou roztaveného chloridu draselného kovovým sodíkom pri teplote asi 850 až 880 °C.

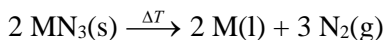


Uvedená reakcia je reverzibilná, pri nízkych teplotách zostáva väčšina kvapalného KCl nezreagovaná. Rovnováha je však posunutá výrazne doprava v dôsledku vzniku plynného draslíka.

● Rubídium a cézium sa tiež vyrábajú metalotermicky, avšak s vápnikom.



● Malé množstvá Na, K, Rb a Cs možno získať termickým rozkladom azidov.



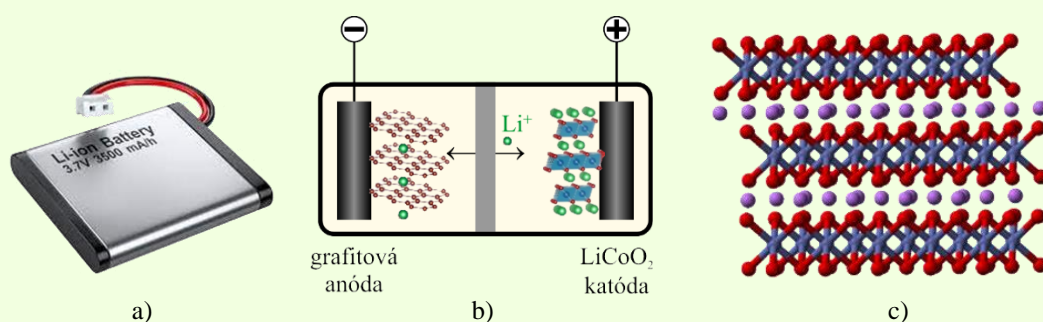
Azid sodný sa používa do automobilových airbagov, kde sa v zlomku sekundy vytvára veľký objem dusíka, ktorým sa airbag naplní (3. diel, kap. 1.3.2). Lítium nie je možné pripraviť analogickou reakciou, pretože reaguje s dusíkom za vzniku nitridu Li_3N . Lítium sa pre svoju malú hustotu využíva v zliatinách používaných v leteckom priemysle. Najdôležitejšie použitie lítia je v batériách, ktoré v súčasnosti dominujú na trhu zdrojov pre malé

elektronické prístroje, akými sú prenosné počítače alebo mobilné telefóny. Medzi potenciálne možnosti využitia uvedených batérií patrí pohon hybridných elektromobilov.

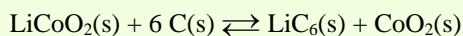
Panel 4.3 Ako Lítium-iónové batérie nabili celý svet a priniesli novú éru.

Vývoj batérií mal svoj pôvod v ropnej kríze v roku 1973, ktorá naštartovala snahu o náhradu ropných produktov v automobilovom priemysle. Dôležitý pokrok v tomto smere priniesli nabíjateľné veľkokapacitné lítium-iónové (Li-ion) batérie, ktoré boli uvedené na trh v roku 1991. Za ich vývoj získali M. Stanley Whittingham, John B. Goodenough a Akira Yoshino Nobelovu cenu za chémiu v roku 2019.

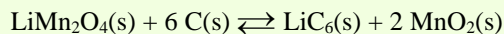
Li-ion batérie majú napätie článku 3,7 V (obr. a) a skladajú sa z kladnej elektródy tvorenej LiCoO_2 oddelenej od záporne nabitej grafitovej elektródy tuhým elektrolytom, v ktorom pri nabíjaní migrujú kationy Li^+ (obr. b). V komerčných výrobkoch je elektrolytom $\text{Li}[\text{PF}_6]$. Štruktúra LiCoO_2 (obr. c) zodpovedá štruktúrnemu typu v najtesnejšom kubickom usporiadaní. Oktaédrické dutiny štruktúry sú obsadené iónmi Li^+ a Co^{3+} tak, že jednotlivé kationy tvoria vrstvy.



Zásadným predpokladom funkcie Li-ion batérií je schopnosť obidvoch elektród interkalovať lítne ióny. Pri nabíjaní kationy Li^+ migrujú z vrstiev LiCoO_2 na grafitovú elektródu a v priebehu vybíjania migrujú lítne kationy naspäť do štruktúry oxidu. Atómy Co^{III} sa počas migrácie iónov Li^+ z LiCoO_2 oxidujú na Co^{IV} .



Nevýhodou lítium-iónových batérií obsahujúcich kobalt je ich relatívne vysoká cena. Preto je súčasný výskum zameraný na vývoj materiálov, ktoré by zvýšili účinnosť batérií a znížili ich cenu. Dvomi nádejnými materiálmi sú LiMn_2O_4 a LiFePO_4 . LiMn_2O_4 má spinelovú štruktúru a pri prepojení s grafitovou elektródou vytvára článok, v ktorom prebieha reakcia



V roku 2005 uviedla firma Sony novú generáciu lítium-iónových batérií (Nexelion), v ktorých je elektróda z LiCoO_2 nahradená oxidom $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ a grafit je nahradený elektródou na báze cínu.

Príklad 4.39 Elektrolytická výroba alkalických kovov

- Uvedte, ktoré z alkalických kovov sa vyrábajú elektrolýzou?
- Ako sa vyrábajú ostatné alkalické kovy?

Odpoveď:

- Elektrolýzou chloridov MCl sa vyrábajú lítium a sodík.
- Ostatné alkalické kovy (K, Rb, Cs) sa vyrábajú metalotermickými reakciami.

Príklad 4.40 Priemyselná výroba sodíka

Kovový sodík sa pripravuje elektrolýzou taveniny chloridu sodného.

- Je možné pripraviť sodík aj elektrolýzou vodného roztoku chloridu sodného?
- Prečo sa do taveniny NaCl pridáva chlorid vápenatý?
- Je pri elektrolýze roztaveného chloridu sodného potrebná diafragma?
- Uveďte materiál, z ktorého je zložená katóda a anóda a príslušné elektródové reakcie.

Odpoveď:

- Nie je to možné, pretože pri elektrolýze vodného roztoku NaCl vznikajú ako produkty H₂, Cl₂ a NaOH.
- Chlorid vápenatý sa pridáva na zníženie teploty topenia chloridu sodného, vďaka čomu je výroba sodíka lacnejšia.
- Áno, elektródy sú oddelené oceľovou diafragmou, aby sa zabránilo reakcii roztaveného sodíka s plynným chlóróm.
- Anóda je vyrobená z grafitu, katóda je vyrobená zo železa. Na elektródach prebiehajú nasledovné elektródové deje:

Katóda: $\text{Na}^+(\text{solv}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(\text{l})$

Anóda: $2 \text{Cl}^-(\text{solv}) \longrightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^-$

Príklad 4.41 Priemyselná výroba draslíka, rubídiu a cézia

- Napíšte v stavovom tvare rovnicu reakcie výroby draslíka. Prečo je dôležité pri výrobe draslíka udržiavať teplotu okolo 850 °C?
- Napíšte v stavovom tvare rovnicu reakcie výroby Rb a Cs.

Odpoveď:

a) $\text{Na}(\text{l}) + \text{KCl}(\text{l}) \xrightarrow{\Delta T} \text{K}(\text{g}) + \text{NaCl}(\text{l})$

Rovnováha reakcie prípravy je pri 850 °C posúvaná doprava, pretože pri tejto teplote je vznikajúci draslík plyn ($t_v = 766 \text{ °C}$) a východisková látka sodík kvapalina ($t_v = 890 \text{ °C}$).

b) $2 \text{RbCl}(\text{l}) + \text{Ca}(\text{l}) \xrightarrow{\Delta T} 2 \text{Rb}(\text{l}) + \text{CaCl}_2(\text{l})$

Rubídium a cézium sa vyrába podobným spôsobom, avšak s kovovým vápnikom.

Panel 4.4 Priemyselná výroba hydroxidu sodného a chlóru

Vo svete sa elektrolýzou vodného roztoku NaCl (soľanky) vyrába obrovské množstvo NaOH a Cl₂.

Katóda: $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{OH}^-(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$

Anóda: $2 \text{Cl}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^-$

Používajú sa tri typy elektrolyzérovo:

- ortuťové, obsahujúce ortuťové katódy;
- diafragmové, v ktorých je kremičitanovou (azbestovou) diafragmou oddelená oceľová katóda od grafitovej alebo titánovej (potiahnutej platinou) anódy;
- membránové, v ktorých je medzi katódou a anódou umiestnená kationovo výmenná membrána s vysokou permeabilitou pre ióny Na⁺ a nízkou permeabilitou pre ióny Cl⁻ a OH⁻.

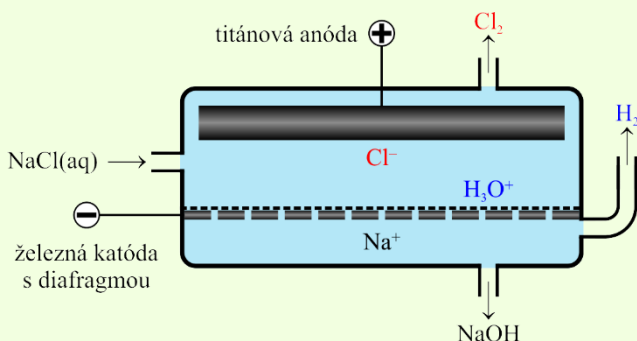
Najmodernejšou z uvedených metód je membránová elektrolyza, najstaršou diafragmová. Pri porovnaní diafragmového a amalgámového postupu zistíme, že sa líšia predovšetkým v elektrochemických procesoch prebiehajúcich na katódach.

Tabuľka Porovnanie diafragmového a amalgámového postupu elektrolyzy roztokov NaCl.

	Diafragmový postup	Amalgámový postup
Prítomné ióny	$\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{H}_3\text{O}^+, \text{OH}^-$	$\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{H}_3\text{O}^+, \text{OH}^-$
Anóda (+)	titánová (pokrytá $\text{TiO}_2, \text{RuO}_2$)	titánová (pokrytá $\text{TiO}_2, \text{RuO}_2$)
Katóda (-)	železná	kvapalná ortuť
Oddelenie priestoru anódy a katódy	porézna priečka (predtým karcinogénny azbest, dnes tkaniny, keramické materiály)	priestory nie sú oddelené, ďalšie procesy prebiehajú v tzv. rozkladnej nádobe
Reakcie na anóde	$2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$	$2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$
Reakcie na katóde	$2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$	$\text{Na}^+ + \text{Hg} + \text{e}^- \rightarrow \text{Na/Hg}$
Sprievodné reakcie		v rozkladnej nádobe: $2 \text{Na/Hg} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaOH} + \text{H}_2 + 2 \text{Hg}$
Produkty	$\text{Cl}_2, \text{H}_2, \text{NaOH}$	$\text{Cl}_2, \text{H}_2, \text{NaOH}$

Diafragmová metóda

Anódový a katódový priestor je oddelený diafragmou preto aby vznikajúce produkty reakcie ($\text{Cl}_2, \text{H}_2, \text{NaOH}$) nezačali spolu reagovať. Katóda je v praxi vyrobená z deravého železného plechu na ktorom je nanosená diafragma.

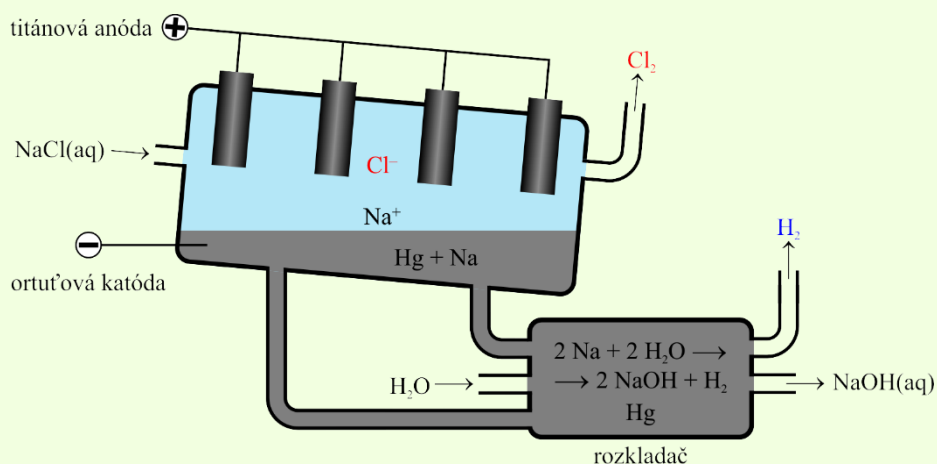


Diafragma musí byť z materiálu, ktorý odolá pôsobeniu Cl_2 a NaOH . Staršie typy anód sú vyrobené z grafitu, novšie z titanu, ktorý je pokrytý TiO_2 , prípadne RuO_2 . Chloridové anióny migrujú k anóde na ktorej sa uvoľňuje chlór. Na katóde vzniká (vďaka predpätiu vodíka na železe) vodík. Vďaka diafragme a hydrostatickému pretlaku soľanky v anódovom priestore nemigrujú hydroxidové anióny k anóde a nedochádza k vzniku kyselika. Roztok, ktorý je odvádzaný z katódového priestoru obsahuje približne 17% NaCl a 10% NaOH . Odparením na vákuových odparkách sa získa 50% roztok NaOH , ktorého kryštalizáciou sa z roztoku najskôr vylúči NaCl . Odparením vodného roztoku NaOH sa získa priesvitný biely tuhý NaOH , ktorý sa po roztavení odlieva do tyčí, pečičiek alebo šupín.

Amalgámová metóda

Zariadenie pre amalgámovú elektrolyzu pozostáva z dvoch častí: samotného elektrolyzéra a rozkladnej nádoby. Vďaka katóde z kvapalnej ortuti (vplyv tvorby amalgámu a alkalického

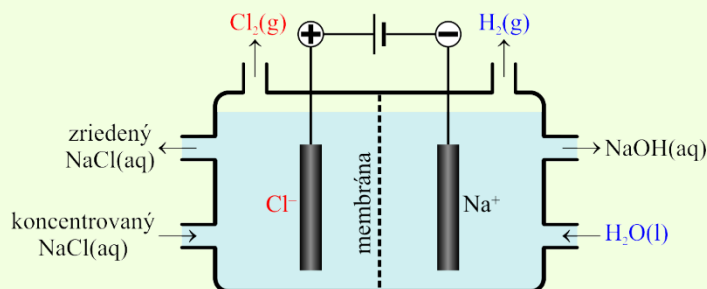
prostredia) je pri elektrolýze potlačený vznik vodíku (vplyv predpätia vodíka). Staršie typy anód sú vyrobené z grafitu, novšie sú z titánu, ktorý je pokrytý TiO_2 , prípadne RuO_2 .



V elektrolýzéri chloridové anióny putujú k titánovej anóde, kde vzniká chlór. Sodné kationy migrujú k ortuťovej katóde, kde sa tvorí amalgám. Sodíkový amalgám ($\text{Na}/\text{Hg}(\text{l})$) je privedený do rozkladnej nádoby, kde reaguje s vodou za vzniku NaOH . Vo vrchnej časti rozkladnej nádoby sa hromadí vodík. Regenerovaná ortuť sa vracia do elektrolýzera na ďalšie použitie. Z rozkladnej nádoby je odčerpávaný roztok obsahujúci až 60% NaOH vysokej čistoty a 27% NaCl .

Membránová metóda

Membránová metóda elektrolýzy roztoku NaCl funguje podobne ako diafragmová. Inovácia metódy spočíva v použití iónovej selektívnej membrány, ktorá prepúšťa len sodné kationy a vodu. Membrána obsahuje vrstvy kyselín perfluórkarboxylovej a perfluórsulfónovej [1]. Katódy sú vyrobené zo železných, prípadne niklových plechov. Anódy sú z aktivovaného titánu rovnako ako v predchádzajúcich dvoch metódach. Pri elektrolýze sa na anóde vylučuje chlór a na katóde vodík. V katódovom priestore vzniká 30% roztok NaOH obsahujúci minimálne množstvo NaCl (menej ako 0,05%). V priemyselnej praxi sú elektrolýzery umiestnené vo veľkých halách (50 až 200 kusov).



Chlór je odsávaný tak, aby sa neuvolňoval do priestory haly. Pretože vodík tvorí so vzduchom výbušnú zmes je ho potrebné tiež odsávať. Často sa vyrobený vodík a chlór nechá zreagovať na chlorovodík v tzv. Danielovom horáku.

Výhody a nevýhody použitých metód

Energeticky najmenej náročná je diafragmová metóda. Jej nevýhodou je však nízky výtťažok NaOH a jeho znečistenie. Najčistejší a najväčší podiel NaOH získame pri amalgámovom spôsobe.

Diskutabilné je však ekologické hľadisko (znečisťujúce pary ortuti a potenciálna hrozba jeho úniku do ovzdušia, vody a pôdy v okolí továreň.

V Európe sa v súčasnosti využíva najmä priemyslová výroba NaOH a Cl₂ pomocou membránovej technológie a amalgámovým spôsobom [2]. S ohľadom na životné prostredie je na priemysel vyvíjaný tlak na prechod od ortuťových elektrolyzéroov k membránovým. Navyše, likvidácia ortuti z elektrolyzéroov nie je ľahký problém. Vývoz ortuti z Európskej únie je od roku 2011 zakázaný a priemyselné podniky tak musia zaistiť uloženie ortuti, napr. v ocelových nádobách hlboko pod zemou.

Priemyslová výroba NaOH a Cl₂ je príkladom zaujímavého obchodného problému. Zatiaľ čo elektrolyzou soľanky sa získava NaOH a Cl₂ vo ekvimólovom pomere, dopyt po týchto produktoch je rôzny. Keď výroba NaOH prevýši dopyt môže byť tento produkt skladovaný, ale v prípade prebytku Cl₂ je to omnoho zložitejšie a dochádza k znižovaniu výroby oboch chemikálii.

[1] Wichterle, K.: *Chemická technológia*, Vysoká škola banská, Technická univerzita Ostrava, 2010.

[2] Aktuálne informácie ohľadne výroby NaOH a Cl₂ v Európe nájdete na www.eurochlor.org.

5 PRVKY 2. SKUPINY

1																	18														
H	2															He															
Lj	Be											B	C	N	O	F	Ne														
Na	Mg	3									4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar						
K	Ca	Sc						Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr									
Rb	Sr	Y					Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe										
Cs	Ba	La	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
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

4Be
2s²
II

12Mg
3s²
II

20Ca
4s²
II

38Sr
5s²
II

56Ba
6s²
II

88Ra
7s²
II

● Do 2. skupiny periodickej sústavy prvkov zaraďujeme prvky **berýlium, horčík, vápnik, stroncium, bárium a rádium**. Atómy týchto prvkov majú v základnom stave elektrónovú konfiguráciu valenčnej vrstvy ns^2 . Prvky druhej skupiny sú si navzájom podobné, avšak berýlium (a čiastočne aj horčík) sa od ostatných kovov druhej skupiny líši ešte výraznejšie ako lítium od ostatných kovov 1. skupiny. Pre Ca, Sr, Ba a Ra sa používa aj názov **kovy alkalických zemín**. Zaradenie Be a Mg medzi kovy alkalických zemín nie je jednoznačné.

Poznámka: História pojmu *kovy alkalických zemín* je pomerne komplikovaná.

V minulosti chemici označovali pojmom *zeminy* také látky, ktoré nemali kovové vlastnosti, boli málo rozpustné vo vode a nedali sa rozložiť žiahaním, vďaka čomu boli až do začiatku 19. storočia považované za prvky. Oxid horečnatý a oxid vápenatý boli označované za alkalické zeminy, pretože sa chemicky podobali na *alkálie* (hydroxidy a uhličitaný alkalických kovov). O kovy alkalických zemín sa prvýkrát začalo hovoriť v roku 1808 keď sa H. Davymu podarilo z MgO a CaO elektrolyticky získať dovtedy neznáme kovové prvky Mg a Ca. V tom istom roku izoloval aj Sr a Ba, ktoré však neboli označované ako kovy alkalických zemín, pretože ich zeminy (SrSO₄ a BaSO₄) neboli alkalické. Toto pomenovanie získali spolu s Be až po roku 1872, keď ich D. I. Mendelejev vo svojej revidovanej verzii periodickej tabuľky zaradil do skupiny spolu s Mg a Ca. Po roku 1902 sa toto pomenovanie ďalej rozšírilo aj na Ra. Napriek tomu v priebehu 20. storočia mnohé učebnice chémie prestali označovať Be a Mg za kovy alkalických zemín vzhľadom na ich tendenciu k tvorbe kovalentných zlúčenín, ktorá je v ostrom kontraste s tendenciou ostatných prvkov skupiny tvoriť iónové zlúčeniny. Hoci aktuálne IUPAC odporúča nazývať kovmi alkalických zemín všetky prvky 2. skupiny, v tejto učebnici sa prikláňame k obmedzeniu tohto pomenovania iba pre prvky Ca–Ra.

Poznámka: Rádium je rádioaktívne a vzniká ako izotop ²²⁶Ra v rozpadovom rade ²³⁸U (1. diel, kap. 3.1.1). Rádium-226 sa využívalo pri liečbe rakoviny, ale bolo vytlačené inými rádioizotopmi. Chemické vlastnosti rádia a jeho zlúčenín nie sú veľmi preskúmané a hoci sa im aktuálne venuje zvýšená pozornosť, mnohé z nich sa stále odvodzujú extrapoláciou vlastností zlúčenín Ca, Sr a Ba.

5.1 Fyzikálne vlastnosti

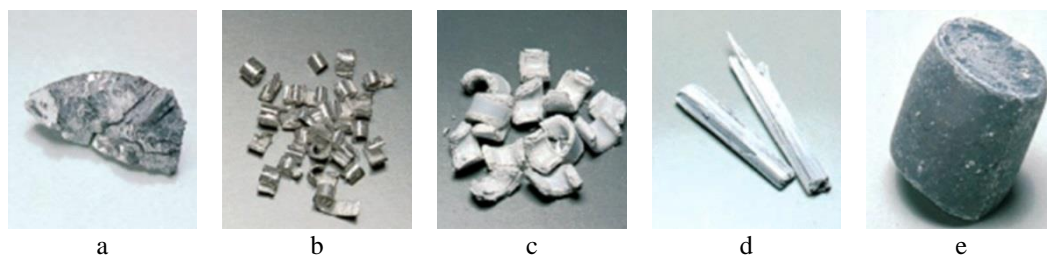
● Fyzikálne vlastnosti prvkov 2. skupiny uvádza tab. 5.1. Kompletné údaje pre Ra nie je možné získať kvôli silnej rádioaktivite tohto prvku.

Tabuľka 5.1 Atómové a fyzikálne vlastnosti kovov 2. skupiny.

Atóm prvku	${}^4\text{Be}$	${}^{12}\text{Mg}$	${}^{20}\text{Ca}$	${}^{38}\text{Sr}$	${}^{56}\text{Ba}$	${}^{88}\text{Ra}$
elektrónová afinita, $A_1 / \text{kJ mol}^{-1}$	18	21	186	146	46	
prvá ionizačná energia, $I_1 / \text{kJ mol}^{-1}$	899	738	590	549	503	509
druhá ionizačná energia, $I_2 / \text{kJ mol}^{-1}$	1757	1451	1145	1064	965	979
tretia ionizačná energia, $I_3 / \text{kJ mol}^{-1}$	14899	7733	4912	4138	3619	3300
elektronegativita, χ^{P}	1,57	1,31	1,00	0,95	0,89	0,90
atomizačná entalpia, $\Delta_{\text{a}}H^{\ominus} / \text{kJ mol}^{-1}$	324	148	178	164	180	130
kovový polomer, r_{m} / pm	112	160	197	215	224	220
iónový polomer, $r_{\text{i}}(\text{M}^{2+}) / \text{pm}$	27*	72	100	126	142	148
nábojová hustota $\text{M}^{2+} / \text{C mm}^{-3}$	1108	120	52	33	23	
hydratačná entalpia, $\Delta_{\text{hydr}}H^{\ominus}(\text{M}^{2+}) / \text{kJ mol}^{-1}$	-2500	-1836	-1517	-1390	-1256	
štandardný oxidačno-redukčný potenciál, $E^{\ominus}(\text{M}^{+}/\text{M}) / \text{V}$	-1,85	-2,37	-2,87	-2,89	-2,90	-2,92
hustota pri 20 °C, $\rho / \text{g cm}^{-3}$	1,85	1,74	1,55	2,63	3,62	5,50
teplota topenia, $t_{\text{t}} / \text{°C}$	1287	650	842	767	727	700
teplota varu, $t_{\text{v}} / \text{°C}$	2471	1090	1484	1381	1850	1737

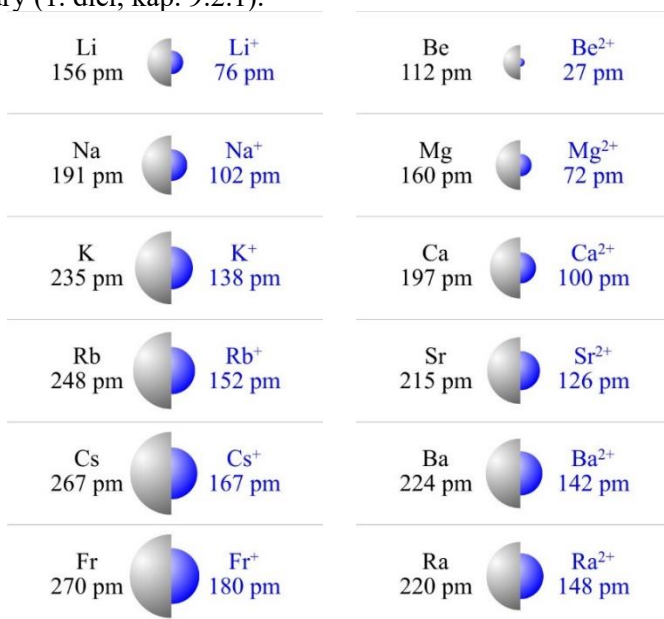
*Uvádzaná malá hodnota $r_{\text{i}}(\text{Be}^{2+})$ vychádza z predpokladu, že v BeF_2 ako aj v BeO je prítomný kation Be^{2+} , čo je diskutabilné.

● Prvky 2. skupiny sú mäkké striebřité kovy (obr. 5.1). Všetky sú kujné, ťažné a pomerne krehké. Dva valenčné elektróny, ktoré sa podieľajú na kovovej väzbe, spôsobujú, že prvky 2. skupiny sú oveľa tvrdšie ako alkalické kovy, majú väčšiu teplotu topenia, teplotu varu, hustotu ako aj atomizačnú entalpiu.

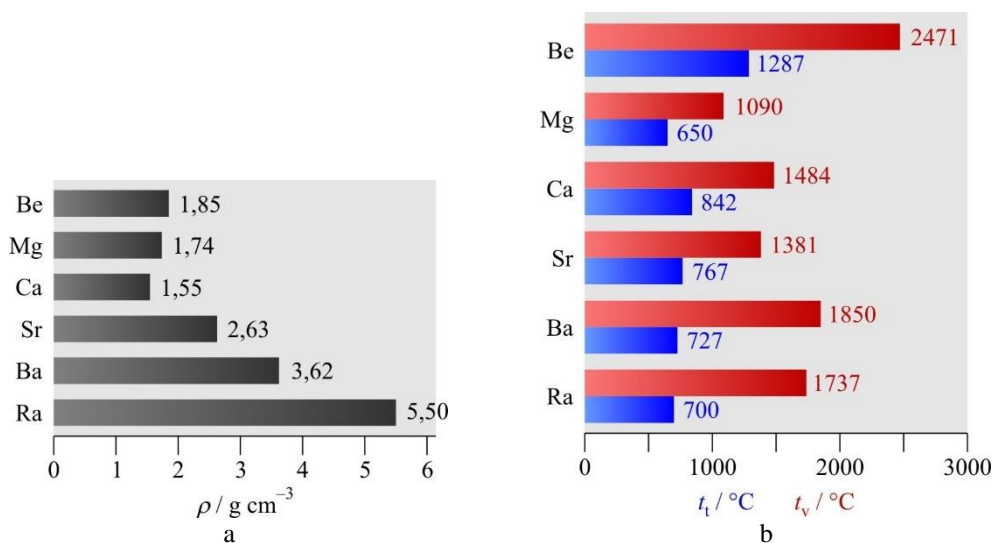


Obr. 5.1 Prvky 2. skupiny: a) berýlium; b) horčík; c) vápnik; d) stroncium, e) bárium.

● Vlastnosti prvkov 2. skupiny (tab. 5.1) sa v mnohom zásadne líšia od alkalických kovov (kap. 4, tab. 4.1). Atómy kovov 2. skupiny a ich katióny M^{2+} majú menšie polomery ako atómy alkalických kovov a ich katióny M^+ , čo sa prejavuje väčšími ionizačnými energiami, silnejšou kovovou väzbou (väčšie hodnoty atomizačnej entalpie), väčšími teplotami topenia, teplotami varu a hustotami. So zvyšujúcim sa protónovým číslom prvkov 2. skupiny rastie kovový polomer (obr. 5.2). Hustoty (obr. 5.3a), teploty topenia a teploty varu prvkov 2. skupiny (obr. 5.3b) sa ale v skupine nemenia pravidelne, pretože kovy nemajú rovnaký typ kryštálovej štruktúry (1. diel, kap. 9.2.1).



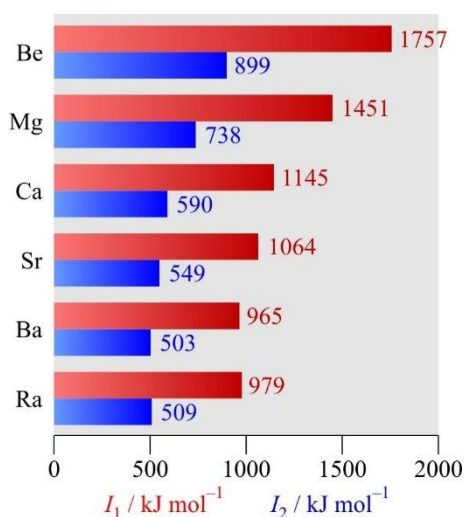
Obr. 5.2 Porovnanie kovových polomerov $r_m(M)$ a iónových polomerov $r_i(M^+)$ a $r_i(M^{2+})$.



Obr. 5.3 a) Hustoty prvkov 2. skupiny, b) teploty topenia a teploty varu prvkov 2. skupiny.

● Okrem polomerov a vlastností, ktoré s nimi súvisia, je ďalšou významnou odlišnosťou od alkalických kovov uzavretá valenčná hladina ns^2 obsahujúca dva elektróny. Všeobecnému trendu poklesu 1. a 2. ionizačnej energie v skupine nezodpovedá nárast hodnôt medzi Ba a Ra (tab. 5.1, obr. 5.4), ktorý je prisudzovaný efektu inertného elektrónového páru $6s^2$ v prípade atómu Ra.

Prvá ionizačná energia prvkov 2. skupiny je v porovnaní s alkalickými kovmi väčšia, pretože sa v prípade kovov 2. skupiny naruša stabilná ns^2 elektrónová konfigurácia. Naopak, druhá ionizačná energia prvkov 2. skupiny je v porovnaní s alkalickými kovmi menšia, pretože sa v prípade kovov 2. skupiny odtrhnutím druhého elektrónu dosiahne elektrónová konfigurácia predchádzajúceho vzácneho plynu. Hoci na odtrhnutie dvoch elektrónov a vznik katiónu M^{2+} musí byť vynaložená väčšia energia ako pre vznik katiónov alkalických kovov M^+ , prvky 2. skupiny sa vyskytujú v zlúčeninách v podobe katiónov M^{2+} . Súčet prvých dvoch ionizačných energií je totiž kompenzovaný energiou uvoľnenou pri vzniku kryštálovej mriežky. Napr. pri vzniku CaF_2 sa uvoľní mriežková energia 2640 kJ mol^{-1} , ktorá dostatočne pokrýva súčet prvej a druhej ionizačnej energie atómu Ca 1735 kJ mol^{-1} (tab. 5.1).



Obr. 5.4 Prvá I_1 a druhá I_2 ionizačná energia prvkov 2. skupiny.

● Väčší náboj ($2+$) a menšie polomery katiónov prvkov 2. skupiny spôsobujú, že ich iónové väzby sú vždy pevnejšie než v prípade alkalických kovov, čo sa prejavuje vo väčších mriežkových energiách. Napr. pre iónové polomery $r_i(\text{Ca}^{2+}) = 100 \text{ pm}$ a $r_i(\text{K}^+) = 138 \text{ pm}$ sú vypočítané hodnoty $U_m(\text{CaF}_2) = 2640 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $U_m(\text{KF}) = 808 \text{ kJ mol}^{-1}$. Z podobných dôvodov sú hydratačné entalpie zápornejšie, napr. $\Delta_{\text{hydr}}H^\theta(\text{Ca}^{2+}) = -1577 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $\Delta_{\text{hydr}}H^\theta(\text{K}^+) = -322 \text{ kJ mol}^{-1}$. Soli prvkov 2. skupiny sú často kvôli ich väčšej mriežkovej energii málo rozpustné (najmä v prípade solí kovov alkalických zemín) v porovnaní so zlúčeninami alkalických kovov. Napr. na základe hodnôt $U_m(\text{MgF}_2) = 2926 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $U_m(\text{NaF}) = 910 \text{ kJ mol}^{-1}$ je pochopiteľná lepšia rozpustnosť NaF (4 g NaF v 100 g vody) v porovnaní s malou rozpustnosťou MgF_2 ($K_s = 7,4 \cdot 10^{-11}$). Podrobnejšie sme sa vzťahom medzi rozpustnosťou, hydratačnou a mriežkovou entalpiou zaoberali v 1. diele (kap. 8.5).

● Odlišné správanie sa Be je dané jeho malým polomerom a pomerne veľkou hodnotou elektronegativity 1,57 (tab. 5.1), v dôsledku čoho majú väzby Be s atómami iných prvkov značne kovalentný charakter. Kovalentný charakter väzieb v zlúčeninách ostatných prvkov 2. skupiny klesá v skupine zhora nadol. V zlúčeninách horčíka majú teda kovalentné väzby väčší podiel iónovosti ako v analogických zlúčeninách berýlia a v prípade kovov alkalických zemín hovoríme o prevažne iónových väzbách. Podobne zhora nadol klesá aj elektronegativita.

● Napr. BeF_2 na základe rozdielu elektronegativít $\Delta\chi = 2,41$ môžeme považovať za iónovú zlúčeninu. Tuhý BeF_2 má však typ štruktúry podobný kovalentnej atómovej štruktúre SiO_2 . Navyše, roztavený BeF_2 takmer nevedie elektrický prúd, čo je v súlade s jeho kovalentným charakterom. V prípade halogenidov BeX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) je iónovosť väzby Be-X ešte menšia. Halogenidy BeX_2 teda sú kovalentné polymérne zlúčeniny dobre rozpustné vo vode. Podobne aj MgI_2 možno považovať za kovalentnú zlúčeninu. Naopak, jodidy kovov alkalických zemín MI_2 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) pokladáme za iónové zlúčeniny. Halogenidy MX_2 ($M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) sú okrem fluoridov MF_2 rozpustné vo vode.

● Ku kvalitatívne rovnakým záverom o iónovosti (polarite) väzieb môžeme dôjsť nielen na základe elektronegativity, ale aj na základe úvah o polarizačnom účinku katiónu na anión, ktorého veľkosť sa vyjadruje nábojovou hustotou katiónu M^{2+} (tab. 5.1).

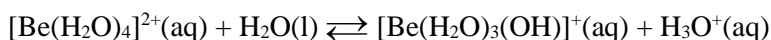
● Hydratačné entalpie katiónov klesajú v 2. skupine zhora nadol, tj. v poradí $\text{Be}^{2+} \gg \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$. Veľké hydratačné entalpie katiónov Be^{2+} a Mg^{2+} sú príčinou toho, že vo vodných roztokoch ako aj tuhých hydrátoch sú prítomné akvakomplexy. Atóm Be má na vznik kovalentných väzieb len štyri valenčné orbitály (jeden s a tri p), preto tvorí katión $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Atóm horčíka má na tvorbu väzieb energeticky dostupné aj dva valenčné $3d$ -orbitály, preto tvorí katión $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Katióny kovov alkalických zemín tvoria akvakomplexy $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ra}$). Menšie hydratačné entalpie katiónov Ca^{2+} , Sr^{2+} a Ba^{2+} sú príčinou malej rozpustnosti ich uhličitanov, síranov a fosforečnanov vo vode.

● Zlúčeniny alkalických kovov obsahujúce veľký katión M^+ s malou nábojovou hustotou tvoria predovšetkým bezvodé soli MX (kap. 4). Naopak, soli prvkov 2. skupiny obsahujúce menší katión M^{2+} s väčšou nábojovou hustotou sú skoro vždy hydratované (tab. 5.2), tj. tvoria hydráty $\text{MX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1. diel, kap. 8.2). Napr. chlorid vápenatý je možné okrem jeho bezvodé formy pripraviť aj ako hexahydrát, tetrahydrát, dihydrát a monohydrát. V tab. 5.2 je uvedený počet molekúl kryštalickej vody v zložení bežných solí MCl_2 , $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ a MSO_4 . So znižovaním nábojovej hustoty katiónu M^{2+} (od Mg^{2+} k Ba^{2+}), tak sa znižuje aj počet molekúl vody v zodpovedajúcich soliach. Až na málo rozpustný síran bárnatý, síran strontnatý a čiastočne aj síran vápenatý sú ostatné soli vo vode dobre rozpustné. Paradoxne hydroxid strontnatý a bárnatý kryštalizujú z vodného roztoku ako oktahydráty $\text{M}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, zatiaľ čo hydroxid horečnatý a vápenatý sú bezvodé.

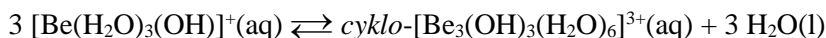
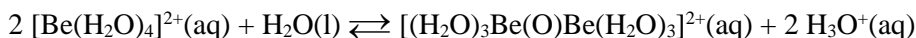
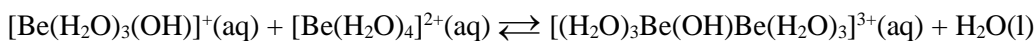
● S menším polomerom katiónov M^{2+} súvisí aj ich väčší polarizačný účinok na anióny, a preto sú hydroxidy a soli oxokyselín (uhličitaný, sírany, dusičnany) v porovnaní s analogickými zlúčeninami alkalických kovov menej iónové a tiež menej tepelne stáble. V 2. skupine má najväčší polarizačný účinok najmenší katión Be^{2+} (tab. 5.1) a potom so značným odstupom nasleduje katión Mg^{2+} . Preto sú tuhé berýlnaté zlúčeniny najviac náchylné k tepelnému rozkladu a ak sú rozpustené vo vode, tak podliehajú hydrolyze.

Tabuľka 5.2 Najbežnejší počet molekúl vody v tuhých MCl_2 , $M(NO_3)_2$, MSO_4 a $M(OH)_2$.

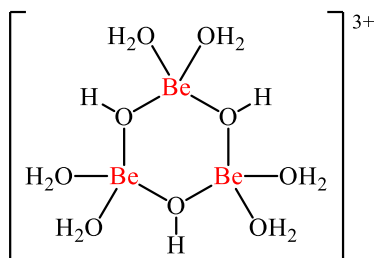
M^{2+}	MCl_2	$M(NO_3)_2$	MSO_4	$M(OH)_2$
Mg^{2+}	6	6	7	0
Ca^{2+}	6	4	2	0
Sr^{2+}	6	4	0	8
Ba^{2+}	2	0	0	8



Malý kation Be^{2+} má mimoriadne silné polarizačné účinky, preto kation $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ existuje len vo veľmi kyslých roztokoch. Deprotonizácia kationu $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ je sprevádzaná aj kondenzačnými reakciami (1. diel, kap. 1.6.1), ktoré vedú k zložitým lineárnym alebo cyklickým polymérnym časticiam s atómami Be spojenými oxidovými alebo hydroxidovými mostíkmi, napr.



Štruktúra komplexného *cyklo*-hexaakva-trihydroxidotriberylnatého kationu *cyklo*- $[Be_3(OH)_3(H_2O)_6]^{3+}$ je znázornená na obr. 5.5. Stálosť uvedeného kationu nie je veľká a ďalším zvyšovaním koncentrácie aniónov OH^- dochádza k vzniku zrazeniny $Be(OH)_2$.



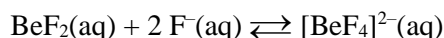
Obr. 5.5 Štruktúra *cyklo*- $[Be_3(OH)_3(H_2O)_6]^{3+}$.

Poznámka: Na základe diagonálnej podobnosti očakávame priebeh podobných hydrolytických a kondenzačných reakcií aj pre kation $[Al(H_2O)_6]^{3+}$.

● Kvôli malému polomeru a veľkej nábojovej hustote kationu Be^{2+} (tab. 5.1) sa vlastnosti zlúčenín Be líšia od ostatných prvkov 2. skupiny, podobne ako sú vlastnosti zlúčenín Li odlišné od ostatných alkalických kovov. Na druhej strane sa Be svojimi vlastnosťami diagonálne podobá Al, napr.

- pôsobením koncentrovanej HNO_3 sa pokrývajú vrstvičkou oxidu,
- rozpúšťajú sa v roztokoch hydroxidov za vzniku vodíka a hydroxidokomplexov,
- majú takmer rovnakú elektronegativitu,
- ich soli podliehajú hydrolyze,

- ich halogenidy sa správajú ako Lewisove kyseliny,
- ich halogenidy sú polymérne, resp. dimérne,
- prejavujú silnú tendenciu k tvorbe kovalentných väzieb.
- Tvorba komplexov je najmä v prípade Be a Mg bežnejšia ako v prípade alkalických kovov a ostatných kovov alkalických zemín. Atóm Be^{II} tvorí veľký počet koordinačných zlúčenín s jednoduchými ligandami, napr. kation [Be(H₂O)₄]²⁺ alebo anión [BeF₄]²⁻.



V komplexoch dáva Be^{II} pre svoj malý rozmer prednosť malým, elektronegatívnym donorovým atómom a za všetkých okolností si zachováva koordinačné číslo 4, ktoré vyplýva z elektrónovej konfigurácie valenčnej vrstvy tvorenej štyrmi tetraédricky orientovanými orbitálmi *sp*³. Objemnejšie kationy M²⁺ ostatných prvkov 2. skupiny tvoria koordinačné zlúčeniny s *N*-donorovými, *O*-donorovými alebo *N,O*-donorovými chelátovými ligandami, napr. etyléndiamintetraacetáto edta⁴⁻ (1. diel, kap. 12.2.5).

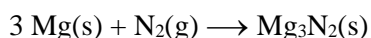
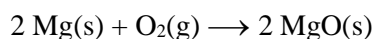
- Valenčná vrstva atómu Be obsahuje prázdne orbitály, preto tvorí v kovalentných zlúčeninách viaccentrové elektrónovo deficitné väzby, čím sa podobá na susedný atóm B. Takéto väzby sa nachádzajú napr. v polymérnom hydride (BeH₂)_x a dimetylberýliu (Be(CH₃)₂)_x.

- Významnou skupinou organokovových horečnatých zlúčenín sú Grignardove činidlá RMgX, kde R je organický zvyšok a X = Cl, Br, I. Tieto zlúčeniny nachádzajú uplatnenie v anorganickej, ale najmä v organickej chémii.

- Podobne ako v prípade alkalických kovov (kap. 4.1.1) aj v prípade atómov kovov alkalických zemín je možné pozorovať emisné spektrá. Pri plameňovej skúške zafarbiajú zlúčeniny Ca plameň oranžovočerveno, Sr tmavočerveno a Ba na žltozeleno. Zlúčeniny Be a Mg plameň nezafarbiajú.

5.2 Chemické vlastnosti

- Z chemického hľadiska nachádzame medzi prvkami 2. skupiny pomerne značné rozdiely. Berýlium a horčík sa na vzduchu pasivujú, a preto sú pri bežnej teplote kineticky inertné voči O₂ a H₂O. Horčík je v porovnaní s berýliom reaktívnejší a na vzduchu po zapálení zhorí (obr. 5.6) na zmes MgO a Mg₃N₂.

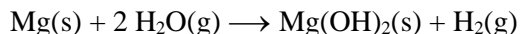


Poznámka: Reakcia horčíka s kyslíkom je výrazne exotermická (je možné dosiahnuť teplotu až 2200 °C) a je sprevádzaná intenzívnym svetlom. Zmes veľmi jemného práškoveho horčíka so silnými oxidovadlami (napr. KNO₃ alebo KClO₄) horí tak rýchlo, že môže nastať výbuch. Pri horení horčíka vzniká i určité množstvo UV žiarenia, preto nie je vhodné horenie horčíka pozorovať bez ochranných okuliarov.

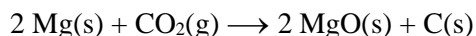


Obr. 5.6 Horenie horčíka na vzduchu.

Horčík reaguje s vodnou parou alebo horúcou vodou.

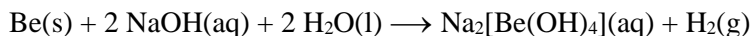


Horčík je tak silné redukovaadlo, že dokonca „horí“ (oxiduje sa) aj v atmosfére oxidu uhličitého za vzniku uhlíka.



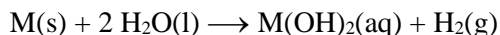
Poznámka: V prípade hasenia horiaceho Mg (reakcia s O₂) je nevhodné použiť na hasenie vodu (vzniká vodík). Rovnako je nevhodné použiť na hasenie aj hasiace prístroje založené na oxide uhličitom. Horiaci horčík (a podobne aj hliník, sodík, draslík a urán) sa hasí tuhým chloridom sodným, ktorý po roztavení vytvorí na povrchu horiaceho horčíka súvislú škupinu.

● Be a Mg ochotne reagujú s neoxidujúcimi kyselinami za vývoja vodíka. Be reaguje aj s roztokmi hydroxidov alkalických kovov, napr.

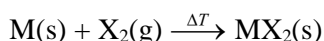
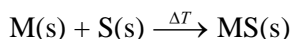
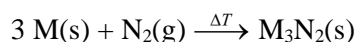
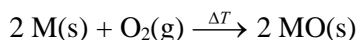


Mg s roztokmi hydroxidov alkalických kovov nereaguje.

● Vápnik, stroncium a bárium sú ešte viac reaktívne ako Be a Mg a svojimi chemickými vlastnosťami sa veľmi nelíšia od sodíka. Na vzduchu sú ale stálejšie, pretože sa pokrývajú vrstvičkou oxidu. Podobne ako alkalické kovy aj Ca, Sr a Ba za studena reagujú s vodou za vzniku pomerne dobre rozpustných hydroxidov M(OH)₂.



● Kovy alkalických zemín Ca, Sr a Ba sú výborné redukovaadlá a pri zahrievaní reagujú s O₂, N₂, sírou a halogénmi X₂ (X = F, Cl, Br, I).



Poznámka: Reakciou Ba s kyslíkom vzniká okrem oxidu BaO aj malé množstvo peroxidu BaO₂.

Príklad 5.1 Fyzikálne vlastnosti prvkov 2. skupiny

Teploty topenia prvkov 2. skupiny sú oveľa väčšie než teploty topenia alkalických kovov. Vysvetlite tento rozdiel na základe atómových vlastností prvkov. Uveďte tri ďalšie fyzikálne vlastnosti prvkov 2. skupiny, ktorých hodnoty sú väčšie ako zodpovedajúce hodnoty pre alkalické kovy.

Odpoveď:

Dva valenčné elektróny, ktoré sa podieľajú na kovovej väzbe, spôsobujú, že prvky 2. skupiny majú väčšiu teplotu topenia, ale aj väčšiu teplotu varu, hustotu, atomizačnú entalpiu a tvrdosť ako alkalické kovy.

Príklad 5.2 Kovalentný charakter zlúčenín Be a Mg

Vysvetlite, prečo berýlium a v menšej miere aj horčík tvoria veľký počet kovalentných zlúčenín v porovnaní s prevažne iónovými zlúčeninami Ca, Sr a Ba.

Odpoveď:

Be a Mg majú najväčšiu elektronegativitu z prvkov 2. skupiny, a teda aj väčšiu tendenciu k tvorbe kovalentných zlúčenín. Alternatívne vysvetlenie spočíva v skutočnosti, že malé katióny Be^{2+} a Mg^{2+} majú veľkú nábojovú hustotu, a teda aj veľký polarizačný účinok, čo vedie k väčšej tendencii viazať sa kovalentnými väzbami.

Príklad 5.3 Rozpusťnosť fluoridov prvkov 2. skupiny

Napište, ktoré fluoridy prvkov 2. skupiny sú rozpustné vo vode a vysvetlite.

Odpoveď:

Z fluoridov prvkov 2. skupiny je vo vode veľmi dobre rozpustný len BeF_2 . Dobrá rozpustnosť BeF_2 súvisí s výrazne zápornejšou hydratačnou entalpiou Be^{2+} , ktorá je dôsledkom veľmi malého iónového polomeru v porovnaní s ostatnými kationmi M^{2+} .

Príklad 5.4 Hydráty solí prvkov 2. skupiny

Vysvetlite, prečo tuhé horečnaté soli majú väčší sklon tvoriť hydráty v porovnaní s vápenatými, strontnatými a bárnatými soľami.

Odpoveď:

Vyššia nábojová hustota horečnatého kationu spôsobuje silnejšie viazanie polárnych molekúl vody. Z uvedených kationov prvkov 2. skupiny má horečnatý kation najväčšiu nábojovú hustotu, a teda bude mať najväčšiu tendenciu byť hydratovaný.

Príklad 5.5 Akvakomplexy Be a Mg

Vysvetlite, prečo berýlnatý kation tvorí tetraakvaberýlnatý kation $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ a horečnatý kation tvorí hexaakvahorečnatý kation $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Odpoveď:

Atóm Be má na vznik kovalentných väzieb len štyri valenčné orbitály (jeden s a tri p). Atóm horčíka má na tvorbu väzieb energeticky dostupné aj dva valenčné 3d-orbitály. Alternatívnym vysvetlením sú aj sterické dôvody.

Príklad 5.6 Redoxné vlastnosti prvkov 2. skupiny

Pre prvky 2. skupiny platí dobrá korelácia medzi štandardným oxidačno-redukčným potenciálom $E^0(\text{M}^{2+}/\text{M})$ a celkovou ionizačnou energiou ($I_1 + I_2$). Ako sa menia redoxné vlastnosti prvkov 2. skupiny?

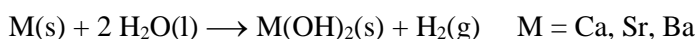
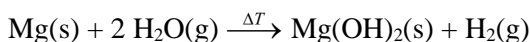
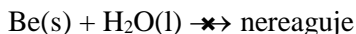
Odpoveď:

V rámci 2. skupiny s rastom protónového čísla klesá ionizačná energia, a teda rastie ochota atómov prvkov 2. skupiny M oxidovať sa, preto hodnota $E^0(\text{M}^{2+}/\text{M})$ klesá (tab. 5.1).

Príklad 5.7 Redoxné vlastnosti kovov

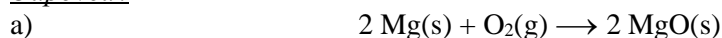
Napíšte v stavovom tvare rovnice chemických reakcií prvkov 2. skupiny s vodou.

Odpoveď:

**Príklad 5.8 Horenie horčíka**

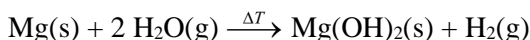
- Napíšte v stavovom tvare rovnicu horenia Mg v kyslíku. Opíšte priebeh horenia.
- Je vhodné použiť na hasenie horiaceho Mg vodu? Napíšte v stavovom tvare rovnicu reakcie ku ktorej dochádza pri hasení horiaceho Mg vodou. Opíšte priebeh uvedenej reakcie a vysvetlite ho.
- Je vhodné použiť hasiaci prístroj obsahujúci CO₂? Uveďte spôsob hasenia horiaceho Mg.
- Ako sa mení reaktivita prvkov 2. skupiny s vodou. Porovnajte ju s reaktivitou alkalických kovov.

Odpoveď:



Reakcia horčíka s kyslíkom je výrazne exotermická (je možné dosiahnuť teplotu až 2200 °C) a je sprevádzaná intenzívnym svetlom.

b) Voda nie je vhodná na hasenie horiaceho Mg, pretože horiaci horčík reaguje aj s vodnou parou alebo horúcou vodou



V dôsledku horenia vznikajúceho vodíka je horenie pri hasení vodou intenzívnejšie.

c) Horčík reaguje aj s CO₂



a preto takýto hasiaci prístroj nie je vhodný na hasenie. Z uvedeného dôvodu je na hasenie horiaceho Mg vhodnejšie použiť napr. chlorid sodný.

d) Be s vodou nereaguje. Mg reaguje len s horúcou vodou alebo vodnou parou. Ca, Sr a Ba reagujú už so studenou vodou. Podobne ako v prípade alkalických kovov sa reaktivita v 2. skupine zhora nadol zväčšuje. Reaktivita prvkov 2. skupiny je však v porovnaní s alkalickými kovmi menšia.

Príklad 5.9 Komplexy Be^{II}

Aké komplexy (komplexné častice) tvorí Be^{II}?

Odpoveď:

V komplexoch dáva atóm Be^{II} pre svoj malý rozmer prednosť malým, elektronegatívnym donorovým atómom (napr. atóm kyslíka v H₂O, F⁻) a zachováva si koordinačné číslo 4 s tetraédrickým usporiadaním ligandov.

Príklad 5.10 Grignardove činidlá

Ktorý z prvkov 2. skupiny tvorí Grignardove činidlá? Vyjadrite vzorcom zloženie Grignardových činidiel.

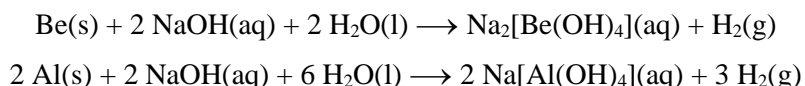
Odpoveď:

Grignardove činidlá tvorí Mg. Ich zloženie sa zvyčajne vyjadruje vzorcom RMgX , kde R je organický zvyšok a $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

Príklad 5.11 Diagonálna podobnosť Be a Al

Berýlium a hliník sú diagonálne podobné. Napíšte v stavovom tvare rovnice reakcií Be a Al s vodným roztokom hydroxidu sodného.

Odpoveď:

**Príklad 5.12 Akvakomplexy Be a Al**

Napriek tomu, že Be a Al sú diagonálne podobné, tvoria rôzne akvakomplexy $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{z+}$ ($\text{M} = \text{Be}, \text{Al}$). Napíšte vzorce týchto komplexných kationov a vysvetlite rozdielny počet koordinovaných molekúl vody.

Odpoveď:

Be ako prvok 2. periódy tvorí kation $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ so štyrmi koordinovanými molekulami vody, zatiaľ čo Al ako prvok 3. periódy tvorí kation $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ so šiestimi koordinovanými molekulami vody. Atóm Be má na vznik kovalentných väzieb len štyri valenčné orbitály (jeden s a tri p). Atóm hliníka má na tvorbu väzieb energeticky dostupné aj dva valenčné $3d$ -orbitály. Alternatívne vysvetlenie rôzneho počtu molekúl vody môže spočívať v rôznej veľkosti kationov – menší Be^{2+} má iónový polomer 45 pm, zatiaľ čo väčší Al^{3+} 53,5 pm.

Príklad 5.13 Rozpúšťanie Be(OH)_2 a BeF_2

V stavovom tvare napíšte rovnice reakcie

- Be(OH)_2 vo vodnom roztoku NaOH ,
- BeF_2 vo vodnom roztoku NaF .

Odpoveď:

- $\text{Be(OH)}_2\text{(s)} + 2 \text{NaOH(aq)} \longrightarrow \text{Na}_2[\text{Be(OH)}_4]\text{(aq)}$
- $\text{BeF}_2\text{(s)} + 2 \text{NaF(aq)} \longrightarrow \text{Na}_2[\text{BeF}_4]\text{(aq)}$

Príklad 5.14 Hydrolýza soli

Na základe rovníc reakcií hydrolýzy uveďte pH vodných roztokov (pH < 7, pH = 7 alebo pH > 7) a) BeCl₂, b) MgCl₂, c) BaCl₂.

Odpoveď:

a) Vo vodnom roztoku BeCl₂ vznikajú ióny [Be(H₂O)₄]²⁺ a Cl⁻. Reakcia hydrolýzy uvažujeme len pre kation



b) Vo vodnom roztoku MgCl₂ vznikajú ióny [Mg(H₂O)₆]²⁺ a Cl⁻. Hydrolýza oboch iónov je zanedbateľná, preto pH = 7.

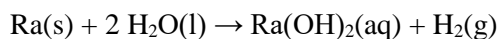
c) Vo vodnom roztoku BaCl₂ vznikajú ióny [Ba(H₂O)_n]²⁺ a Cl⁻. Hydrolýza oboch iónov je zanedbateľná, preto pH = 7.

Príklad 5.15 Chémia rádia

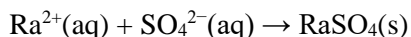
Pri štúdiu chémie prvkov 2. skupiny sa zvyčajne ignoruje rádioaktívne Ra. Na základe skupinových trendov navrhnete charakteristické vlastnosti Ra a jeho zlúčenín.

Odpoveď:

Zlúčeniny Ra by mali byť iónové a bezfarebné (ak nie je farebný anión). Pretože Ra²⁺ má z kationov 2. skupiny najväčší polomer, a teda najmenšiu nábojovú hustotu, je nepravdepodobná tvorba hydrátov solí. Vzhľadom na značnú veľkosť kationu Ra²⁺ možno očakávať vznik peroxidu, pretože už v prípade reakcie Ba s O₂ sa pozorovala okrem oxidu BaO aj tvorba malého množstva BaO₂. Ra bude intenzívne reagovať s vodou za tvorby dobre rozpustného hydroxidu.



Síran rádnatý by mal byť veľmi málo rozpustný.



Niektoré rádnaté zlúčeniny boli nedávno pripravené a uvedené vlastnosti boli potvrdené.

Príklad 5.16 Diagonálna podobnosť Be a Al

Uveďte tvrdenia, ktoré dokumentujú odlišné vlastnosti berýlia v porovnaní s ostatnými prvkami 2. skupiny, resp. ich zlúčenín a diagonálnu podobnosť berýlia s hliníkom.

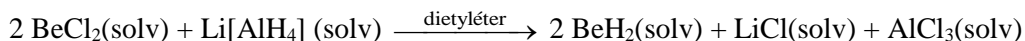
Odpoveď:

Soli berýlia patria k dobre rozpustným látkam a podliehajú hydrolýze. Nábojová hustota Be²⁺ a Al³⁺ je približne rovnaká. Berýlnatý kation má malý iónový polomer a výraznú tendenciu tvoriť kovalentné zlúčeniny. Halogenidy berýlnaté sú rozpustné v organických rozpúšťadlách. Berýlium tvorí veľa komplexov. Hydroxid berýlnatý je amfotérny.

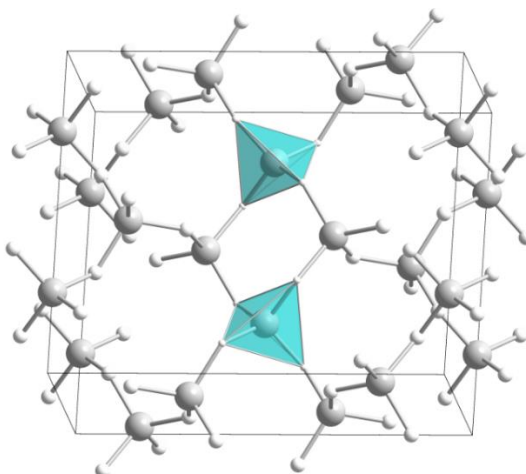
5.3 Zlúčeniny prvkov 2. skupiny

5.3.1 Hydridy

- Rozdielne chemické správanie kovov 2. skupiny môžeme dokumentovať na spôsobe prípravy a štruktúre ich hydridov.
- Hydrid berýlnatý BeH_2 nie je možné na rozdiel od ostatných hydridov 2. skupiny pripraviť syntézou z prvkov. Jedným zo spôsobov jeho prípravy je reakcia BeCl_2 s $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ v nevodnom prostredí (napr. dietyléter):

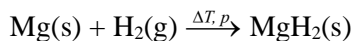


Trojrozmerná skeletová štruktúra BeH_2 je znázornená na obr. 5.8. V tejto štruktúre sú prítomné tetraédrické jednotky $\{\text{BeH}_4\}$, ktoré sú navzájom pospájané elektrónovo-deficitnými 3c-2e väzbami Be-H-Be , podobne ako v molekule diboránu (1. diel, kap. 5.2.2). Príčiny polymerizácie vysvetľujeme na základe snahy atómu Be dosiahnuť čo najväčšiu väzbovú energiu tvorbou veľkého počtu kovalentných väzieb. Polymerizáciu umožňuje elektrónový deficit atómu Be.

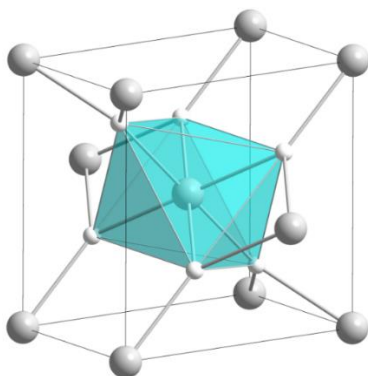


Obr. 5.7 Trojrozmerná (skeletová) štruktúra BeH_2 .

- Reakciou ostatných prvkov 2. skupiny s H_2 vznikajú iónové hydridy, pričom reakcia s Mg prebieha až pri zvýšenom tlaku.

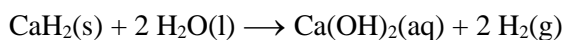


Z iónovej štruktúry MgH_2 (obr. 5.7) vyplýva Niggliho vzorec $\{\text{MgH}_{6/3}\}$.



Obr. 5.8 Iónová štruktúra MgH₂.

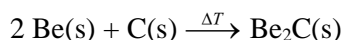
- Iónové hydridy exotermicky reagujú s vodou, napr.



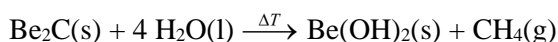
CaH₂ sa používa ako sušiacie činidlo organických rozpúšťadiel.

5.3.2 Karbidy

- Be reaguje s uhlíkom pri vysokej teplote za vzniku karbidu berýlnatého.

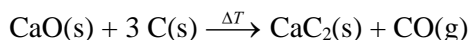
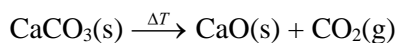


Be₂C reaguje s vodou za vzniku metánu.

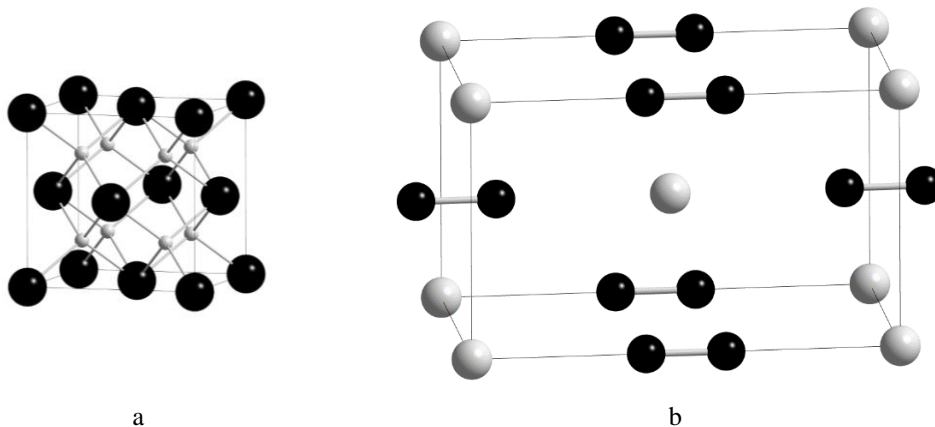


Be₂C má iónovú štruktúru typu CaF₂, v ktorej je každý atóm C obklopený 8 atómami Be a každý atóm Be je obklopený 4 atómami uhlíka (obr. 5.9a).

- Ostatné kovy 2. skupiny tvoria acetylidy MC₂ (M = Mg, Ca, Sr, Ba). Acetylid vápenatý (tradičný názov karbid) sa vyrába pri teplote 2000 °C reakciou uhlia a CaO, ktorý sa vyrába tepelným rozkladom CaCO₃.

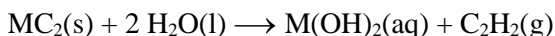


Acetylidy obsahujú anión C₂²⁻ s trojitou väzbou C≡C. Kryštalová štruktúra acetylidu vápenatého je znázornená na obr. 5.9b.



Obr. 5.9 Iónové štruktúry a) Be_2C , b) CaC_2 .

- Acetylidy MC_2 reagujú s vodou za vzniku etínu (acetylénu).

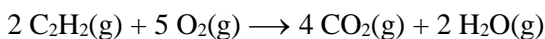


V oblastiach, kde je uhlie dostupnejšie než ropa, sa reakcia CaC_2 s vodou využíva na výrobu C_2H_2 , ktorý je východisková surovina pre mnoho organických výrob.

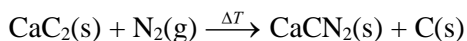
Poznámka: Zahrievaním MgC_2 alebo zahrievaním horčička s parami pentánu C_5H_{12} pri 950 K vzniká karbid Mg_2C_3 , ktorý obsahuje lineárne alylidové anióny $\text{C}=\text{C}=\text{C}^{4-}$ (izoelektrónové s CO_2). Reakciou Mg_2C_3 s vodou vzniká propín $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$.



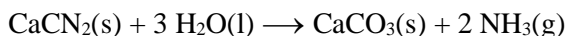
Exotermická reakcia acetylénu s kyslíkom sa využíva pri zváraní.



- Acetylid vápenatý sa predovšetkým využíva na výrobu kyanamidu vápenatého CaCN_2 (dusikaté vápno) pri teplote 1000 °C.



CaCN_2 obsahuje vo svojej štruktúre kyanamidový anión $(\text{N}=\text{C}=\text{N})^{2-}$. Vo vode hydrolyzuje za vzniku amoniaku.



Príklad 5.17 Hydridy

Ktorý z nasledujúcich kovov 2. skupiny netvorí iónový hydrid: Ca, Sr, Be?

Odpoveď:

Be, pretože tvorí kovalentný hydrid BeH_2 s trojrozmernou (skeletovou) štruktúrou.

Príklad 5.18 Reakcie karbidov s vodou

Vyberte správne tvrdenie. Karbidy prvkov 2. skupiny reagujú s vodou za vzniku

a) plynného CO, b) plynného H₂, c) plynného uhl'ovodíka C_xH_y.

Odpoveď:

Správne je c). Všetky karbidy 2. skupiny reagujú s vodou za vzniku plynného uhl'ovodíka. Pri reakcii Be₂C s vodou vzniká metán a pri reakciách acetylidov MC₂ vzniká acetylén.

Príklad 5.19 Reakcia acetylidu vápenatého s vodou

a) Opíšte kryštalovú štruktúru CaC₂.

b) Napíšte v stavovom tvare reakciu CaC₂ s vodou.

c) Napíšte v stavovom tvare reakciu horenia C₂H₂ v nadbytku O₂.

Odpoveď:

a) CaC₂ má iónovú štruktúru tvorenú vápenatými kationmi a acetylidovými aniónmi C₂²⁻.

b)
$$\text{CaC}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq, s}) + \text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$$

c)
$$2 \text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 4 \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$$

Príklad 5.20 Reakcie karbidov s vodou

a) Reakciou karbidu horčíka (s neznámym stechiometrickým vzorcom) s vodou vzniká propín CH₃C≡CH. Napíšte stechiometrický vzorec karbidu horčíka a pomenujte ho.

b) V stavovom tvare napíšte rovnicu reakcie uvedeného karbidu s vodou.

Odpoveď:

a) Odstránením kationov H⁺ z propínu CH₃C≡CH získame anión trikarbidu(4-) C₃⁴⁻. Stechiometrický vzorec neznámeho karbidu je Mg₂C₃ a jeho názov je trikarbid(4-) horečnatý, resp. alylid horečnatý.

b)
$$\text{Mg}_2\text{C}_3(\text{s}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow 2 \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}(\text{g})$$

5.3.3 Halogenidy

● Prvky 2. skupiny tvoria všetky bezvodé halogenidy, ale mnohé z nich sú známe aj vo forme hydrátov, ktoré sa pripravujú reakciou oxidov, hydroxidov alebo uhličitanov a halogenovodíkových kyselín. BeF₂ má trojrozmernú (skeletovú) štruktúru typu SiO₂. Ostatné halogenidy BeX₂ (X = Cl, Br, I) majú reťazcovú polymérnu štruktúru, v ktorej má atóm Be^{II} koordinačné číslo 4. Halogenidy MgX₂ majú vrstevnatú polymérnu štruktúru v ktorej má atóm Mg^{II} koordinačné číslo 6. Halogenidy kovov alkalických zemín MX₂ (M = Ca, Sr, Ba) sú kryštalické látky, ktorých typ štruktúry (napr. CaF₂, TiO₂, CdI₂, 1. diel kap. 8.1.3) a vlastnosti značne závisia od iónovosti väzieb M–X a od pomeru r_i(M²⁺) / r_i(X⁻).

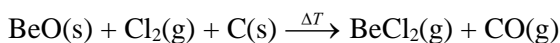
Halogenidy berýlnaté

● Bezvodé halogenidy BeX₂ (X = F, Cl, Br, I) sú kovalentné zlúčeniny. BeF₂ má trojrozmernú (skeletovú) štruktúru typu SiO₂ (β-krystobalit). Na rozdiel od ostatných

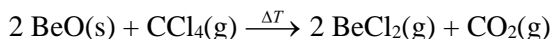
fluoridov prvkov 2. skupiny je BeF_2 dobre rozpustný vo vode. Bezvodý BeCl_2 nie je možné pripraviť dehydratáciou jeho tetrahydrátu $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, pretože produktom termického rozkladu je hydroxid.



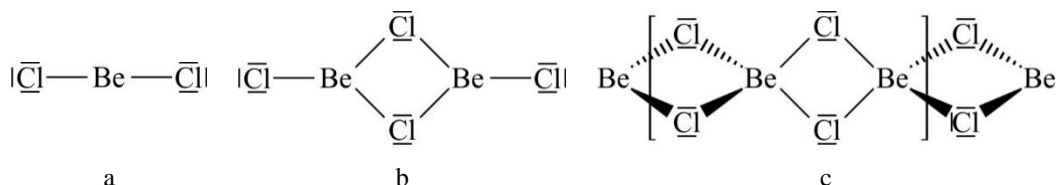
Bezvodý BeCl_2 vzniká priamou reakciou prvkov, ale zvyčajne sa pripravuje pôsobením Cl_2 na BeO pri 600 až 800 °C.



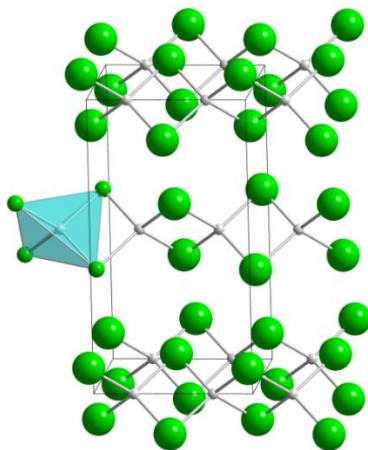
alebo reakciou CCl_4 s BeO pri 800 °C.



● V plynnom stave (nad 800 °C) má $\text{BeCl}_2(\text{g})$ lineárny tvar (obr. 5.10a) s sp -hybridizáciou atómu Be^{II} . V monomérom BeCl_2 má atóm Be^{II} dva neobsadené orbitály a interaguje s voľným elektrónovým párom na atóme chlóru druhej molekuly BeCl_2 . Pri nižších teplotách dochádza k tvorbe dvoch donorovo-akceptorových väzieb za vzniku dimérnych molekúl $(\text{BeCl}_2)_2(\text{g})$ (obr. 5.10b). Hybridný stav každého atómu Be^{II} je sp^2 a rovinná molekula $(\text{BeCl}_2)_2$ je tvorená dvomi trojuholníkmi $\{\text{BeCl}_3\}$, ktoré sú spojené stranou. Aj v dimérnom $(\text{BeCl}_2)_2$ má každý atóm Be^{II} neobsadený orbitál, takže môže vytvoriť ďalšiu donorovo-akceptorovú väzbu, čím pri teplotách pod 400 °C dochádza k vzniku reťazcovej polymérnej štruktúry $\text{BeCl}_2(\text{s})$ (obr. 5.10c, 5.13). Reťazec je zložený z tetraédrov $\{\text{BeCl}_4\}$, ktoré sú navzájom spojené hranou a v ktorých sú atómy Be^{II} v hybridnom stave sp^3 .



Obr. 5.10 Elektronové štruktúrne vzorce a) monoméru $\text{BeCl}_2(\text{g})$, b) molekuly diméru $(\text{BeCl}_2)_2(\text{g})$, c) polymérneho reťazca $(\text{BeCl}_2)_n(\text{s})$.



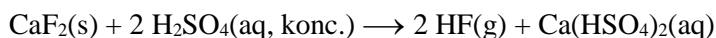
Obr. 5.11 Reťazcová polymérna štruktúra BeCl_2 .

● Vznik reťazcov zobrazených na obr. 5.10c dokazuje Lewisovu kyslosť berýlnatých halogenidov a schopnosť tvoriť komplexy, napr. $[\text{BeF}_4]^{2-}$, $[\text{BeCl}_4]^{2-}$ a $[\text{BeCl}_2\text{L}_2]$ (L = éter, aldehyd, ketón).

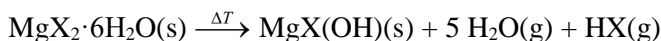
Halogenidy horečnaté, vápenaté, strontnaté a bárnaté

● Fluoridy MF_2 (M = Mg, Ca, Sr, Ba) sú iónové látky s vysokými teplotami topenia. Sú veľmi málo rozpustné vo vode, pričom ich rozpustnosť mierne rastie s rastúcou veľkosťou katiónu.

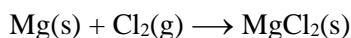
● Zatiaľ čo MgF_2 má štruktúru rutilu TiO_2 (1. diel, tab. 7.5), ostatné fluoridy majú štruktúru fluoritu CaF_2 (1. diel, tab. 7.4). Na rozdiel od BeF_2 sa žiadny z ostatných fluoridov 2. skupiny nespája ako Lewisova kyselina. CaF_2 sa vyskytuje v prírode ako minerál *kazivec* (fluorit). Je priemyselne významný ako surovina na výrobu HF.



● MgX_2 (X = Cl, Br, I) kryštalizujú z vodných roztokov vo forme hydrátov, ktoré pri zahrievaní podliehajú čiastočnému rozkladu:

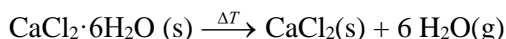


Preto sa bezvodé halogenidy MgX_2 pripravujú priamou syntézou z prvkov, napr.



Chlorid a bromid horečnatý sa dobre rozpúšťajú v organických rozpúšťadlách, čím sa podobajú halogenidom LiX . Podobne ako BeCl_2 , aj MgCl_2 tvorí s étermi, aldehydmi a ketónmi koordinačné zlúčeniny. V organickej chémii sa MgBr_2 používa ako katalyzátor pre esterifikačné reakcie.

● Halogenidy kovov alkalických zemín MX_2 z vodných roztokov kryštalizujú ako hexahydráty $\text{CaX}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a $\text{SrX}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, resp. ako dihydráty $\text{BaX}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a $\text{RaX}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Na rozdiel od bezvodých BeX_2 a MgX_2 , bezvodé halogenidy MX_2 kovov alkalických zemín sa dajú pripraviť dehydratáciou, napr.



V tuhom stave má mnoho bezvodých halogenidov komplikovanú vrstevnatú štruktúru, napr. štruktúru typu CdI_2 (1. diel, tab. 7.6). Bezvodé halogenidy kovov alkalických zemín sú hygroskopické. Napr. CaCl_2 sa využíva ako laboratórne sušiacie činidlo, prídavok do zimných cestných posypov (panel 5.1), ako aj pri znižovaní prašnosti.

Panel 5.1 Zimný posyp ciest

Použitie NaCl a CaCl₂

Veľkou výhodou použitia NaCl na zimný posyp ciest je jeho cenová dostupnosť, nevýhodou však je, že spôsobuje koróziu motorových vozidiel, ako aj betónových konštrukcií (napr. mostov) a kontaminácia vodných tokov po roztopení snehu. Vplyv NaCl na vodné zdroje, ryby a vegetáciu je preto predmetom súčasných výskumov. Ako rozmrazovacie činidlo má chlorid sodný najväčšiu účinnosť pri teplote $-6 \text{ }^\circ\text{C}$.

Na posyp ciest sa často používa aj chlorid vápenatý. Bezvodý CaCl_2 je na rozdiel od NaCl účinný aj pri nižšej teplote $-32 \text{ }^\circ\text{C}$. Ďalšou výhodou CaCl_2 je jeho exotermické rozpúšťanie v topiacom sa snehu alebo ľade, čo spôsobuje ďalšie topenie. Na cesty sa tiež aplikujú vodné roztoky CaCl_2 (predávaný

ako „kvapalný CaCl_2 “). Roztok CaCl_2 (32 %) je možné použiť ako rozmrazovacie činidlo až do $-18\text{ }^\circ\text{C}$. Nevýhodou CaCl_2 je opäť jeho korozívny účinok, ktorý je dokonca vyšší ako pri NaCl , a jeho vyššia cena. V súčasnosti sa na posyp ciest vo väčšej miere používa $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Použitie $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Hexahydrát chloridu horečnatého $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ je ekologický posypový materiál, ktorý je možné použiť ako rozmrazovací prostriedok, ale aj ako prevenciu pred vznikom námrazy. Používaním $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sa do okolia uvoľňuje oveľa menej chloridov ako z NaCl , pretože potrebné množstvo je v porovnaní s posypovou soľou výrazne menšie. Chlorid horečnatý je netoxický, nepredstavuje riziko pre vodné organizmy a možno ho teda použiť aj v okolí vodných zdrojov a chránených území. Je účinný až do $-35\text{ }^\circ\text{C}$, rozpustí námrazu a sneh oveľa rýchlejšie ako ostatné posypové materiály a efekt jedného posypu vydrží dlhšie.

V súčasnosti je atraktívne aj použitie posypového materiálu zo zeolitu, ktorý sa na trhu predáva pod obchodným názvom ZeoTraction. Využitie ZeoTraction je riešením problému zľadovatenej a klzkých ciest aj v oblastiach s vysokým stupňom ochrany prírody, príp. v oblasti vodných zdrojov pitnej vody. Svojím pôsobením nenaruší vegetáciu v okolí ciest, navyš po zimnom období môže byť pozametáný do trávnik, kde pôsobí ako pôdny kondicionér.

Použitie $\text{CaMg}(\text{CH}_3\text{COO})_4$

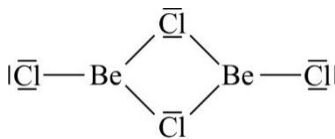
Alternatívou NaCl a CaCl_2 je podvojný octan horečnato-vápenatý $\text{CaMg}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ (angl. calcium magnesium acetate, skr. CMA). Vyrába sa reakciou kalcinovaného dolomitu (zmes CaO a MgO) s kyselinou octovou, avšak aj tak takto získaný produkt je päťkrát drahší než NaCl . Rozmrazovacie účinky CMA sú najlepšie pri teplote vyššej ako $-7\text{ }^\circ\text{C}$ a sú teda porovnateľné s NaCl . V porovnaní s NaCl je však menej korozívny, je málo toxický pre rastliny a vodné živočíchy, je biologicky odbúrateľný a v pôde má malú tendenciu vnikáť do podzemných vôd. V súčasnosti sa preto skúmajú lacnejšie metódy výroby CMA, napr. oxidácia organických potravinových odpadov na kyselinu octovú a propionovú.

Príklad 5.21 Dimér (BeCl_2)₂

Nakreslite elektrónový štruktúrny vzorec dimérneho (BeCl_2)₂, ak viete, že atómy Be^{II} sú v hybridnom stave sp^2 .

Odpoveď:

Z hybridného stavu sp^2 atómu Be^{II} vyplýva, že má trigonálne usporiadanie. Planárna molekula (BeCl_2)₂ je teda tvorená dvomi trojuholníkmi $\{\text{BeCl}_3\}$ spojenými stranou.



Príklad 5.22 Typy štruktúr BeCl_2

Ako sa pri prechode z monomérneho BeCl_2 na dimérny (BeCl_2)₂ a polymérny (BeCl_2)_n mení hybridizácia atómu Be^{II} .

Odpoveď:

V monomérnom BeCl_2 je atóm Be^{II} v hybridnom stave sp . V dimérnej molekule (BeCl_2)₂ sú oba atómy Be^{II} v hybridnom stave sp^2 . V polymérnom reťazci (BeCl_2)_n je každý atóm Be^{II} v hybridnom stave sp^3 .

Príklad 5.23 Rozpúšťanie CaCl_2 a $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Zatiaľ čo rozpúšťanie bezvodého chloridu vápenatého vo vode je značne exotermický dej, rozpúšťanie hexahydrátu chloridu vápenatého je podstatne menej exotermický dej. Vysvetlite toto pozorovanie.

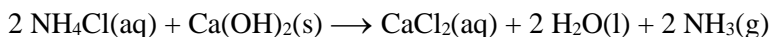
Odpoveď:

Značne exotermický dej v prípade rozpúšťania chloridu vápenatého je spôsobený hydratáciou vápenatého kationu, ktorý má vysokú nábojovú hustotu. Hexahydrát chloridu vápenatého už obsahuje hydratovaný vápenatý kation a uvoľnené teplo pri rozpúšťaní je teda menšie.

Príklad 5.24 Príprava CaCl_2

Pri Solvayovom spôsobe výroby sódy vzniká ako vedľajší produkt aj chlorid vápenatý. Napíšte v stavovom tvare rovnicu tejto reakcie.

Odpoveď:

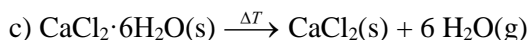
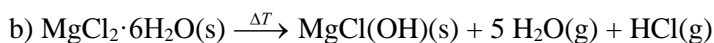


Príklad 5.25 Príprava MgCl_2

Napíšte v stavovom tvare rovnice reakcie tepelného rozkladu

a) $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, b) $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, c) $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

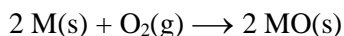
Odpoveď:



5.3.4 Oxidy, peroxidy a hydroxidy

Oxidy a peroxidy

- Prvky 2. skupiny horia na vzduchu za vzniku oxidov MO.

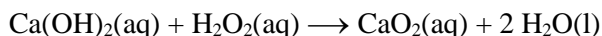


Oxid berýlnatý má štruktúru wurtzitu ZnS (1. diel, tab. 8.5). Ostatné oxidy MgO, CaO, SrO a BaO majú kryštálovú štruktúru typu NaCl (1. diel, tab. 8.4).

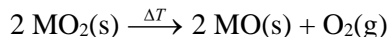
- Ba a Ra reagujú v nadbytku O_2 za vzniku peroxidov.



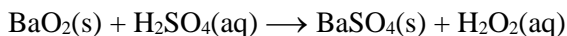
Iným spôsobom prípravy peroxidov MO_2 je reakcia hydroxidu $\text{M}(\text{OH})_2$ s H_2O_2 , napr.



Peroxidy MO_2 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$) boli tiež pripravené, avšak sú menej stále, pretože dostatočne vysoká nábojová hustota Mg^{2+} , Ca^{2+} a Sr^{2+} spôsobuje rozklad peroxidového aniónu O_2^{2-} .

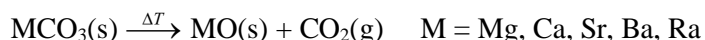


Podobne ako stabilita peroxidov alkalických kovov (kap. 4.4.3), aj stabilita peroxidov prvkov 2. skupiny rastie s rastúcou veľkosťou kationu M^{2+} . Všetky peroxidy sú silné oxidačné činidlá. Reakciami týchto peroxidov s kyselinami vzniká peroxid vodíka, napr.



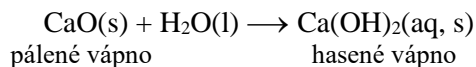
Pokusy o prípravu BeO_2 boli doposiaľ neúspešné.

- Napriek tomu, že oxidy MO je možné pripraviť horením na vzduchu, vhodnejšou metódou na ich prípravu (okrem BeO) je termický rozklad zodpovedajúcich uhličitanov.

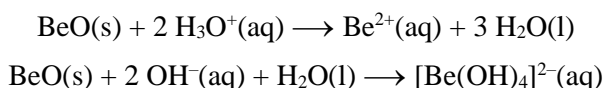


- Pre vysokú teplotu topenia, nízku elektrickú vodivosť a chemickú inertnosť sa MgO používa ako žiaruvzdorný materiál. Teplota topenia v rámci 2. skupiny klesá v rade MgO , CaO , SrO a BaO , čo zodpovedá rastúcej veľkosti kationu M^{2+} a klesajúcim hodnotám mriežkovej energie MO .

- MgO sa pôsobením vody len veľmi pomaly mení na málo rozpustný $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Oxidy kovov alkalických zemín CaO , SrO a BaO reagujú intenzívne s vodou, priemyselne je významná reakcia CaO , tzv. hasenie vápna.

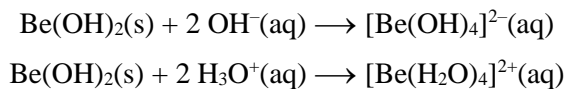


- V 2. skupine zhora nadol rastú zásadité vlastnosti zodpovedajúcich oxidov: $\text{BeO} < \text{MgO} < \text{CaO} < \text{SrO} < \text{BaO}$, pričom BeO je dokonca amfotérny a je schopný reagovať s kyselinami aj hydroxidmi.

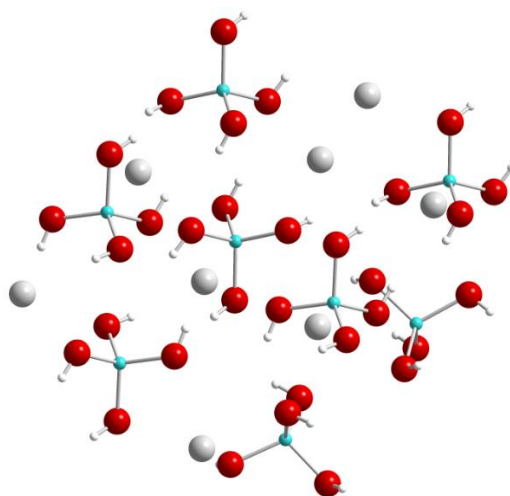


Hydroxidy

- Hydroxid berýlnatý je amfotérny.

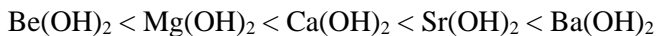


Vznikajúci $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$ má tetraédrický tvar (obr. 5.12). S rastúcou veľkosťou kationu M^{2+} (klesajúcou nábojovou hustotou) rastie iónovosť väzby $\text{M}-\text{O}$. Hydroxid horečnatý je už slabá zásada. Hydroxidy kovov alkalických zemín $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ a $\text{Ba}(\text{OH})_2$ patria medzi silné zásady.

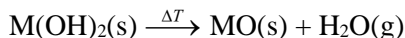


Obr. 5.12 Časť kryštálovej štruktúry Sr[Be(OH)₄].

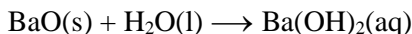
- Rozpustnosť hydroxidov M(OH)₂ vo vode rastie s rastúcou veľkosťou kationu.



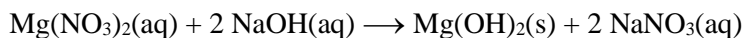
Podobným spôsobom v skupine zhora nadol rastie aj tepelná stabilita M(OH)₂ voči termickému rozkladu (1. diel, kap. 8.4).



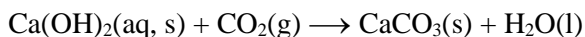
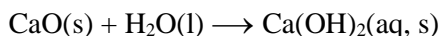
V rovnakom smere od MgO k BaO stúpa aj ochota oxidov reagovať s vodou na hydroxidy.



Vhodným laboratórnym spôsobom prípravy hydroxidov M(OH)₂ je reakcia ľubovoľnej soli prvku 2. skupiny s hydroxidom alkalického kovu, napr.:



- Oxid vápenatý (pálené vápno) sa vyrába tepelným rozkladom vápenca CaCO₃ a používa sa predovšetkým ako súčasť stavebnej malty. Po pridaní vody a absorpcii vzdušného CO₂ v malte vznikne CaCO₃.

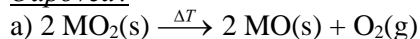


Iné dôležité využitie CaO je v oceliarskom, drevárskom a papierenskom priemysle a pri výrobe horčíka. Pre životné prostredie má význam použitie CaCO₃ a Ca(OH)₂ pri odstraňovaní SO₂.

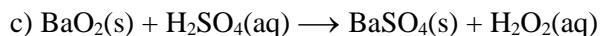
Príklad 5.26 Peroxidy 2. skupiny

- V stavovom tvare napíšte rovnicu tepelného rozkladu MO₂ (M = Mg, Ca, Sr a Ba).
- Napíšte ako sa v skupine mení stabilita peroxidov 2. skupiny.
- V stavovom tvare napíšte rovnicu reakcie prípravy H₂O₂ z BaO₂.
- Prečo sa doteraz nepodarilo pripraviť BeO₂?

Odpoveď:



b) Stabilita peroxidov rastie v 2. skupine zhora nadol $\text{MgO}_2 < \text{CaO}_2 < \text{SrO}_2 < \text{BaO}_2$



d) Malý kation Be^{2+} má z kationov 2. skupiny najväčší polarizačný účinok, a teda nie je schopný stabilizovať pomerne veľký peroxidový anión.

Príklad 5.27 Vápnó

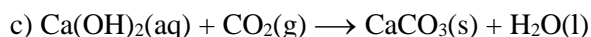
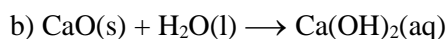
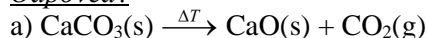
V stavovom tvare napíšte rovnicu

a) výroby oxidu vápenatého z uhličitanu vápenatého (výroba páleného vápna)

b) reakcie oxidu vápenatého s vodou (hasenie vápna)

c) reakcie oxidu uhličitého s hydroxidom vápenatým (tuhnutie malty)

Odpoveď:



Príklad 5.28 Príprava a vlastnosti hydroxidov prvkov 2. skupiny

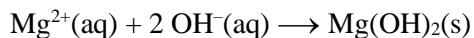
a) V stavovom časticovom tvare napíšte reakciu vodného roztoku MgCl_2 s vodným roztokom NaOH .

b) Ako sa mení rozpustnosť hydroxidov $\text{M}(\text{OH})_2$ ($\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) v rámci 2. skupiny?

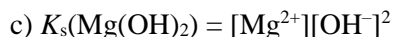
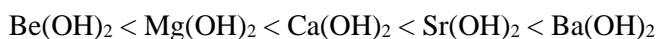
c) Napíšte výraz pre súčin rozpustnosti málo rozpustného $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

d) Rozdeľte hydroxidy prvkov 2. skupiny $\text{M}(\text{OH})_2$ ($\text{M} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) na amfotérne, slabó zásadité a silno zásadité. Dokumentujte príslušnými reakciami v stavovom tvare.

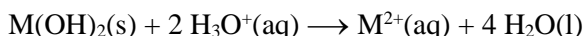
Odpoveď:



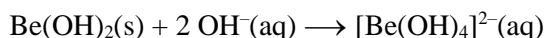
b) Rozpustnosť hydroxidov $\text{M}(\text{OH})_2$ rastie s rastúcou veľkosťou kationu v poradí



d) $\text{Be}(\text{OH})_2$ je amfotérny hydroxid, hydroxid horečnatý je už slabá zásada a hydroxidy kovov alkalických zemín $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ a $\text{Ba}(\text{OH})_2$ patria medzi silné zásady. Všetky teda reagujú s kyselinami



Jedine amfotérny $\text{Be}(\text{OH})_2$ reaguje aj s vodným roztokom hydroxidov

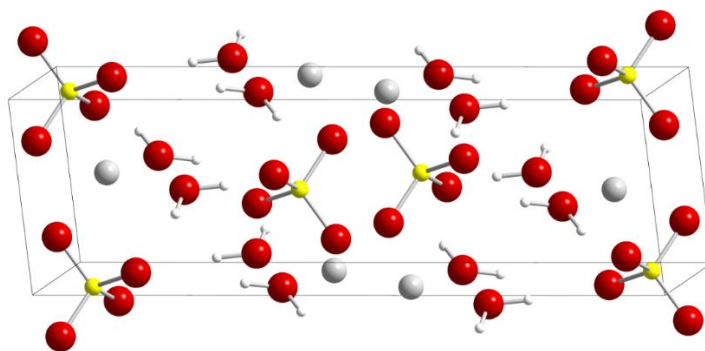


5.3.5 Soli oxokyselín

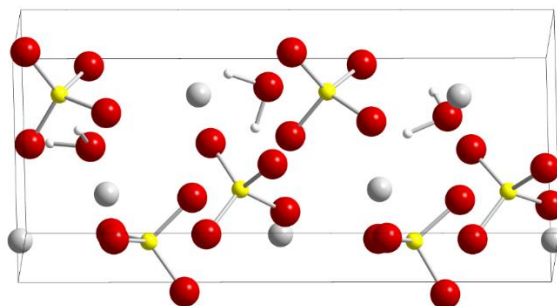
● Väčšina berýlnatých solí silných kyselín kryštalizuje vo forme rozpustných hydrátov, napr. $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Berýlnaté soli obsahujú v tuhom stave, ale aj vo vodnom roztoku, kation $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, preto je vhodnejšie zapisovať ich zloženie vo forme komplexov, napr. $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$. Kation $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ vo vode hydrolyzuje za vzniku oxóniových kationov (kap. 5.1.1). Hydrolyza uvedeného kationu je v prípade hydrolyzy aniónu slabej kyseliny posunutá doprava, preto je experimentálne náročné pripraviť berýlnaté soli slabých kyselín. Napr. reakciou uhličitanov alkalických kovov s berýlnatými soľami vo vode vznikajú hydroxid-uhličitan berýlnaté premenlivého zloženia.

● Vo vodných roztokoch horečnatých solí je prítomný kation $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, ktorý prakticky nehydrolyzuje. Síran horečnatý MgSO_4 sa vo vode dobre rozpúšťa. Z vodných roztokov kryštalizuje vo forme hydrátov $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1 - 11$). Najbežnejší je heptahydrát $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ktorý je známy ako horká soľ. Horečnaté zlúčeniny sa využívajú vo farmácii a medicíne ako prostriedky proti páleniu záhy (antacidá, napr. horečnaté mlieko $\text{Mg}(\text{OH})_2$) a preháňadlá (laxatíva, napr. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Ióny Mg^{2+} a Ca^{2+} majú dôležitú biologickú funkciu pri vzájomnej premene difosforečnanov a trifosforečnanov.

● Sírany kovov alkalických zemín MSO_4 sú iónové tuhé látky, ktoré sú termicky stále a vo vode málo rozpustné. Ich rozpustnosť sa znižuje v rade $\text{CaSO}_4 > \text{SrSO}_4 > \text{BaSO}_4$. Rozpustený síran horečnatý a síran vápenatý sú hlavnou zložkou trvalej tvrdosti vôd, ktorá sa odstraňuje pretekaním tvrdej vody cez meniče iónov. Pracie prášky obsahujú prídavné látky, ktoré ióny Mg^{2+} a Ca^{2+} z vody odstraňujú. Minerály *anhydrit* CaSO_4 a *sadrovec* $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sú prírodnými zdrojmi síranu vápenatého. Sadrovec má vrstevnatú štruktúru (obr. 5.13), v ktorej sú vrstvy tvorené kationmi a aniónmi prepojené molekulami vody pomerne slabými vodíkovými väzbami. Preto sú kryštály sadrovca ľahko štiepatelné. Zahrievaním nad 150°C sa $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dehydratuje na *sadru* $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (obr. 5.14), ktorá sa po zmiešaní s vodou hydratuje na pôvodný dihydrát a stuhne. Vápenaté zlúčeniny majú široké využitie v stavebníctve.

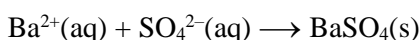


Obr. 5.13 Iónová štruktúra $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



Obr. 5.14 Iónová štruktúra $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

● Síran bárnatý je veľmi málo rozpustný ($K_s = 1,1 \cdot 10^{-10}$) a zrážanie bielej zrazeniny BaSO_4 sa využíva pri dôkaze prítomnosti síranových aniónov vo vodnom roztoku.



Menšie množstvo BaSO_4 („barytová kaša“) sa pre schopnosť pohlcovať röntgenové žiarenie využíva na zobrazovaní zažívacieho traktu.

Panel 5.2 Sadrové stavebné materiály

Najstaršie použitie sadry je známe z Anatólie (Turecko) a zo Sýrie 6000 rokov p. n. l. Okolo roku 3700 p. n. l. sa sadrové omietky používali v Egypte vo vnútri pyramíd. Aj dnes je najväčším spotrebiteľom sadry stavebníctvo. *Sadrovec* $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sa vo veľkom ťaží po celom svete a jeho termickým rozkladom sa získava hemihydrát $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ nazývaný *sadra*. Po pridaní vody vzniká najprv riedka kaša, ktorá po chvíli stvrdne v dôsledku kryštalizácie $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Kryštály majú ihličkovitý tvar a ich vzájomné prerastanie vedie k pevnosti materiálu nevyhnutného pre stavebníctvo. Tvrdenie sadry sa môže urýchliť alebo spomaliť vhodnými aditívami. K spomaleniu kryštalizácie stačí napr. prídavok menej ako 0,1 % kyseliny citrónovej. Stavebné firmy často používajú sadrokartónové dosky a obklady, ktoré sa vyrábajú tak, že sa riedka zmes vody, hemihydrátu a aditív naleje medzi dva kartónové listy a vysuší. Pridaním sklenených vlákien do výrobného procesu vznikajú sadrovláknité dosky. Výhodou sadrokartónových dosiek je ich odolnosť voči požiaru. Sadrokartónové dosky sa používajú v stavebníctve viac ako 100 rokov.

Energosadrovec

V roku 2008 bolo celosvetovo vyrobených 159 miliónov ton sadry. Kľúčovou surovinou pre ich výrobu je čoraz viac energosadrovec, ktorému sa hovorí „syntetická sadra“. Energosadrovec vzniká ako vedľajší produkt pri mokrom vápencovom spôsobe odstraňovania SO_2 z plynov v uhoľných elektrárnach. Podiel syntetickej sadry na celosvetovej produkcii má čoraz väčší význam a jej výroba je lacnejšia ako ťažba z prírodných zdrojov. Použitie energosadrovca v stavebníctve šetrí aj ovzdušie. Energosadrovec má tiež v porovnaní s prírodným sadrovcom vysokú čistotu – až 98%. Priemerná chemická čistota prírodného sadrovca je približne 80%, takže ak ho chceme použiť, musíme ho podrobiť energeticky a ekologicky náročným chemickým procesom čistenia.

Recyklácia sadry

Neustále sa zvyšuje aj recyklácia sadry. Sadra sa získava z výroby sadrokartónu, z demolácie budov a tiež z odpadu vznikajúceho pri stavbe budov, v ktorých je až 10% pozostatkov použitého sadrokartónu. Recyklovaný sadrokartón je najskôr zošrotovaný, potom sa od sadry oddelí papier a sadra sa potom spolu s prírodným a syntetickým sadrovcom vracajú do výroby nových dosiek.

● Uhličitan berýlnatý je známy len ako málo stály, pomerne dobre rozpustný $\text{BeCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ktorého príprava je možná len zrážaním v atmosfére CO_2 . Uhličitan ostatných prvkov 2. skupiny MCO_3 sú málo rozpustné vo vode. Uhličitan sa tepelne rozkladajú a táto reakcia sa využíva na prípravu oxidov.

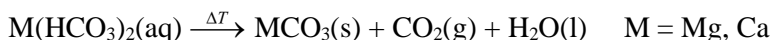


Tepelná stálosť uhličitanov sa zväčšuje v poradí: $\text{MgCO}_3 < \text{CaCO}_3 < \text{SrCO}_3 < \text{BaCO}_3$. Uvedené poradie môžeme vysvetliť na základe polarizačného účinku katiónu M^{2+} , ktorý oslabuje kovalentnú väzbu C–O v anióne CO_3^{2-} . Preto sa dá očakávať najnižšia teplota rozkladu pre uhličitan horečnatý, ktorého najmenší katión Mg^{2+} má najväčší polarizačný účinok. Naopak, v prípade uhličitanu bárnateho v dôsledku oveľa väčšieho polomeru katiónu Ba^{2+} sa BaCO_3 rozkladá pri oveľa väčšej teplote (1. diel, obr. 8.25 a tab. 8.9).

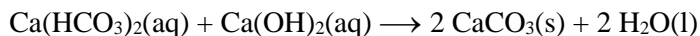
● Uhličitan kovov 2. skupiny MCO_3 sú oveľa rozpustnejšie vo vodných roztokoch CO_2 ako v samotnej vode, pretože dochádza k vzniku vo vode lepšie rozpustných hydrogenuhličitanov $\text{M}(\text{HCO}_3)_2$.



Vzhľadom na rovnováhu uvedenej reakcie pri odparovaní roztoku $\text{M}(\text{HCO}_3)_2$ dochádza k úniku nielen vody, ale aj CO_2 , pričom sa $\text{M}(\text{HCO}_3)_2$ rozkladá za vzniku zrazeniny MCO_3 . Preto hydrogenuhličitan $\text{M}(\text{HCO}_3)_2$ neboli v tuhom stave pripravené. Rozpustený hydrogenuhličitan horečnatý a vápenatý spôsobujú prechodnú tvrdosť vody, ktorá môže byť odstránená prevarením vody, čo vedie k vyzrážaniu MgCO_3 a CaCO_3 .



Vyzrážanie je možné dosiahnuť aj prídavkom zodpovedajúceho množstva $\text{Ca}(\text{OH})_2$, napr.



Uhličitan vápenatý sa v prírode vyskytuje v dvoch polymorfných modifikáciách ako *kalcit* a ako termodynamicky menej stály *aragonit*. Aragonit je však voči premene na kalcit stabilný kineticky.

Panel 5.3 Anorganické zlúčeniny používané ako sušiacie činidlá

Sušiacie činidlá je užitočné rozdeliť podľa toho, či reagujú s vodou vratne alebo nevratne. Činidlá z prvej skupiny môžeme regenerovať, najčastejšie zahriatím. Pri výbere sušiacieho činidla je potrebné vziať do úvahy, že sušená látka môže so sušiacim činidlom reagovať a že dehydratačné činidlá často reagujú s vodou veľmi intenzívne, a preto by nemali byť používané na sušenie veľmi vlhkých rozpúšťadiel – tieto je potrebné predsušiť.

K odstráneniu vody sa často používa koncentrovaná H_2SO_4 , molekulové sitá a silikagél. Silikagél je porézna forma SiO_2 , ktorá sa vyrába zrážaním okyslených vodných roztokov kremičitanu sodného. Prepláchnutím vyzrážaného SiO_2 sa odstránia ióny Na^+ a ďalšie ióny a zrazenina sa zahrievaním zbaví vody. Aj keď má silikagél v názve „gél“, ide o mikroporéznu tuhú látku s veľkým povrchom. Samotný silikagél je bezfarebný, preto sa k nemu často pridávajú ako indikátor soli Co^{II} (napr. $(\text{NH}_4)_2[\text{CoCl}_4]$). Tieto soli sú v bezvodom stave modré – nepoužitý silikagél a v hydratovanom stave ružové – použitý silikagél (4. diel, kap. 3.2.7, obr. 3.37). Ďalším veľmi účinným dehydratačným činidlom je oxid fosforečný P_4O_{10} (3. diel, kap. 1.7.3).

Činidlá pre sušenie alebo pedsušenie rozpúšťadiel

Veľa sušiacich činidiel patrí medzi zlúčeniny kovov 1. a 2. skupiny. Na sušenie rozpúšťadiel sa zvyčajne používajú bezvodé soli, napr. MgSO_4 , CaSO_4 , CaCl_2 , Na_2SO_4 a K_2CO_3 , ktoré sa v prítomnosti vody menia na hydráty.

Sušidlá reagujúce s vodou nevratne (ireverzibilne)

K sušidlám tejto kategórie patria Ca a Mg (pre alkoholy), CaH_2 (pre celú škálu rozpúšťadiel, okrem nižších alkoholov a aldehydov), $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ (pre uhľovodíky a étery) a sodík. Sodík sa zvyčajne používa vo forme drôtu. Výborne odstráni vodu z uhľovodíkov alebo éterov, ale nie je vhodný na sušenie alkoholov a halogénovaných rozpúšťadiel, pretože s nimi reaguje.

Sušidlá pre použitie v exsíkátoroch a sušiacich trubicách

Vhodnými činidlami na sušenie vzoriek v exsíkátoroch sú CaCl_2 , CaSO_4 , KOH a P_4O_{10} . Pri reakcii s vodou sa P_4O_{10} na povrchu pokrýva hnedou viskóznou vrstvou, ktorá znižuje jeho dehydratačné schopnosti. Plyny je vhodné sušiť tak, že ich necháme prúdiť trubicou naplnenou vhodným sušidlom, s ktorým daný plyn nereaguje.

Príklad 5.29 Rozpustnosť uhličitanov MCO_3 a hydrogenuhličitanov $\text{M}(\text{HCO}_3)_2$

Porovnajte rozpustnosť uhličitanov MCO_3 a hydrogenuhličitanov $\text{M}(\text{HCO}_3)_2$ kovov alkalických zemín. Vysvetlite.

Odpoveď:

Rozpustnejšie sú teda hydrogenuhčitany $\text{M}(\text{HCO}_3)_2$. Mriežkové energie hydrogenuhličitanov $\text{M}(\text{HCO}_3)_2$ sú kvôli menšiemu náboju aniónu menšie ako v prípade uhličitanov MCO_3 . Navyše, celková hydratačná entalpia troch iónov v prípade $\text{M}(\text{HCO}_3)_2$ je väčšia ako dvoch iónov v prípade MCO_3 .

Príklad 5.30 Rozpustnosť síranov MSO_4 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

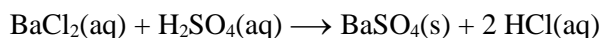
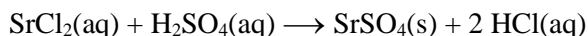
a) V ktorých prípadoch sa prídavkom zriedeného vodného roztoku H_2SO_4 do vodných roztokov MgCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 a BaCl_2 pozoruje zrážanie síranov MSO_4 ? Napíšte v stavovom tvare príslušné rovnice.

b) Za akých podmienok je možné dosiahnuť vyzrážanie CaSO_4 ? Napíšte v stavovom tvare príslušnú rovnicu.

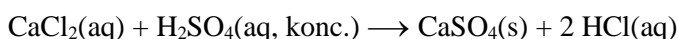
c) Uveďte, ako sa mení rozpustnosť MSO_4 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

Odpoveď:

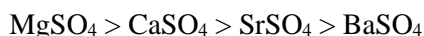
a) Zrážanie sa pozoruje v prípade vodných roztokov SrCl_2 a BaCl_2



b) V prípade CaCl_2 je možné pozorovať zrážanie CaSO_4 pri použití koncentrovanej H_2SO_4



c) Rozpustnosť síranov prvkov 2. skupiny sa v skupine zhora nadol znižuje

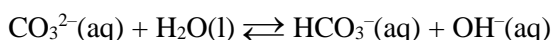


Príklad 5.31 Rozpustnosť uhličitanov MCO_3 ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$)

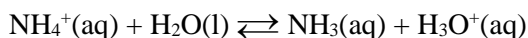
- a) Napíšte v stavovom tvare reakcie vodných roztokov $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ a $BaCl_2$ s vodným roztokom Na_2CO_3 .
- b) Prečo v prípade ak použijete na zrážanie vodný roztok $(NH_4)_2CO_3$ nedochádza k zrážaniu $MgCO_3$? Vysvetlite na základe rozdielu v reakciách hydrolyzy, ku ktorým dochádza vo vodnom roztoku $(NH_4)_2CO_3$ v porovnaní s Na_2CO_3 .
- c) Uveďte, ako sa mení rozpustnosť MCO_3 ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$).

Odpoveď:

- b) Vo vodných roztokoch oboch uhličitanov dochádza k hydrolyze aniónu CO_3^{2-}

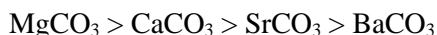


V prípade $(NH_4)_2CO_3$ podliehajú hydrolyze aj kationy NH_4^+



Vznikajúce kationy H_3O^+ reagujú s aniónmi OH^- , čím posúvajú hydrolyzu aniónov CO_3^{2-} doprava a tým znižujú ich koncentráciu. Nižšia rovnovážna koncentrácia $[CO_3^{2-}]$ v roztoku $(NH_4)_2CO_3$ nestačí na zrážanie $MgCO_3$. V prípade ostatných uhličitanov MCO_3 ($M = Ca, Sr, Ba$) je aj nižšia rovnovážna koncentrácia $[CO_3^{2-}]$ vo vodnom roztoku dostačujúca na vyzrážanie MCO_3 z roztoku zodpovedajúcich chloridov.

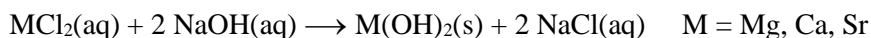
- c) Rozpustnosť uhličitanov prvkov 2. skupiny sa v skupine zhora nadol znižuje

**Príklad 5.32 Rozpustnosť hydroxidov $M(OH)_2$ ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$)**

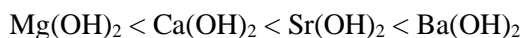
- a) V ktorých prípadoch sa prídavkom zriedeného vodného roztoku $NaOH$ do vodných roztokov $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ a $BaCl_2$ pozoruje zrážanie hydroxidov $M(OH)_2$? Napíšte v stavovom tvare príslušné rovnice.
- b) Uveďte, ako sa mení rozpustnosť $M(OH)_2$ ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$).

Odpoveď:

- a) Zrážanie sa pozoruje v prípade vodných roztokov $MgCl_2$, $CaCl_2$ a $SrCl_2$



- b) Rozpustnosť hydroxidov prvkov 2. skupiny sa v skupine zhora nadol zväčšuje

**Príklad 5.33 Rozpustnosť hydroxidov a síranov**

- a) Uveďte dva málo rozpustné sírany prvkov 2. skupiny.
- b) Uveďte dva málo rozpustné hydroxidy kovov prvkov 2. skupiny.

Odpoveď:

- a) Napr. síran strontnatý, síran bárnatý.
- b) Napr. hydroxid horečnatý, hydroxid vápenatý.

Príklad 5.34 Vlastnosti zlúčenín prvkov 2. skupiny

Pre každé tvrdenie identifikujte prvok 2. skupiny.

- Síran MSO_4 je veľmi málo rozpustný vo vode, naopak hydroxid $\text{M}(\text{OH})_2$ je najviac rozpustný z hydroxidov 2. skupiny.
- Chemické správanie prvku M je značne odlišné od ostatných prvkov 2. skupiny.
- Prvok M tvorí organokovové zlúčeniny, ktorých zloženie sa najčastejšie vyjadruje vzorcom RMBr (Grignardove činidlá) a ktoré majú využitie v organickej chémii.

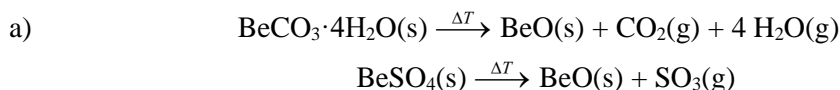
Odpoveď:

- a) Ba, b) Be, c) Mg.

Príklad 5.35 Tepelná stálosť oxozlúčenín prvkov 2. skupiny

- Napište v stavovom tvare rovnice tepelného rozkladu $\text{BeCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a BeSO_4 .
- Vysvetlite, prečo sú $\text{BeCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a BeSO_4 pri zahrievaní nestále, zatiaľ čo BaSO_4 a BaCO_3 sú tepelne oveľa stálejšie.

Odpoveď:



- b) Polarizačný účinok malého kationu Be^{2+} s veľkou nábojovou hustotou je oveľa väčší v porovnaní s Ba^{2+} .

Príklad 5.36 Acidobázické vlastnosti CaO

- V stavovom tvare napíšte rovnicu reakciu CaO a SiO_2 pri 1100 až 1200 °C.
- Vysvetlite uvedenú reakciu na základe acidobázických vlastností reaktantov.

Odpoveď:

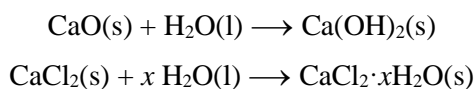


- b) Reakciu môžeme vysvetliť na základe Lewisovej teórie. V reakcii CaO reaguje ako Lewisova zásada a SiO_2 ako Lewisova kyselina.

Príklad 5.37 Vápenaté zlúčeniny ako sušiacie činidlá

Oxid vápenatý a chlorid vápenatý sa niekedy používajú ako sušiacie činidlá. V stavovom tvare napíšte rovnice ich reakcií s vodou.

Odpoveď:

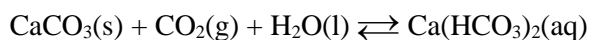


Príklad 5.38 Vznik jaskýň

Vysvetlite spôsob vzniku jaskýň v ložiskách vápenca.

Odpoveď:

Dažďová voda obsahujúca oxid uhličitý presakuje do vápencových ložísk a reaguje s uhličitanom vápenatým za vzniku rozpustného hydrogenuhličitanu vápenatého



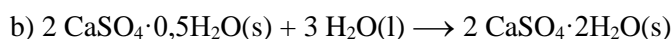
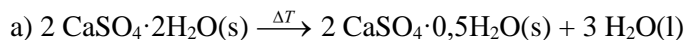
čo vedie k vzniku jaskýň.

Príklad 5.39 Priemyselne dôležité reakcie

V stavovom tvare napíšte rovnice reakcií:

a) výroba sadry zo sadrovca b) tuhnutie sadry.

Odpoveď:

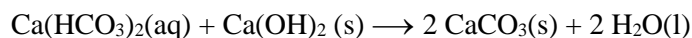
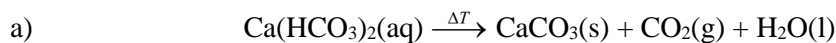
**Príklad 5.40 Protolytické a vylučovacie reakcie**

V stavovom tvare napíšte rovnice reakcií:

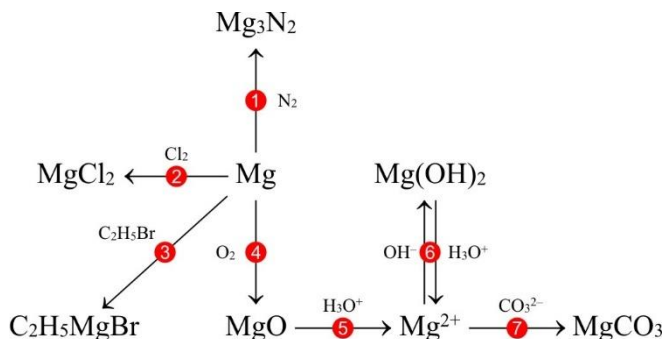
a) odstraňovanie prechodnej tvrdosti vody, ktorú tvorí rozpustený $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$,

b) odstraňovanie trvalej tvrdosti vody, ktorú tvorí rozpustený CaSO_4 .

Odpoveď:

**Príklad 5.41 Reakčné schémy Mg**

Napíšte chemické rovnice zodpovedajúce chemickým reakciám zlúčenín horčíka uvedených v schéme.

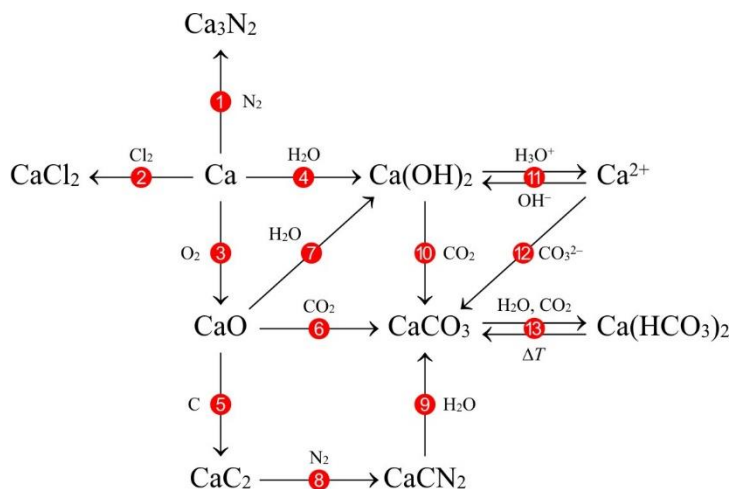


Odpoved':

1. $3 \text{Mg(s)} + \text{N}_2(\text{g}) \xrightarrow{\Delta T} \text{Mg}_3\text{N}_2(\text{s})$
2. $\text{Mg(s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{MgCl}_2(\text{s})$
3. $\text{Mg(s)} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br(solv)} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr(solv)}$
4. $2 \text{Mg(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{MgO(s)}$
5. $\text{MgO(s)} + 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 3 \text{H}_2\text{O(l)}$
6. $\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{Mg(OH)}_2(\text{s})$
 $\text{Mg(OH)}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O(l)}$
7. $\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{MgCO}_3(\text{s})$

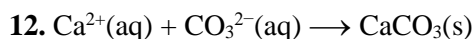
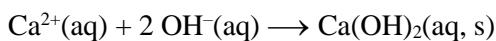
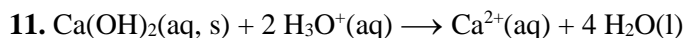
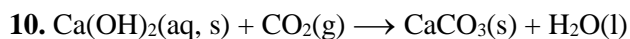
Príklad 5.42 Reakčné schémy Ca

Napište chemické rovnice zodpovedajúce chemickým reakciám zlúčenín vápnika uvedených v schéme.



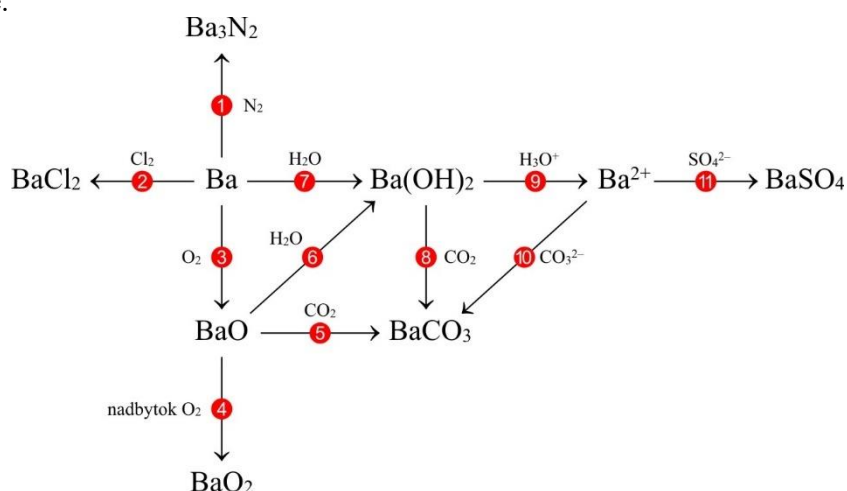
Odpoved':

1. $3 \text{Ca(s)} + \text{N}_2(\text{g}) \xrightarrow{\Delta T} \text{Ca}_3\text{N}_2(\text{s})$
2. $\text{Ca(s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CaCl}_2(\text{s})$
3. $2 \text{Ca(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{CaO(s)}$
4. $\text{Ca(s)} + 2 \text{H}_2\text{O(l)} \longrightarrow \text{Ca(OH)}_2(\text{aq, s}) + \text{H}_2(\text{g})$
5. $\text{CaO(s)} + 3 \text{C(s)} \longrightarrow \text{CaC}_2(\text{s}) + \text{CO(g)}$
6. $\text{CaO(s)} + \text{CO}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CaCO}_3(\text{s})$
7. $\text{CaO(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \longrightarrow \text{Ca(OH)}_2(\text{aq, s})$
8. $\text{CaC}_2(\text{s}) + \text{N}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CaCN}_2(\text{s}) + \text{C(s)}$
9. $\text{CaCN}_2(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O(l)} \longrightarrow \text{CaCO}_3(\text{s}) + 2 \text{NH}_3(\text{aq})$

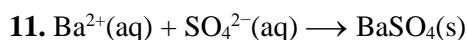
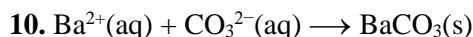
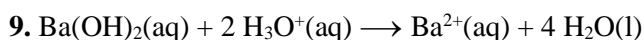
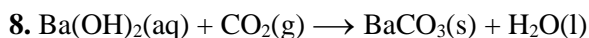
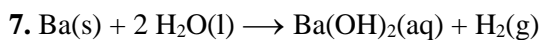
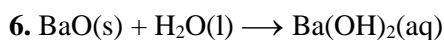
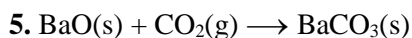
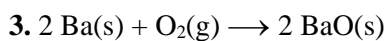
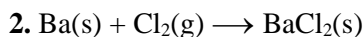
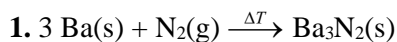


Príklad 5.43 Reakčné schémy Ba

Napište chemické rovnice zodpovedajúce chemickým reakciám zlúčenín bária uvedených v schéme.



Odpoveď:



5.4 Výskyt, výroba a využitie kovov 2. skupiny

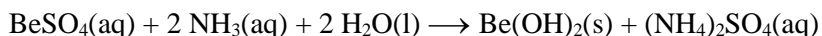
● Berýlium je v zemskej kôre relatívne vzácny prvok, hoci sa vyskytuje v mnohých prírodných mineráloch, predovšetkým vo forme hlinitokremičitanového minerálu *berylu* $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$. Prvky Mg, Ca, Sr a Ba sa v značnom množstve vyskytujú v mineráloch a v podobe solí rozpustených v morskej vode. Be, Sr a Ba sa v prírode vyskytujú omnoho menej ako Mg a Ca. Horčík je ôsmym a vápnik piatym najrozšírenejším prvkom v zemskej kôre. Súčasne je Mg tretím najrozšírenejším prvkom v morskej vode. Ich dôležitými minerálmi sú *dolomit* ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), *magnezit* (MgCO_3), *karnalit* ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), *krieda*, *vápenec* a *mramor* (CaCO_3), *sadrovec* ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), *celestín* a *stroncianit* (SrSO_4) a *baryt* (BaSO_4).

5.4.1 Výroba prvkov 2. skupiny

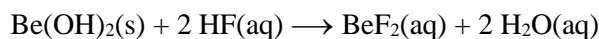
● Pri výrobe berýlia sa najskôr berýl $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ lúhuje v koncentrovanej H_2SO_4 .



Z roztoku sa následne prídavkom amoniaku vyzráža $\text{Be}(\text{OH})_2$.



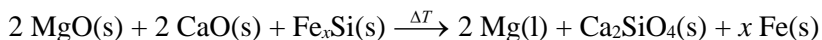
Hydroxid berýlnatý je medziproduktom pri výrobe Be, jeho zliatin a BeO. Pri výrobe Be sa z $\text{Be}(\text{OH})_2$ pripraví BeF_2 .



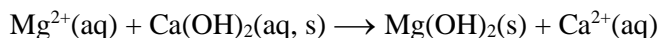
ktorý sa následne redukuje horčíkom.



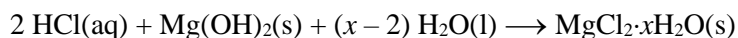
● Z prvkov 2. skupiny sa vo veľkom vyrába len horčík, ktorý sa pripravuje buď z dolomitu alebo z morskej vody. Pri prvom spôsobe sa tepelným rozkladom $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ získa zmes MgO a CaO, ktorá sa redukuje Fe_xSi (*ferosilícium*).



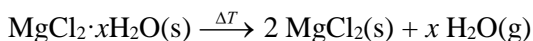
a následne sa horčík oddelí vákuovou destiláciou. Dôležité je aj získavanie horčíka z morskej vody. V prvom kroku sa pridaním $\text{Ca}(\text{OH})_2$ z morskej vody vyzráža menej rozpustný $\text{Mg}(\text{OH})_2$.



Reakciou $\text{Mg}(\text{OH})_2$ s vodným roztokom HCl a následným odparením vody vznikne $\text{MgCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

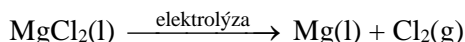


po ktorého zahriatí sa získa bezvodý MgCl_2 .

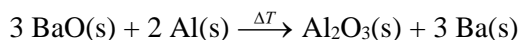


K MgCl_2 sa pred elektrolýzou pre zníženie teploty topenia a zvýšenie vodivosti pridáva NaCl a CaCl₂. Elektrolýza takto získanej zmesi sa uskutočňuje pri kontrolovanom napätí aby

sa na katóde vylučoval len Mg. Pri elektrolyze MgCl_2 sa na oceľovej katóde (nádoba elektrolyzéra) vylučuje horčík a na grafitovej anóde chlór.



● Ca, Sr a Ba sa vyrábajú elektrolyzou taveniny zodpovedajúcich chloridov. Navyše Sr a Ba sa získavajú redukciovou svojich oxidov hlinikom (aluminotermicky), napr.



5.4.2 Využite kovov a ich zlúčenín

● Berýlium je jedným z kovov s najnižšou hustotou, má veľmi vysokú teplotu topenia a je inertné voči vzdušnej oxidácii, čo určuje jeho priemyselné využitie. V dôsledku toho, že slabo pohlcuje elektromagnetické žiarenie, sa z Be vyrábajú okienka röntgenových lúčov. Vďaka vysokej teplote topenia a slabému pohlcovaniu neutrónov je Be využívané v jadrovej energetike. Berýlium a jeho zlúčeniny sú mimoriadne toxické a navyše aj karcinogénne.

● Prítomnosť Mg v zliatinách s Al dáva materiálu väčšiu mechanickú pevnosť a odolnosť proti korózii. Zo zliatiny Mg/Al sa vyrábajú časti lietadiel a automobilov, ako aj niektoré ľahké nástroje. Vápnik sa predovšetkým využíva ako redukčné činidlo pri príprave iných kovov z ich oxidov alebo fluoridov, napr.

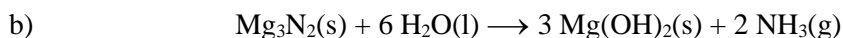
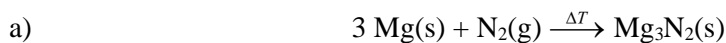


Takto sa okrem U vyrába aj Pu a väčšina lantanoidov. Veľká reaktivita vápnika slúži v metalurgii na odstraňovanie malých množstiev síry a kyslíka z taveniny železa pri výrobe ocele. Obmedzené množstvo Sr a Ba sa využíva pri výrobe zliatin. Pre vysokú reaktivitu s plynnými O_2 a N_2 sa Ba používa vo vákuových trubiciach a lampách ako pohlcovač týchto plynov.

Príklad 5.44 Redukčné vlastnosti Mg

- Napište v stavovom tvare rovnice reakcie Mg s N_2 pri vyššej teplote.
- Napište v stavovom tvare rovnicu reakcie vzniknutého produktu s vodou.

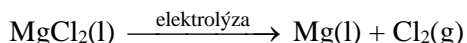
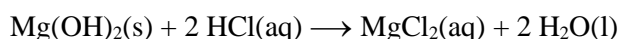
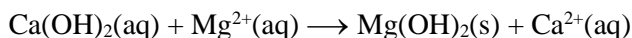
Odpoveď:



Príklad 5.45 Výroba Mg

Napíšte v stavovom tvare rovnice chemických reakcií prebiehajúcich pri výrobe horčička z morskej vody.

Odpoveď:

**Príklad 5.46 Využitie kovov 2. skupiny a ich zlúčenín**

Vyberte správne tvrdenia.

- Be je odolné voči korózii a môže byť využitý v špeciálnych zliatinách.
- Mg má veľkú hustotu a preto sa nemôže použiť v zliatinách v leteckom priemysle.
- Ca sa nepoužíva na výrobu iných kovov.
- Suspenzia BaSO_4 („barytová kaša“) sa pre schopnosť pohlcovať röntgenové žiarenie využíva pri zobrazovaní zažívacieho traktu.

Odpoveď:

Správne sú tvrdenia a) a d).

Príklad 5.47 Využitie kovov 2. skupiny a ich zlúčenín

Pre každú zlúčeninu uvedenú v prvom stĺpci priradte zodpovedajúce tvrdenie v druhom stĺpci. Ku každej zlúčenine sa dá priradiť len jeden správny údaj.

CaCl_2	v tuhom stave má polymérnu štruktúru
Be(OH)_2	používa sa na kvalitatívnu analýzu síranov
CaO	je silné oxidačné činidlo
CaF_2	je hygroskopická tuhá látka, používa sa na posyp ciest
BaCl_2	je amfotérny
BeCl_2	nazýva sa aj pálené vápno
MgO_2	je štruktúrnym typom

Odpoveď:

CaCl_2	je hygroskopická tuhá látka, používa sa na posyp ciest
Be(OH)_2	je amfotérny
CaO	nazýva sa aj pálené vápno
CaF_2	je štruktúrnym typom
BaCl_2	používa sa na kvalitatívnu analýzu síranov
BeCl_2	v tuhom stave má polymérnu štruktúru
MgO_2	je silné oxidačné činidlo

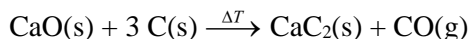
Príklad 5.48 Výroba a využitie kyánamidu vápenatého

Rovnicami chemických reakcií v stavovom tvare vyjadrite

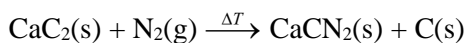
- výrobu kyánamidu vápenatého z oxidu vápenatého,
- použitie kyánamidu vápenatého ako hnojiva (tj. jeho reakciu s vodou).

Odpoveď:

- Oxid vápenatý sa zohrieva s uhlíkom pri vysokej teplote v elektrickej peci za vzniku acetylidu vápenatého.



Acetylid vápenatý sa potom zohrieva v elektrickej peci v prítomnosti dusíka za vzniku kyánamidu vápenatého.



- $\text{CaCN}_2\text{(s)} + 3 \text{H}_2\text{O(l)} \rightarrow \text{CaCO}_3\text{(s)} + 2 \text{NH}_3\text{(g)}$

Príklad 5.49 Štruktúra fluoridov prvkov 2. periódy

- Napište vzorce stálych fluoridov, ktoré tvoria prvky 2. periódy.
- Pre tieto fluoridy uveďte skupenstvo, typ väzby ako aj štruktúry.

Odpoveď:

- Fluoridy 2. periódy: LiF, BeF₂, BF₃, CF₄, NF₃, OF₂.
- LiF je tuhá látka s iónovou štruktúrou. BeF₂ je tuhá látka s atómovou kovalentnou štruktúrou typu SiO₂ (krystalit). Zvyšné fluoridy BF₃, CF₄, NF₃ a OF₂ sú plynné látky s molekulovou štruktúrou.