

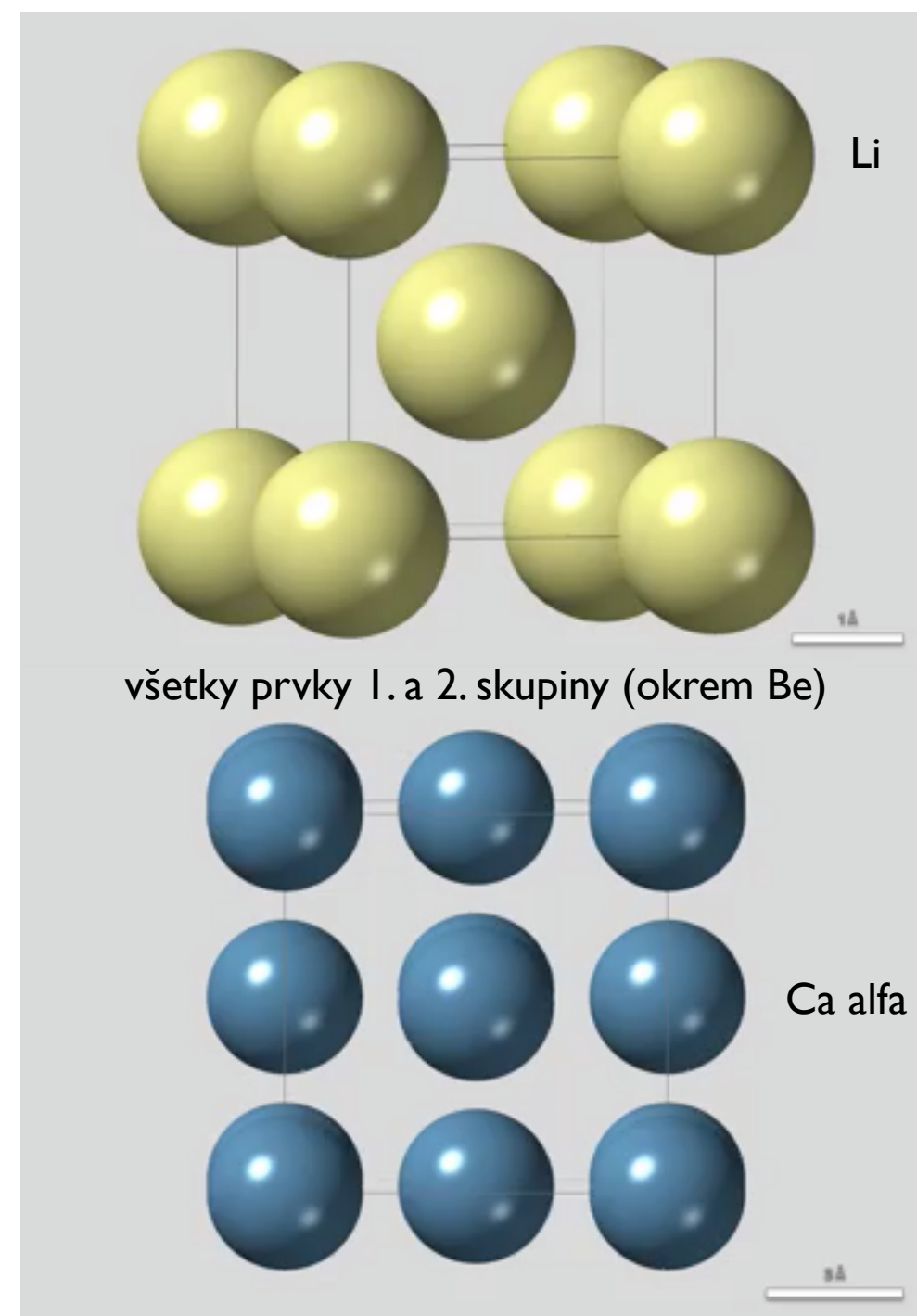
1	PRVKY 1. a 2. SKUPINY																18														
H	2	Alkalické kovy a kovy alkalických zemín										13	14	15	16	17	He														
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne														
Na	Mg	3										4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar					
K	Ca	Sc										Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr					
Rb	Sr	Y										Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe					
Cs	Ba	La	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															

1. skupina PSP (**Li**, **Na**, **K**, **Rb**, **Cs** a **Fr**)

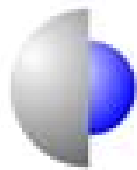
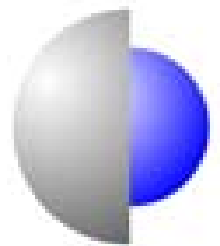
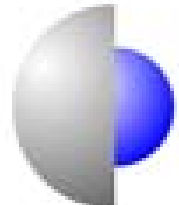
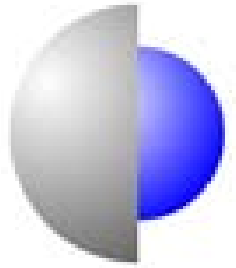
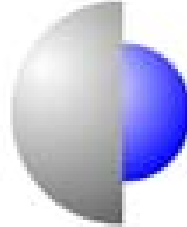
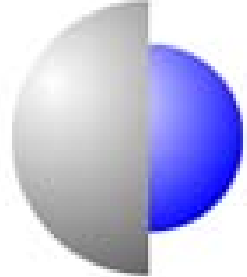
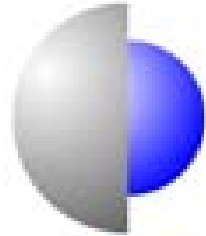
- *alkalické kovy* (pomenovanie podľa *zásaditých vlastností* ich hydroxidov)

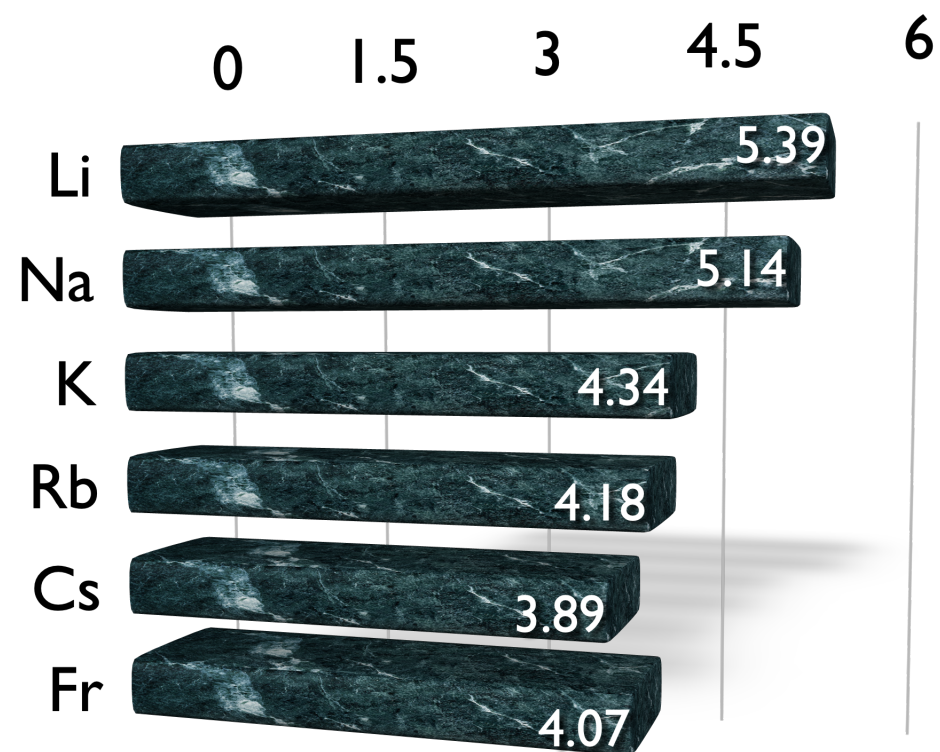
2. skupina PSP (**Ca**, **Sr**, **Ba** a **Ra**)

- *berýlium*, *horčík* a *kovy alkalických zemín*
- *elektrónová konfigurácia* valenčnej vrstvy je ns^1 pre alkalické kovy a ns^2 pre kovy druhej skupiny
- valenčné elektróny sú len *slabo viazané* k atómovým jadrám
- ochota k tvorbe *iónových zlúčenín* rastie s rastom iónového polomeru a poklesom náboja katiónu (pokles *polarizačného účinku* katiónu)
- **Mg**, **Be** a **Li** tvoria zlúčeniny s *polárnou kovalentnou väzbou*



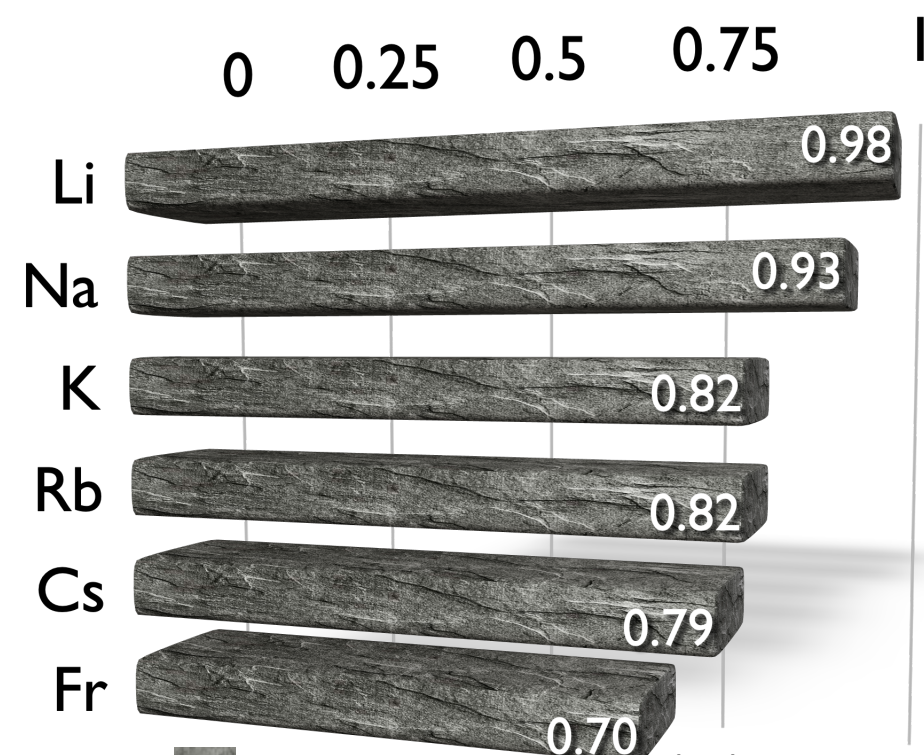
► *vel'kost' atómov* a *iónov* v skupine rastie zhora nadol

1. skupina			2. skupina		
Li 1,52		Li ⁺ 0,90	Be 1,12		Be ²⁺ 0,59
Na 1,86		Na ⁺ 1,16	Mg 1,60		Mg ²⁺ 0,85
K 2,27		K ⁺ 1,52	Ca 1,97		Ca ²⁺ 1,14
Rb 2,48		Rb ⁺ 1,66	Sr 2,15		Sr ²⁺ 1,32
Cs 2,65		Cs ⁺ 1,81	Ba 2,22		Ba ²⁺ 1,49

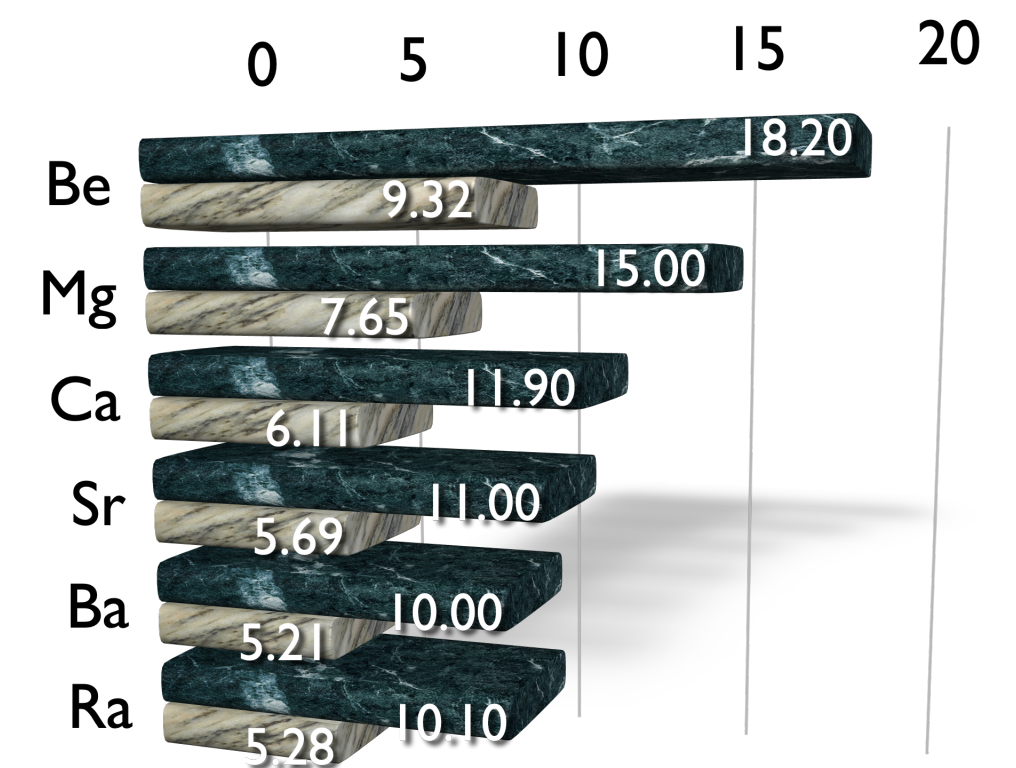


Prvá ionizačná
energia H^+
13,6 eV

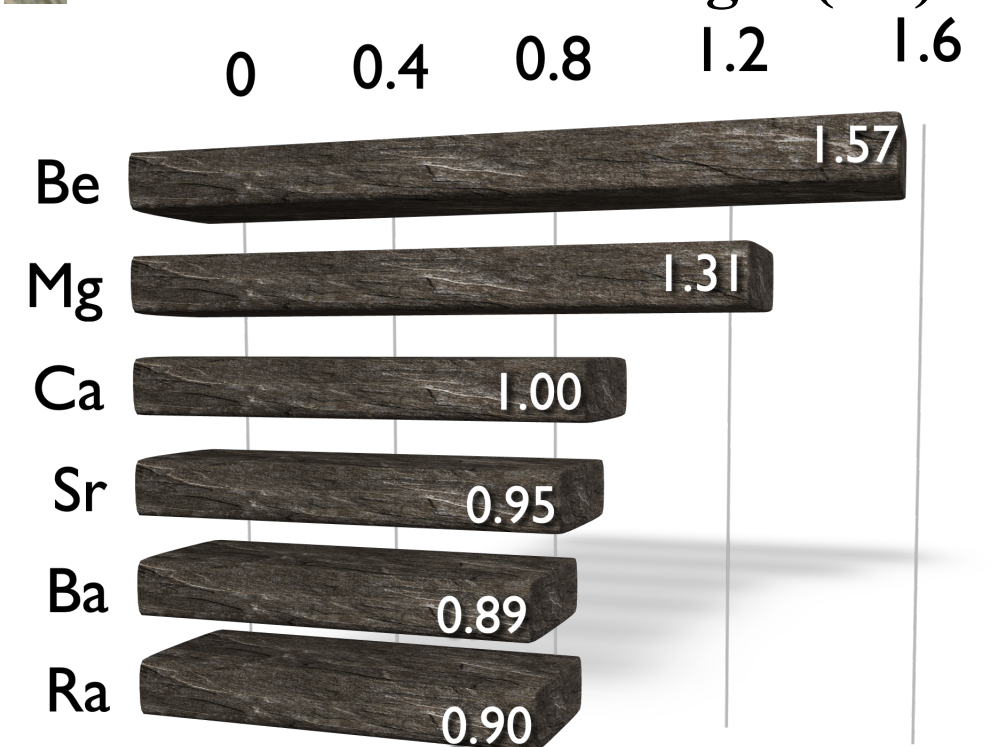
■ Prvá ionizačná energia (eV)



■ Elektronegativita



■ Druhá ionizačná energia (eV)
■ Prvá ionizačná energia (eV)



■ Elektronegativita

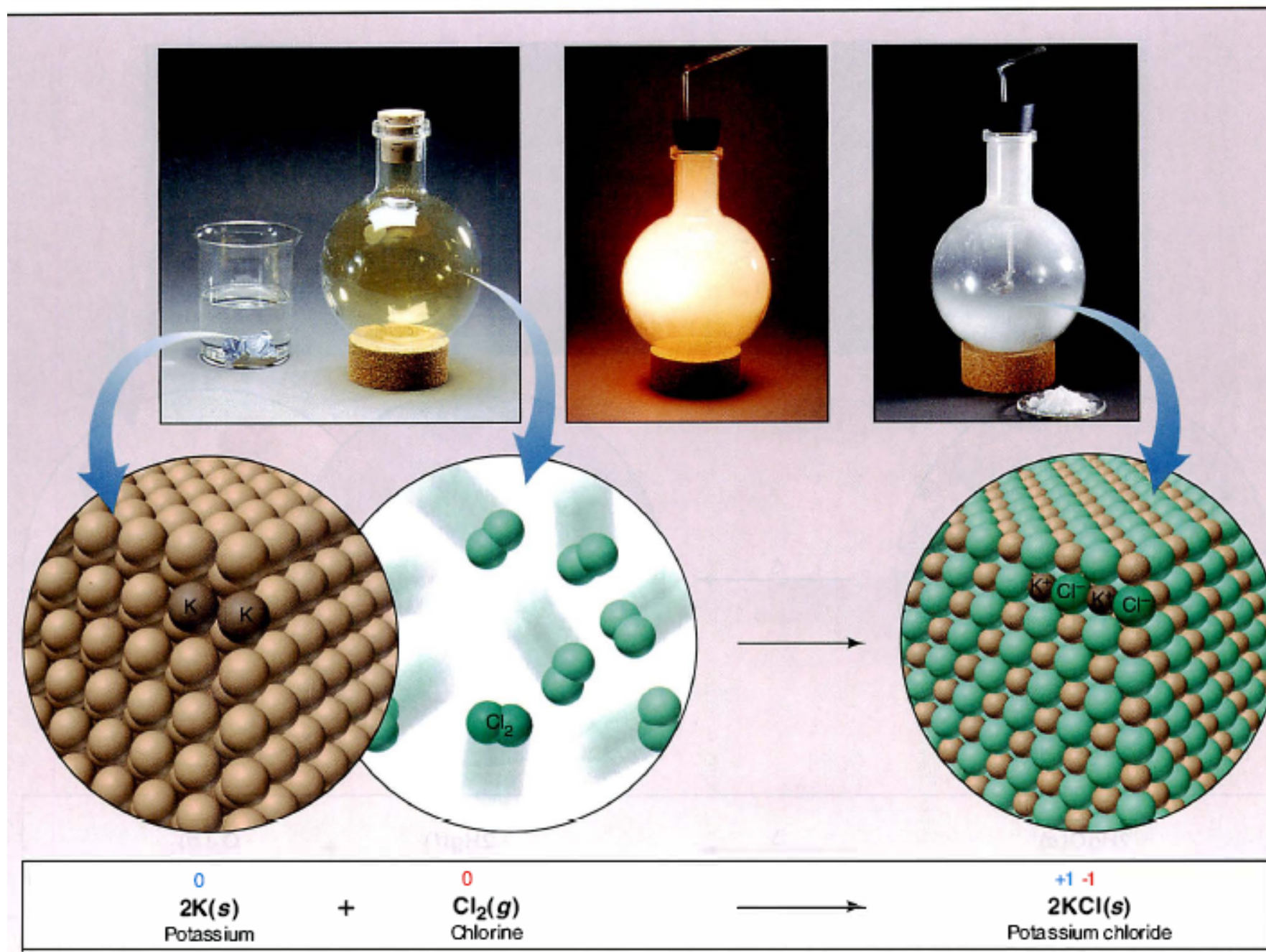
- valenčné elektróny sú *slabo viazané* k atómovým jadrám (malé hodnoty I_{ion})
- katióny (okrem lítia a berýlia) získavajú stabilnú *oktetovú konfiguráciu n-1 vrstvy* (tvorba katiónov M^+ , M^{2+} v tuhom stave aj v roztoku)

► väzbové vlastnosti:

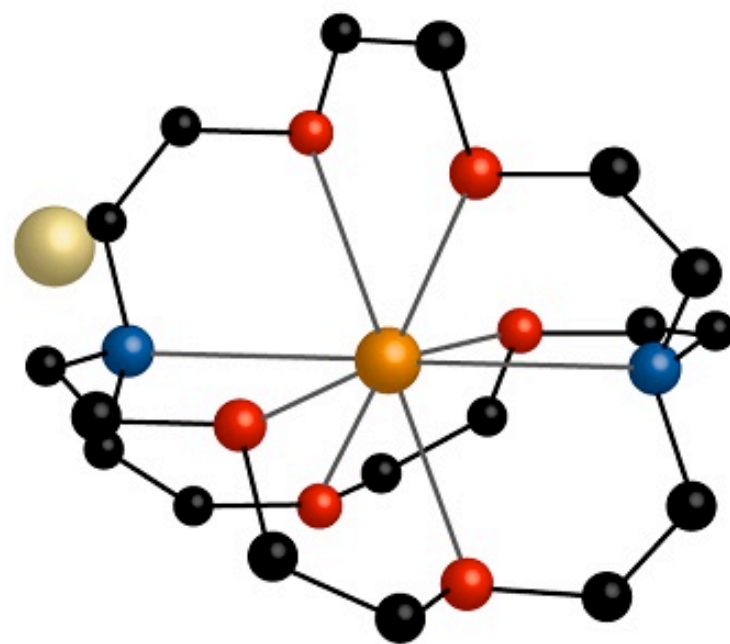
- jediné oxidačné čísla pre alkalické kovy M^I a pre kovy alkalických zemín M^{II} (výnimka Na^{-I})
- tvoria **iónové zlúčeniny** (hydridy, halogenidy, oxidy, sulfidy, soli oxokyselín, organokovové zlúčeniny prítomné ako katióny M^{z+} , $z = 1$ a 2)
- typické iónové zlúčeniny $Na^{+0,9}Cl^{-0,9}$ ale napr. $Mg^{+1}O^{-1}$

		6A (16)	7A (17)	8A (18)	1A (1)	2A (2)	
				He	Li		2
				Ne	Na	Mg	3
2	O	F		Ar	K	Ca	4
3	S	Cl		Kr	Rb	Sr	5
4	Se	Br		Xe	Cs	Ba	6
5		I					

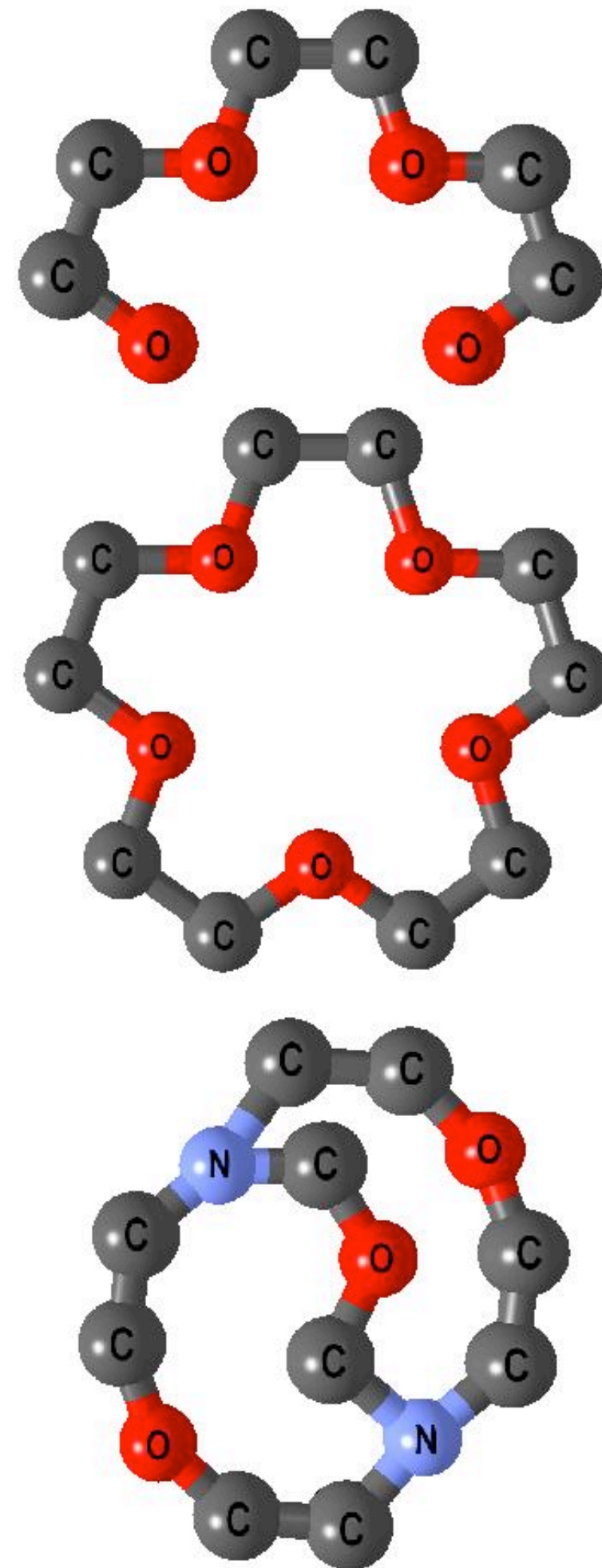
zisk elektrónov strata elektrónov



- *nie sú* dobré predpoklady pre tvorbu koordinačných zlúčenín (*KZ*)
- existencia zlúčenín s makrocyclickým ligandom, ktoré majú charakter podobný KZ (s koronátmi a kryptátmi tvoria *koronandy* a *kryptandy*)
- tvorba *aniónov* je netypická
- záporné hodnoty *A_e alkalických kovov* umožňujú tvorbu aniónov v tuhom skupenstve (energia pre vznik M⁻ z viazania M⁺ do stálych komplexov, komplexné soli *alkalidy*)

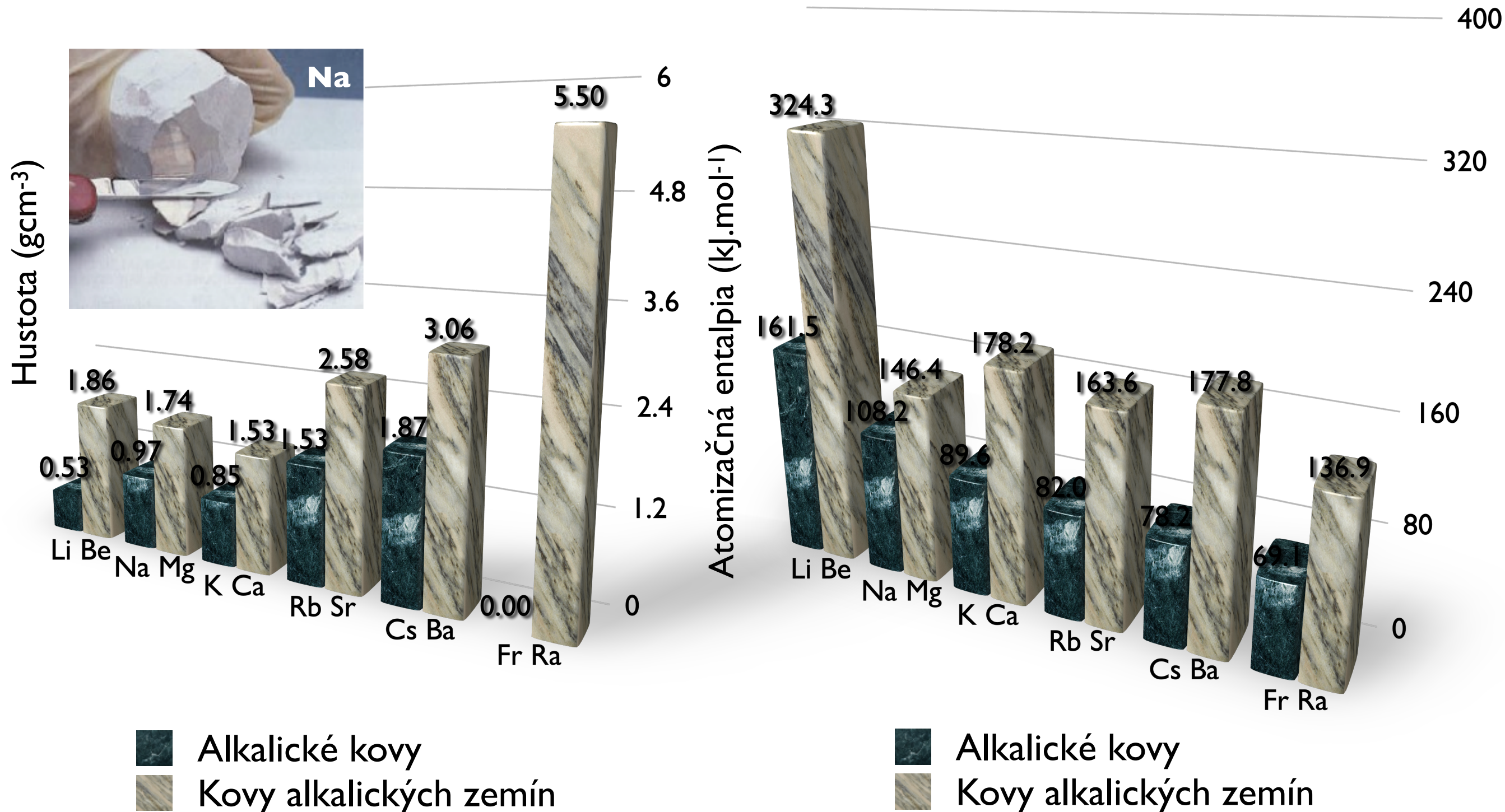


[Na(2,2,2-crypt)]⁺Na⁻

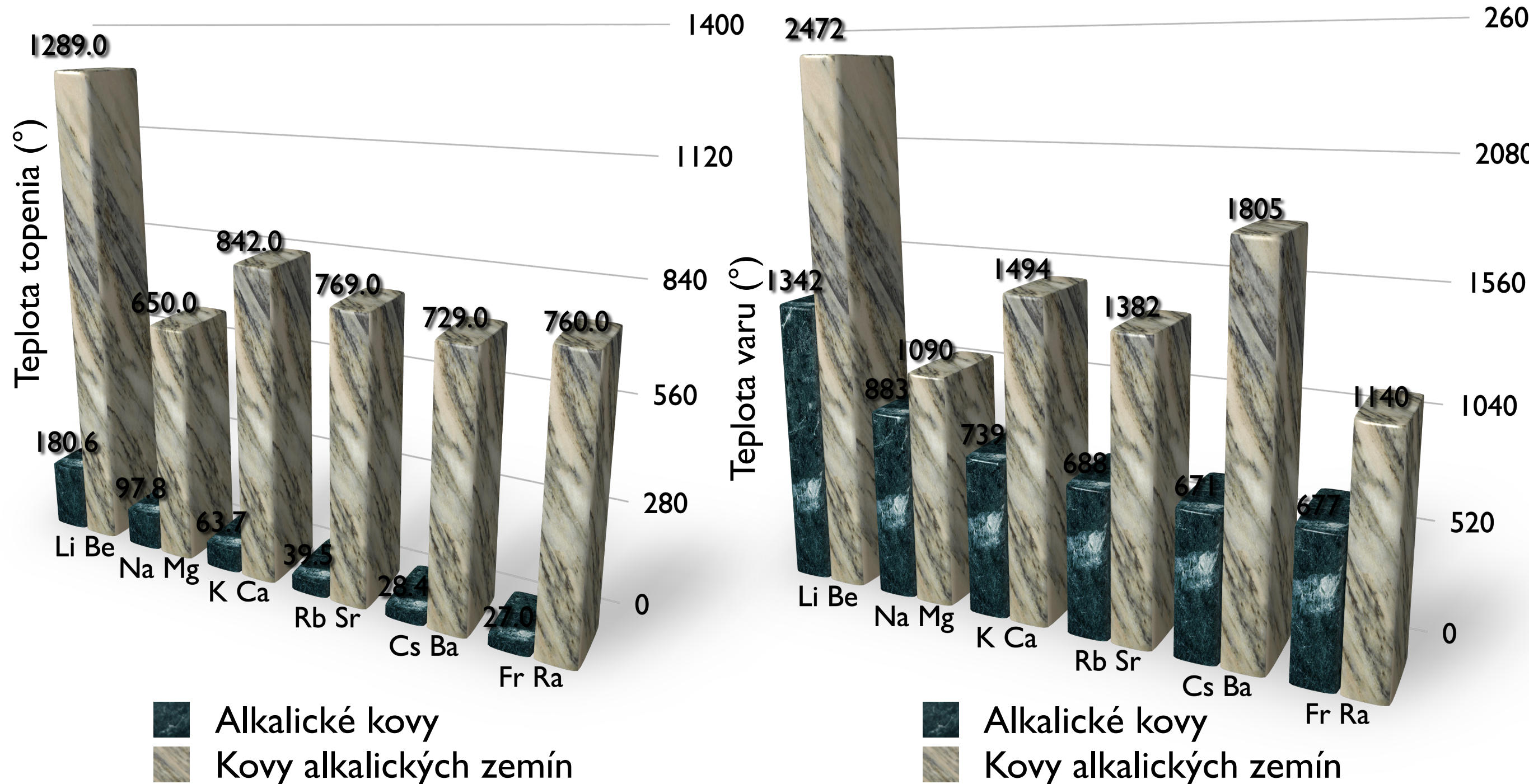


► fyzikálne a chemické vlastnosti alkalických kovov a kovov alkalických zemín:

- mäkké striebrobiele látky s nízkymi hodnotami *hustoty*, *atomizačnej entalpie*, *teploty topenia* a *teploty varu*
- veľké *atómové* a *iónové polomery*, veľmi veľká *tepelná* a *elektrická vodivosť*
- prvky *2. skupiny* majú *väčšiu* hustotu a atomizačnú entalpiu v porovnaní s alkalickými kovmi



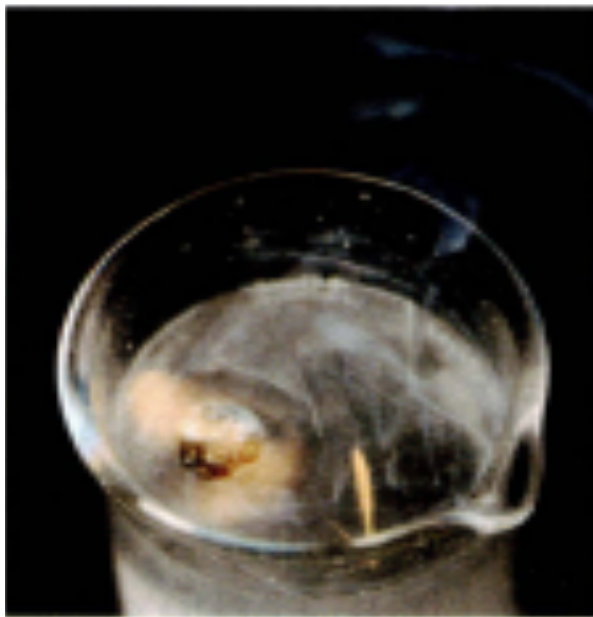
- so zvyšovaním atómového čísla prvku v skupine rastie jeho *atómový polomer* čo spôsobuje zoslabenie *kovovej väzby* a tým pokles *teploty topenia* a teploty *varu*
- prvky *2. skupiny* majú *vyššie* teploty topenia (okolo 1000 °C) a varu v porovnaní s alkalickými kovmi (dva elektróny na vznik kovovej väzby)



- všetky **alkalické kovy** sú **veľmi reaktívne** (s **rastúcim atómovým číslom** prvku v skupine $\Rightarrow$ **rast reaktivity** - reakcie s vodou):



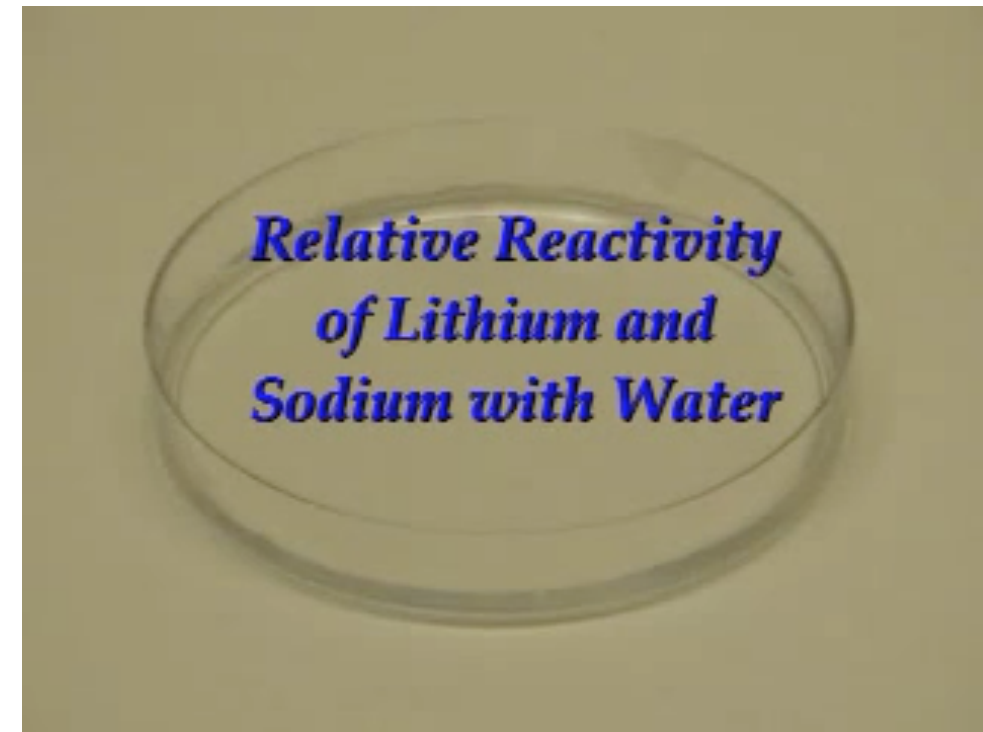
a) Li



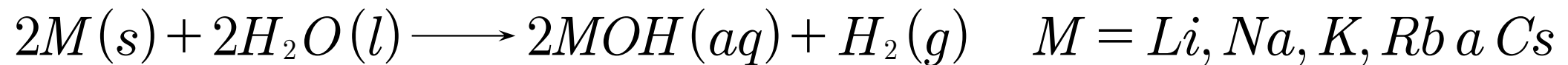
b) Na



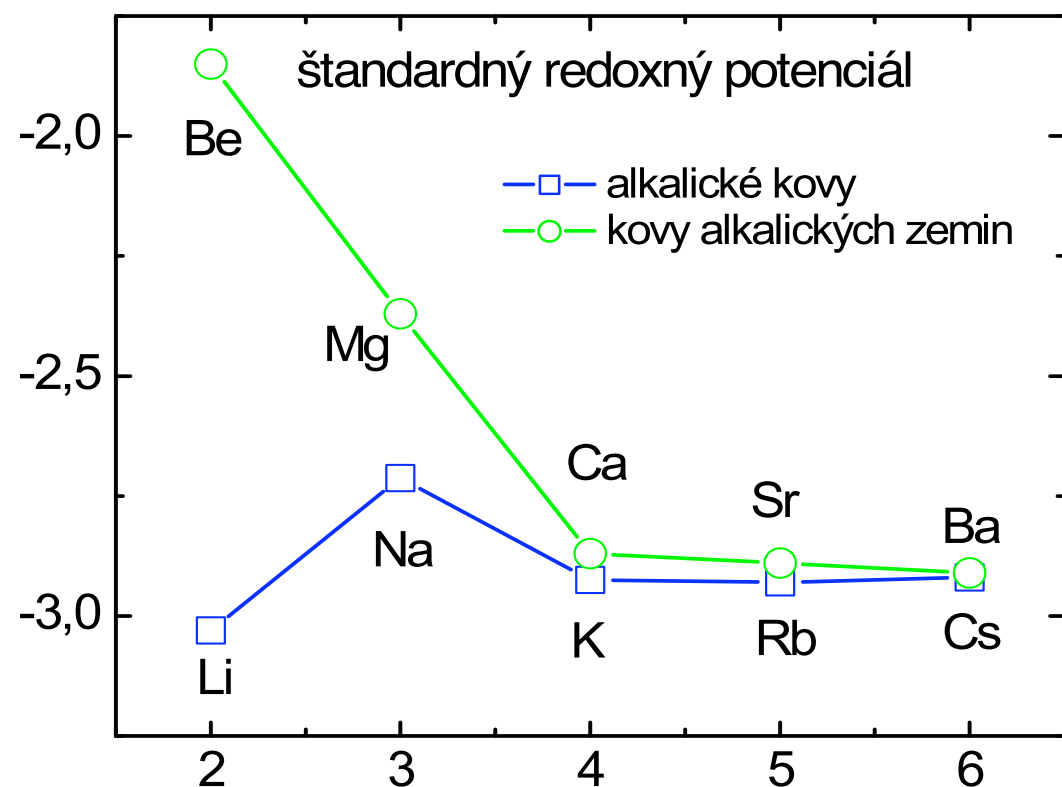
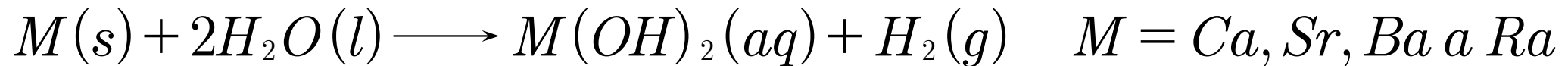
c) K



Reaktivita rastie od Li k Cs

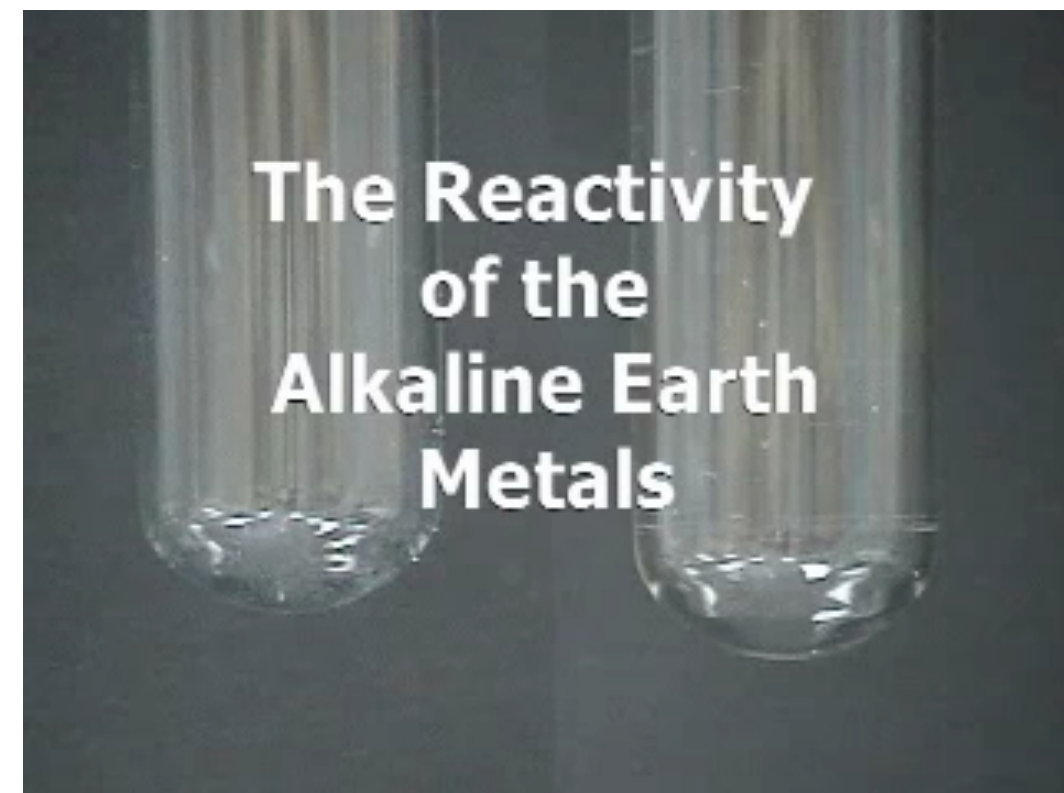


- podobne reagujú aj **kovy alkalických zemin** (**nie** tak **búrlivo**)



- $E^\circ(M^{z+}(aq)/M(s))$ od -2 do -3 V

- neušľachtilé kovy**





Warning

This is a demonstration video for educational purposes

You should not attempt to copy anything in this video

Warning



0:00 / 5:31



► *veľká reaktivita* kovov 1. a 2. skupiny vyplýva z elektrónovej konfigurácie

- výborné *redukovadlá*, reagujú priamo s väčšinou nekovov
- s O_2 vzniká $\text{M}^{\text{I}}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{I}}_2\text{O}_2$, $\text{M}^{\text{I}}\text{O}_2$ a $\text{M}^{\text{I}}\text{O}_3$), $\text{M}^{\text{II}}\text{O}$, ($\text{M}^{\text{II}}\text{O}_2$, $\text{M}^{\text{II}}(\text{O}_2)_2$ a $\text{M}^{\text{II}}(\text{O}_3)_2$)
- s H_2 vzniká $\text{M}^{\text{I}}\text{H}$ a $\text{M}^{\text{II}}\text{H}_2$
- s X_2 vzniká $\text{M}^{\text{I}}\text{X}$, $\text{M}^{\text{II}}\text{X}_2$ (bezvodé)
- s N_2 vzniká len Li_3N , $\text{M}^{\text{II}}_3\text{N}_2$



K



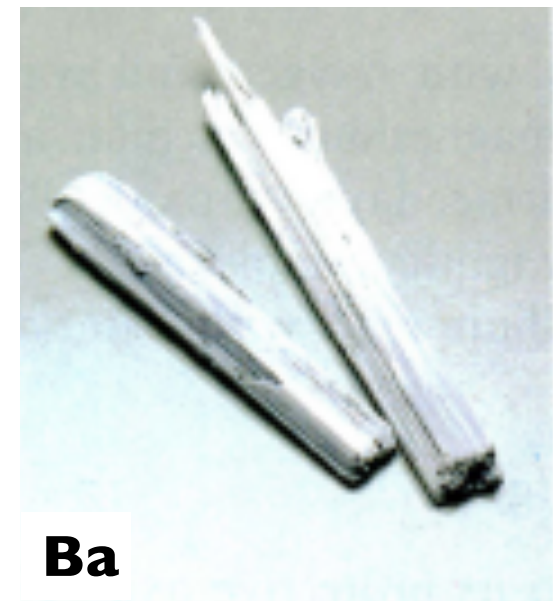
Li



Rb a Cs



Na



Ba



Be



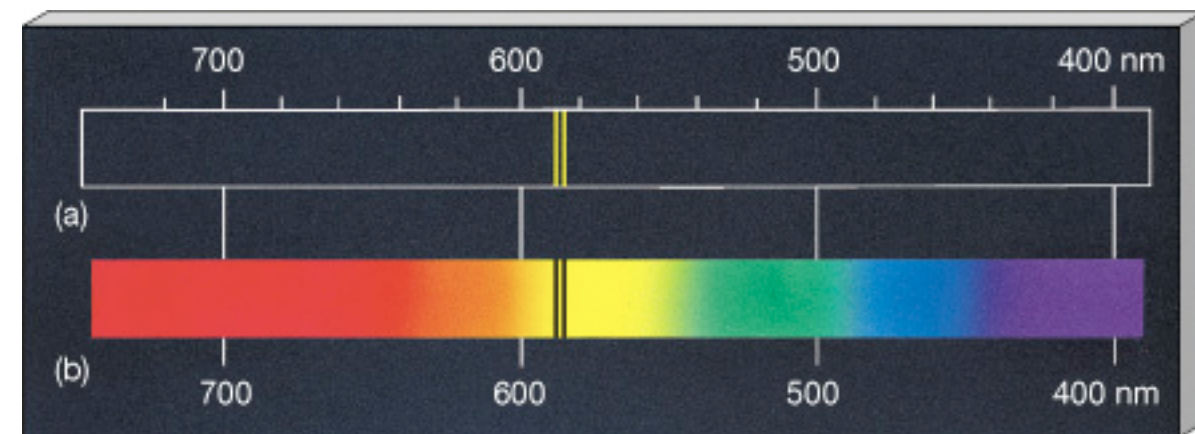
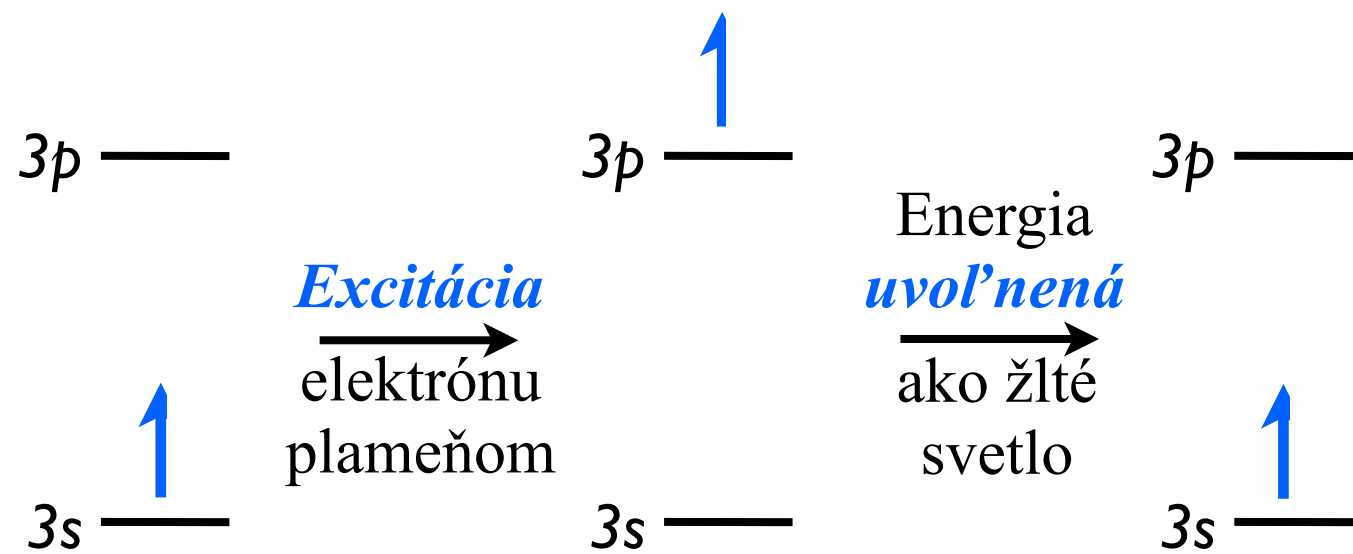
Mg



Ca



Ra

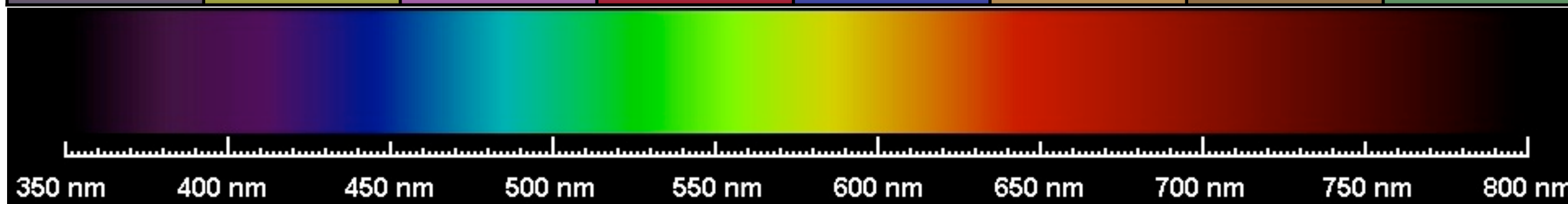


► *pyrotechnika*

- využíva sa *horenie* Al, Mg (prskavky, biele svetlo), soli **Na**, **Sr** a **Ba** (žlté, červené a zelené)
- explózia *iniciovaná* oxidačnými činidlami KClO_3 alebo KClO_4 .

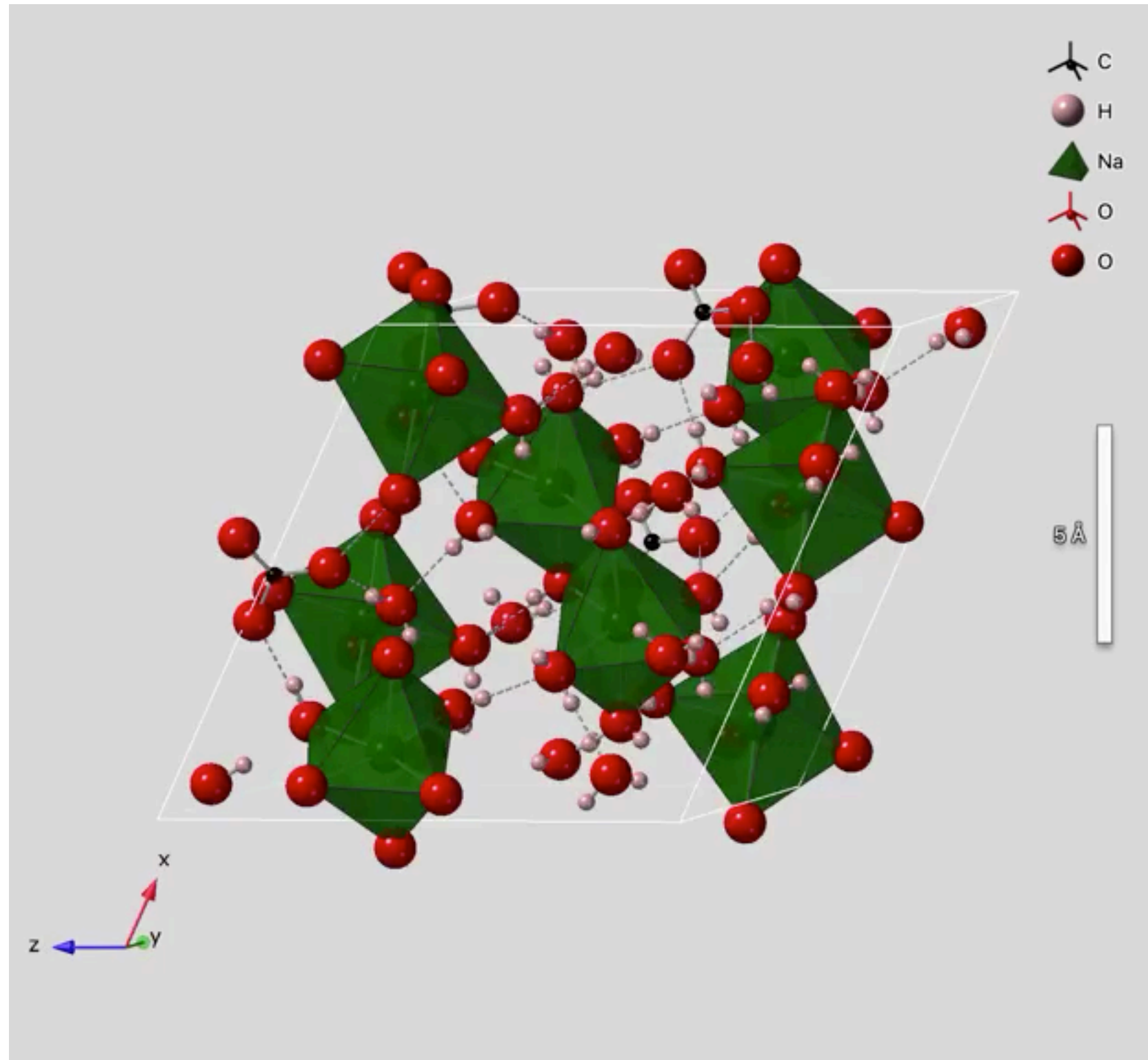
Sfarbenie plameňa prchavými MCl a MCl_2

Li	Na	K	Rb	Cs	Ca	Sr	Ba
671 nm	589 nm	766 nm	780 nm	455 nm	622 nm	605 nm	524 nm



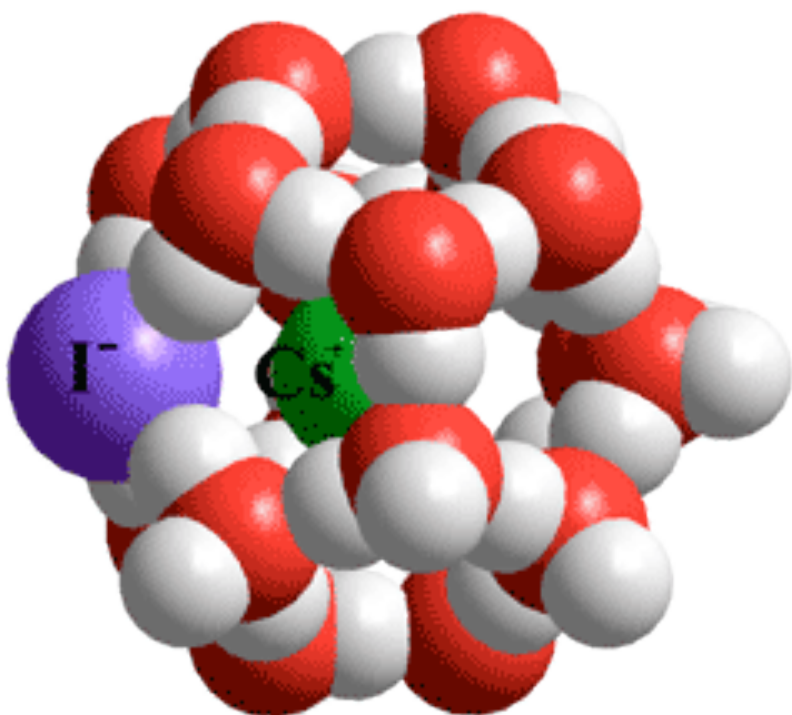
► *hydratácia katiónov alkalických kovov a kovov alkalických zemín*

- vo *vode* sú katióny *hydratované*
- nie je to vždy tak v *tuhej fáze* - hydratácia v kryštalickej fáze závisí od bilancie *mriežkovej energie* a *hydratačnej energie* iónov
- katióny s *nízkou nábojovou hustotou* uprednostňujú *bezvodý stav* (tvorba malého množstva hydratovaných draselných, rubídnych a céznych solí)
- katióny s *vysokou nábojovou hustotou* preferujú *zachovanie hydratačnej sféry* aj v tuhom stave (ióny Li^+ a Na^+ tvorba hydratovaných solí, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)



$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

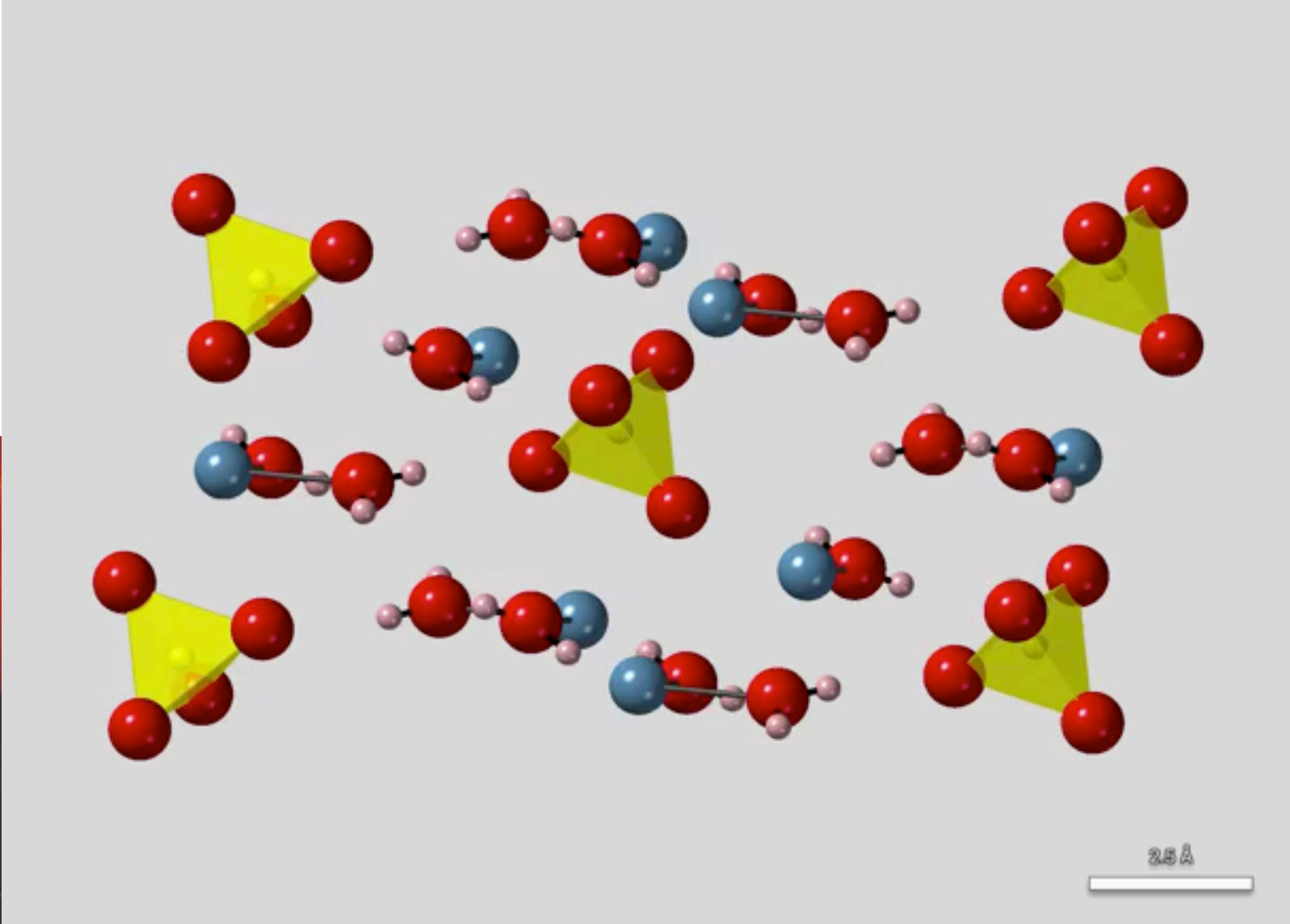
ión 1. skupiny	nábojová hustota (C mm ⁻³)	ión 2. skupiny	nábojová hustota (C mm ⁻³)
Li ⁺	98	-	
Na ⁺	24	Mg ²⁺	120
K ⁺	11	Ca ²⁺	52
Rb ⁺	8	Sr ²⁺	33
Cs ⁺	6	Ba ²⁺	23



ión 1. skupiny	$\Delta_{\text{hydr}}H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	ión 2. skupiny	$\Delta_{\text{hydr}}H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	anión	$\Delta_{\text{hydr}}H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)
Li ⁺	-520	Be ²⁺	-2494	Cl ⁻	-378
Na ⁺	-406	Mg ²⁺	-1921	NO ₃ ⁻	-314
K ⁺	-322	Ca ²⁺	-1577	SO ₄ ⁻	-1045
Rb ⁺	-297	Sr ²⁺	-1443	OH ⁻	-460
Cs ⁺	-276	Ba ²⁺	-1305	O ²⁻	-937

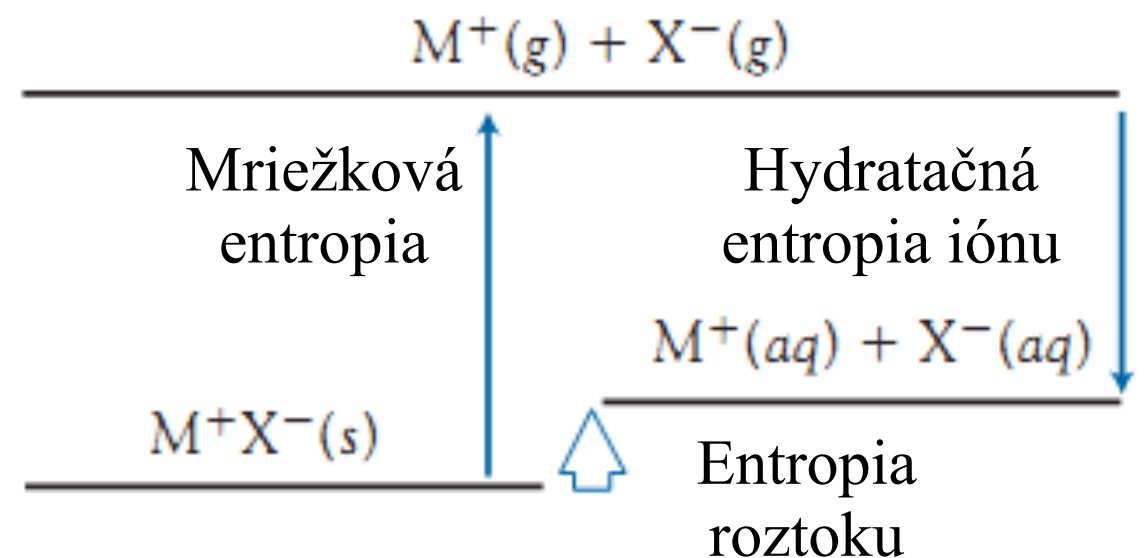
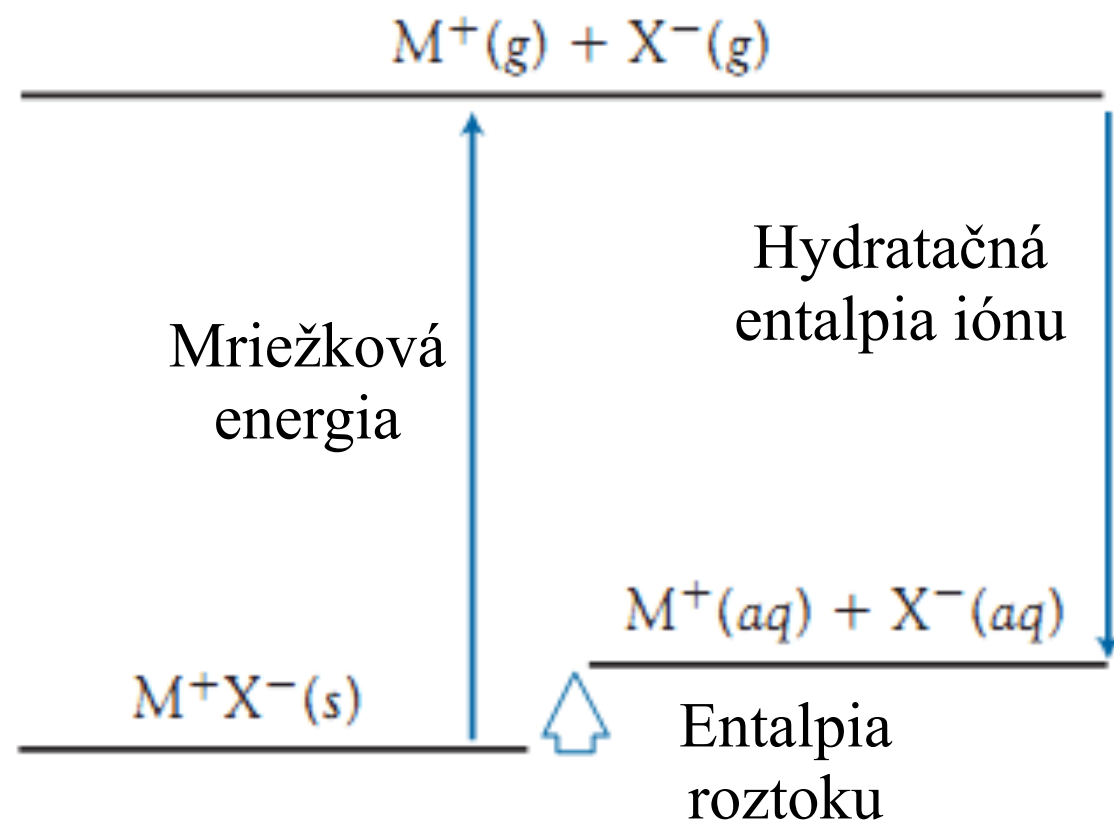
Prvok	MCl ₂			M(NO ₃) ₂			MSO ₄		
	k.č.	$\Delta_{\text{mriež}}U$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_{\text{rozp}}H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	k.č.	$\Delta_{\text{mriež}}U$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_{\text{rozp}}H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)	k.č.	$\Delta_{\text{mriež}}U$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_{\text{rozp}}H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹)
Mg	6	2477	-200	6	2481	-72	7	-	-
Ca	6	2268	-65	4	2268	+63	2	2489	-133
Sr	6	2142	-57	4	2176	+105	0	2577	+89
Ba	2	1971	-90	0	2062	+129	0	2469	+119

- *vysoká nábojová hustota* prvkov 2. skupiny umožňuje existenciu množstva rôznych *polymorfných modifikácií* ich *kryštalohydrátov* $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sadrovec, selenit, alabaster ...)



► **rozpustnosť solí alkalických kovov** - **veľmi dobrá** rozpustnosť vo **vode**

- užitočné činidlá v chemickom laboratóriu (príprava vodných roztokov obsahujúcich **SO₄²⁻**, **NO₃⁻**, **PO₄³⁻** a **X⁻**)



$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

Pre rozpustenie solí platí $\Delta G^\circ < 0$

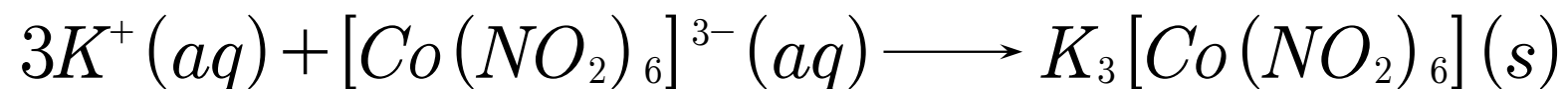
Sol'	Tuhá fáza	Rozpustnosť (mol/100g H ₂ O)	$\Delta U^\circ_{\text{mriež}}$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta H^\circ_{\text{hydr}}$ (kJ.mol ⁻¹)	$T\Delta S^\circ_{\text{mriež}}$ (kJ.mol ⁻¹)	$T\Delta S^\circ_{\text{hydr}}$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta G^\circ_{\text{rozp}}$ (kJ.mol ⁻¹)
NaF	NaF	0.0987	+930	-929	+72	-74	+3
NaCl	NaCl	0.614	+788	-784	+68	-55	-9
NaBr	NaBr.2H ₂ O	0.919	+752	-753	+68	-50	-19
NaI	NaI.2H ₂ O	1.226	+704	-713	+68	-45	-32

- **vypočítané** hodnoty ΔG° sú v súlade s trendom **experimentálne získaných** rozpustností

- **LiI** (ióny s výrazne *rozdielnou veľkosťou*) je rozpustnejší ako **LiF** (*veľkosti iónov sú podobné*)
- **CsI** (podobné rozmery iónov) menej rozpustný ako **CsF** (veľký rozdiel vo veľkostiach iónov)

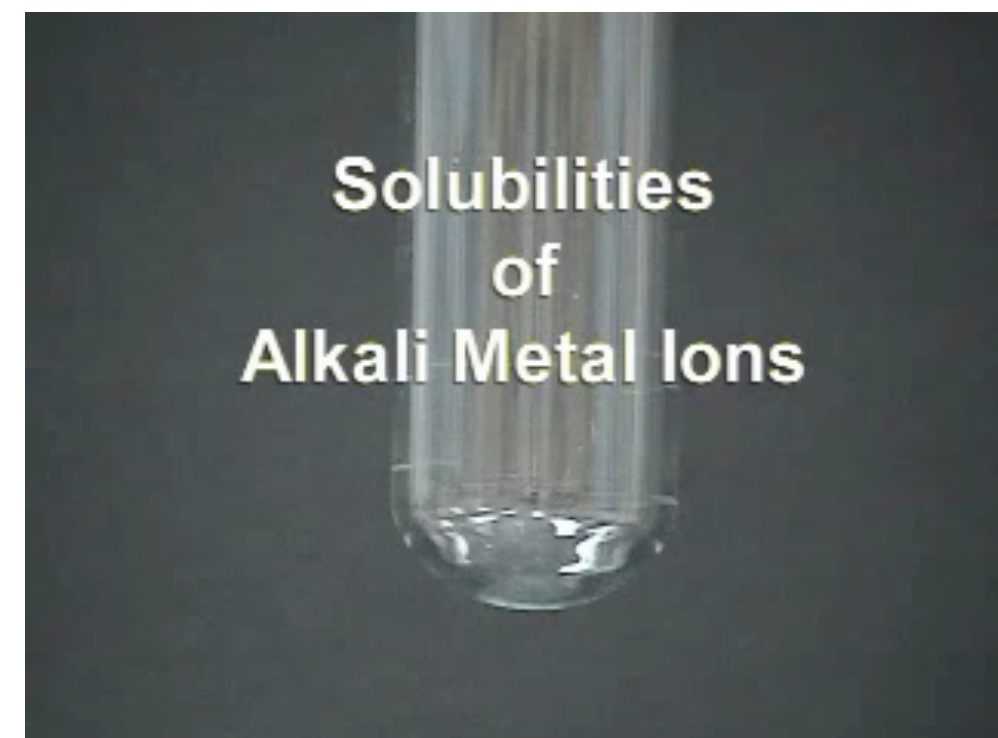
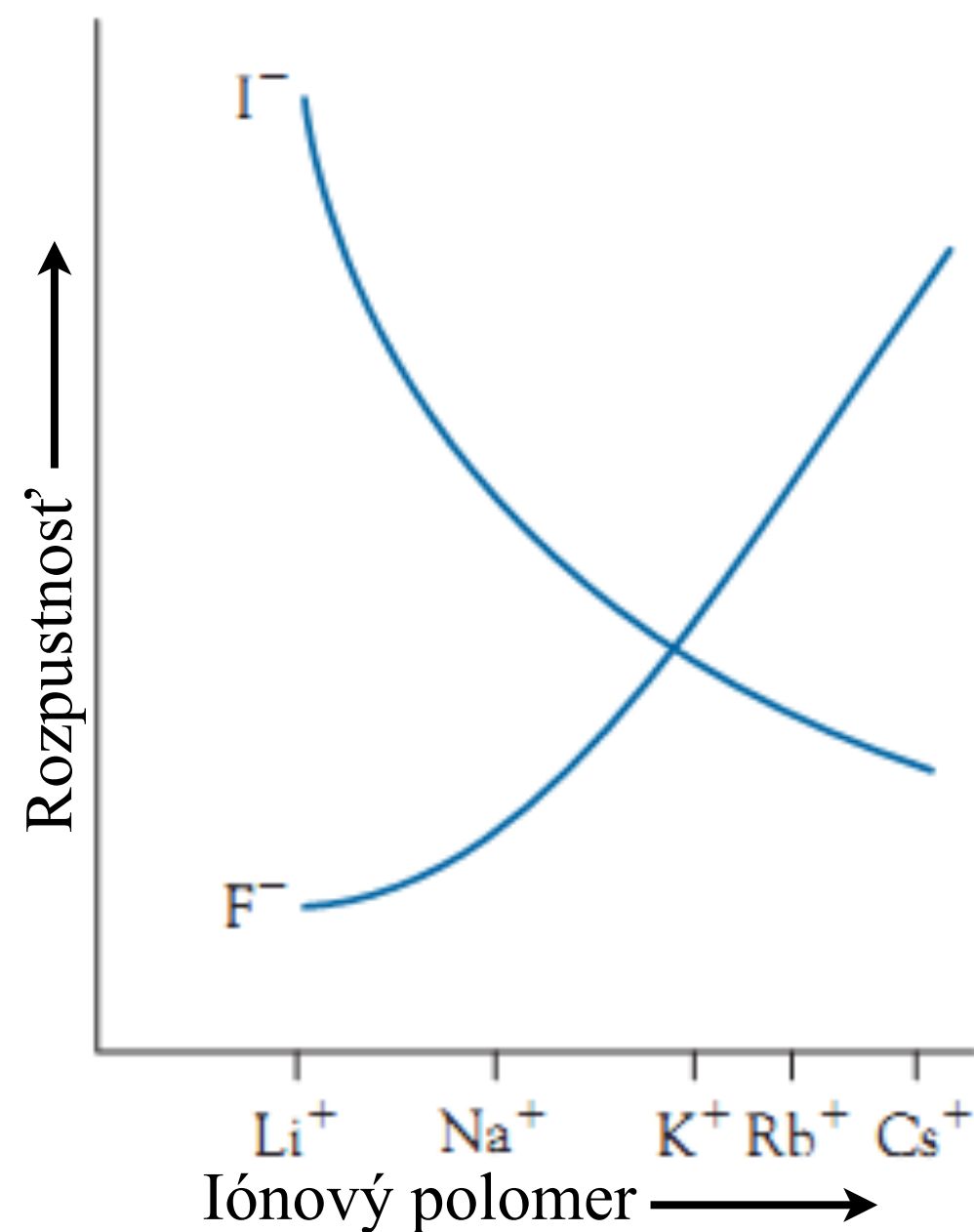
Íón	Polomer (pm)	Sol'	Rozpustnosť (g/100ml H ₂ O)
Li ⁺	73	LiF	0.134
Cs ⁺	181	CsF	367
F ⁻	119	LiI	151
I ⁻	206	CsI	44

- *niekoľko* nerozpustných solí alkalických kovov



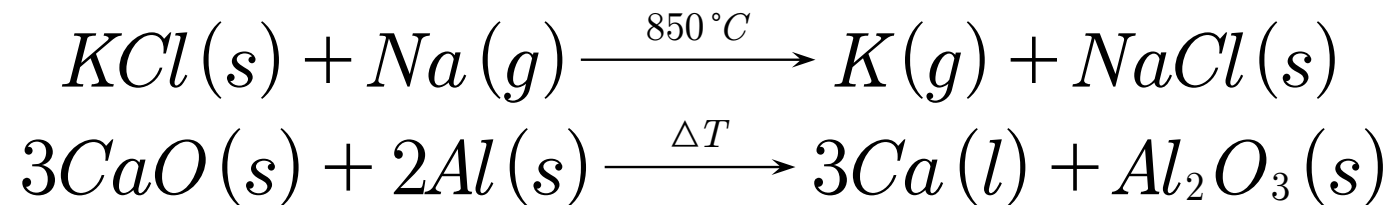
- rozpustnosť hydroxidov a síranov **Mg**, **Ca**, **Sr** a **Ba**

Kov	Rozpustnosť hydroxidov (g/100ml H ₂ O)	Rozpustnosť síranov (g/100ml H ₂ O)
Mg	0.00001	33.7
Ca	0.12	0.26
Sr	1	0.0013
Ba	4.7	0.00002



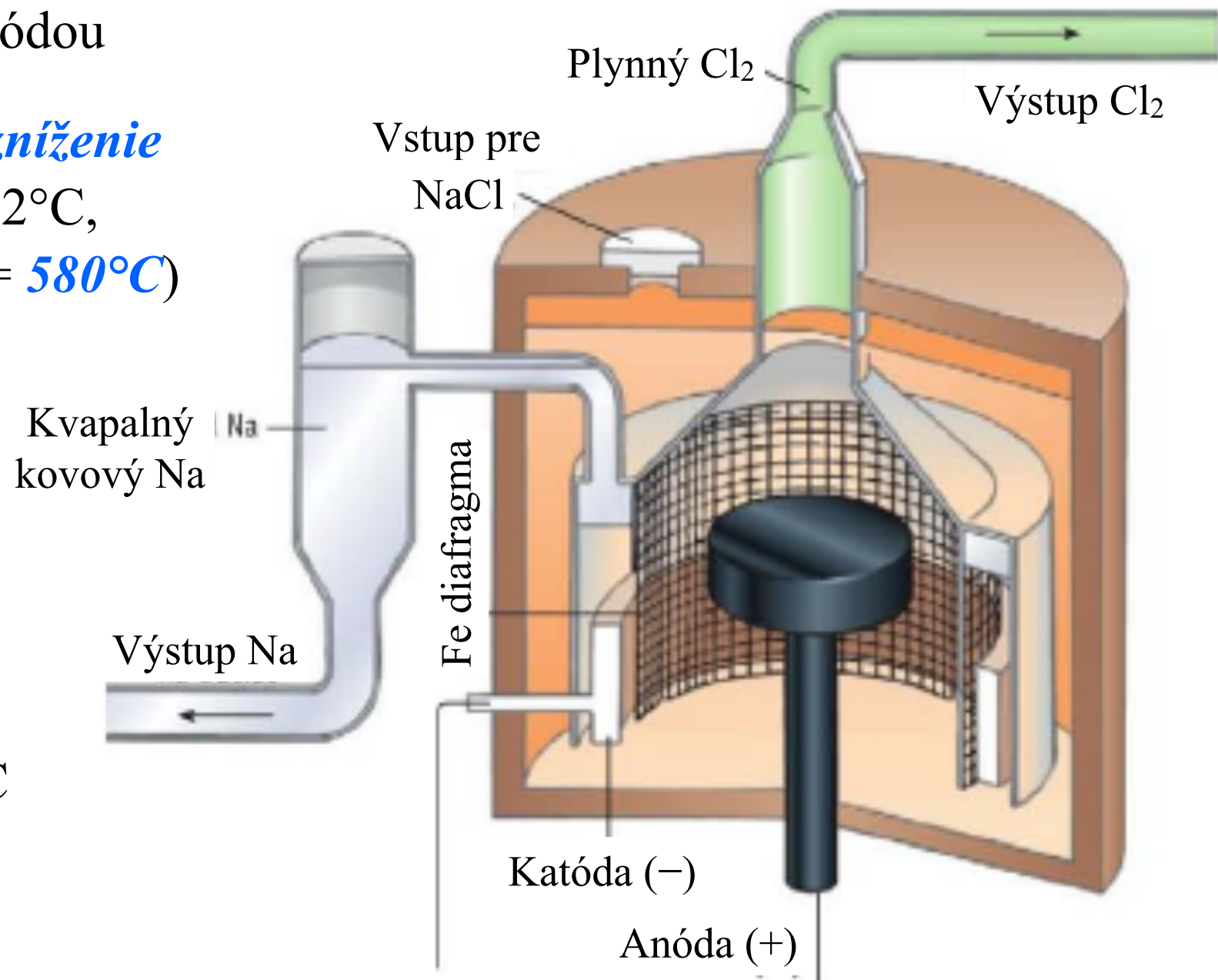
► **výroba alkalických kovov a kovov alkalických zemin:**

- **elektrolýza** roztavených solí
- redukcia solí kovmi, **metalotermické reakcie** (využívajú sa oxidy a halogenidy)



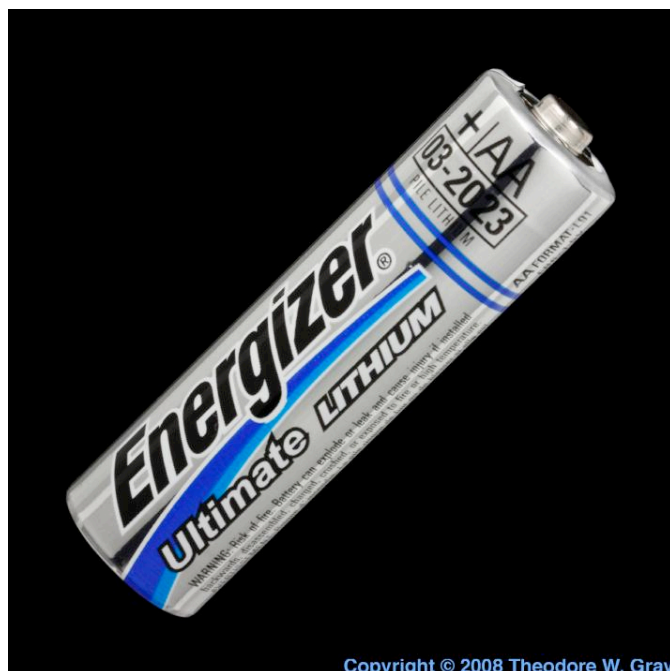
► **priemyselná výroba sodíka (Downov proces):**

- **roztavený NaCl** (t_f $801^{\circ}C$) sa **elektrolyzuje** v cylindrickej nádobe s centrálnou grafitovou anódou a obklopujúcou železnou katódou
- zmes $CaCl_2$ a $NaCl$ sa používa na **zníženie teploty topenia** $NaCl$ (t_f ($CaCl_2$) = $772^{\circ}C$, zmes 33% $NaCl$ a 67% $CaCl_2$ má t_f = **$580^{\circ}C$**)
- katóda a anóda sú oddelené oceľovou **diafragmou** (bráni zmiešavaniu Cl_2 a Na)
- **katóda**: $Na^+(tav) + e^- \rightarrow Na(l)$
- **anóda**: $2Cl^-(tav) \rightarrow Cl_2(g) + 2e^-$
- sodík obsahuje $\sim 0.2\%$ $CaCl_2$, **ochladením** kovovej zmesi na $110^{\circ}C$ sa **vylúči** tuhá **vápenatá nečistota** (klesá na dno taveniny)



► *použitie lítia*

- kov s *najmenšou hustotou* (0.53 g.cm^{-3}), Ir s najväčšou (22.65 g.cm^{-3})
- atraktívne pre účely *zliatin*, kozmické technológie; zliatina LA 141 pozostáva zo 14% Li, 1% Al a 85% Mg má hustotu $1.35 \text{ g.cm}^{-3} \sim$ polovica z hustoty Al
- *najzápornejší E°* zo všetkých prvkov: $\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}(\text{s})$ $E^\circ = -3.05 \text{ V}$
- *najmenej intenzívna* reakcia s vodou z alkalických kovov
- *aktivačná energia* pre reakciu s vodou je v prípade Li väčšia ako pre ostatné alkalické kovy)
- *najväčšia mriežková energia* z alkalických kovov
- najväčšie priemyselné využitie Li je v *mazadlách* (viac ako 60% zo všetkých automobilových mazadiel obsahuje Li, používa sa stearát lítny, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOLi}$, ktorý tvorí po zmiešaní s naftou *rezistentný materiál* voči vode; *netuhne* pri nízkych a je *stabilný* pri vysokých teplotách)

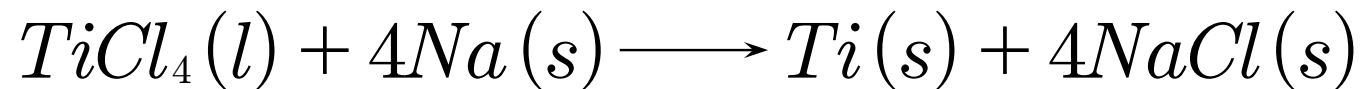


- *lítiové články* a *akumulátory* sú perspektívnym prostriedkom pre dlhodobejšie uchovanie elektrickej energie a ich využitie v *elektronike* stále *rastie*
 - organokovová zlúčenina, *butyllítium*, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ je iniciátor pre *anionické polymerizácie diénov* v organickej chémii
- $$2\text{Li}(\text{s}) + \text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}(\text{hexán}) \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{Li}(\text{hexán}) + \text{LiCl}(\text{s})$$

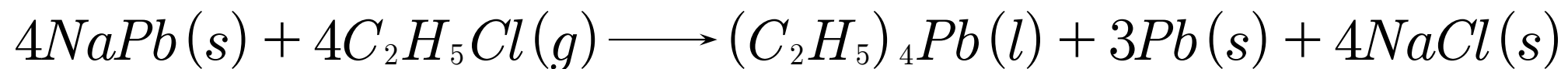


► *použitie sodíka*

- príprava veľkého množstva *sodných zlúčenín*
- použitie pri *extrakcii iných kovov* (Th, Zr, Ta a Ti) redukciou ich zlúčenín Na



- produkcia prídavku k benzínom známemu ako *tetraetylovo* (príprava využíva reakciu medzi zliatinou NaPb a etylchloridom)

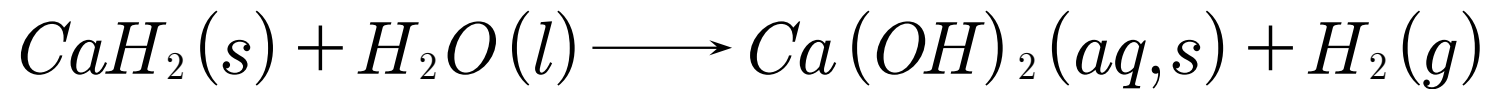


- *priemyselná výroba K* (výroba v elektrolytických článkoch by bola nebezpečná z dôvodu *extrémnej reaktivity*)
- pripravuje sa reakciou **Na(l)** s *taveninou KCl* pri 850°C (rovnováha je posunutá doľava, pri 850°C je draslík plyn $t_v = 766^\circ\text{C}$ a pre sodík $t_v = 890^\circ\text{C}$)
- *odčerpávaním K(g)* z reakčnej zmesi na základe princípu *pohyblivej rovnováhy* sa posunie v smere tvorby K



► príprava a vlastnosti hydridov, halogenidov a sulfidov alkalických kovov a kovov alkalických zemín

- zlúčeniny obsahujúce katióny M^+ a M^{2+} strácajú tendenciu
- k akejkoľvek **oxidačno-redukčnej zmene** (z pohľadu M^{z+})
- **hydridy** MH a MH_2 sú značne **reaktívne** biele kryštalické látky (protolytické, redoxné a komplexotvorné reakcie)
- H^- veľmi silná **BZ** (silnejšia ako OH^-)



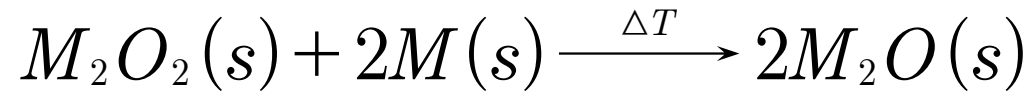
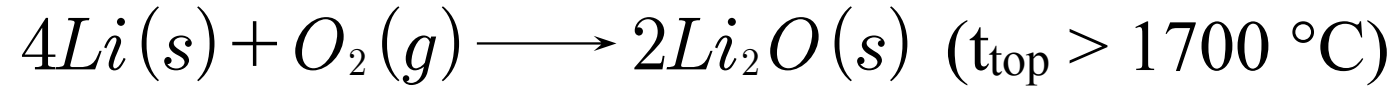
- **CaH_2** prenosný zdroj H_2 , sušenie organických rozpúšťadiel
- **iónové halogenidy** MX a MX_2 sú bezfarebné látky s veľkými hodnotami t_f , t_v a energie kryštálovej štruktúry U_m ($I < Br < Cl < F$), dobre **rozpustné** vo vode (okrem LiF , MF_2 (**CaF_2**))
- z vodných roztokov **kryštalizujú** ako **hydráty** napr. $SrX_2 \cdot 6H_2O$, $BaX_2 \cdot 2H_2O$, $CaX_2 \cdot 6H_2O$ a pod.
- **príprava** MX a MX_2 z **hydroxidov** respektíve **uhličitanov** reakciou s vodnými roztokmi $HX(aq)$
 $MOH(aq) + HX(aq) \longrightarrow MX(aq) + H_2O(l)$
 $MCO_3(aq) + 2HX(aq) \longrightarrow MX_2(aq) + CO_2(g) + H_2O(l)$
- **sulfidy** M_2S (dobré rozpustné vo vode)
- MS (málo rozpustné vo vode)
- podliehajú **hydrolyze** (vznikajú hydrogénsulfidy)



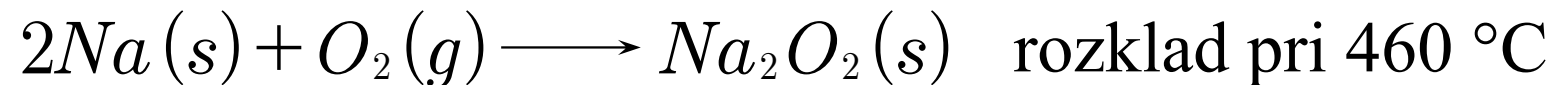
► príprava a vlastnosti oxidov, peroxidov, hyperoxidov, ozonidov a hydroxidov

- M^+ , M^{2+} v závislosti od veľkosti katiónu (*polarizačného účinku*) dochádza k stabilizácii O^{2-} (*oxid*), O_2^{2-} (*peroxid*), O_2^- (*hyperoxid*), O_3^- (*ozonid*)
- najpestrejšie pre alkalické kovy

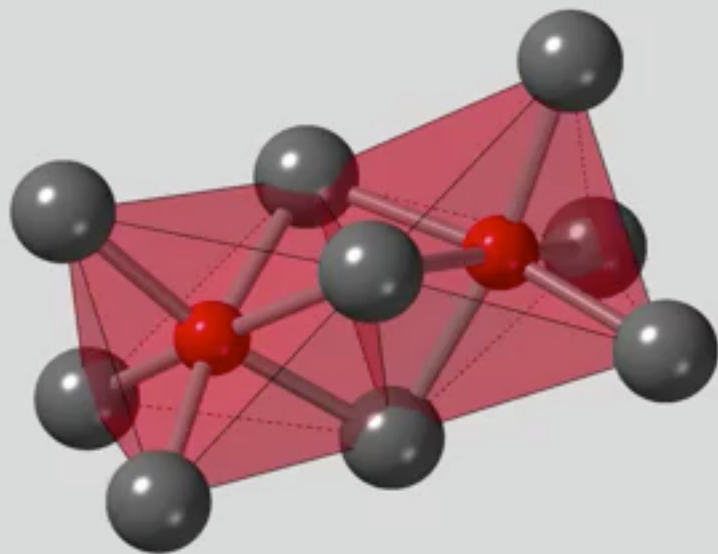
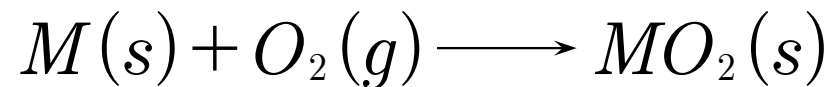
► Oxidy M_2O - *priamou syntézou* len Li_2O , ostatné nepriamo *redukciou* M_2O_2



- peroxidy M_2O_2 - Na_2O_2 (oxidovadlo, bieliaci účinok)



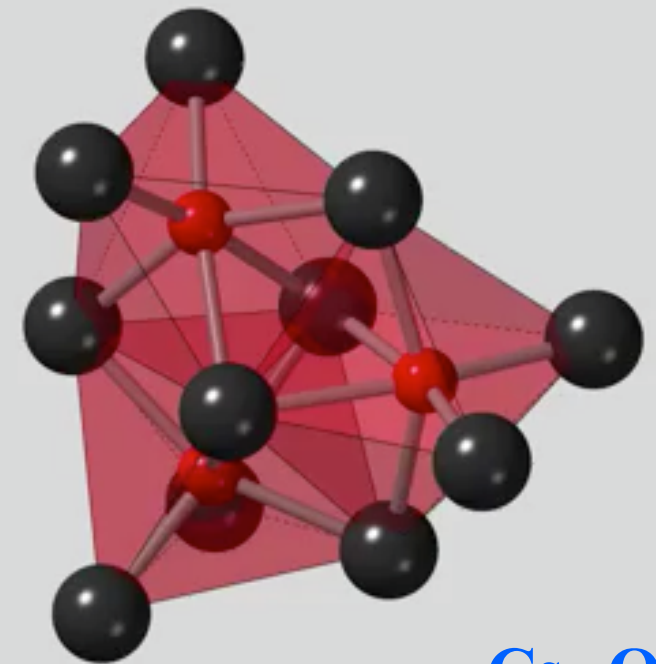
- hyperoxidy MO_2 (KO_2 , RbO_2 , CsO_2) vznikajú priamou reakciou s O_2



Rb_6O

- reakciou Li, Na a K s O_2 vznikajú *znečistené* produkty

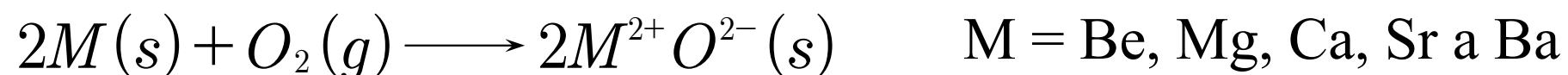
- *suboxidy* Rb a Cs (Rb_6O , Cs_2O_7 a $Cs_{11}O_3$)



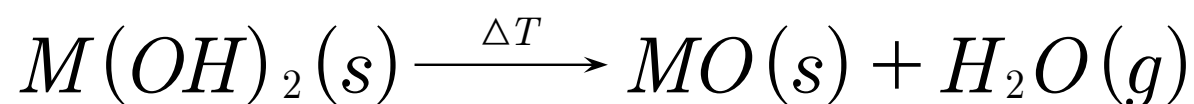
$Cs_{11}O_3$

- Rb_6O lepšie vystihuje vzorec $(Rb^+)_6(O^{2-}) \cdot 4e^-$ poukazujúc na prítomnosť voľných elektrónov

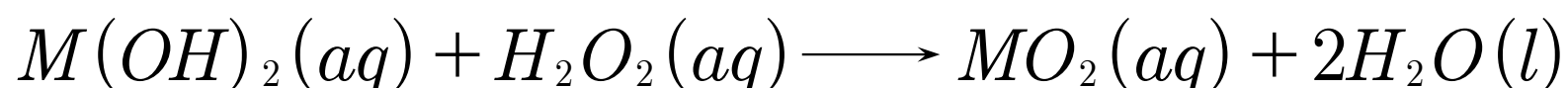
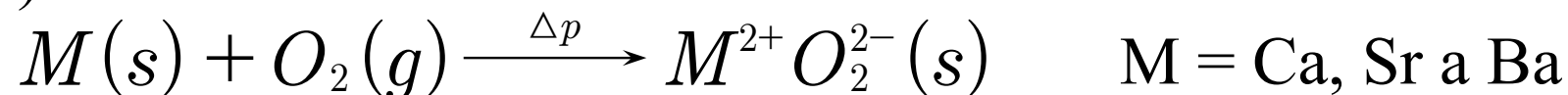
- oxidy **$M^{II}O$** - CaO, SrO, BaO (biele tuhé látky):



- najväčší priemyselný význam **CaO** (*príprava*):



- peroxidy **$M^{II}O_2$** (*príprava*):

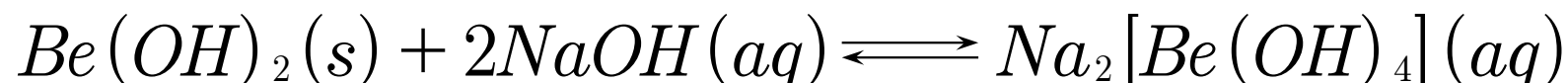


	I. skupina					2. skupina				
	Li	Na	K	Rb	Cs	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Oxidy	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Rb ₂ O	Cs ₂ O	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
Peroxidy	Li ₂ O ₂	Na ₂ O ₂	K ₂ O ₂	Rb ₂ O ₂	Cs ₂ O ₂			CaO ₂	SrO ₂	BaO ₂
Superoxidy		NaO ₂	KO ₂	RbO ₂	CsO ₂					

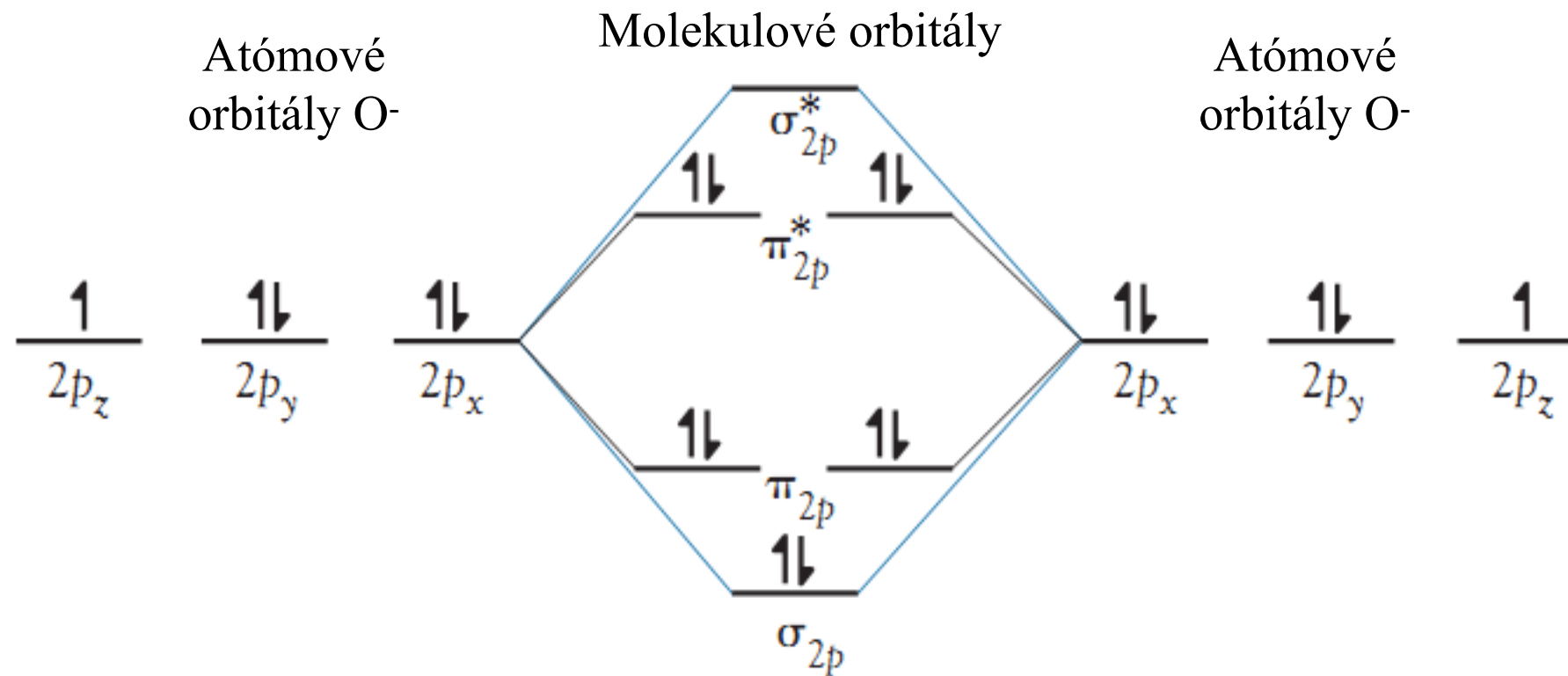
(vyznačené zlúčeniny sú hlavnými produktami priamej reakcie kovu s kyslíkom)

► *hydroxidy*

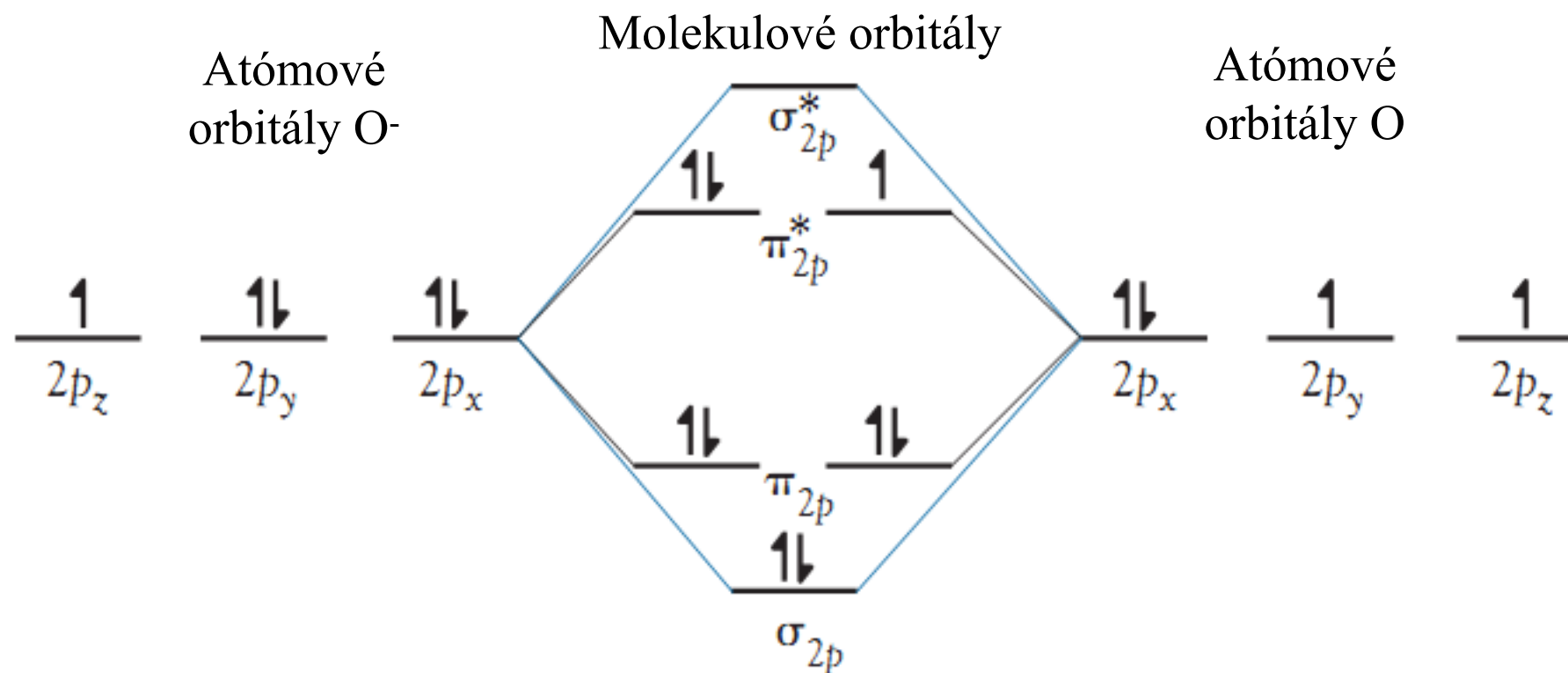
- alkalické kovy (**LiOH**, **NaOH**, **KOH**, **RbOH**, **CsOH**; najsilnejšie zásady)
- LiOH *málo rozpustný* vo vode
- kovy alkalických zemín (**Be(OH)₂**, **Mg(OH)₂**, **Ca(OH)₂**, **Sr(OH)₂**, **Ba(OH)₂**)
- Be(OH)₂ je *amfotérny*



- **Na₂O₂** - diamagnetická látka s aniónom O₂²⁻ (vázbová vzdialenosť O–O je okolo 149 pm, väčšia ako v prípade molekuly O₂ - 121 pm)

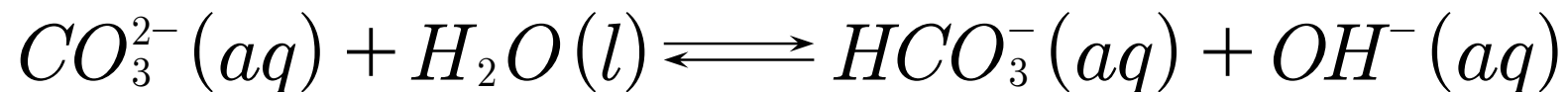


- **hyperoxydy MO₂** - paramagnetická látka s aniónom O₂⁻ (dĺžka väzby O–O je 133 pm, menej ako v O₂²⁻, ale o niečo viac ako v molekule O₂)

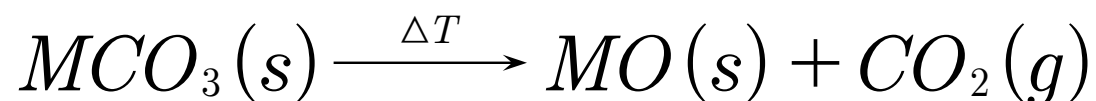


► Štruktúra a vlastnosti uhličitanov a síranov

- $M^I_2CO_3$ - *termicky stále*, tavia sa bez rozkladu (okrem Li_2CO_3)
- dobre *rozpuštné* vo *vode* (okrem Li_2CO_3)
- M^IHCO_3 - zahrievaním sa *rozkladajú* ($LiHCO_3$ nie je známy)
- *vodné roztoky* $M^I_2CO_3$ a M^IHCO_3 sú *zásadité* (*hydrolyza*, Na_2CO_3 sa často používa namiesto $NaOH$)

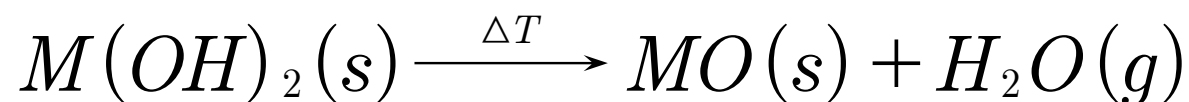


- $M^{II}CO_3$ - *iónové* zlúčeniny, *termicky nestále* látky, *nerozpuštné* vo vode

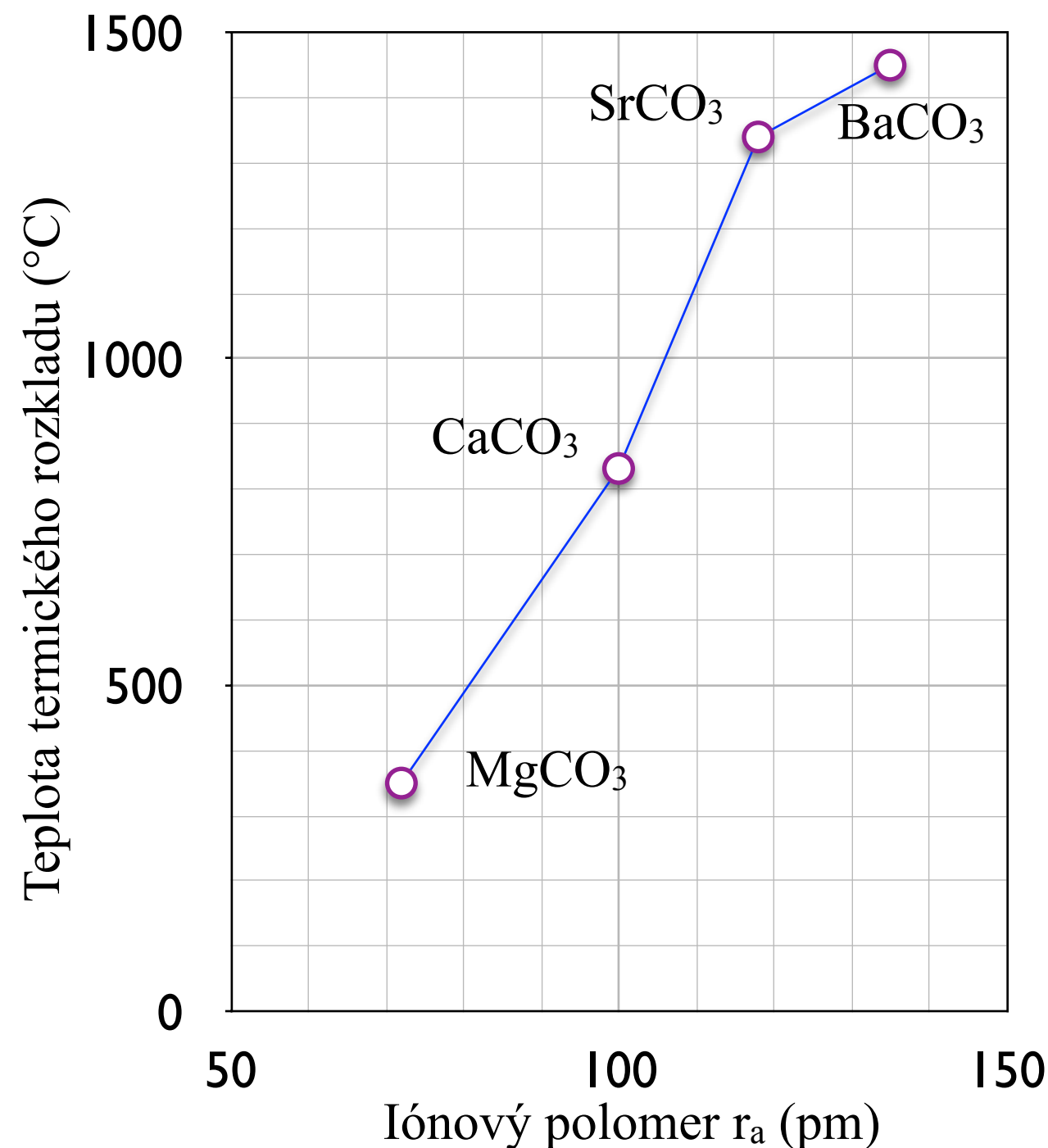
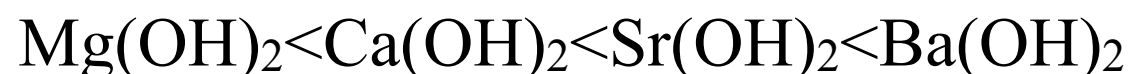


- *termická stabilita rastie* s iónovým polomerom katiónu:
 $MgCO_3 < CaCO_3 < SrCO_3 < BaCO_3$
- $M^{II}(HCO_3)_2(aq)$ sú *stále* len vo *vodnom roztoku sytenom CO_2*

- *termická dehydratácia* $M(OH)_2$

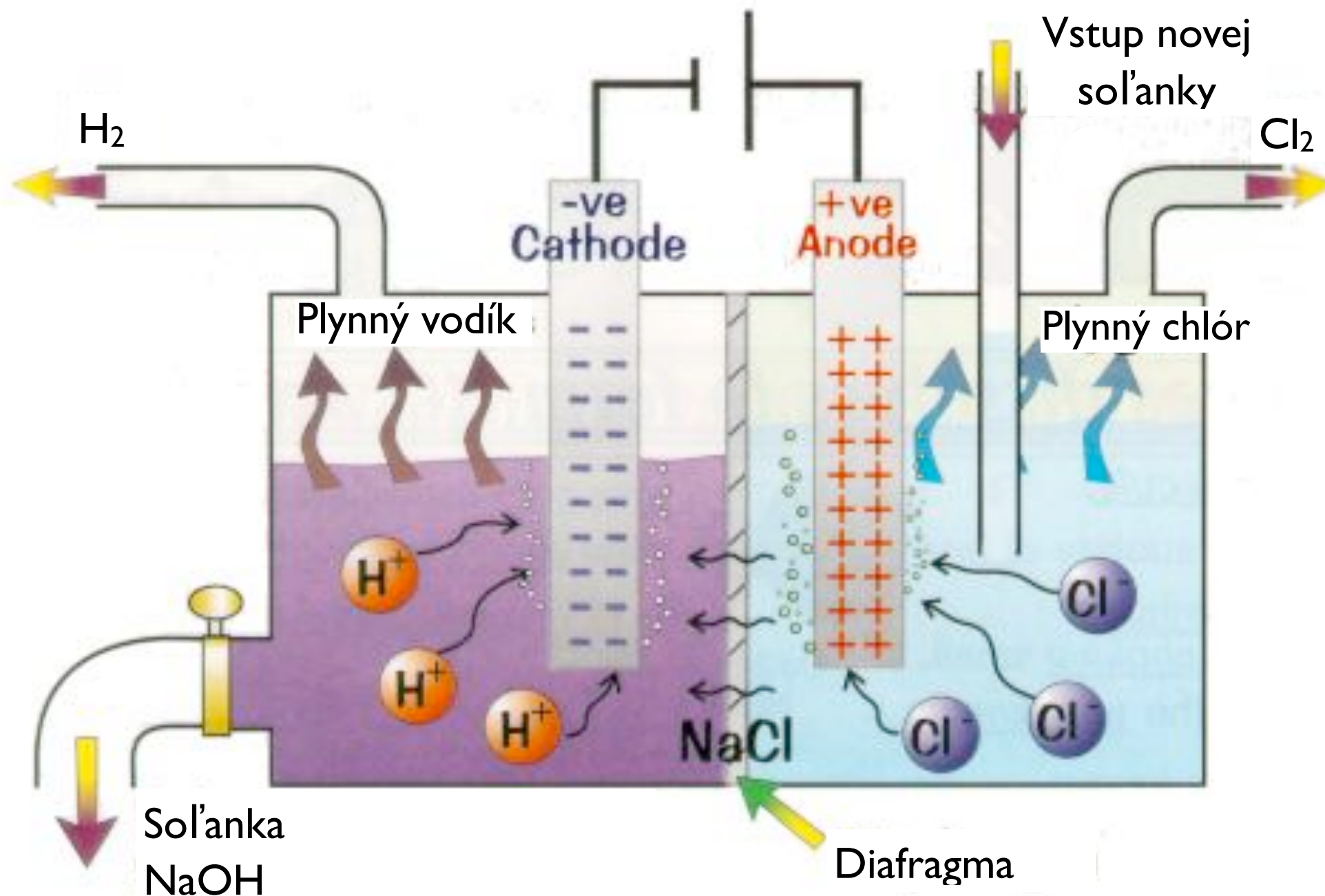


- *termická stabilita rastie* s iónovým polomerom katiónu *analogicky* ako u uhličitanov:



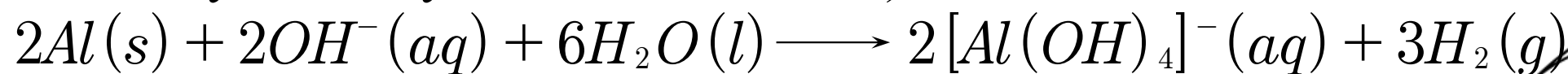
► výroba a použitie hydroxidu sodného a uhličitanu sodného

- **KOH** a **NaOH** sú **najbežnejšie chemikálie** v laboratóriu
- vyrábajú sa **elektrolýzou vodných roztokov chloridov** (v prírode často znečistené zlúčeninami Ca^{2+} , Mg^{2+} a SO_4^{2-}) v **elektrolýzéri s diafragmou** (oceľová katóda a grafitová anóda)
- spolu s NaOH(aq) vznikajú $\text{Cl}_2(\text{g})$ a $\text{H}_2(\text{g})$ (je **znečistený**)
- náhrada oceľovej katódy **ortuťovou katódou** (**čistý** NaOH)



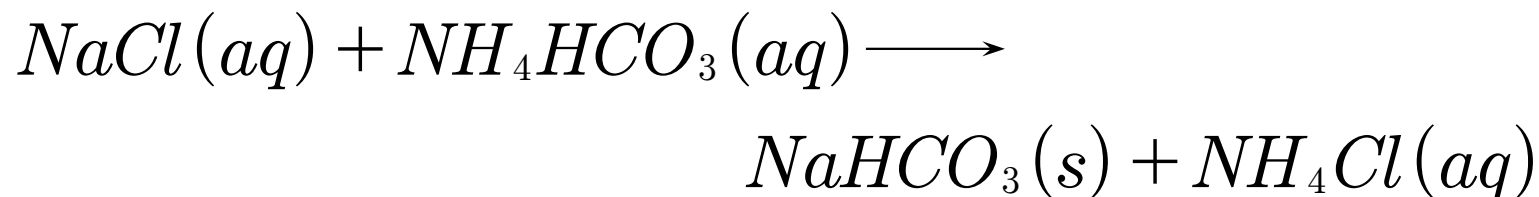
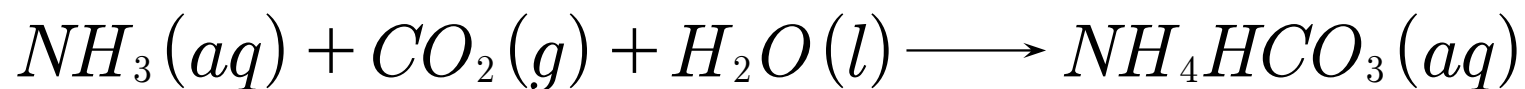
► **komerčné využitie NaOH**

- 30% produkcie NaOH ako **reagent** v **organických chemických fabrikách**
- 20% sa využíva na **syntézu anorganických chemikálií**
- 20% NaOH spotrebuje **textilný** a **papiernický priemysel**
- zostávajúcich 30% sa využíva pre **množstvo rôznorodých procesov**
- NaOH je **najdôležitejšia zásada** v chemickom laboratóriu
- v **domácnosti** (lúh), reaguje s **mastnotou** (kuchynské spotrebiče, pri upchatí odtokov); v niektorých komerčných produktoch na čistenie odtokov sa k NaOH **pridáva práškový hliník** (bublajúci vodík spôsobuje intenzívne premiešanie kvapaliny, ktoré **zvyšuje kontakt** mastnoty s čerstvým roztokom NaOH):

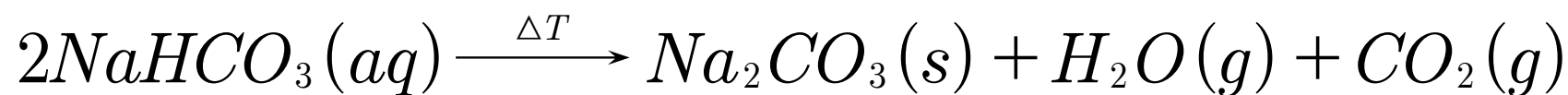


- **výroba Na₂CO₃ Solvayovým spôsobom (prevažne)**

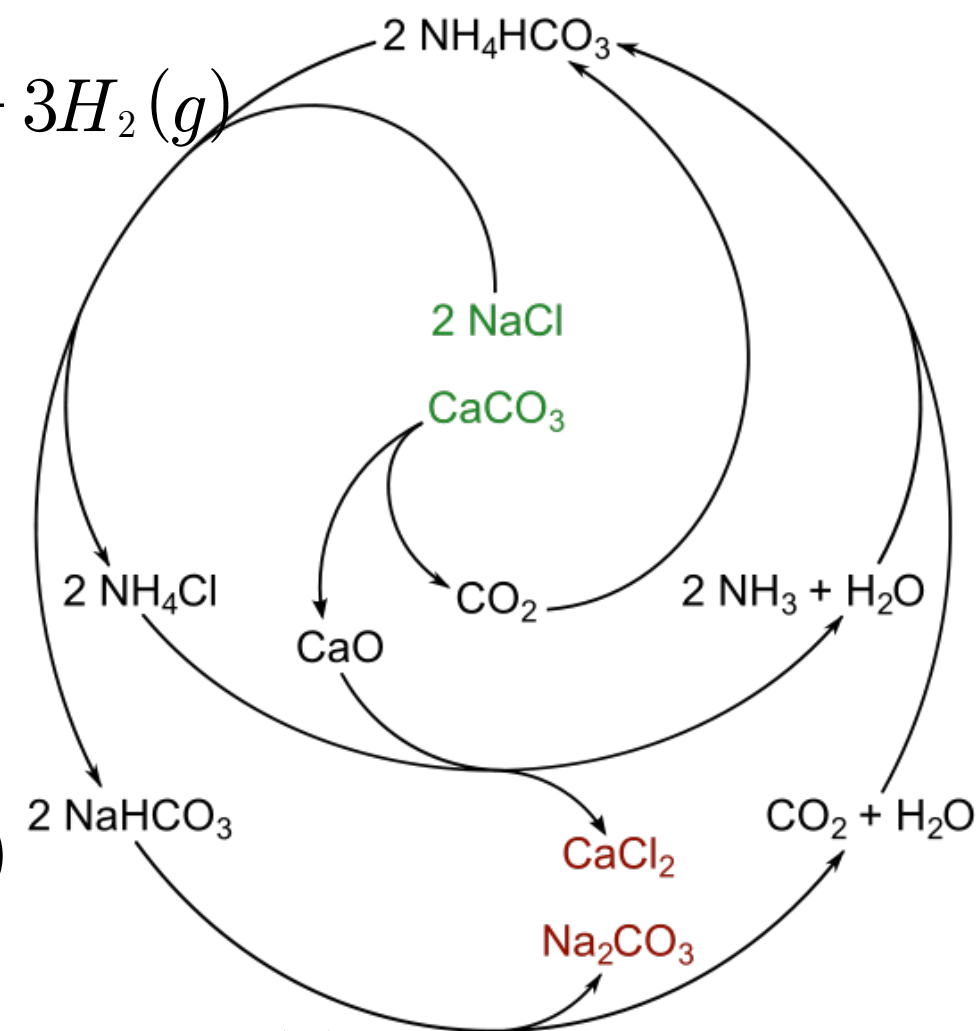
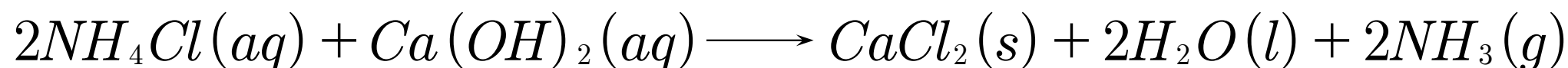
- vodný roztok NaCl(aq) sa sýti NH₃(g) a CO₂(g):



- **kalcinácia:**

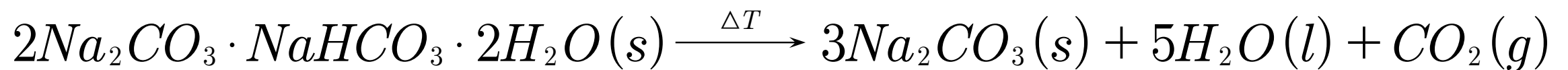


- **regenerácia NH₃:**

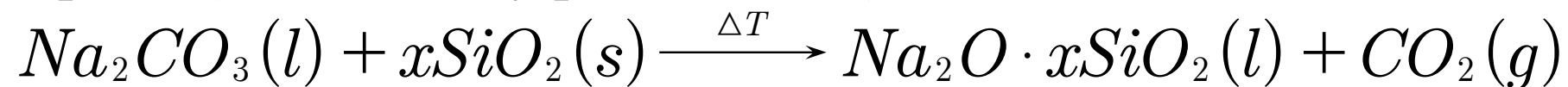


► **priemyselná výroba Na_2CO_3 z trony**

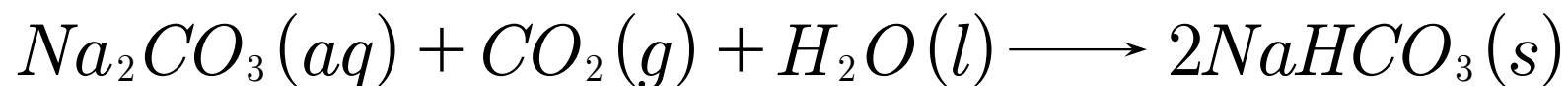
- **USA** - 90% sa vyrába z **minerálu trona** (**$\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**)
- trona sa **t'aží** podobným spôsobom ako **uhlie** (400 m pod zemou), **drví** sa a potom **kalcinuje** v rotačných peciach
- $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$ sa **rozpustí** vo vode, nečistoty sa **odfiltrujú** a **odparuje** sa do sucha (získa sa $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$)
- **čistá sóda** sa získa zahrievaním tohto produktu v rotačných peciach



- **komerčné využitie uhličitanu sodného** ~ 50% produkcie Na_2CO_3 na **výrobu skla** (Na_2CO_3 , SiO_2 (piesok) a iné zložky pri ~ 1500°C):



- odstránenie iónov kovov alkalických zemín z vody (**zmäkčovanie vody**)
- **hydrogenuhličitan** sodný je vo vode **menej rozpustný** ako uhličitan sodný:



- **suché hasiace prístroje** a spolu s $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ako **prášok do pečiva** (plnivo):



► *dôležité zlúčeniny alkalických kovov a kovov alkalických zemín:*

NaCl - *milióny ton sa využíva na produkciu Na, NaOH, Na₂CO₃/NaHCO₃, Na₂SO₄, HCl a jedlá soľ*



Li₂CO₃ - *tvrdenie skla a porcelánový smalt*



KNO₃ - *silné oxidačné činidlo využívané v strelnom prachu a pri výrobe výbušnín*

CaCO₃ - *v prírode vo forme minerálov (vápenec, mramor, krieda a korál), používa sa ako stavebný materiál*



NaOH - *najdôležitejšia priemyselná zásada, použitie na bielenie, výroba Na₃PO₄*



- *výroba skla, prášok do pečiva (uvolňuje CO₂ pri 50 až 100 °C), hasiace prístroje*

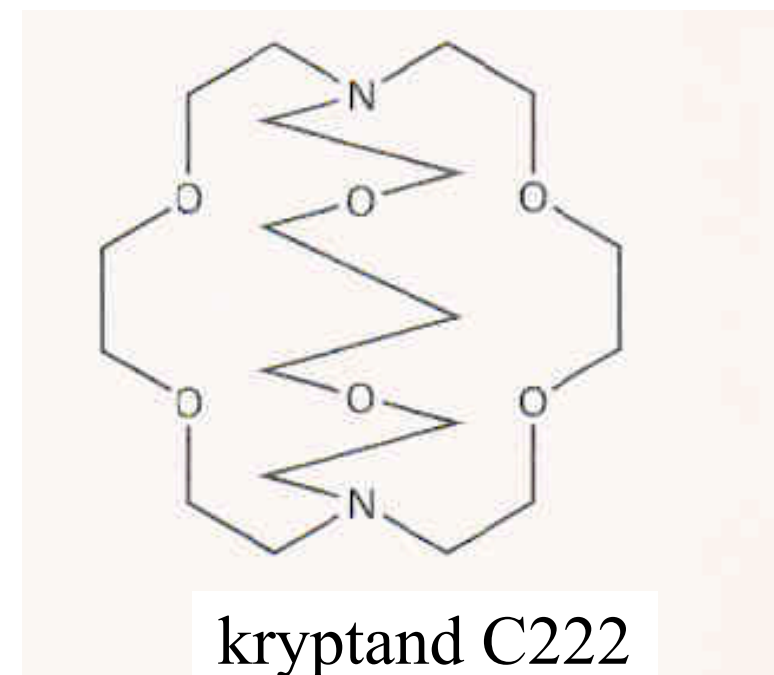
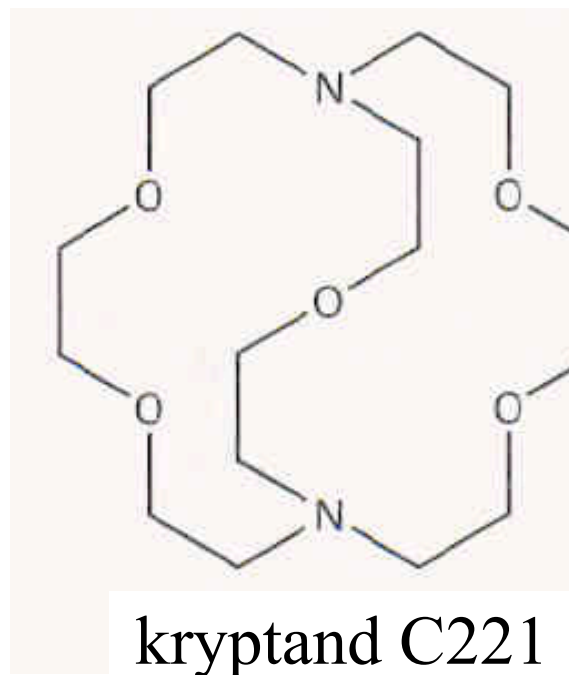


Na₂CO₃
NaHCO₃



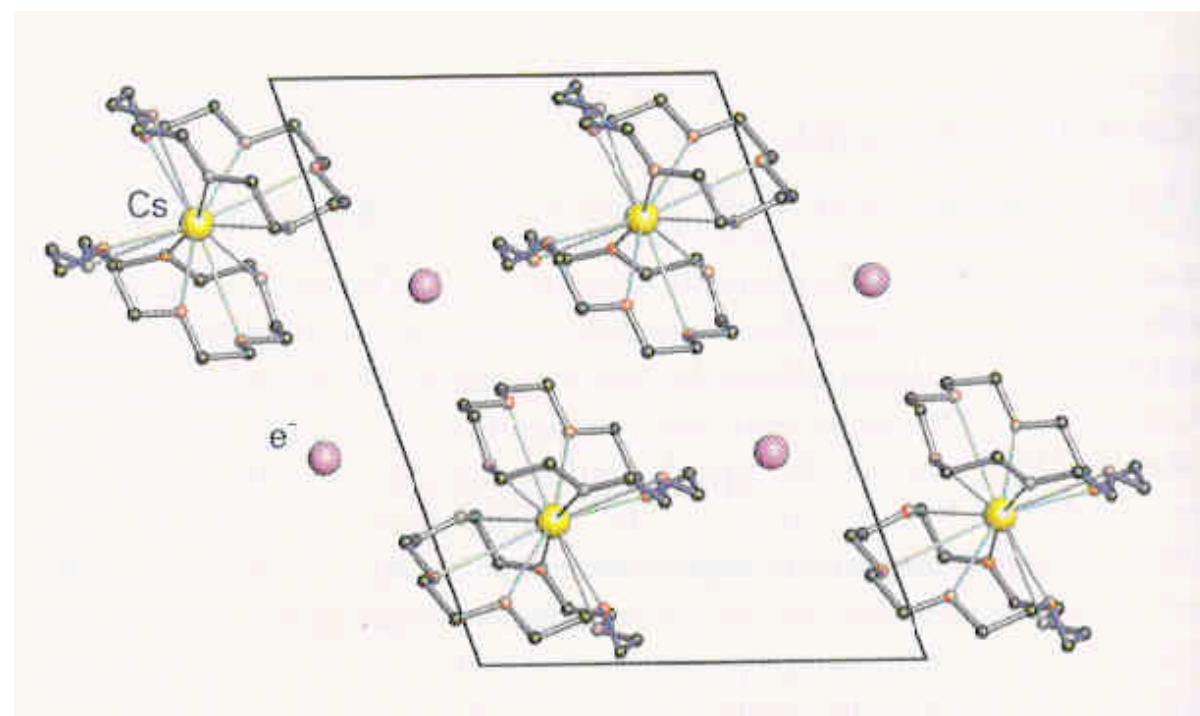
► *koordináčné zlúčeniny alkalických kovov a kovov alkalických zemín*

- značná veľkosť a elektrónová konfigurácia katiónov M^+ , M^{2+} *nedáva dobré predpoklady pre tvorbu KZ*
- boli pripravené zlúčeniny alkalických kovov pripomínajúce KZ (cyklické polyétery - *koronandy* (crown-étery) a *bicyklické kryptandy*)
- dochádza k tvorbe *koronátov* a *kryptátov*, $[Na(18-an-6)]^+$, $[Na(C222)]^+$

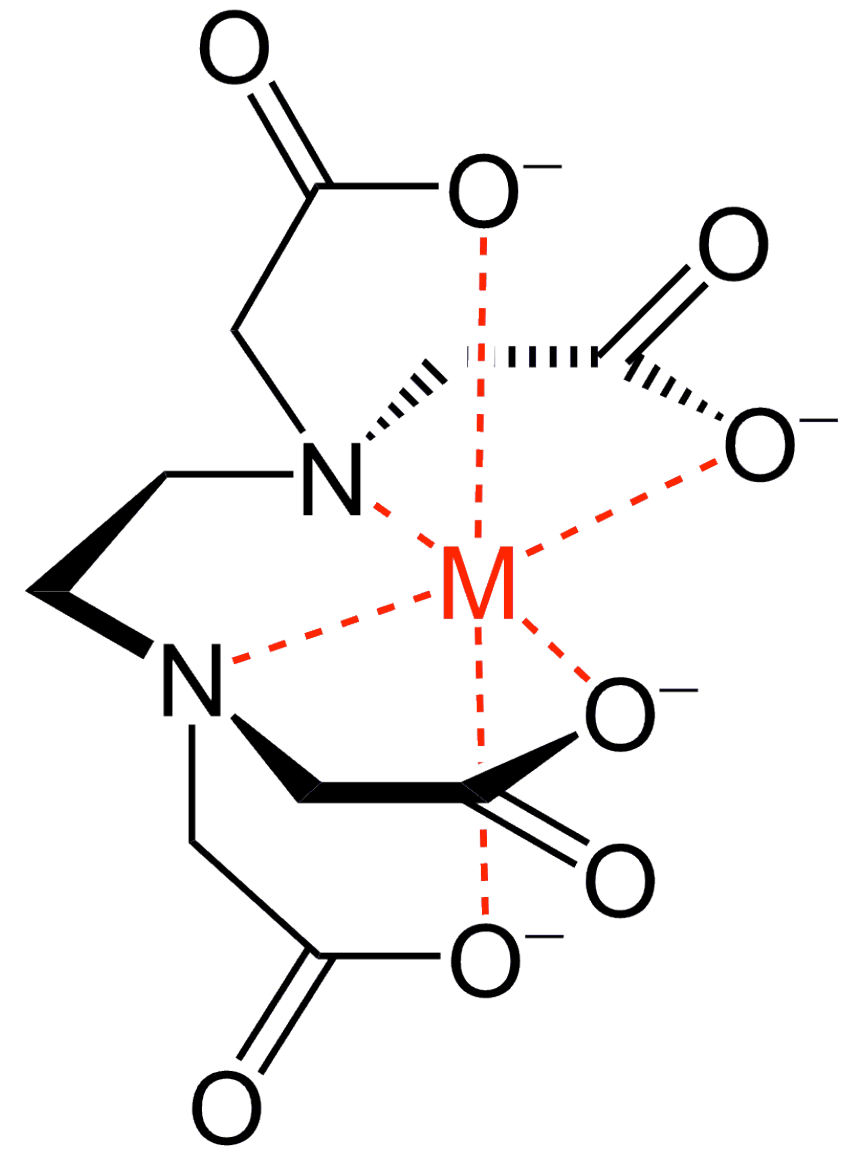
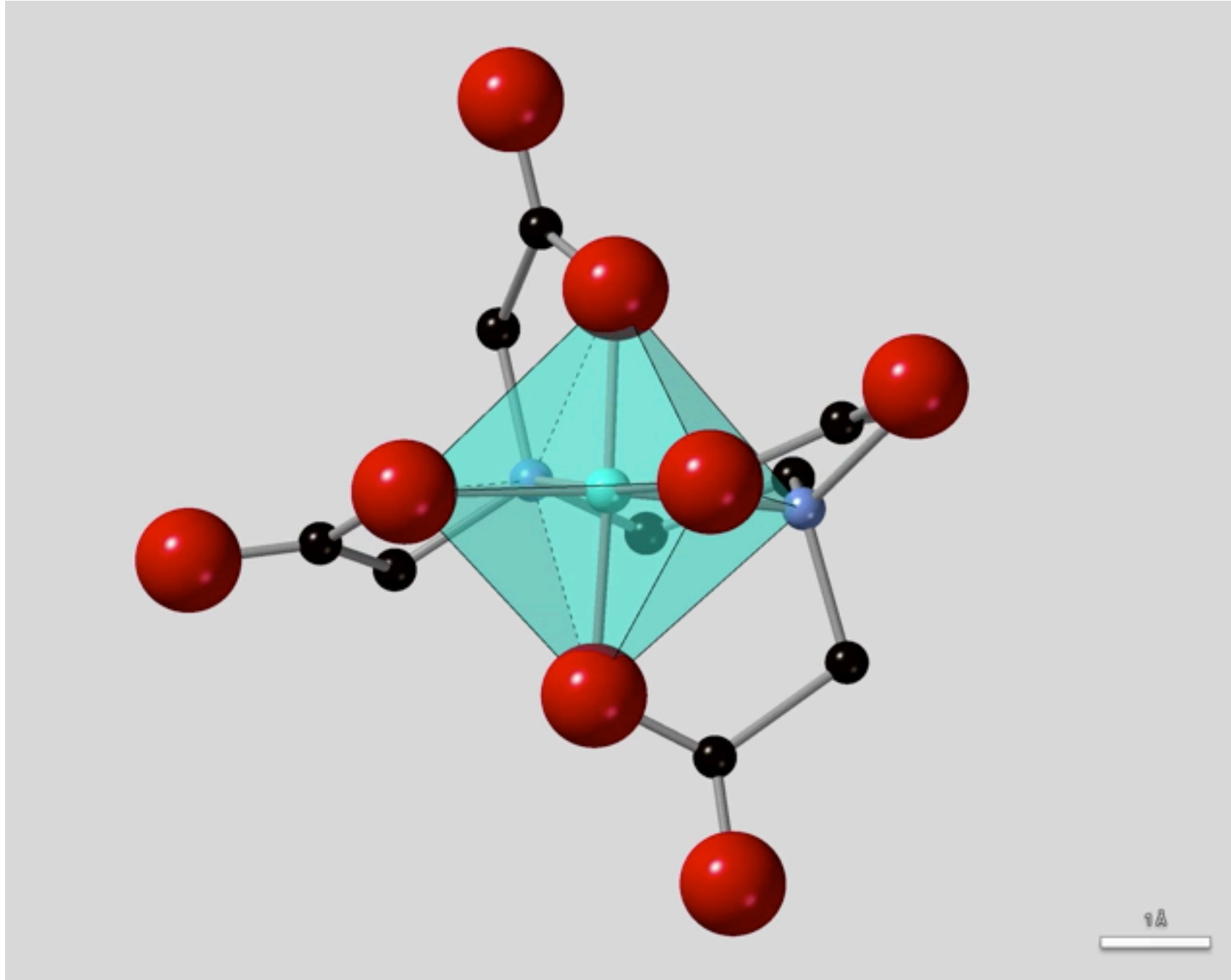


1,4,7,10,13,16-hexaoxacyklooktadekán
(18-koronand-6-éter = 18-anO6)

Štruktúra $[Cs(18-an-6)_2]^+ 2e^-$



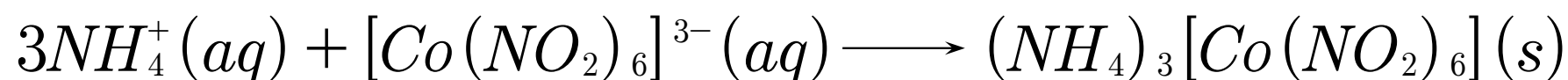
- *kovy alkalických zemín* tvoria veľkú skupinu KZ s N^- , O^- a S^- *donorovými acyklickými chelátovými ligandmi* (etyléndiamino-tetracetátový(4-) anión - edta^{4-})



- $[\text{M}(\text{edta})]^{2-}$ - päť päťčlánkových chelátových kruhov (metalocykly), veľká stabilita týchto KZ
- komplexometrické stanovenie iónov kovových prvkov (Ni^{2+} , Co^{2+} a pod.)

• *podobnosť amónneho katiónu na katióny alkalických kovov*

- správa sa v mnohých prípadoch *ako ión alkalického kovu*
- *nízko nábojový* katión práve ako katióny alkalických kovov
- *polomer* NH_4^+ (151 pm) je veľmi blízky polomeru K^+ (152 pm)
- *viac* sa však podobá na soli Cs^+ a Rb^+
- *podobnosť* na ióny M^+ najmä v prípade *zrážacích* reakcií (všetky jednoduché zlúčeniny sú vo vode rozpustné, v prítomnosti veľkých aniónov vznikajú zrazeniny:



► **lítium** - vyskytuje sa v **mineráloch**, odkiaľ sa postupne **vylučuje do vody** (niektoré minerálne vody obsahujú až 7 mg/dm³ Li)

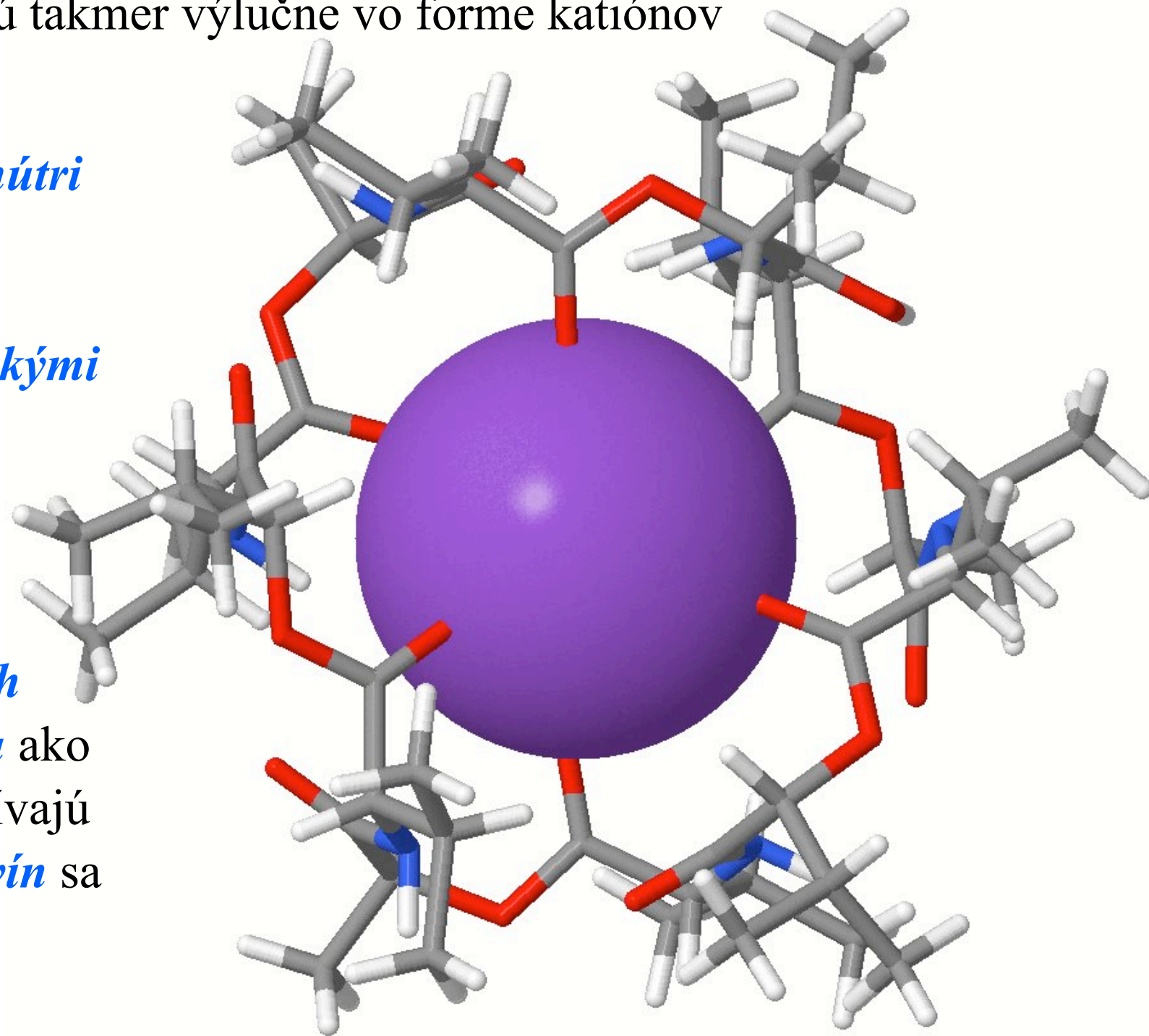
- lítium môže **vytesniť sodík z buniek** (rovnako rýchlo ako sodík do buniek vstupuje, ale vylučuje sa z nich 8x pomalšie)
- dnes je už **t'ažko nahraditeľným liekom** (niektoré psychiatrické indikácie: mániodepresívne a schizoafektívne psychózy)
- **mimo psychiatrickej oblasti** sa využívajú zlúčeniny lítia pri migrénach, chronických bolestiach hlavy a pri liečbe herpes simplex
- **salicylan lítny** na odstraňovanie obličkových kameňov (lítne soli kyseliny močovej sú výborne rozpustné)
- **bromid lítny** ako hypnotikum a sedatívum
- **nevýhodou Li** je **malý terapeutický index** (pomer medzi toxicitou a terapeutickou dávkou)



Copyright © 2008 Theodore W. Gray

► *sodík a draslík*

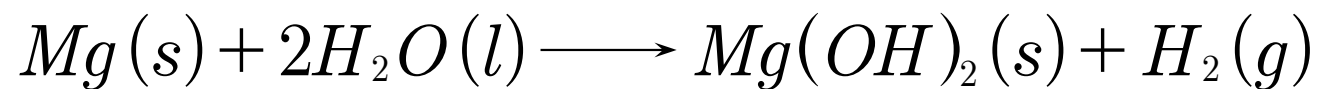
- *elektrolytové hospodárenie* organizmu
- v *organizmoch* sa Na a K vyskytujú takmer výlučne vo forme katiónov
- $\text{Na}^+(\text{aq})$ a $\text{K}^+(\text{aq})$
- $\text{K}^+(\text{aq})$ sa nachádza prevažne vo *vnútri buniek*, $\text{Na}^+(\text{aq})$ v *mimobunkovej kvapaline*
- katióny Na^+ a K^+ vytvárajú *s cyklickými ligandmi transportné biokomplexy*
 $K_{\text{st}}(\text{K}) \approx 10^6 > K_{\text{st}}(\text{Na}) \approx 10^1$
- K^+ prechádza cez membránu oveľa účinnejšie (“*draslíková pumpa*”)
- K^+ prechádza z pôdy *do rastlinných organizmov* v oveľa *väčšom rozsahu* ako Na^+ ⇔ v poľnohospodárstve sa používajú *draselné hnojivá*, zatiaľ čo do *potravín* sa pridáva sodík (NaCl)
- *zlúčeniny alkalických kovov* majú významnú úlohu pri *prenose nervových signálov* a *činnosti srdca*, *regulácii množstva vody*, *osmotického tlaku* a *syntéze* niektorých látok v organizmoch



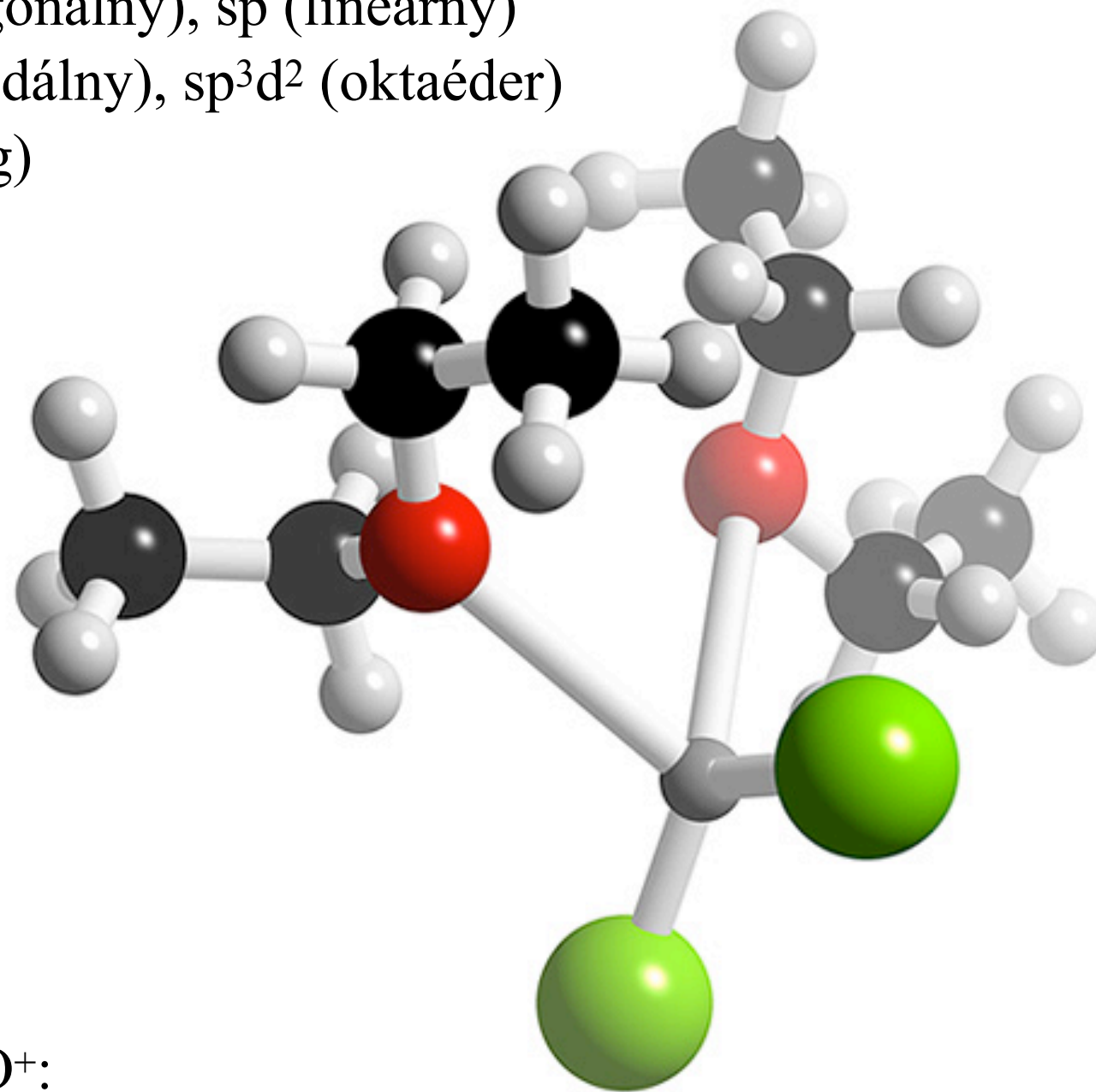
komplex s valinomycínom

► *berýlium a horčík*

- **väzby** atómov Be a Mg **nemajú** tak výrazný **iónový charakter** ako atómy kovov alkalických zemín (menší podiel iónovosti pre zlúčeniny Be)
- nárast iónového charakteru: **Be < Mg < Ca < Sr < Ba**
- **hybridizácia (Be)**: sp^3 (tetraedrický), sp^2 (trigonálny), sp (lineárny)
- **hybridizácia (Mg)**: sp^3d (trigonálne bipyramidálny), sp^3d^2 (oktaéder)
- najčastejšie **koordináčné číslo** 4 (Be) a 6 (Mg)
- **fyzikálne a chemické vlastnosti Be a Mg**
- pary zlúčenín **Be** sú **prudko jedovaté** (nahradenie Mg^{II} v enzýmoch Be^{II})
- reagujú s O_2 (**MO**), N_2 (**M_3N_2**) a X_2 (**MX_2**)
- s H_2O reaguje len **Mg**:



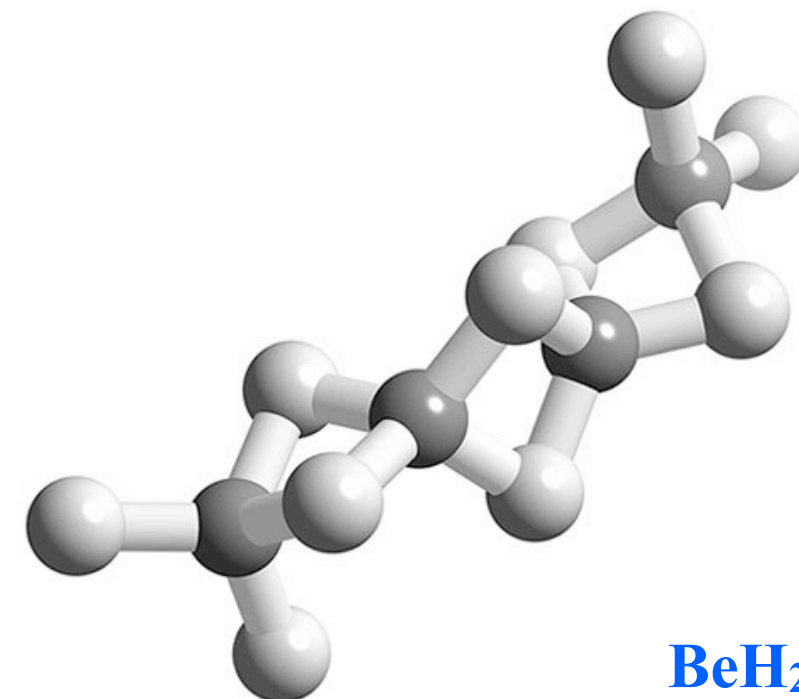
- **sušenie** organických rozpúšťadiel **Mg**
- s RX: **$Mg(s) + RX(solv) \rightarrow RMgX(solv)$**
- (alkylhalogenidy RX, arylhalogenidy ArX)
- Be a Mg sú **neušľachtilé kovy**, reagujú s H_3O^+ :



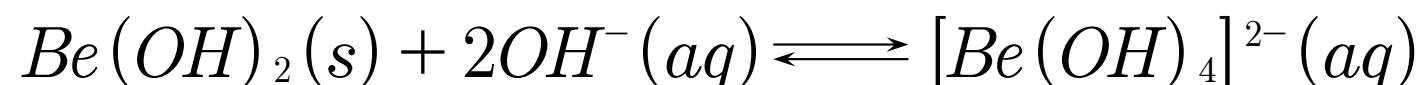
$BeCl_2(OEt)_2$

► *hydridy a halogenidy Be a Mg*

- **BeH₂** (k.č. 4) - reťazcová štruktúra, *elektrónovo-deficitné* väzby Be-H-Be
- **MgH₂** - *prechod* medzi elektrónovo-deficitnými väzbami a iónovou štruktúrou CaH₂
- halogenidy **BeX₂** - reťazcová štruktúra (k. č. Be = 4)
- halogenidy **MgX₂** - vrstevnatá štruktúra (k. č. Mg = 6)
- komplexné anióny **[MgX₄]²⁻** sú menej stáble ako [BeX₄]²⁻



- *hydroxidy Be a Mg* vo vode *málo rozpustné* tuhé látky, pripravujú sa *zrážaním*
- **Be(OH)₂** jediný *amfotérny* hydroxid prvkov 1. a 2. skupiny:

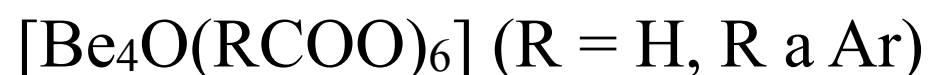


• *príprava a vlastnosti soli oxokyselín Be^{II} a Mg^{II}*

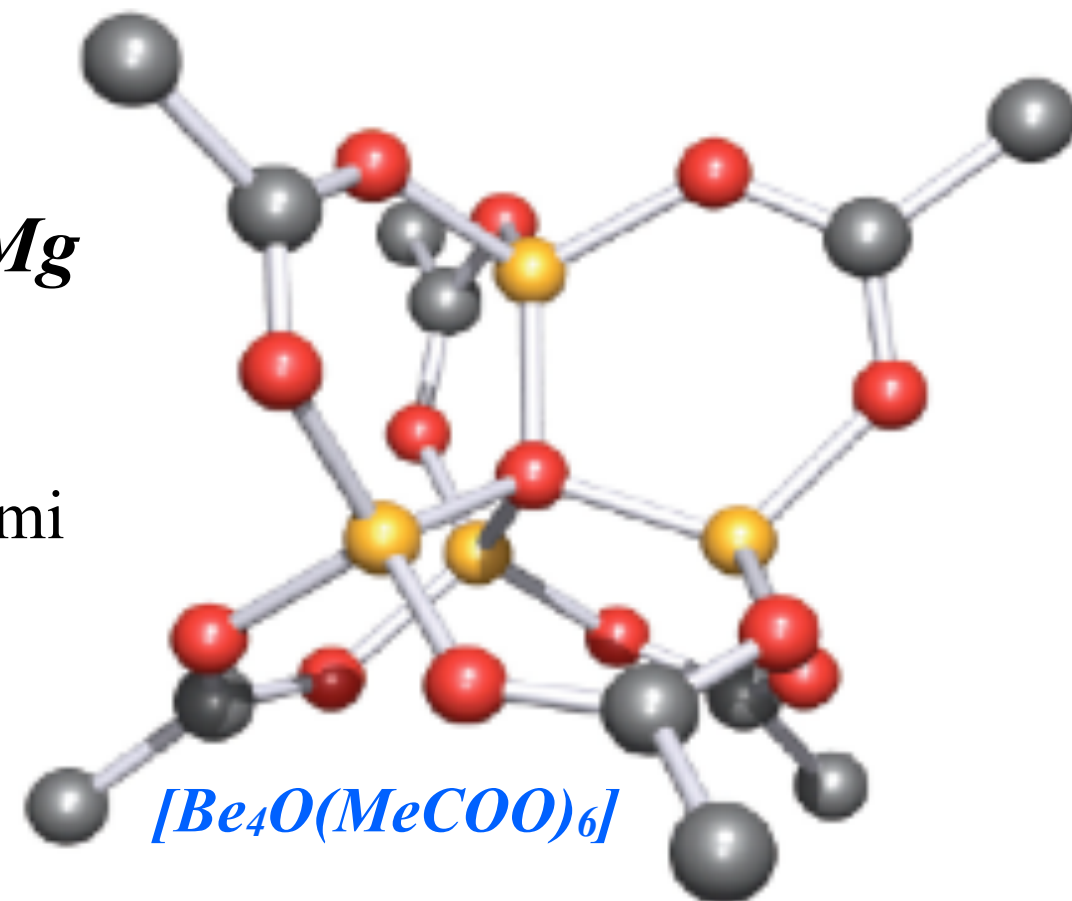
- **[Be(H₂O)₄]²⁺(aq)** existuje vo vodnom roztoku berýlnatých solí, jediný z *akvakatiónov 1. a 2. skupiny* podliehajúci *hydrolyze*
- BeCO₃.4H₂O a MgCO₃ (*magnezit*), CaMg(CO₃)₂ (*dolomit*)
- reakciou *uhličitanov alkalických kovov* s *berýlnatými* a *horečnatými zlúčeninami* sa tvoria *hydroxid-uhličitan*y (MgCO₃.Mg(OH)₂.4H₂O)
- Mg(HCO₃)₂ a Ca(HCO₃)₂ tvoria *prechodnú tvrdosť vody*
- BeSO₄.4H₂O, MgSO₄.7H₂O (*horká soľ*), Mg(ClO₄)₂.xH₂O.

► *koordináčné a organokovové zlúčeniny Be a Mg*

- *hexakarboxyláto-oxoberýlnaté komplexy*

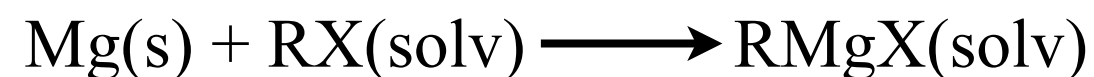


- *štvorväzbový* atóm *kyslíka* v strede *tetraédra* s atómami *Be* vo *vrcholoch* (Be_4O)

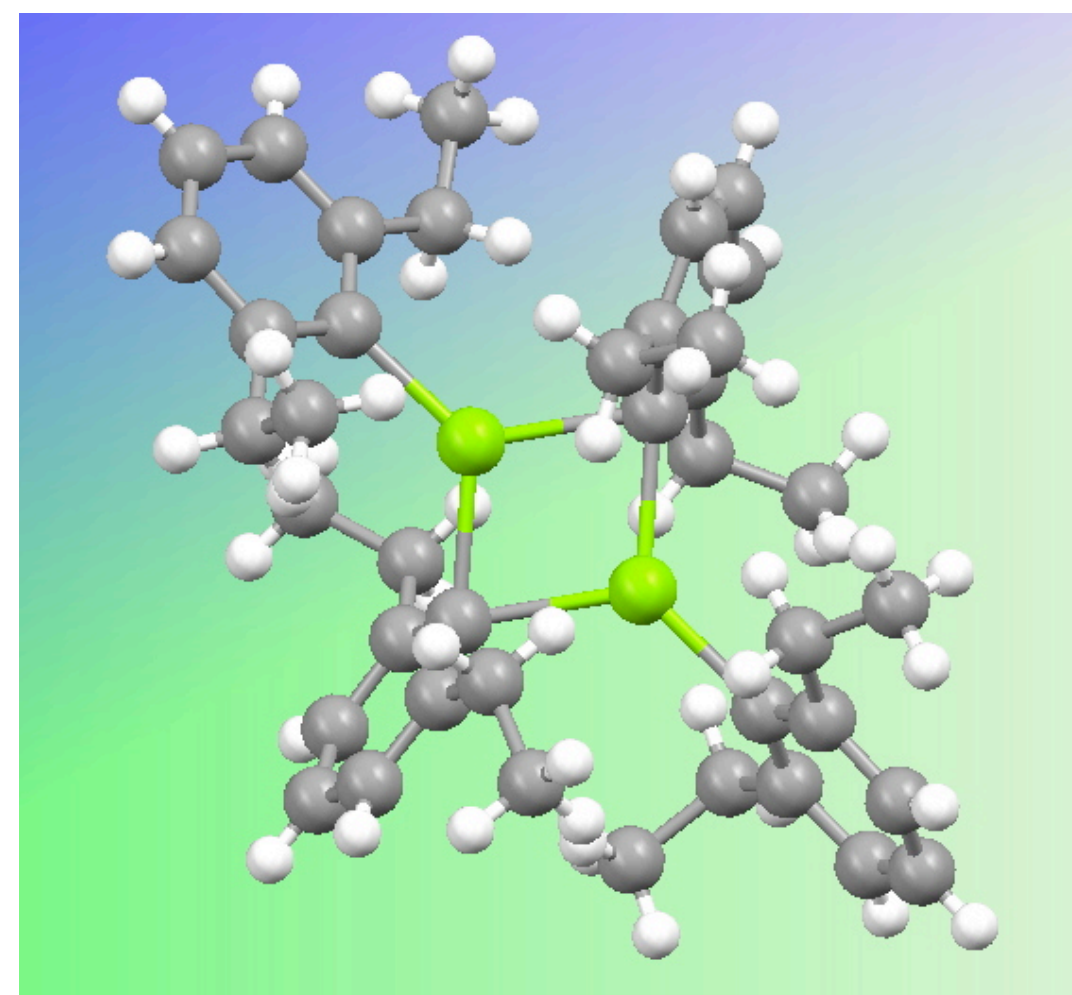


► *Grignardove reagenty*

- roztoky vznikajúce pomalým pridávaním *alkylhalogenidu* RX alebo *arylhalogenidu* ArX (X = Cl, Br a I) do *suspenzie horčíkových stružlín* vo vhodnom *organickom rozpúšťadle* (Et_2O , THF, C_6H_6) za stáleho miešania a *vylúčenia vzduchu* a *vlhkosti*:



- veľké uplatnenie v *syntéze organických látok*, umožňujú utvoriť *väzby* *C-C*, *C-N*, *C-O*, *C-S*, *C-X* (halogén)
- *príprava* ROH, RCHO, RCOR, RCOOH, RCONH₂ a pod.

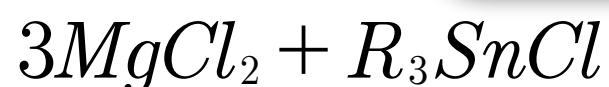


di-aryl magnézium

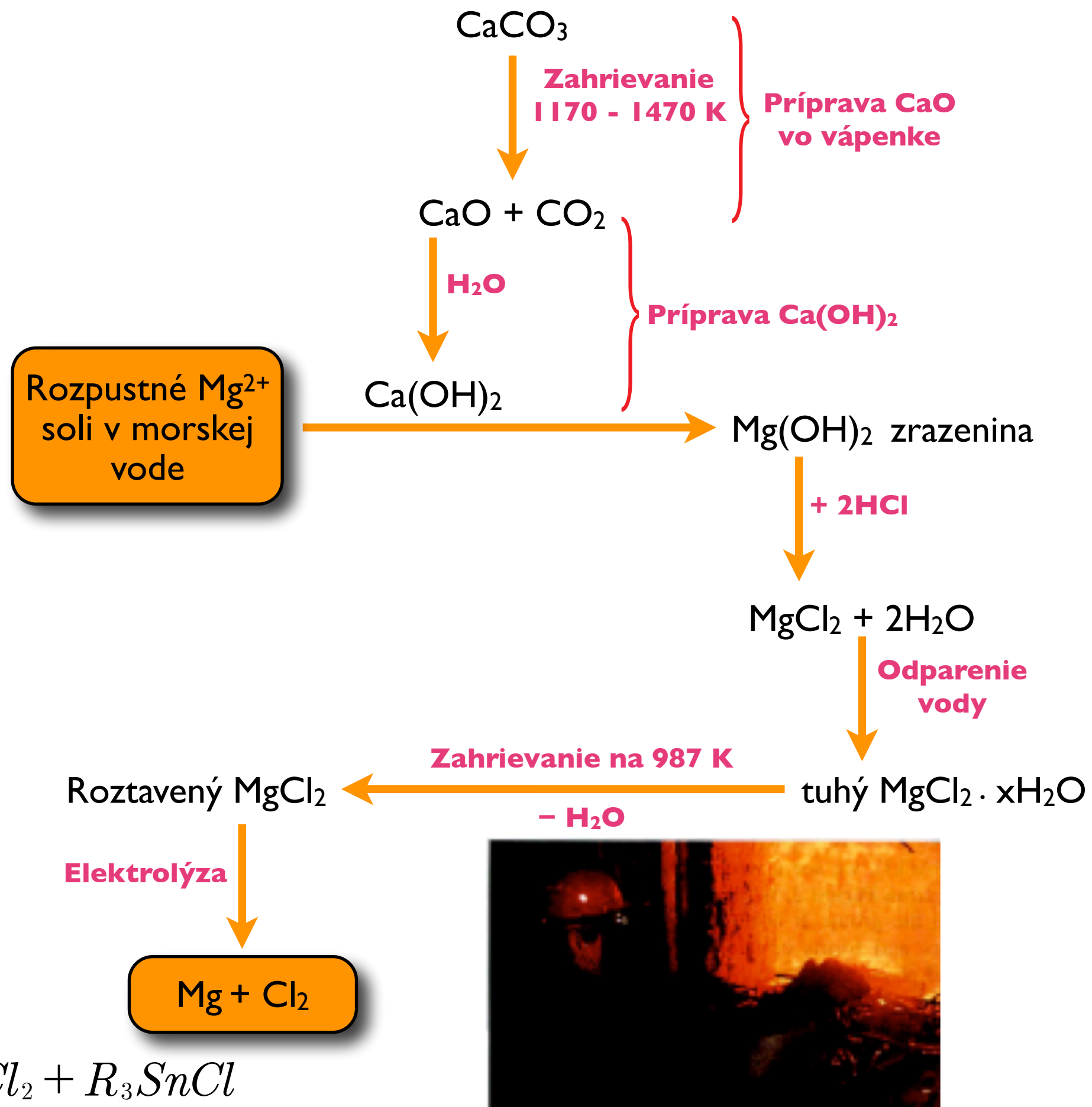
Zlúčenina	% v morskej vode
NaCl	78
MgCl ₂	9
MgSO ₄	7
CaSO ₄	4
KCl	2
CaCO ₃	menej než 1
MgBr ₂	menej než 1

► dôležité zlúčeniny Mg

- **MgO** ($t_f = 2852\text{ °C}$)
-okienka vysokých pecí,
izolačné drôty
- **RMgX** - príprava
mnohých organokovových
zlúčenín
- poľnohospodárske
organociničité fungicídy
sa pripravujú:



• získavanie Mg z morskej vody



Horčík a vápnik

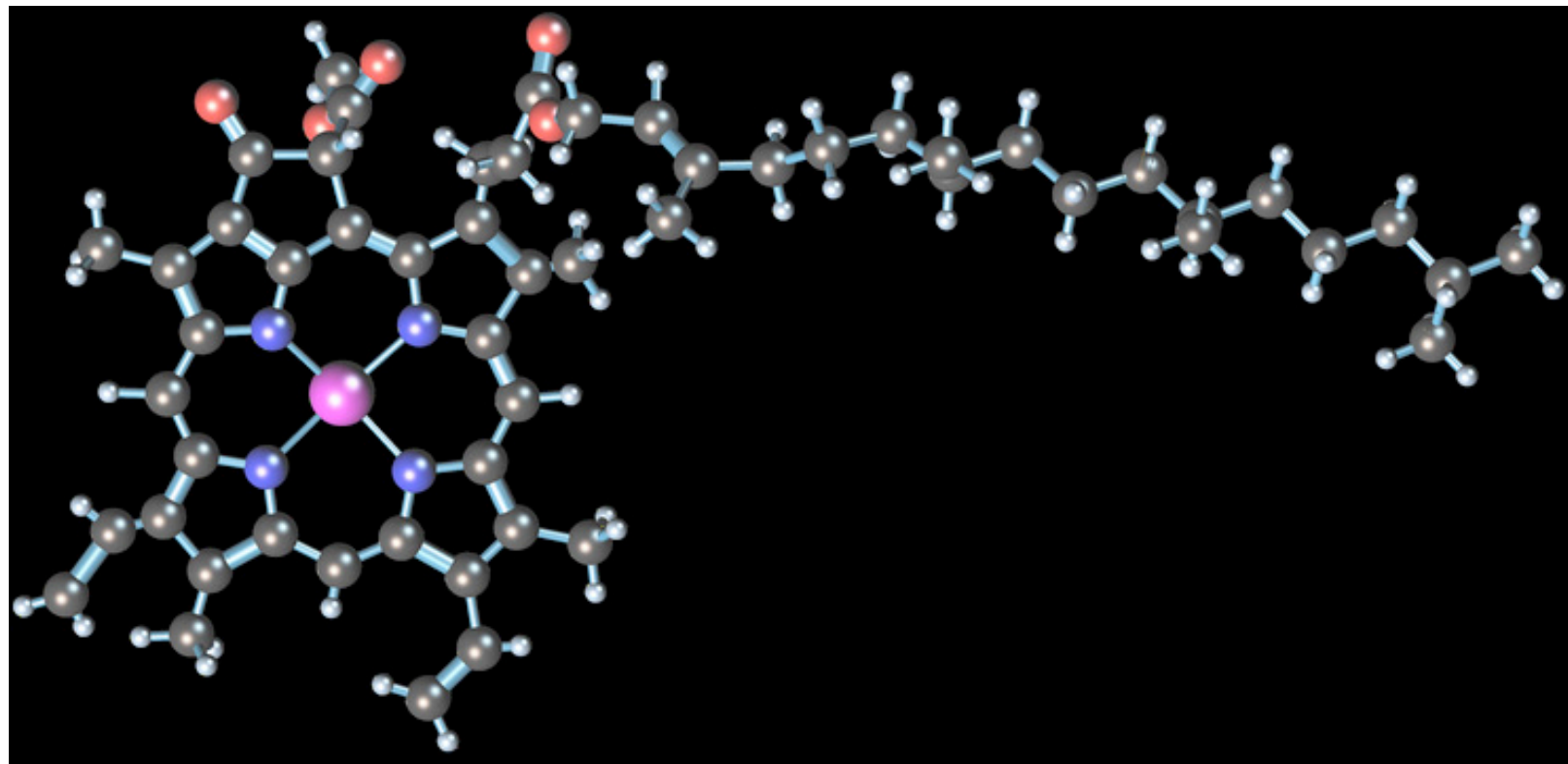
- denný **príjem** človeka v potrave asi **300 mg Mg** (60% v kostiach, časť Mg je viazaná na proteíny a niektoré iné rozpustné látky ATP, ADP iné fosfáty a karboxyzlúčeniny)
- ekvivalentné množstvo sa zasa **vylúči** močom
- **Mg²⁺** je menší ako Ca²⁺, preto môže voľne **prenikať do bunky**
- **Ca** v organizmoch v **iónovej forme** málo disociovaných **uhličitanov** a **fosforečnanov** (komplexné zlúčeniny Ca a P, **hydroxy-apatit** a **karbonát-apatit**, tvoriace základ kostí)
- do organizmov sa dostávajú spolu s **pitnou vodou** obsahujúcou **Mg(HCO₃)₂** a **Ca(HCO₃)₂** a potravou (hydroxo-, karbonáto- a fosfátokomplexy, akvatované katióny a komplexy s nukleovými kyselinami)

Fotosyntéza - viac katalyzovaných reakcií, začínajúcich pohltením fotónu molekulou chlorofylu a vyúsťujúca do tvorby sacharidov a O₂ z reaktantov CO₂ a H₂O.

Funkcia Mg (vnútro bunkový kation) a **Ca** (mimo bunkový kation) - **aktivácia** niektorých **enzýmov** (deje prenosu skupiny PO₄³⁻, metabolizmus sacharidov),

tvorba **kostí**, **zubov**, ovplyvňovanie **zrážanlivosti krvi**, prenos **nervových signálov**, činnosť **srdca** atď. (pri nedostatku Ca²⁺ v krvi si ho “vymýva” z kostí).

Injekcie **Mg** - **povzbudenie organizmu** (katióny Mg²⁺ aktivujú činnosť adenosíntrifosfátu, ATP ako účastníka tvorby metabolickej energie v organizmoch).

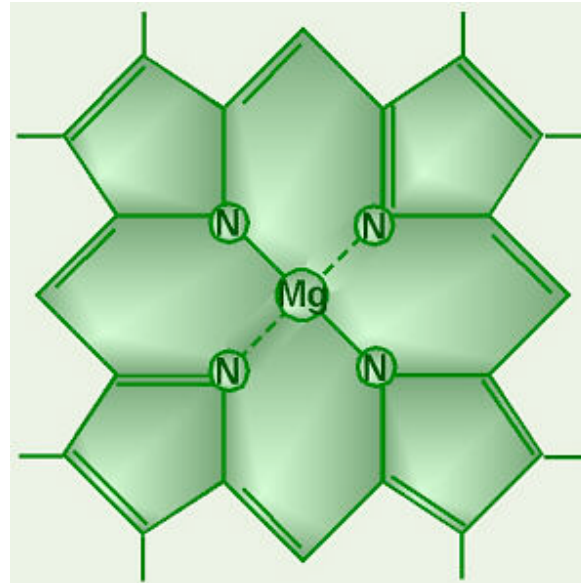


► *dôležité zlúčeniny Be*

- **$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$** (beryl) je priemyselný zdroj kovového Be
- ***polodrahokam*** s rôznymi farbami, chemicky identický so smaragdom (Cr^{3+} - zelená farba)

► *chlorofyl*

- na atóm Mg(II) sú naviazané 4 atómy N z ***makrocyclického*** chlorínového kruhu a molekula vody
- chlorofyly majú ***zelenú*** farbu



- **MgO** ($t_f = 2852\text{ }^\circ\text{C}$) – okienka vysokých pecí, izolačné drôty, okienka rtg lampy
- **RMgX** – príprava mnohých organických zlúčenín (poľnohospodárske organocínnaté fungicídy sa pripravujú:

