

Systematická anorganická chemie

Ivan Lukeš

Praha 2008

Obsah

Předmluva	8
<i>Úvod</i>	
1. Zastoupení prvků v přírodě	9
<i>Prvky hlavních skupin</i>	
2. Úvod k hlavním skupinám – s a p prvky	10
3. Vodík	12
3.1 Vlastnosti a reaktivita vodíku	12
3.2 Hydridy	13
4. Kyslík	15
4.1 Vlastnosti a reaktivita kyslíku	15
4.2 Binární sloučeniny kyslíku s prvky – rozdělení	16
4.3 Voda a led	16
4.4 Oxidy	17
4.5 Struktura iontových oxidů	18
4.6 Podvojně oxidy	19
4.7 Peroxidy, hyperoxidy	20
5. VIII. hlavní skupina – Vzácné plyny	23
6. VII. hlavní skupina – Halogeny	25
6.1 Charakteristika skupiny	25
6.2 Prvky, výskyt, výroba a použití	26
6.3 Vlastnosti prvků	27
6.4 Sloučeniny s vodíkem – Halogenovodíky	28
6.5 Binární sloučeniny halogenů – Halogenidy	29
6.6 Interhalové sloučeniny	31
6.7 Oxidy halogenů	32
6.8 Oxokyseliny halogenů	34
7. VI. hlavní skupina – Chalkogeny	37
8. Síra	38
8.1 Výskyt, výroba, použití	38
8.2 Sloučeniny síry s vodíkem	39
8.3 Halogenidy síry	40
8.4 Oxidy síry	42
8.5 Oxokyseliny síry	44
8.6 Deriváty oxokyselin síry	48
9. Selen, tellur a polonium	49
9.1 Charakteristika prvků	49
9.2 Sloučeniny s vodíkem a halogeny	49
9.3 Oxidy a oxokyseliny selenu a telluru	50

10. V. hlavní skupina	51
11. Dusík	53
11.1 Výskyt, výroba, použití	53
11.2 Sloučeniny dusíku s vodíkem	53
11.3 Sloučeniny dusíku s halogeny	57
11.4 Oxidy dusíku	58
11.5 Oxokyseliny a oxoanionty dusíku	60
11.6 Další sloučeniny dusíku s <i>p</i> -prvky	63
12. Fosfor	65
12.1 Výskyt, výroba, využití	65
12.2 Sloučeniny fosforu s vodíkem	67
12.3 Sloučeniny fosforu s halogeny	68
12.4 Oxidy fosforu	70
12.5 Sulfidy fosforu	71
12.6 Oxokyseliny a oxoanionty fosforu	71
12.7 Sloučeniny fosforu s dusíkem	75
13. Arsen, antimon, bismut	75
13.1 Výskyt, použití	75
13.2 Vlastnosti	76
13.3 Sloučeniny s vodíkem	76
13.4 Sloučeniny s halogeny	77
13.5 Oxidy a oxokyseliny arsenu, antimonu a bismutu	78
13.6 Sloučeniny se sírou	79
14. IV. hlavní skupina	80
15. Uhlík	81
15.1 Výskyt, využití, vlastnosti	81
15.2 Sloučeniny uhlíku s vodíkem a halogeny	83
15.3 Karbidy	84
15.4 Oxidy uhlíku	85
15.5 Sloučeniny uhlíku se sírou	86
15.6 Sloučeniny uhlíku s dusíkem	87
16. Křemík	88
16.1 Výskyt, výroba, použití	88
16.2 Silicidy	89
16.3 Silany – sloučeniny křemíku s vodíkem	90
16.4 Halogenidy křemíku a příbuzné sloučeniny	90
16.5 Silikony – siloxany	91
16.6 Sloučeniny křemíku s kyslíkem	91
16.7 Kyselina křemičitá a alkalické křemičitany	92
16.8 Přírodní křemičitany a podobné struktury	93

17. Germanium, cín a olovo	95
17.1 Výskyt, použití	95
17.2 Vlastnosti	95
17.3 Sloučeniny s vodíkem	96
17.4 Sloučeniny s halogeny	96
17.5 Oxidy, hydroxidy, sulfidy a soli	97
18. III. hlavní skupina	98
19. Bor	99
19.1 Výskyt, výroba, použití	99
19.2 Boridy	100
19.3 Sloučeniny s vodíkem – borany	102
19.4 Halogenidy boru	105
19.5 Oxid boritý a kyselina boritá	107
19.6 Sloučeniny boru s dusíkem	108
20. Hliník	109
20.1 Výskyt, výroba, použití	109
20.2 Hydridy hliníku	110
20.3 Halogenidy hliníku	110
20.4 Hydroxid a oxid hlinitý	111
20.5 Soli hlinité	111
21. Gallium, indium, thallium	112
22. II. hlavní skupina	113
22.1 Charakteristika skupiny	113
22.2 Prvky, výskyt, výroba, použití	114
22.3 Hydridy a halogenidy	114
22.4 Oxidy a hydroxidy	115
22.5 Sloučeniny s dusíkem	116
22.6 Soli oxokyselin	116
23. I. hlavní skupina – Alkalické kovy	117
23.1 Charakteristika skupiny	117
23.2 Prvky – výskyt, výroba, vlastnosti	118
23.3 Hydridy	118
23.4 Sloučeniny s kyslíkem, hydroxidy	119
23.5 Sloučeniny s dusíkem	119
23.6 Soli a komplexní sloučeniny	119
 <i>Prvky vedlejších skupin</i>	
24. Přejídné prvky, d- a f- prvky	121
25. Koordinační sloučeniny	123
25.1 Úvod	123
25.2 Koordinační čísla a tvary koordinačních částic	124
25.3 Polymetalické komplexy	127

25.4 Ligandy	128
25.5 Izomerie koordinačních sloučenin	130
25.6 Vazba v koordinačních sloučeninách	132
25.7 Teorie krystalového pole a teorie ligandového pole	133
25.8 Teorie molekulových orbitalů v koordinačních sloučeninách	136
25.9 Spektrochemická řada	137
25.10 Elektronová absorpční spektra a magnetické vlastnosti	137
25.11 Termodynamická a kinetická stálost komplexů	139
25.12 Oxidačně-redukční stálost koordinačních sloučenin	141
25.13 Další faktory ovlivňující stabilitu komplexů	142
25.14 Karbonyly	144
25.15 Koordinace násobné vazby	145
25.16 Příprava koordinačních sloučenin	146
25.17 Reakce koordinačních sloučenin	147
26. Skandium, yttrium, lanthan	149
27. Lanthanoidy	150
28. Aktinoidy	153
29. Titan, zirkonium, hafnium	156
30. Vanad, niob, tantal	159
31. Chrom, molybden, wolfram	162
31.1 Chrom	163
31.2 Molybden a wolfram	167
32. Mangan, technecium, rhenium	170
32.1 Mangan	171
32.2 Technecium a rhenium	173
33. Prvky VIII vedlejší skupiny	175
34. Triáda železa	176
34.1 Železo	177
34.2 Kobalt	181
34.3 Nikl	183
35. Platinové kovy	185
35.1 Ruthenium a osmium	187
35.2 Rhodium a iridium	188
35.3 Palladium a platina	188
36. Měď, stříbro, zlato	190
36.1 Měď	191
36.2 Stříbro	193
36.3 Zlato	194
37. Zinek, kadmium, rtuť	195
37.1 Zinek a kadmium	196
37.2 Rtuť	198

Vybrané kapitoly z anorganické chemie

38. Úvod	201
39. Supertěžké prvky (SHE – SuperHeavy Elements)	201
40. Organometalická chemie	204
40.1 Prvky hlavních skupin	204
40.2 Přechodné kovy	207
41. Katalýza	211
41.1 Homogenní katalýza	212
41.2 Heterogenní katalýza	215
42. Bioanorganická chemie	216
42.1 Metabolizmus železa	217
42.2 Transport kyslíku	219
42.3 Hydrolázy	221
42.4 Kovy v medicíně	222
43. Chemie pevných látek	223
43.1 Porcelánová keramika	223
43.2 Pevné elektrolyty	224
43.3 Vysokoteplotní supravodiče	226
43.4 Anorganická dielektrika	228
43.5 Nanokrystalické materiály	230
44. Použitá a doporučená literatura	233

Předmluva

Předkládaná skripta jsou určena především jako doplňkový text k přednášce z anorganické chemie pro posluchače prvních ročníků bakalářského studia chemických oborů a učitelských kombinací s chemií. Mohou také pomoci při přípravě na zkoušky bakalářské a magisterské.

Skripta předpokládají znalosti a obecné a teoretické anorganické chemie, které jsou náplní skript „*Teoretické základy anorganické chemie*“ autorů Z. Mičky a I. Lukeše a na tato skripta volně navazují. Obsah předkládaných skript je soustředěn na charakterizaci a reaktivitu prvků a jejich sloučenin a je členěn do čtyř nestejně velkých částí: „Úvod“ (Zastoupení prvků na Zemi), „Prvky hlavních skupin“, „Prvky vedlejších skupin“ a „Vybrané kapitoly z anorganické chemie“. Úvod kapitoly o přechodných kovech je rozšířen o teoretickou část, která se zabývá strukturou a izomerií koordinačních sloučenin a vazbou v těchto sloučeninách. Poslední část, „Vybrané kapitoly“, seznamuje čtenáře s některými zajímavými oblastmi chemie, ve kterých se významnou měrou uplatňují poznatky anorganické chemie. Rozvržení do jednotlivých kapitol vychází ze členění základní přednášky.

Autor skript děkuje především doc. Zdeňku Mičkovi, Dr. Danielu Nižňanskému a Dr. Zbyňku Rohlíkovi za pomoc při sepisování kapitol 39 a 43. Posledně jmenovanému a rovněž Dr. Janu Kotkovi patří dík za průběžné hodnocení textu a za náměty k jeho zlepšení. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat recenzentům skript, doc. Heleně Klímové a prof. Jaroslavu Holečkovi.

Skripta obsahují velké množství obrázků, bez kterých by byl text často nesrozumitelný. Za jejich zhotovení, průběžné opravy a celkové grafické uspořádání skript patří můj dík Dr. Vladimíru Zbrankovi.

Ivan Lukeš

Úvod

1. Zastoupení prvků v přírodě

Vznik prvků souvisí se vznikem vesmíru a teorie, které vznik prvků vysvětlují, vychází z obecně uznávané teorie Velkého třesku. Nejvíce zastoupeným prvkem ve vesmíru je vodík. Je to dáno především jeho výskytem v mezihvězdném prostoru, které činí několik atomů na 1 km^3 . Také hmota hvězd je tvořena především vodíkem, jeho izotopem deuteriem a dále heliem. Zastoupení uvedených tří jader tvoří 99,9 % hmoty vesmíru.

Zastoupení prvků v zemské kůře je zcela odlišné. Přehled nejvíce zastoupených a několika dalších vybraných prvků je uveden v tab. 1-1. Deset nejrozšířenějších prvků tvoří 99,23 % hmoty Země. Jak je patrné z tabulky, jsou to především kyslík, křemík a hliník, které se vyskytují jako křemičitany a hlinito-křemičitany a tvoří hlavní součást kůry Země. Zbývajících 0,77 % tvoří prvky jako uhlík, dusík nebo chlor. Z tabulky je též zřejmé, že lehké prvky mají vyšší zastoupení než prvky těžké. Uvedená skutečnost je vysvětlována tak, že lehké prvky (přibližně po železo), vznikaly přímou jadernou fúzí jader vodíku a helia, a prvky těžké až následně, fúzí již vzniklých jader prvků lehkých.

Tab. 1-1 Zastoupení prvků v zemské kůře.

<i>prvek</i>	%	<i>prvek</i>	%
O	49,5	Cl	0,19
Si	25,8	C	0,09
Al	7,54	N	0,03
Fe	4,70		
Ca	3,38	Zn	0,01
Na	2,63	Cu	0,01
K	2,44		
Mg	1,95	Hg	10^{-5}
H	0,88	Au	10^{-7}
Ti	0,41		
Celkem	99,23 %		

Ze 111 dosud známých prvků se jich na Zemi vyskytuje 90. Ostatní byly připraveny uměle. Význam jednotlivých prvků a jejich sloučenin je dán především jejich využitím v různých oblastech lidské činnosti. Proto následující text klade důraz na chemické vlastnosti nejdůležitějších prvků a jejich sloučenin a na obecné zákonitosti, které se ve vlastnostech prvků a jejich sloučenin v rámci jednotlivých skupin a period projevují. Vodík a kyslík tvoří binární sloučeniny s většinou prvků a jsou součástí většiny typických anorganických sloučenin. Z tohoto důvodu bude chemie uvedených prvků vyčleněna z celého systému. Chemie ostatních prvků pak respektuje logický výklad po jednotlivých skupinách periodického systému.

Prvky hlavních skupin

2. Úvod k hlavním skupinám – s a p prvky

Jako prvky **s** jsou označovány prvky I. a II. hlavní skupiny periodického systému vzhledem k tomu, že jejich valenční vrstva obsahuje pouze **s**-elektrony. Jedná se o kovy silně elektropozitivní (s výjimkou beryllia), s výrazným bazickým charakterem. Jako prvky **p** jsou obdobně označovány prvky ve III. až VIII. skupině. Diagonála mezi borem a astatem rozděluje celý blok **p**-prvků na část prvků nekovových (prvky nad diagonálou), ke kterým se řadí i tzv. polokovy (prvky na diagonále), a na prvky s převažujícím charakterem kovů (pod diagonálou). Toto rozdělení je jen přibližné, protože řada prvků vykazuje fyzikální vlastnosti kovů, ale jejich chemické vlastnosti odpovídají spíše nekovům, jako např. u cínu.

Řada fyzikálních vlastností, jako jsou hustoty prvků v pevné fázi, atomové objemy či ionizační energie, se periodicky opakuje a závislosti uvedených veličin na atomovém čísle prvků se dají graficky vyjádřit. V prvním díle skript je znázorněna např. závislost první ionizační energie na protonovém čísle (obr. 2.20) a je v něm také diskutována periodicitu ve výstavbě elektronového obalu atomů.

Chemické vlastnosti prvků se popisují obtížněji než vlastnosti fyzikální, protože se nedají obdobně kvantifikovat. Souvislosti se však projevují, porovnáváme-li chování prvků ve skupinách a periodách. Tyto souvislosti v chování prvků a jejich sloučenin se nazývají **chemická periodicitu**. Chemická periodicitu je hlavním pojmem při studiu anorganické chemie a periodické tabulce se nevyrovná žádné jiné zobecnění. Periodicitu chemických vlastností bude diskutována v jednotlivých kapitolách, které odpovídají členění periodické tabulky na jednotlivé skupiny. Dále jsou uvedeny jen ty vlastnosti, se kterými se můžeme setkat nejčastěji:

- a) *periodicitu oxidačních čísel* – je nejznámější a také nejstarší známou pozorovanou periodicitou. Maximální oxidační číslo prvků hlavních skupin odpovídá počtu elektronů ve valenční sféře a tím i číslu skupiny pro I až VII. Maximální oxidační číslo souvisí i s nejnižším oxidačním číslem pro prvky IV. až VII. hlavní skupiny a odpovídá číslu hlavní skupiny mínus o osm, vzhledem k možnému celkovému počtu elektronů v **s** a **p** orbitalech. Příkladem může být fosfor, který je v V. skupině, maximální oxidační číslo je +V a minimální je –III.
- b) *odlišné vlastnosti prvků 2. periody (od lithia po fluor) od vyšších period* – odlišnosti se projevují především u prvků IV. až VII. skupiny. Jsou to např. rozdíly v oxidačních číslech u kyslíku a síry nebo fluoru a chloru, odlišná hybridizace u analogických sloučenin dusíku a fosforu, a také odlišná reaktivita obdobných sloučenin uhlíku a křemíku. Takovéto chování je způsobeno skutečností, že prvky 2. periody nemají energeticky blízké volné **d**-orbitaly, které by se mohly podílet na chemických vazbách.

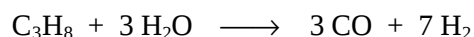
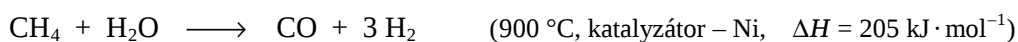
- c) *diagonální podobnost* – chemická podobnost lithia s hořčíkem $\text{Li} \rightarrow \text{Mg}$, beryllia s hliníkem $\text{Be} \rightarrow \text{Al}$, nebo boru s křemíkem $\text{B} \rightarrow \text{Si}$ je označována jako diagonální podobnost v periodickém systému. Vysvětlení této podobnosti vychází z blízkých hodnot elektronegativit pro příslušné dvojice prvků a z obdobné hustoty náboje na povrchu iontu. Např. ion beryllnatý je poněkud menší než ion hlinitý. Hustota náboje +II na povrchu menšího iontu Be^{2+} je však přibližně stejná jako hustota náboje +III na větším iontu Al^{3+} a tedy i působení kladného náboje na okolí je u obou iontů srovnatelné.
- d) *změny oxidačního čísla o dva stupně* – většina **p**-prvků vytváří sloučeniny, v různých oxidačních stavech. Tato oxidační čísla se liší o dvě jednotky v důsledku tvorby elektronových párů. Příkladem mohou být fluoridy jodu: IF , IF_3 , IF_5 a IF_7 .
- e) *vliv inertního s-páru* – především u kovů a zároveň **p**-prvků 6. periody se projevuje stabilita oxidačního čísla o dvě jednotky nižšího, než je číslo skupiny. Tato skutečnost je vysvětlována tzv. inertním **s**-elektronovým párem. Příkladem může být thallium ze III. skupiny. Na rozdíl od ostatních prvků ve skupině je stálé oxidační číslo thallia +I.
- f) *změny v elektropozitivním / elektronegativním charakteru prvků ve skupině a v periodě* – v každé skupině vzrůstá elektropozitivní charakter se stoupajícím protonovým číslem. Tato skutečnost souvisí se vzrůstem kovového charakteru prvků ve skupině. Současně klesá stálost vyšších oxidačních čísel a stoupá stálost oxidačních čísel nižších (viz bod c) výše). Například ve IV. skupině uhlík a křemík jsou prvky nekovové, stálé oxidační číslo je +IV. Na druhé straně, cín a olovo jsou kovy a sloučeniny olovnaté jsou mnohem stálejší než sloučeniny olovičité. V každé periodě můžeme pozorovat vzrůst elektronegativního charakteru prvku s přechodem od I. k VII. skupině.
- g) *změny v acido-bazickém charakteru prvků a jejich oxidů* – acido-bazický charakter prvků a jejich oxidů úzce souvisí s jejich kovovým či nekovovým charakterem, a tudíž s jejich elektropozitivním či elektronegativním charakterem. Oxidy prvků elektropozitivních tvoří zásady. Naopak, oxidy prvků elektronegativních tvoří kyseliny. Z toho vyplývá, že ve skupině směrem dolů stoupá bazický charakter oxidů a v periodě směrem doprava stoupá charakter kyselinotvorný. Acido-bazický charakter prvku souvisí také s jeho oxidačním číslem. Řada kovů v nízkém oxidačním čísle tvoří zásady a ve vyšším kyseliny. Např. mangan tvoří v oxidačním čísle II hydroxid manganatý $\text{Mn}(\text{OH})_2$, zatímco v oxidačním čísle VII kyselinu manganistou HMnO_4 .

3. Vodík

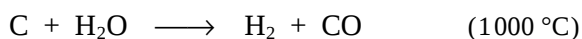
3.1 Vlastnosti a reaktivita vodíku

Vodík se v přírodě vyskytuje vázaný v celé řadě sloučenin. Je to především voda a všechny sloučeniny organické nebo organického původu. Volný se nachází jen ve vrchních vrstvách atmosféry. Je to nejlehčí prvek. Vedle běžného vodíku ^1H (někdy také nazývaného **protium**, čti „procium“), jehož jádro obsahuje jeden proton, je znám stabilní izotop ^2H , nazývaný **deuterium** (někdy označovaný symbolem **D**). Zastoupení deuteria ve vodíku je okolo 0,016 %. Radioaktivní izotop vodíku ^3H s poločasem rozpadu $t_{1/2} = 12,4$ let, také nazývaný **tritium** (čti „tricium“) a označovaný symbolem **T**, se vyskytuje jen v nepatrném množství ve vrchních vrstvách atmosféry, jeho celkový obsah na Zemi se odhaduje asi na 1 mol. Vzniká při termojaderné fúzi a při zachytu neutronů v jaderných elektrárnách. Jeho obsah byl nejvyšší v dobách, kdy se prováděly zkoušky jaderných bomb v atmosféře. Oba izotopy mají využití při studiu organických reakcí. D_2O , tzv. *těžká voda* (t. v. 104 °C), je průmyslově využívána jako moderátor neutronů v primárních okruzích jaderných elektráren.

Vodík se průmyslově vyrábí štěpením krakovacích plynů (uhlovodíky C_1 až C_5) za vysokých teplot a nepřístupu vzduchu, jak je naznačeno v následujících reakcích:

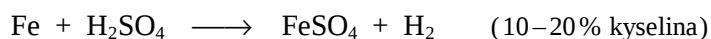


Vodík je také jedním z produktů zpracování solanky (vodný roztok NaCl), jak bude uvedeno dále. Dříve se vodík také vyráběl z tzv. *vodního plynu*, který vznikal vedením vodní páry přes rozžhavené uhlí. Vzniklý oxid uhelnatý se v dalším kroku zpracovával reakcí s vodní párou na vodík a oxid uhličitý, jak ukazují následující rovnice:



Oxid uhličitý byl ze směsi oddělován vymrazením za zvýšeného tlaku. V současné době má uvedená technologie jen okrajové použití.

Laboratorní příprava vodíku vychází z rozpouštění **neušlechtilých kovů v neoxidujících minerálních kyselinách**. Jeden z příkladů je uveden v následující rovnici:

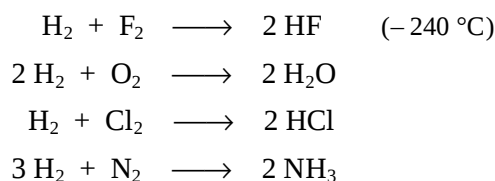


Vodík se průmyslově využívá v řadě chemických výrob. Jsou to *hydroformylace* (využití směsi CO a H_2) a *hydrogenace*, ať už v technologii organické nebo potravinářské (ztužování tuků); v technologii anorganické je to především výroba amoniaku.

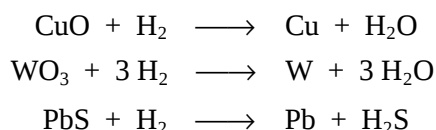
Vodík má ojedinělé fyzikální a chemické vlastnosti. Molekula H_2 je velmi malá, takže může, na rozdíl od jiných biatomických molekul (O_2 , N_2 , F_2), pronikat řadou materiálů, jako je např. keramika. Energie vazby H-H je větší než u většiny biatomických molekul s jednoduchou vazbou, a z tohoto

důvodu je i reaktivita vodíku za normální teploty nízká. Vodík vázaný se silně elektronegativními prvky tvoří další nevazebnou interakci – tzv. **vodíkovou vazbu** neboli *vodíkový můstek*. Také vlastnosti kyselin jsou spojeny se schopností odštěpit ion H^+ .

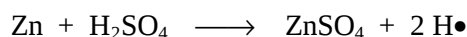
Molekulární vodík reaguje a tvoří binární sloučeniny – hydridy – s většinou prvků. S elektronegativními prvky reaguje exotermně. Rozdíl v reaktivitě pro následující rovnice odpovídá poklesu elektronegativity v řadě následujících prvků.



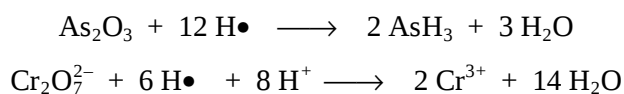
S fluorem reaguje vodík samovolně a explozivně již při teplotě $-240\text{ }^\circ\text{C}$. S kyslíkem nebo chlorem reaguje až po zapálení nebo iniciaci platinovou černí, s chlorem i po fotochemické iniciaci. Nejvyššího efektu se dosahuje ve stechiometrických směsích. Reakce s dusíkem je jen slabě exotermní. Probíhá za vysokého tlaku při teplotě okolo $400\text{ }^\circ\text{C}$ a v přítomnosti katalyzátoru. Uvedená afinita vodíku k elektronegativním prvkům určuje jeho **redukční vlastnosti**. Ty je možné ukázat na reakcích s oxidy nebo sulfidy některých kovů:



Ještě výraznější redukční účinky má vodík atomární. Atomární vodík vzniká disociací molekul vodíku po dodání energie, např. při průchodu elektrickým obloukem. Atomární vodík také vzniká v první fázi přípravy vodíku při reakci kovu s kyselinou, jak je uvedeno v následující rovnici:



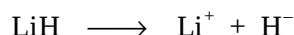
Takto vzniklý atomární vodík se nazývá **nascentní vodík** (z latinského *in statu nascendi* – ve stavu zrodu). Ve druhé fázi reakce může dojít ke sloučení dvou atomů za vzniku molekuly H_2 , nebo k reakci s jinou molekulou. Poločas doby života atomárního vodíku je kolem 0,3 s. Dále jsou uvedeny dva příklady redukce nascentním vodíkem. V obou případech nedochází k redukci vodíkem molekulárním.



3.2 Hydridy

Binární sloučeniny prvků s vodíkem nazýváme hydridy. Podle charakteru vazby můžeme hydridy rozdělit na hydridy iontové a hydridy kovalentní. Vedle těchto typů existují hydridy přechodných kovů, které jsou většinou nestechiometrické, strukturou podobné kovům a nedají se zařadit do zmíněných skupin.

Hydridy iontové, také nazývané solné, jsou hydridy, ve kterých má vodík formální oxidační číslo $-I$. Iontový charakter vazby a formální oxidační číslo vodíku $-I$ můžeme dokázat elektrolýzou taveniny LiH. Tavenina vede elektrický proud v důsledku disociace podle rovnice



a při elektrolýze se vodík vylučuje na anodě. Podobně jako hydrid lithný jsou známy i hydridy ostatních alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Hydridy alkalických kovů mají strukturu chloridu sodného. Příprava i výroba uvedených hydridů je založena na syntéze z prvků, kdy se na roztavený kov vede pod tlakem vodík. Hydridy rubidia a cesia se samovolně rozkládají již v suchém vzduchu. Hydrid lithný je nejstálejším z uvedených hydridů. Při zahřívání pomalu uvolňuje vodík a až při teplotě 550°C se tlak vodíku vyrovná tlaku atmosferickému. S vodou reaguje jen pomalu za vzniku vodíku a hydroxidu lithného. Vedle uvedeného hydridu lithného je nejběžnějším hydridem NaH. I když je na vzduchu nestálý a po chvíli dochází k hydrolyze vzdušnou vlhkostí, uvolnění vodíku a samovznícení, vyrábí se uvedený hydrid průmyslově a používá se jako redukční činidlo v nevodných prostředích a spolu s hydridem lithným slouží k výrobě komplexních hydridů používaných v organické syntéze, jako jsou tetrahydridohlinitan lithný a tetrahydridoboritan sodný. Uvedené LiAlH_4 a NaBH_4 patří k nejznámějším hydridokomplexům. Nejstálejším z hydridů kovů alkalických zemin je hydrid vápenatý, který svou reaktivitou připomíná hydrid lithný.

Hydridy kovalentní jsou binární sloučeniny vodíku a *p*-prvků. Vedle tzv. *molekulových hydridů* prvků VII. – IV. hlavní skupiny, tj. $\text{HF} - \text{HI}$, $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{Te}$, $\text{NH}_3 - \text{SbH}_3$ a $\text{CH}_4 - \text{SnH}_4$ jsou známy i *hydridy polymerní*. Typickým příkladem těchto hydridů jsou borany. **Se stoupající elektronegativitou od IV. k VII. hlavní skupině můžeme pozorovat přechod nepolární kovalentní vazby ve vazbu polární. To se projeví u hydridů prvků VI. a VII. skupiny schopností disociace protonu a kyselým charakterem jejich vodných roztoků.** Jednotlivé hydridy a jejich vlastnosti budou probrány při přehledu sloučenin příslušných prvků.

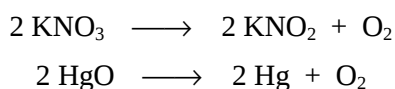
Přechodné kovy tvoří celou řadu hydridů. Většinou jsou to sloučeniny nestechiometrické a podle charakteru jejich struktury se nazývají **intersticiální**, tj. vmezeřené. Atomy vodíku vstupují do dutin, struktura kovu však zůstává zachována, ale mřížkové parametry se mírně zvětšují. Uvedené rozpouštění vodíku v kovu se také projeví na fyzikálních vlastnostech. Kov křehne, mění se jeho vzhled, se vzrůstajícím obsahem vodíku klesá elektrická vodivost a také hodnoty magnetické susceptibility. Uvedený pokles vodivosti a hodnot magnetické susceptibility nasvědčuje odčerpávání elektronové hustoty z vodivostního pásu kovu do *s*-orbitalů vodíku a vzniku elektrostatické interakce mezi částečně záporně nabitými atomy vodíku a kladně nabitou strukturou kovu. Nejlépe „rozpuští“ vodík palladium. Jeden objemový díl palladia pojme až 800 objemových dílů plynného vodíku. Uvedená vlastnost palladia, platiny a také niklu se využívá při použití těchto kovů jako hydrogenačních katalyzátorů. Některé přechodné kovy mohou také přímo vázat vodíkové atomy v koordinačních sloučeninách. Nejznámějším příkladem je celá řada komplexů rhodia obsahujících vazbu $\text{Rh}-\text{H}$.

4. Kyslík

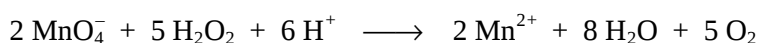
4.1 Vlastnosti a reaktivita kyslíku

Kyslík je na Zemi zastoupen převážně vázaný ve formě celé řady sloučenin anorganických a organických. Elementární se vyskytuje v atmosféře a jeho obsah zde činí okolo 21 hmotnostních %. Prvek je směsí tří stabilních izotopů: nejvíce zastoupený je izotop ^{16}O (99,76 %), méně jsou zastoupeny izotopy ^{17}O (0,04 %) a ^{18}O (0,2 %). Kyslík je za normálních podmínek plyn s teplotou varu $-183,0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Průmyslově se vyrábí frakční destilací zkapalněného vzduchu. Vedle chemického průmyslu má rozsáhlé použití i v jiných oborech, jako je metalurgie nebo zdravotnictví.

V laboratoři lze kyslík připravit tepelným rozkladem solí kyslíkatých kyselin nebo některých oxidů (HgO).



Nejběžnější příprava je založena na oxidaci peroxidu vodíku.



Kyslík má dvě molekulární formy – biatomickou molekulu O_2 a triatomický O_3 (ozon). Paramagnetismus biatomické molekuly kyslíku (v kondenzované fázi) je vysvětlován na základě teorie MO – viz 1. díl skript.

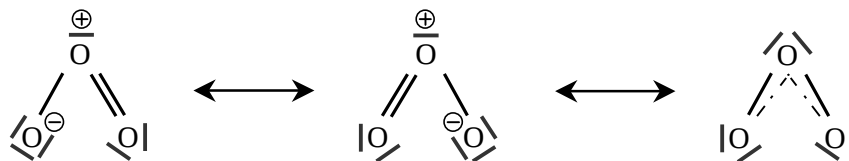
Kyslík je po fluoru druhým nejelektronegativnějším prvkem. Má výrazné **oxidační vlastnosti**. S většinou prvků tvoří binární sloučeniny – oxidy. Standardní redoxní potenciál v kyselém prostředí je uveden v následující rovnici:



Rozštěpením molekuly kyslíku po dodání energie (UV záření, elektrický výboj při nízkém tlaku) můžeme získat atomární kyslík. Atomární kyslík má po fluoru nejvyšší oxidační schopnost, což je patrné z hodnoty E° pro následující děj:

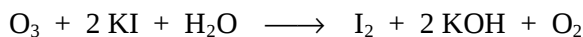
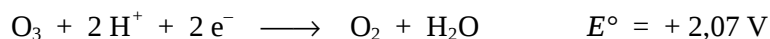


Účinkem tichého elektrického výboje na kyslík za normálního tlaku vzniká triatomická molekula, tzv. *ozon*. Zastoupení ozonu v takové směsi se pohybuje asi do 5 %. Jak ukazuje obr. 4.1-1, jedná se o lomenou molekulu se stejnými délkami vazeb kyslík – kyslík 128 pm (řád vazby 1,5), tj. v rozmezí vzdáleností, které jsou známy pro vazbou jednoduchou ($\text{O}-\text{O}$ 149 pm) a násobnou ($\text{O}=\text{O}$ 120 pm).



Obr. 4.1-1 Rezonanční formy ozonu.

Ozon je látka nestálá, silně reaktivní a jedovatá. Je silné oxidační činidlo, používané především v organické chemii k oxidaci alkenů na aldehydy a ketony. Jako příklad v chemii anorganické lze uvést oxidaci jodidu na jod, která samotným kyslíkem neprobíhá.



Ozon vzniká v atmosféře ve velkých výškách reakcí molekuly O_2 s atomárním kyslíkem, který vzniká disociací molekuly O_2 UV zářením o vlnové délce kratší než 200 nm. Vzniklý ozon je schopen zachytávat UV záření o nižší energii v oblasti 200–300 nm, protože vazba kyslík–kyslík je v ozonu slabší než v biatomické molekule. Rozpad ozonu jsou schopny katalyzovat oxid dusnatý a oxid dusičitý (obsahují nepárový elektron), nebo volné radikály, uvolněné např. z freonů fotochemicky. Pojem „ozonová vrstva“ není zcela přesný – nejedná se totiž o skutečnou vrstvu, ale o několik desítek kilometrů mocnou oblast ve stratosféře, kde je obsah ozonu vyšší.

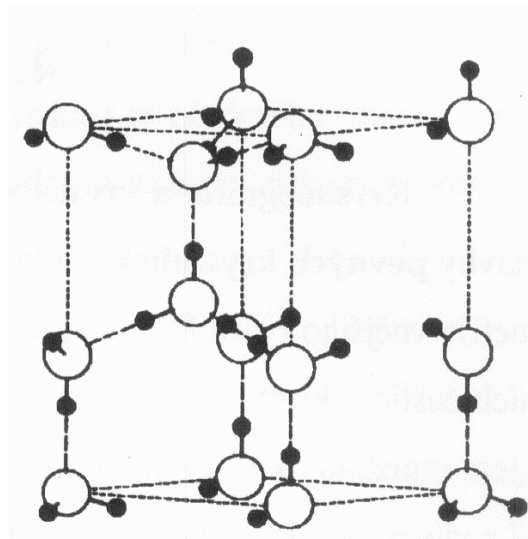
4.2 Binární sloučeniny kyslíku s prvky – rozdělení

Kyslík vytváří s prvky oxidy, peroxidy, hyperoxidy a ozonidy. Formální oxidační číslo kyslíku v oxidech je $-II$. Peroxidy obsahují skupinu $(-\text{O}-\text{O}-)^{2-}$, hyperoxidy O_2^- , ozonidy O_3^- a příslušná formální oxidační čísla jsou $-I$, $-1/2$ a $-1/3$. Obecným rysem chemie kyslíku je fakt, že čím více jej sloučenina obsahuje, tím je méně stálá a ve styku s organickými látkami snadněji reaguje až exploduje. Této skutečnosti odpovídají změny reaktivity od oxidů k peroxidům, hyperoxidům a ozonidům a také změny u celé řady oxidů, např. oxid manganatý je látka stálá, zatímco oxid manganistý se nad cca 60 °C explozivně rozkládá. Nejběžnější sloučenina kyslíku je však voda.

4.3 Voda a led

Význam vody je nesporný – jedná se o jedno z nejdůležitějších a nejběžnějších rozpouštědel. Voda má také zásadní význam pro život, neboť je jednou ze základních stavebních látek živých organismů (obsahují ji 60–99 %).

Voda v pevném stavu – led – může existovat v devíti známých modifikacích, které jsou stálé jen určitých rozmezích teploty a tlaku. Při teplotě 0 °C a tlaku 101,325 kPa (1 atmosféra) se tvoří běžný led označovaný jako **led-I**. Jeho struktura je znázorněna na obr. 4.3-1.



Obr. 4.3-1 Struktura ledu-I.

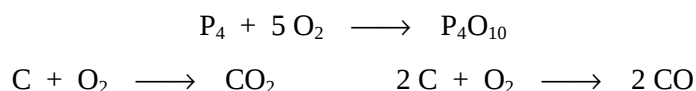
Jedná se o otevřenou strukturu složenou ze šestičlenných deformovaných kruhů. Každá molekula vody je tetraedricky obklopena atomy kyslíku čtyř sousedních molekul a celek je propojen nesymetrickými vodíkovými vazbami. Vzdálenosti $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ jsou 275 pm při teplotě 100 K, atom vodíku leží ve vzdálenostech 101 pm od jednoho atomu kyslíku a 175 pm od druhého atomu. Každý atom kyslíku tak má dva blízké a dva vzdálené atomy vodíku.

4.4 Oxidy

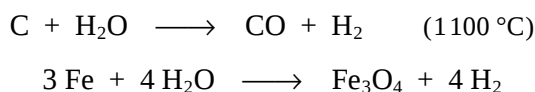
Podle charakteru vazby je možné oxidy rozdělit na kovalentní a iontové. **Iontové** oxidy obsahují anion O^{2-} a vzhledem k elektronegativitě kyslíku patří do této skupiny oxidy elektropozitivních prvků, tj. většina kovů v oxidačním stupni I a II. **Kovalentní** oxidy obsahují uskupení $\text{A}=\text{O}$ nebo $-\text{O}-\text{A}-\text{O}-$ a podle uspořádání vazeb jsou buď molekulární nebo polymerní. Prvky s velkou elektronegativitou jako halogeny, dusík atp. vytváří oxidy molekulární. Prvky s nižší elektronegativitou, jako je křemík nebo bor, tvoří naopak přednostně oxidy polymerní struktury. **Molekulární** oxidy jsou za normálních podmínek většinou plynné nebo kapalné. **Polymerní** oxidy jsou pevné látky.

Oxidy můžeme také rozdělit podle acido-bazického chování na oxidy kyselinotvorné, zásadotvorné a amfoterní. Toto rozdělení souvisí s rozdělením podle charakteru vazby. Kovalentní oxidy reagují s vodou většinou za vzniku kyselin a iontové za vzniku hydroxidů.

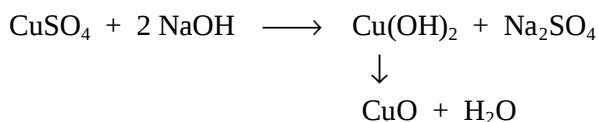
Způsoby **přípravy** oxidů se dají rozdělit do několika skupin. Především to je přímá syntéza z prvků. Jako příklad může sloužit výroba oxidu fosforečného nebo dobře známé reakce kyslíku s uhlíkem:



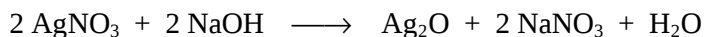
Za vysoké teploty můžeme získat některé oxidy reakcí prvků s vodní párou. Voda se za vysoké teploty chová jako kyselina a tak tyto reakce můžeme řadit k reakcím prvku s kyselinou. Příkladem mohou být rovnice výroby tzv. *vodního plynu* (směs oxidu uhelnatého a vodíku) nebo rozklad vody na rozzhaveném železe.



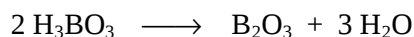
Nejběžnějším způsobem přípravy oxidů přechodných a některých nepřechodných kovů je vytěsnění hydroxidu a jeho následný tepelný rozklad na oxid, jak je uvedeno pro přípravu CuO .



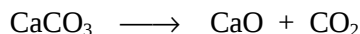
Některé hydroxidy přechodných kovů jsou nestálé a již za laboratorní teploty dehydratují na oxid. Typickým příkladem je srážení oxidu stříbrného z roztoků stříbrných solí.



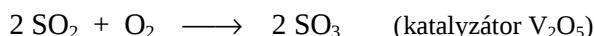
Oxidy elektronegativních prvků lze připravit dehydratací kyselin.



Oxidy lze připravit také rozkladem solí. První z uvedených příkladů se průmyslově používá při výrobě páleného vápna.



Reakcí oxidů některých prvků s kyslíkem lze získat oxidy vyšší. Jako příklad lze uvést oxidaci oxidu siřičitého.



4.5 Struktura iontových oxidů

Iontový charakter vazby v oxidech celé řady kovů potvrzuje jejich struktura. **Iontová vazba je nesměrová**, a tak ve struktuře iontových oxidů můžeme pozorovat typické zákonitosti uvedené v 1. díle skript pro iontové krystaly. Iontový poloměr O^{2-} je okolo 140 pm a iontový poloměr iontů většiny kovů M^{2+} je v rozmezí 60–100 pm. Pro oxidy typu **MO** se tedy poměr iontových poloměrů r^+/r^- pohybuje v rozmezí 0,4–0,7. Z tohoto důvodu struktura iontových oxidů tohoto typu odpovídá struktuře NaCl.

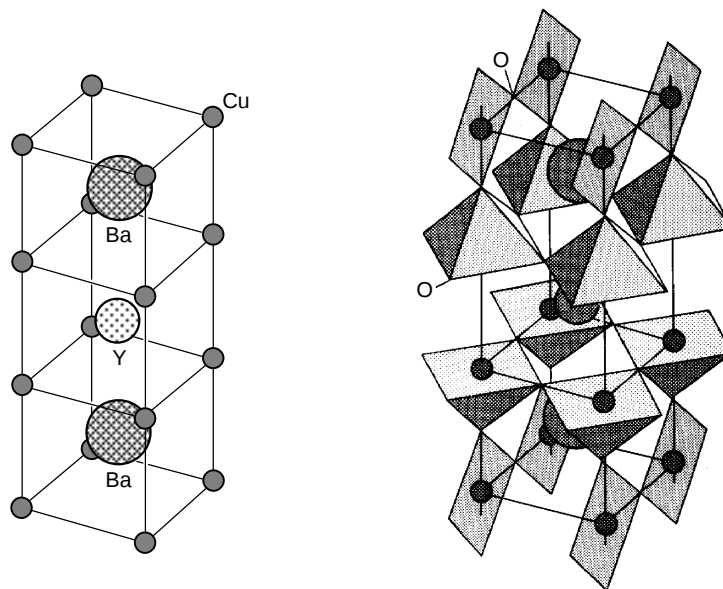
Typ **M₂O**, kam patří např. Na_2O , má tzv. *antifluoritovou* strukturu. Pozice fluoridového iontu v CaF_2 obsazují kationty a naopak, pozice iontů vápenatých obsazují anionty O^{2-} . Strukturu *fluoritu* mají oxidy typu **MO₂** velkých kationtů, jako jsou Th^{4+} (95 pm) nebo Ce^{4+} (101 pm). Zde polohy kationtů odpovídají polohám iontů vápenatých. Oxidy menších kationtů typu oxidů **MO₂** odpovídají struktuře *rutilu* TiO_2 . Jako další příklad lze uvést struktury MnO_2 nebo WO_2 . Oxidy typu **MO₃** odpovídají strukturnímu typu oxidu rheniového. Vedle samotného ReO_3 patří do této skupiny např. WO_3 . Typu **M₂O₃**, kam patří $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, odpovídá nejtěsnější hexagonální uspořádání. Všechny zmíněné strukturní typy jsou uvedeny v 1. díle skript.

Velmi častým jevem u iontových oxidů je tvorba tzv. *nestechiometrických* oxidů. Skutečný poměr kov : kyslík kolísá v určitém rozmezí od původního stechiometrického. Jako příklady můžeme uvést dva oxidy Zn_{1+x}O a Cu_{2-x}O , u kterých je obsah kovu v prvním případě vyšší a ve druhém případě nižší, než by odpovídalo obvyklé stechiometrii. Vlastnosti související se vznikem nestechiometrických sloučenin byly opět probrány v 1. díle skript.

Vzrůstající podíl kovalence vazby má za následek tvorbu polymerních struktur. Důležité polymerní struktury budou probrány u jednotlivých prvků.

4.6 Podvojn  oxidy

Vedle jednoduchých iontových oxidů výše uvedených typů existují oxidy **podvojn **, kter  obsahují dva různé kationty. Struktury těchto podvojných oxidů mohou být odvozeny od jednoduchých struktur binárních sloučenin nebo mají struktury zvl stn . Do první skupiny můžeme zařadit Li_2TiO_3 , kter  má strukturu NaCl (s polohami Na střídav  obsazenými atomy lithia a titanu) nebo FeSbO_4 s deformovanou strukturou rutilu. K druhé skupině řadíme oxidy typu ABO_3 , kter  odpovídají strukturnímu typu *perovskitu* CaTiO_3 nebo *ilmenitu* FeTiO_3 . Podobn  jako analogick  MnTiO_3 a CoTiO_3 mají hexagonální strukturu. Podvojn  oxidy obecného vzorce AB_2O_4 (např. FeAl_2O_4) se nazývají *spinely* podle MgAl_2O_4 a vyznačují se nejtěsnějším kubick m uspořádáním atomů kyslíku. Všechny zde uved n  strukturní typy jsou znázorněny v 1. d le skript. Struktury podvojných oxidů neobsahují izolovan  aniontové jednotky s kovalentní vazbou kov – kyslík a nelze je proto považovat ( i i pojmenovávat) jako soli oxoaniontů. N kter  z těchto podvojných oxidů nebo sloučenin s odvozenou strukturou se vyznačují zvl stn mi fyzikálními vlastnostmi. Např. n kter  spinely vykazují ferromagnetick  nebo antiferromagnetick  chování, n kter  perovskity vlastnosti piezoelektrick . Jejich příprava vychází z reakce původních jednoduchých oxidů ve stechiometrick m poměru za vysok  teploty (ař 2 500  C). Od struktury perovskitu můžeme odvodit strukturu některých tzv. **vysokoteplotních supravod  ** (kap. 43.3). Jako příklad si uvedeme strukturu $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, kter  je zn zorn n  na obr. 4.6-1.

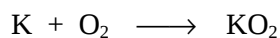
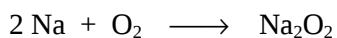


Obr. 4.6-1 Struktura $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Ve vrcholech teragon ln ch pyramid (prav   st obrázku) jsou umístěny atomy kyslíku.

Kdyř porovnáme uvedenou strukturu s *perovskitem* (1. d l, obr. 4.31), vidíme, ře ionty m ďnat  obsazují polohy titanu a polohy vápníku jsou stř dav  obsazeny ionty baria a yttria. Okolí iontů měďnatých není oktaedrick  jako je v perovskitu, ale má tvar tetragon ln  pyramid, tak jak je znázorněno v obr. 4.6-1.

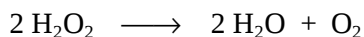
4.7 Peroxidy, hyperoxidy

Alkalické kovy s výjimkou lithia reagují s kyslíkem za vzniku peroxidů nebo hyperoxidů. Peroxidy obsahují skupinu $[-O-O-]^{2-}$ a hyperoxidy skupinu O_2^- .

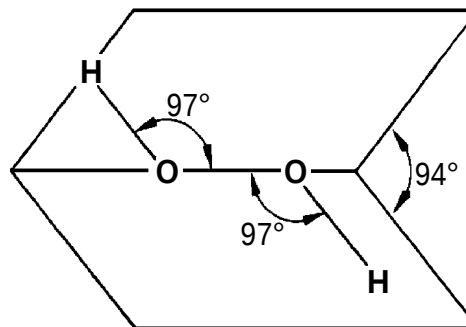


Peroxidy alkalických kovů jsou látky silných oxidačních účinků a používají se pro oxidační rozklady anorganických látek.

Nejdůležitějším peroxidem je peroxid vodíku H_2O_2 . Jeho struktura je uvedena na obrázku 4.7-1. Peroxid vodíku (100%) je bezbarvá, velice nestálá a explozivní olejovitá kapalina, s t. v. $152,1^\circ\text{C}$ a t. t. $-0,4^\circ\text{C}$. Samovolný rozklad peroxidu vodíku vyjadřuje následující rovnice:



$$\Delta H = -99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



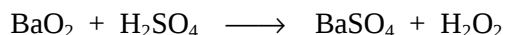
Obr. 4.7-1 Struktura molekuly peroxidu vodíku se zakreslenými rovinami, v nichž leží obě vazby O–H; tyto roviny spolu svírají úhel 94° .

Vzhledem k uvedené nestálosti se čistý peroxid vodíku nepoužívá. V chemických laboratořích najdeme jeho 30% vodný roztok označovaný jako konc. H_2O_2 . Běžný je též 3% roztok, který se používá ve zdravotnictví. Podobně jako voda, peroxid vodíku podléhá autoprotolýze podle rovnice:

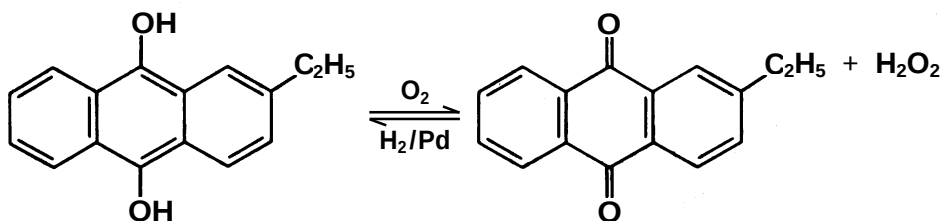


Autoprotolytická konstanta je nižší než je autoprotolytická konstanta vody, tudíž peroxid vodíku se ve vodném roztoku chová jako slabá kyselina. Jeho neutralizací získáme peroxidy, často jako hydráty nebo peroxohydráty. Příkladem může být peroxid sodný $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$.

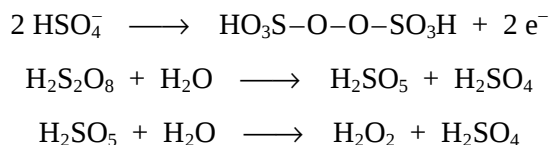
Peroxid vodíku byl poprvé připraven z peroxidu barnatého podle reakce:



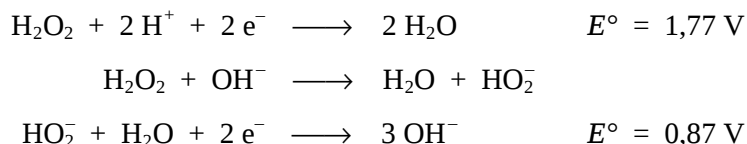
Peroxid barnatý vzniká podobně jako peroxid sodný spalováním kovu na vzduchu. Peroxid vodíku se průmyslově vyrábí kontinuální oxidací 10% roztoku 2-ethylanthrachinolu vzduchem:



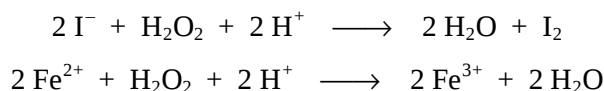
Starší způsob vycházel z anodické oxidace síranů rozpuštěných v kyselině sírové za velké proudové hustoty:



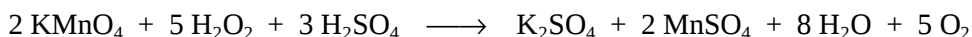
Peroxid vodíku má rozsáhlé použití jako silné oxidační činidlo. Rozdíl v oxidačních schopnostech peroxidu vodíku v kyselé a alkalické oblasti vyjadřují následující rovnice a hodnoty standardních redoxních potenciálů:



Z uvedených rovnic a hodnot E° vyplývá, že peroxid vodíku je silnější oxidační činidlo v kyselém prostředí. Oxidační schopnost peroxidu vodíku si můžeme ukázat na následujících příkladech:

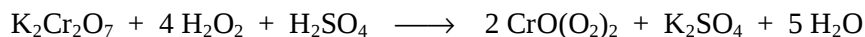


Vůči některým silným oxidačním činidlům vystupuje peroxid vodíku jako činidlo redukční. Příkladem může být reakce s manganistanem, kde dochází k oxidaci kyslíku z oxidačního čísla $-I$ na 0 .

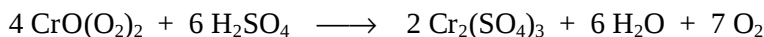


Peroxid vodíku může nahrazovat hydrátovou vodu v krystalohydrátech díky schopnosti tvořit vodíkové můstky, jako příklad lze uvést $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot n \text{H}_2\text{O}_2$, nebo může nahrazovat skupinu $-\text{OH}$ v kyselinách a tvořit tzv. *peroxo-kyseliny*. Příkladem mohou být výše uvedené kyseliny peroxosírové.

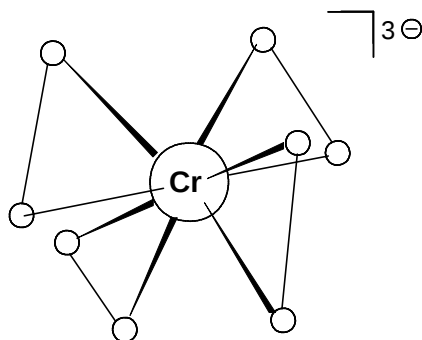
Soli některých přechodných kovů, jako jsou Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo a W, reagují s peroxidem vodíku a tvoří na vzduchu více nebo méně stálé peroxokomplexy. Jako příklad si uvedeme reakci dichromanu draselného s peroxidem vodíku v kyselém prostředí:



Vznik peroxokomplexu chromu se projeví modrým zabarvením roztoku. Vzniklý peroxokomplex se pomalu rozkládá za vzniku soli chromité a uvolňuje se kyslík.

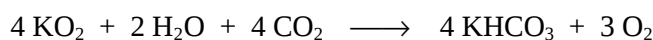


V bazickém prostředí poskytují chromany alkalických kovů s peroxidem vodíku červenohnědé sloučeniny typu M_3CrO_8 obvykle označované jako peroxochromičnany, které je však lépe formulovat jako $\text{M}_3[\text{Cr}\{(\text{O}_2)^{2-}\}_4]$. Struktura aniontu $[\text{Cr}\{(\text{O}_2)^{2-}\}_4]^{3-}$ je znázorněna na obr. 4.7-2.



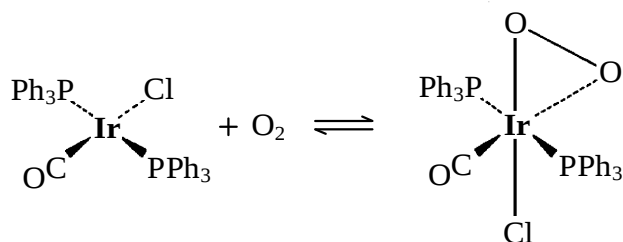
Obr. 4.7-2 Struktura aniontu CrO_4^{3-} .

Hyperoxidy a ozonidy jsou látky s ještě silnějšími oxidačními účinky než peroxidy. Hyperoxid draselný se využívá v záchranných dýchacích přístrojích. Principem jejich funkce je rovnice:



Zaváděním ozonu na suchý alkalický hydroxid se získá červenohnědý ozonid MO_3 . Stálost ozonidů stoupá od lithia k cesiu a produktem jejich rozkladu je příslušný hyperoxid. Ozonid lithný byl získán pouze ve formě solvátu s amoniakem.

Komplexy některých přechodných kovů jsou schopny vázat vzdušný kyslík při zachování vazby O–O. Příklad takové reakce je uveden v následující rovnici:



Molekula kyslíku se však běžněji váže monodentátně, tj. prostřednictvím pouze jednoho atomu. Příklady budou uvedeny dále u přechodných kovů. Jedním z nejznámějších systémů poutajících molekulu O_2 je komplex železa s porfyrinem v hemoglobinu.

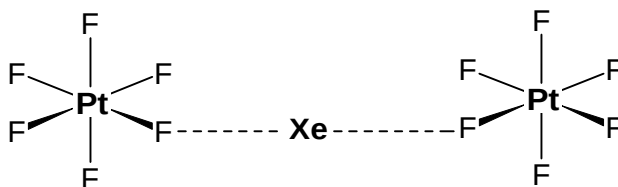
5. VIII. hlavní skupina – Vzácné plyny

Prvky VIII. hlavní skupiny jsou plyny, které mají v přírodě velice nízké zastoupení. Z toho vyplývá název pro celou skupinu. Další používaný název – *inertní plyny* – není vhodný, jak se ukáže dále. Nejvíce zastoupeným je argon, který tvoří 0,9 % atmosféry. Zastoupení helia, neonu, kryptonu a xenonu v atmosféře je nižší než 0,01 %. Helium se nachází v zemním plynu, kde se jeho koncentrace pohybuje až okolo 4 %. Argon, případně další vzácné plyny, se získávají při frakční destilaci vzduchu. Helium se získává ze zemního plynu po zkapalnění ostatních plynů. Nejvíce se používá argon a helium jako ochranné plyny. Helium se dále používá jako kryogenní chladivo a v malé míře k plnění balonů. Izotopy radonu jsou produktem rozpadu radia a náleží do přirozených rozpadových řad izotopů ^{238}U , ^{232}Th , ^{235}U . Symboly prvků, jejich elektronová konfigurace, první ionizační potenciál a teploty varu jsou uvedeny v tabulce 5-1.

Tab. 5-1 Atomové a fyzikální vlastnosti vzácných plynů

prvek	elektr. konfigurace	$I(1) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	t. v. / °C
He	$1s^2$	2 369	– 269
Ne	$2s^2 2p^6$	2 078	– 246
Ar	$3s^2 3p^6$	1 519	– 186
Kr	$4s^2 3d^{10} 4p^6$	1 349	– 153
Xe	$5s^2 4d^{10} 5p^6$	1 169	– 108
Rn	$6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$	1 036	– 62

Všechny uvedené prvky mají plně obsazenou valenční sféru, z čehož vyplývá, že by neměly tvořit chemické sloučeniny. Na druhé straně, 1. ionizační energie dosahuje u xenonu hodnoty okolo $1\,100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, která je běžná u řady prvků. Proto mohou xenon a částečně i krypton vytvářet řadu sloučenin se silně elektronegativními prvky, jako jsou fluor a kyslík. První sloučenina xenonu byla připravena Bartlettem v roce 1962 reakcí PtF_6 s xenonem. Struktura vzniklého $\text{Xe}[\text{PtF}_6]_x$ je znázorněna na obrázku 5-1 a odpovídá aduktu xenonu s PtF_6 .



Obr. 5-1 Adukt xenonu s PtF_6 .

Reakcí xenonu s fluorem v různých poměrech a za vhodných podmínek (tlak, teplota) vznikají následující fluoridy:

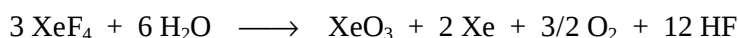
	XeF ₂	XeF ₄	XeF ₆
t. t. (°C)	129	117	48

Jedná se o bezbarvé krystalické látky. Teploty tání, které jsou zde také uvedeny, odpovídají klesajícímu polárnímu charakteru vazby se stoupajícím oxidačním číslem.

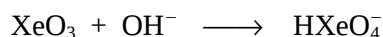
Uvedené fluoridy tvoří snadno adiční sloučeniny s fluoridy jiných prvků, např. 2 XeF₂ · PF₅, nebo komplexní sloučeniny, jako jsou Cs[XeF₇] a Cs₂[XeF₈]. Fluorid xenonový reaguje s vodou za vzniku difluoridu-oxidu xenonového nebo také úplně hydrolyzuje podle následující rovnice:



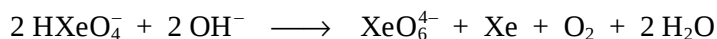
Oxid xenonový vzniká také reakcí XeF₄ s vodou:



Oxid xenonový reaguje s hydroxidy za vzniku xenonanů.



Xenonany jsou nestálé a pomalu disproportionují podle rovnice:

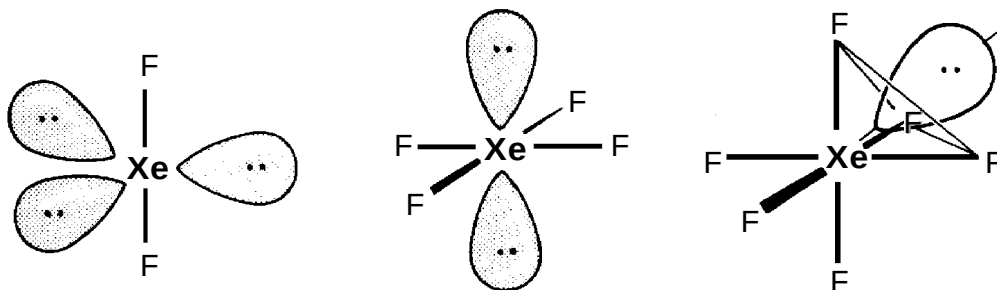


Vzniklý xenoničelan lze také připravit z xenonanů oxidací ozonem. Xenoničelany mají solný charakter. Na₄XeO₆ · 8 H₂O je stálá látka, žlutě zbarvená, jen slabě rozpustná ve vodě.

Všechny sloučeniny xenonu mají oxidační vlastnosti. Fluorid xenonový nebo kyselina xenoničelá patří vůbec k nejsilnějším oxidačním činidlům. Bazické prostředí obecně stabilizuje vyšší oxidační číslo prvku v oxo-aniontu, a tak alkalické xenoničelany jsou stálé látky, s výrazně nižším oxidačním účinkem.

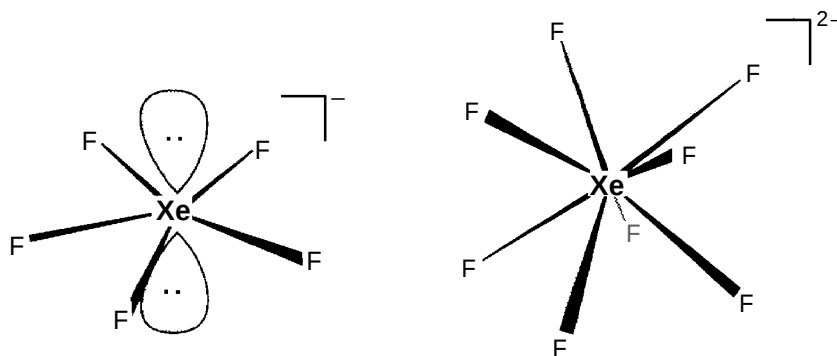
Chemie ostatních vzácných plynů není pochopitelně tak pestrá. Pouze u kryptonu můžeme pozorovat vznik KrF₂ při průchodu směsi obou plynů elektrickým výbojem. Z oxoaniontů byl připraven pouze BaKrO₄.

Použijeme-li pro odvození molekulové struktury fluoridů xenonu teorii VSEPR, dospějeme ke tvarům znázorněných na obr. 5-2.



Obr. 5-2 Struktury molekul XeF₂, XeF₄ a XeF₆ se znázorněnou orientací volných elektronových párů.

Pro fluorokomplexy $[\text{XeF}_5]^-$ a $[\text{XeF}_8]^{2-}$ odvodíme struktury znázorněné na obr. 5-3



Obr. 5-3 Struktury aniontů $[\text{XeF}_5]^-$ a $[\text{XeF}_8]^{2-}$.

V aniontu $[\text{XeF}_5]^-$ je znázorněna orientace volných elektronových párů.

Pouze anion XeO_6^{4-} bude mít tvar pravidelného oktaedru.

6. VII. hlavní skupina – Halogeny

6.1 Charakteristika skupiny

Halogeny se vyznačují velkou vzájemnou podobností. Je to dáno elektronovou konfigurací s^2p^5 ve valenční sféře, vysokou elektronegativitou a tomu odpovídající vysokou elektronovou afinitou. Poslední z podskupiny, astat, se nenachází v přírodě, ale byl připraven uměle a k halogenům se neřadí. Je známo více než 20 izotopů astatu, které se vyznačují relativně krátkým poločasem rozpadu. O chemii astatu je známo, že se tento prvek podobá svými vlastnostmi jodu. Důležité atomové a fyzikální vlastnosti halogenů jsou uvedeny v tab. 6.1-1.

Tab. 6.1-1 Atomové a fyzikální vlastnosti halogenů.

prvek	X	energie vazby* $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$I(1)$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	el. afinita A $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	t. t. $^{\circ}\text{C}$	t. v. $^{\circ}\text{C}$
F	4,10	155	1 695	332	– 218	– 188
Cl	2,83	243	1 255	348	– 101	– 34
Br	2,74	193	1 145	324	– 7	59
I	2,21	151	1 010	295	114	185
At	—	116				

* v biatomických molekulách

Z tabulky 6.1-1 je patrné, že halogeny jsou silně elektronegovní prvky. Fluor má hodnotu elektronegovity X nejvyšší ze všech prvků. **Pokles hodnot X v rámci skupiny odpovídá obecnému trendu.** Halogeny tvoří biatomické molekuly. Energie této vazby zákonitě klesá se vzrůstající délkou vazby Cl–Cl, Br–Br, I–I. Energie vazby F–F je mimořádně nízká. Je to dáno repulzí (vzájemným odpuzováním) volných elektronových párů, které jsou na poměrně malých atomech. V důsledku této nízké energii vazby molekula fluoru snadno disociuje a následně reaguje. První ionizační energie fluoru $I(1)$ je vysoká, vyšší než u argonu. Fluor také nemá, podobně jako ostatní prvky druhé periody, k dispozici vakantní d -orbitály. Proto nebyla pozorována vyšší vaznost. Na druhé straně, hodnoty elektronové afinity jsou kladné, takže všechny halogeny snadno tvoří sloučeniny v oxidačním čísle $-I$. Teploty tání a teploty varu jednotlivých prvků odpovídají jejich zvyšující se hmotnosti.

Halogeny mají sedm valenčních elektronů a tak s výjimkou fluoru mohou vytvářet sloučeniny s maximálním oxidačním číslem sedm. Oxidační čísla jednotlivých prvků jsou uvedena v tab. 6.1-2.

Tab. 6.1-2 Oxidační čísla halogenů

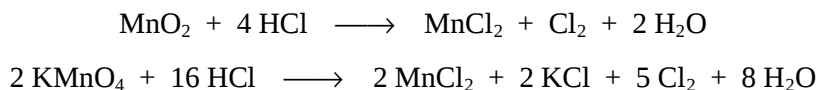
F	$-I$	0					
Cl	$-I$	0	I	III	IV	V	VII
Br	$-I$	0	I	III	IV	V	(VII)
I	$-I$	0	I	III		V	VII

Oxidační číslo $-I$ se vyskytuje v binárních sloučeninách halogenů s většinou prvků. Tyto sloučeniny se nazývají **halogenidy** a jsou to typické sloučeniny halogenů. V kladných oxidačních číslech vystupují halogeny ve sloučeninách s kyslíkem nebo s elektronegovnějším halogenem (viz dále). Jod může vytvářet sloučeniny, kde vystupuje jako kation.

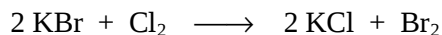
6.2 Prvky, výskyt, výroba a použití

Fluor je za normálních podmínek světle zelený plyn, silně toxický a reaktivní. V přírodě se nachází pouze ve formě ve vodě nerozpustných fluoridů, převážně minerálu *fluoritu* CaF_2 (*kazivec*), nebo *kryolitu* Na_3AlF_6 . Jeho zastoupení v litosféře je okolo 0,1 %. Fluor se vyrábí elektrolýzou směsi KHF_2 a HF. Požívá se k výrobě freonů, kyseliny fluorovodíkové a fluorovaných polymerních uhlovodíků, zvláště pak teflonu.

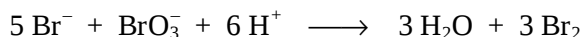
Chlor je žlutozelený, silně toxický plyn. Jeho zastoupení v přírodě činí 0,2 %. Chlor se vyskytuje v přírodě převážně ve formě NaCl a KCl, ať již pevných či rozpuštěných v mořské vodě. Chlor se vyrábí elektrolyticky při zpracování solanky (roztok chloridu sodného). Používá se při výrobě kyseliny chlorovodíkové, plastických materiálů (PVC, chloroprén atp.). V laboratoři můžeme chlor připravit podle následujících rovnic:



Brom je za normálních podmínek hnědočervená kapalina. Jeho zastoupení v přírodě je nižší než fluoru nebo chloru a činí řádově 10^{-2} %. Vyskytuje se především v mořské vodě v podobě bromidů. Ze zahuštěné mořské vody, jejíž pH je upraveno na hodnotu 3,5, se vytěšňuje chlorem. V laboratoři můžeme brom připravit obdobnou reakcí:



Nejčastěji se však brom v laboratoři připravuje reakcí bromidu s bromičnanem:

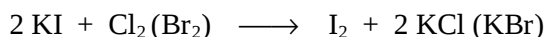


Uvedená reakce se také používá v analytické chemii (bromatometrie).

Jod je tmavě fialová až černá krystalická látka. V přírodě má jen velmi malé zastoupení (10^{-4} %). Nachází se v mořské vodě a v *chilském ledku* v podobě jodičnanů. Chilský ledek obsahuje okolo 70 % dusičnanu sodného. Koncentrace jodičnanu je okolo 5–8 %. Přesto se z uvedené suroviny vyplatí jod vyrábět. Princip výroby vychází z redukce siřičitanem podle rovnice:



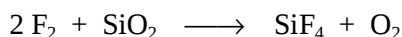
V laboratoři lze jod připravit z jodidu oxidací např. peroxidem vodíku, chlorem nebo bromem.



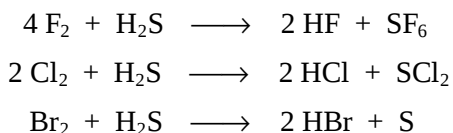
Astat – izotop astatu ^{211}At se vyrábí z izotopu ^{209}Bi bombardováním částicemi α .

6.3 Vlastnosti prvků

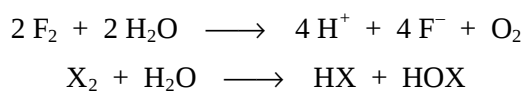
Všechny halogeny vykazují výrazné oxidační vlastnosti. Nejsilnější oxidační činidlo z uvedených prvků je fluor. Fluor má schopnost oxidovat kyslík v oxidu křemičitém na kyslík molekulární.



Oxidační schopnost klesá od fluoru k jodu. To lze ukázat na schopnosti uvolnit vyšší halogen nižším, tak jak bylo ukázáno na rovnicích výroby a přípravy bromu a jodu. Rozdíly v oxidačních schopnostech můžeme také demonstrovat na reakcích fluoru, chloru a bromu se sulfanem:



Fluor se také odlišuje od chloru a bromu, jak ukazují následující rovnice, reakcí s vodou:



6.4 Sloučeniny s vodíkem – Halogenovodíky

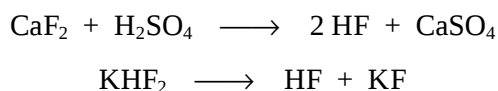
Podmínky reakcí fluoru a chloru s vodíkem již byly uvedeny v kap. 3.1. Přímé spalování vodíku ve chloru se používá k průmyslové výrobě HCl. K výrobě HBr přímou syntézou z prvků je nutné použít katalyzátor, nejčastěji platinu. V případě reakce jodu s vodíkem je rovnováha posunuta doleva, takže převládá disociace HI na prvky. Převládající směry reakcí spolu s hodnotami teplot varů halogenovodíků a se složením jejich azeotropických směsí s vodou jsou uvedeny v tab. 6.4-1.

Tab. 6.4-1. Převládající směr reakce halogenu s vodíkem, hodnoty teplot varů halogenovodíků a složení jejich azeotropických směsí s vodou

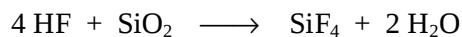
<i>reakce</i>	<i>teplota varu halogenovodíku</i>	<i>azeotropní koncentrace kyselin</i>	<i>teplota varu azeotropu</i>
$\text{H}_2 + \text{F}_2 \longrightarrow 2 \text{HF}$	19,5 °C	40 %	112 °C
$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2 \text{HCl}$	– 85 °C	20 %	109 °C
$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HBr}$	– 67 °C	48 %	124 °C
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \longleftarrow 2 \text{HI}$	– 36 °C	57 %	127 °C

S výjimkou HF jsou uvedené halogenovodíky za normálních podmínek plynné. Teploty varu stoupají se stoupajícím atomovým číslem. Relativně vysoká teplota varu fluorovodíku je dána tvorbou vodíkových vazeb $-\text{F}\cdots\text{H}-\text{F}\cdots\text{H}-$. Halogenovodíky se rozpouštějí ve vodě a tvoří příslušné kyseliny. Síla kyselin stoupá v řadě $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$, což již bylo vysvětleno v 1. díle skript.

Fluorovodík a kyselina fluorovodíková se dají v laboratoři připravit reakcí fluoridu vápenatého s kyselinou sírovou nebo tepelným rozkladem hydrogendifluoridu draselného.

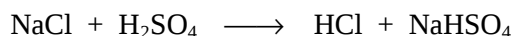


Kyselina fluorovodíková rozpouští oxid křemičitý, takže se k její přípravě a skladování nemůže použít skleněné nádobí.



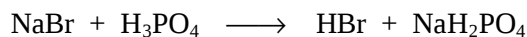
Na druhé straně, největší využití kyseliny fluorovodíkové je právě při rozpouštění silikátů a leptání skla.

Chlorovodík a kyselina chlorovodíková se dříve vyráběla reakcí chloridu sodného s kyselinou sírovou. Podle výchozí suroviny dostala svůj triviální název „kyselina solná“.

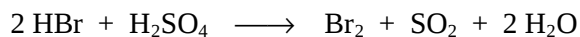


V současné době tato reakce může být využita pro laboratorní přípravu. Maximální koncentrace chlorovodíku ve vodném roztoku je 38 %. Vedle výše uvedené azeotropní směsi je uvedena koncentrace pro kyselinu chlorovodíkovou nejběžnější.

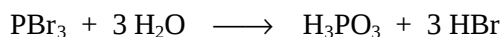
Pro analogickou přípravu **bromovodíku** z bromidu sodného je ale nutné použít kyselinu fosforečnou:



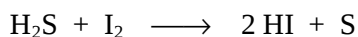
Kyselina sírová má za zvýšené teploty oxidační účinky a tak vedle bromovodíku vzniká ve směsi i elementární brom:



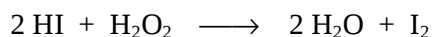
Bromovodík se často připravuje hydrolýzou kovalentních bromidů, např. bromidu fosforitého:



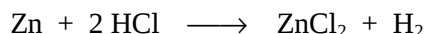
Jodovodík se vyrábí reakcí sulfanu s jodem:



Halogenovodíky mohou mít jen redukční účinky. Nejsnáze se oxiduje jodid. Příkladem redukčních vlastností může být reakce s peroxidem vodíku:



Pakliže se nějaká látka při reakci s halogenovodíkem oxiduje, musí dojít k redukci vodíku jako se děje při rozpouštění zinku v kyselině chlorovodíkové:

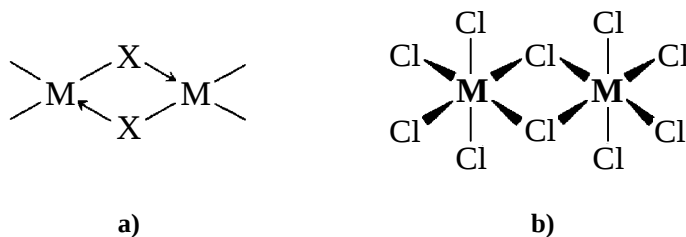


6.5 Binární sloučeniny halogenů – Halogenidy

Halogeny poskytují binární sloučeniny s většinou prvků. Kromě sloučenin s vodíkem, kyslíkem a dusíkem se tyto sloučeniny nazývají halogenidy. Rozdělujeme je podle typu vazby na iontové, kovalentní; přechod mezi oběma skupinami tvoří halogenidy přechodné.

Halogenidy iontové jsou sloučeniny se silně elektropozitivními prvky, tj. alkalickými kovy, kovy alkalických zemin a lanthanoidy. Uvedené halogenidy mají typické vlastnosti iontových sloučenin – nesměrové vazby a z toho vyplývající typické struktury iontových krystalů, rozpustnost ve vodě, vedení elektrického proudu v tavenině atp. Protikladem k halogenidům iontovým jsou halogenidy kovalentní. Obsahují vazbu prvek – halogenid s převažujícím kovalentním charakterem a jejich struktura se dá odvodit z hybridizace prvku. Jsou většinou molekulové, některé se snadno vodou hydrolyzují (PCl_5 , TiCl_4), jiné s vodou nereagují (SF_6).

Celá řada přechodných i nepřechodných kovů tvoří **bezvodé** halogenidy přechodného typu, většinou polymerního charakteru, často vrstevnaté, ve kterých převládá kovalentní vazba. Struktura těchto halogenidů je znázorněna na obr. 6.5-1. Z uvedených struktur je zřejmé, že se zde významně uplatňuje vazba koordinační, která spojuje původní jednoduché molekuly do složitějších struktur přes můstkové atomy halogenů. Příkladem může být struktura CdI_2 , která je uvedena v 1. díle skript.

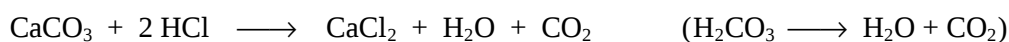
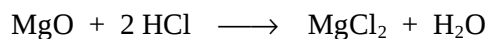
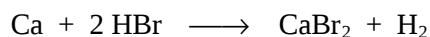


Obr. 6.5-1 Příklady struktur halogenidů v pevné fázi:

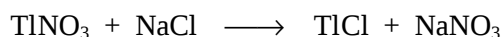
a) Polymerní AlCl_3 , b) Dimer SbCl_5 .

Přípravou (nebo rekrystalizací bezvodých halogenidů) ve vodném roztoku u celé řady kovů získáme **hydráty** jako je např. $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ve strukturách těchto hydrátů je většinou kov obklopen molekulami vody, které se k němu váží prostřednictvím volných elektronových párů na kyslíku za tvorby koordinačně kovalentní vazby. Halogenidy nejsou většinou na kov vázány přímo, vystupují jako anion s nábojem $-I$ a tvoří s aquaiontem kovu iontové krystalické struktury.

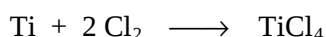
Příprava iontových halogenidů nebo hydrátů halogenidů většiny kovů vychází z obecných způsobů přípravy solí, tj. reakce mezi kovem a kyselinou, reakce oxidu nebo hydroxidu kovu s kyselinou, a nebo vytěsněním slabé kyseliny z její soli, jak je to běžné v případě uhličitánů:



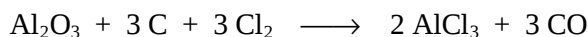
Málo rozpustné halogenidy lze připravit srážením:



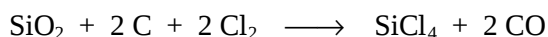
Kovalentní halogenidy se nejčastěji připravují reakcí halogenu s kovem nebo nekovem. Můžeme tak získat molekulární halogenidy, jako je například kapalný TiCl_4 .



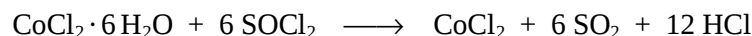
Analogickou reakcí F_2 se sírou lze získat plynný SF_6 . Některé halogenidy se vyrábí z oxidů a halogenu s použitím uhlíku jako redukčního činidla.



Uvedený pochod se nazývá reduktivní chlorace a je klíčovým krokem při zpracování některých oxidických rud, např. při výrobě titanu. Dalším příkladem může být výroba chloridu křemičitého, který je důležitým mezistupněm při výrobě křemíku.

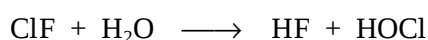


Bezvodé halogenidy přechodných a některých nepřechodných kovů nelze běžně připravit tepelnou dehydratací hydrátů, která většinou probíhá za vzniku oxidů. Dají se však dehydratovat za použití látek, které s vodou reagují, tak jak je uvedeno v následující reakci:

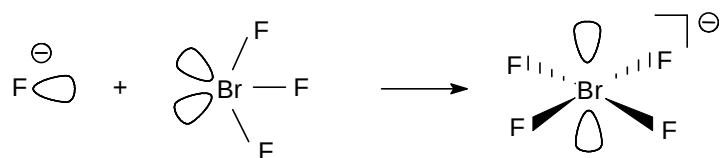
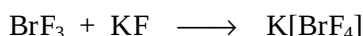


6.6 Interhalové sloučeniny

Halogeny tvoří mezi sebou tzv. *interhalové sloučeniny*. Nejjednodušší sloučeniny odpovídají poměru 1:1 (ClF , BrF , IF , BrCl , ICl , IBr) a jejich fyzikální vlastnosti, jako je teplota varu, teplota tání atp., odpovídají průměru těchto hodnot pro původní prvky. Chemické vlastnosti jsou však určeny rozdílnou elektronegativitou a reaktivitou prvků, jak je patrné z následující rovnice:

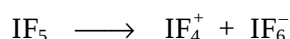


Chlor, brom a jod tvoří s fluorem a také brom a jod s chlorem interhalové sloučeniny s poměrem vyšším. Brom reaguje s fluorem za vzniku BrF_3 , nebo v nadbytku fluoru za vzniku BrF_5 . Fluorid bromitý může tvořit v nadbytku fluoridových iontů komplexní částici.



Obdobně jod tvoří fluoridy IF_3 , IF_5 a IF_7 a také chlorid joditý I_2Cl_6 .

Molekulové struktury všech těchto interhalových sloučenin je možné odvodit na základě teorie VSEPR. I když v uvedených sloučeninách převládá kovalentní charakter vazby, kapalně penta-halogenidy podléhají v kapalném stavu autoionizaci podle rovnice:



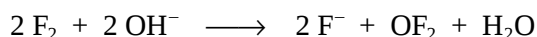
Oproti tvaru původní molekuly (trigonální bipyramida) kation má tvar tetraedru a anion oktaedru.

Jod, a v omezené míře i další halogeny, mohou tvořit tzv. **polyhalogenidy**. Nejznámějším příkladem je tvorba polyjodidů ve vodném roztoku. Samotný jod se ve vodě nerozpouští. Rozpouští se však ve vodném roztoku jodidu draselného za vzniku tzv. *Lugolova roztoku*. Při rozpouštění reaguje jod s jodidem a vznikají anionty I_3^- až I_5^- . Částice I_3^- jsou lineární, vyšší mají různé lomené struktury. Některé polyjodidy cesia a rubidia byly připraveny v pevném stavu. **Ke stabilizaci struktury, která obsahuje velké anionty, jsou obvykle zapotřebí velké kationty.**

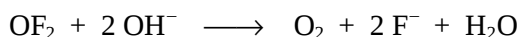
6.7 Oxidy halogenů

Halogeny tvoří 19 oxidů, z nichž většina je nestálá a nemá velký význam. Jsou však důležitými meziprodukty při řadě chemických reakcí.

Fluor tvoří s kyslíkem sloučeninu OF_2 . Uvedená látka, vzhledem k větší elektronegativitě fluoru ve srovnání s kyslíkem, se nazývá **difluorid kyslíku**. Je to látka bezbarvá, plynná, poměrně stálá a jedovatá. Vzniká reakcí fluoru s 2% vodným roztokem NaOH:



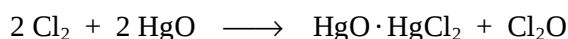
V přebytku NaOH dochází k hydrolýze:



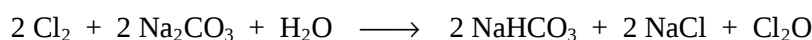
Molekula má lomený tvar, podobně jako H_2O , a vazby mají kovalentní charakter, vzhledem k blízkým hodnotám elektronegativit obou prvků.

Další sloučeninou fluoru a kyslíku je **difluorid dikyslíku** O_2F_2 , který je stálý jen při teplotách nižších než -160°C . Vzniká reakcí obou prvků za teploty okolo -200°C a nízkého tlaku. Jeho struktura je odvozena od struktury peroxidu vodíku.

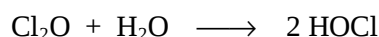
Oxid chlorný je oranžový plyn s t. v. 2°C . Nad touto teplotou snadno vybuchuje. Připravuje se reakcí chloru s čerstvě vysráženým oxidem rtuťnatým:



Průmyslově významnější je reakce chloru s vlhkým uhličitánem sodným.



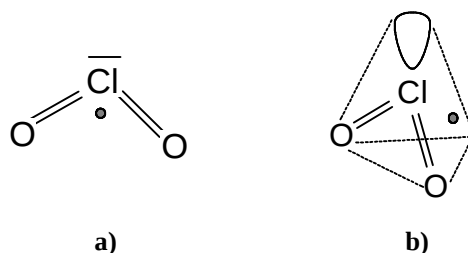
Oxid chlorný má lomenou molekulu. Je méně stálý než analogický fluorid kyslíku. To je vysvětlováno posunem elektronové hustoty směrem ke kyslíku (vzhledem k jeho vyšší elektronegativitě) a následným odpuzováním elektronových párů. Ve fluoridu kyslíku je elektronová hustota posunuta spíše k atomům fluoru. Oxid chlorný je anhydridem kyseliny chlorné HClO .



Oxid chloritý Cl_2O_3 byl identifikován jako produkt fotolýzy oxidu chloričitého za nízkých teplot. Je to formální anhydrid kyseliny chlorité.

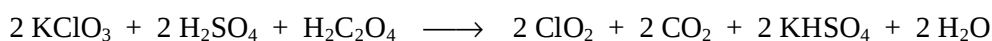
Oxid chloričitý ClO_2 je krajně nestálý žlutozelený plyn, který snadno exploduje: kapalný již při teplotě -40°C , plynný je-li koncentrovaný. Při jeho použití je proto ředěn inertním plynem. I když se jedná o látku silně explozivní, oxid chloričitý se vyrábí průmyslově a používá se zejména v papírenském průmyslu k bělení celulosy. Jeho lomená molekula s jedním volným elektronovým párem a lichým elektronem lokalizovaným na atomu chloru je znázorněna na obr. 6.7-1. Vazby $\text{Cl}-\text{O}$ mají násobný charakter. Přítomnost nepárového elektronu způsobuje paramagnetismus molekuly a také její vysokou reaktivitu. Oxid chloričitý vzniká působením kyseliny sírové na chlorečnan, kde dochází k disproportionaci podle rovnice:



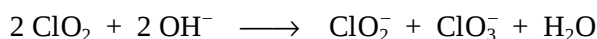


Obr. 6.7-1 a) Strukturní vzorec oxidu chloričitého ClO_2
 b) Prostorové uspořádání volného elektronového páru a nepárového elektronu.

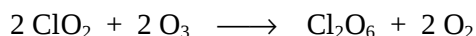
Tato reakce je k přípravě oxidu chloričitého nevhodná. Výhodnější je reakce za přítomnosti organické látky, např. kyseliny šťavelové, kde dochází pouze k redukci chlorečnanu na oxid chloričitý a zároveň je vzniklý oxid chloričitý ředěn oxidem uhličitým.



Oxid chloričitý není anhydridem příslušné kyseliny. Reaguje však s hydroxidem, přičemž dochází k disproportionaci na chloritan a chlorečnan.



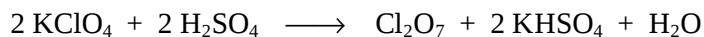
Oxid chlorový Cl_2O_6 je tmavočervená kapalina, která je na vzduchu stálější než oxid chloričitý. Oxid chlorový vzniká oxidací oxidu chloričitého ozonem.



Cl_2O_6 není anhydridem příslušné kyseliny a obdobně jako u oxidu chloričitého dochází při reakci s hydroxidem k disproportionační reakci:



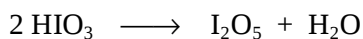
Oxid chloristý Cl_2O_7 je nejstálější z oxidů chloru. Dá se říci, že se **stoupajícím oxidačním číslem chloru stoupá i stabilita oxidů**. Za normálních podmínek je oxid chloristý relativně stálá, bezbarvá olejovitá kapalina, krajně nebezpečná je při styku s organickými látkami. Připravuje se reakcí chloristanu s konc. kyselinou sírovou. Z uvedené reakční směsi se dá vydestilovat za sníženého tlaku



Je anhydridem kyseliny chloristé.

Brom poskytuje s kyslíkem dva oxidy, **oxid bromný** Br_2O a **oxid bromičitý** BrO_2 . Oba oxidy lze připravit analogickými postupy jako příslušné oxidy chloru, jsou však ještě méně stálé.

Oxid jodičný I_2O_5 je nejstálějším z oxidů halogenů. Za normálních podmínek se jedná o bílou krystalickou látku, stálou na vzduchu až do teploty 300°C . Připravuje se tepelnou dehydratací kyseliny jodičné.



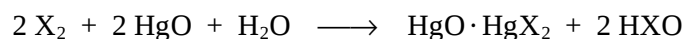
6.8 Oxokyseliny halogenů

Známé oxokyseliny halogenů jsou uvedeny v tabulce 6.8-1:

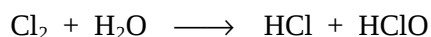
Tab. 6.8-1 Oxokyseliny halogenů.

ox. číslo	halogen		
I	HClO	HBrO	HIO
III	HClO ₂	HBrO ₂	
V	HClO ₃	HBrO ₃	HIO ₃
VII	HClO ₄	HBrO ₄	HIO ₄ (H ₅ IO ₆)

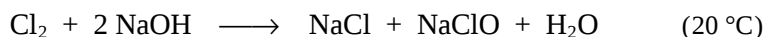
Kyseliny s oxidačním číslem halogenu +I jsou známy od všech halogenů. „**Kyselina fluorná**“ je bezbarvý, velice nestálý plyn, který vzniká opatrnou fluorací ledu. Ostatní kyseliny lze připravit analogickým způsobem jako příslušné oxidy X₂O.



Kyseliny obecného vzorce HXO jsou slabé kyseliny s hodnotou pK ~ 8. V případě nejslabší kyseliny HIO se už jedná spíše o hydroxid jodu IOH. Jsou však velice dobrými oxidačními činidly, zvláště v kyselém prostředí. Oxidační účinky klesají od HClO k HIO. **Kyselina chlorná** vzniká také reakcí chloru s vodou.



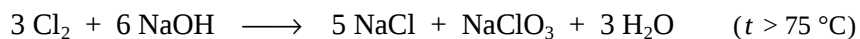
Rozpouštěním bromu ve vodě dostaneme tzv. „*bromovou vodu*“ tj. směs bromu, kyseliny bromné a bromovodíkové. Jod se ve vodě nerozpouští. Důležitá je reakce prvků s hydroxidem. Produkty reakce jsou závislé na teplotě reakce v důsledku disproportionace XO⁻. Za chladu chlor reaguje s hydroxidem sodným podle reakce:



Při teplotě okolo 75 °C se bude chlornan rozkládat podle rovnice



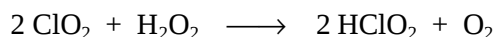
a tak zaváděním chloru do roztoku hydroxidu sodného při teplotě nad 75 °C získáme směs chloridu sodného a chlorečnanu sodného.



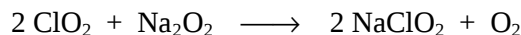
Rozklad bromnanu začíná probíhat již při mírně zvýšené teplotě, takže ke získání bromnanu musíme chladit reakční směs na teplotu okolo 0 °C. Při teplotě 50 °C se získává bromičnan. Rozklad jodnanu probíhá již za chladu.

Chlornan sodný NaClO a chlorid-chlornan vápenatý Ca(Cl)(ClO) (chlorové vápno) jsou látky vyráběné průmyslově, protože se vzhledem k jejich oxidačním účinkům používají jako látky bělicí nebo dezinfekční.

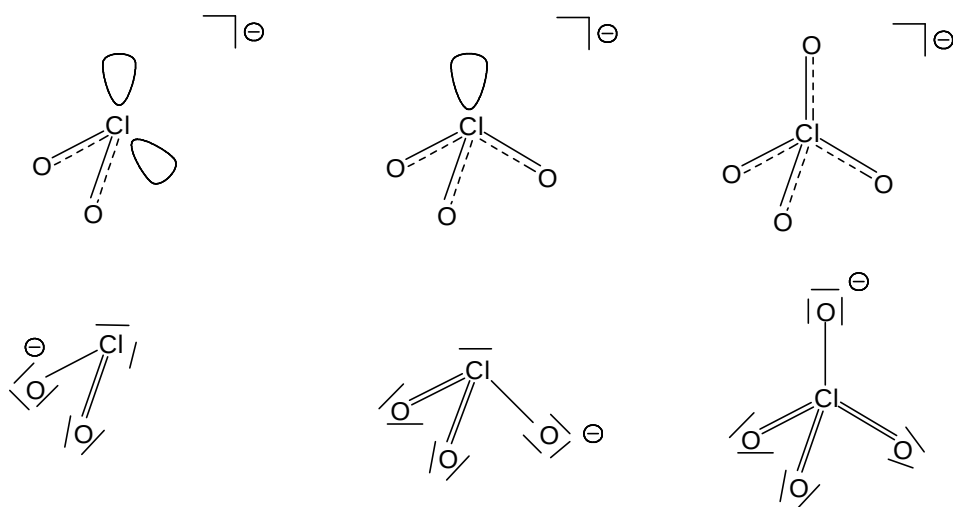
Z kyselin typu HXO_2 je významná pouze **kyselina chloritá** HClO_2 . Existuje jen ve vodném roztoku. Je to silnější kyselina než kyselina chlorná ($\text{p}K \approx 2$). Lze ji připravit podle reakce:



Její soli jsou stálější a můžeme je získat neutralizací hydroxidem a nebo analogickou reakcí s příslušným peroxidem kovu.

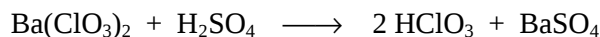


Bromitany v zásaditém prostředí disproportionují na bromičnany a bromidy. Význam má pouze žlutý $\text{NaBrO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, který se používá jako selektivní oxidační činidlo v organické chemii. Struktura aniontu kyseliny chlorité je spolu se strukturami aniontů ostatních oxokyselin chloru znázorněna na obr. 6.8-1.

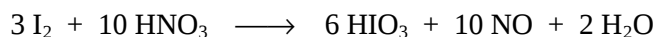


Obr. 6.8-1 Rezonanční struktury se znázorněnou orientací volného elektronového páru (*nahoře*) a strukturní vzorce (*dole*) aniontů oxokyselin chloru.

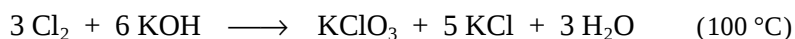
Kyselina chlorečná HClO_3 , **kyselina bromičná** HBrO_3 a **kyselina jodičná** HIO_3 jsou silné kyseliny s hodnotou $\text{p}K \approx -2$ (HClO_3). Kyselina chlorečná a kyselina bromičná jsou známy pouze ve vodných roztocích a připravují se z příslušných solí pomocí iontoměníčů nebo reakcí barnatých solí s kyselinou sírovou:



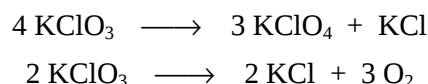
Kyselina jodičná je bílá krystalická látka, která vzniká oxidací jodu kyselinou dusičnou:



Důležitější než samotné kyseliny jsou jejich **soli**. Nejznámější je chlorečnan draselný KClO_3 , který vzniká reakcí



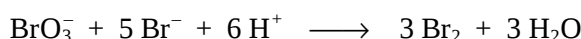
Chlorečnany snadno disproportionují na stálější chloristany a chloridy, nebo se teplem rozkládají na chloridy a uvolňují kyslík.



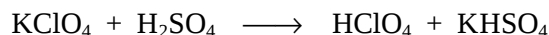
Při rozkladu bromičnanů dochází pouze ke vzniku bromidů a uvolnění kyslíku. Podobně se chovají i jodičnany. Uvedené soli mají výrazné oxidační vlastnosti. Nebezpečný je zvláště chlorečnan ve směsi s organickými látkami po zahřátí nebo v přítomnosti kyselin (uvolnění ClO_2).

Anionty XO_3^- mají tvar trojboké pyramidy s halogenem ve vrcholu (viz obrázek 6.8-1). Kdybychom myšlenkově nahradili tento anion koulí o podobné velikosti a sledovali strukturu solí sodných, zjistili bychom, že struktura chlorečnanů a bromičnanů odpovídá z tohoto pohledu strukturnímu typu NaCl a jodičnanů strukturnímu typu CsCl .

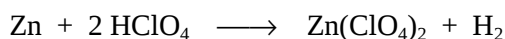
Vedle chlorečnanu sodného, který se vyrábí průmyslově, je důležitý bromičnan draselný. Reakcí s bromidem poskytuje volný brom:



Kyselina chloristá HClO_4 je nejsilnější minerální kyselina. Její hodnota pK je okolo -11 . Vyrábí se z chloristanu draselného

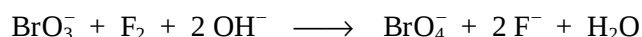


a z reakční směsi se získává vakuovou destilací. Běžný je její 70 % vodný roztok, který odpovídá složení $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Se zinkem reaguje za uvolnění vodíku.

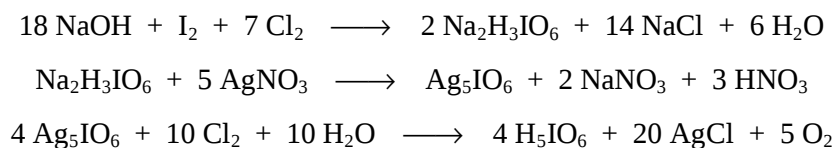


Uvedená reakce ukazuje na skutečnost, že kyselina chloristá je za normálních podmínek **neoxidující** a stálá kyselina. Oxidační účinky má až za vyšší teploty vůči organickým látkám. Zvláště nebezpečné jsou její páry. Chloristanový anion má tvar tetraedru (viz obr. 6.8-1). Jeho význačnou vlastností je, že se prakticky nekoordinuje na ionty přechodných kovů. Proto se chloristany s výhodou používají k úpravě iontové síly při různých fyzikálně-chemických měřeních.

Kyselina bromistá HBrO_4 byla poprvé získána b^- rozpadem aniontu $^{83}\text{SeO}_4^{2-}$. Později byla připravena s malým výtěžkem oxidací bromičnanů fluoridem xenonatým. Pro přípravu bromistanů se ukázala jako nejvýhodnější oxidace samotným fluorem v 5 M NaOH .



Kyselina jodistá HIO_4 je mnohem slabší kyselina než kyselina chloristá. Velice snadno váže další molekuly vody za vzniku kyseliny pentahydrogenjodisté H_5IO_6 nebo další kyseliny např. $\text{H}_7\text{I}_3\text{O}_{14}$. Trihydrogenjodistan disodný vzniká oxidací jodu chlorem v bazickém prostředí. Kyselina pentahydrogenjodistá se dá z uvedené soli připravit převedením na sůl stříbrnou. Dalším působením chloru na sraženinu Ag_5IO_6 se pak odstraní ionty stříbrné a vzniká roztok kyseliny, jak je uvedeno v reakčním schématu:



7. VI. hlavní skupina – Chalkogeny

Prvky VI. hlavní skupiny s výjimkou kyslíku se nazývají *chalkogeny*. Elektronová konfigurace valenční sféry ve skupině je ns^2np^4 . Chemie kyslíku se značně odlišuje od ostatních prvků, protože kyslík nemá k dispozici volné orbitály *d*. Nejdůležitější fyzikální veličiny jsou uvedeny v tabulce 7-1.

Tab. 7-1 Atomové a fyzikální vlastnosti kyslíku a chalkogenů.

	<i>X</i>	<i>I</i> (1) / kJ · mol ⁻¹	t. t. / °C	t. v. / °C
O	3,50	1 410	– 219	– 183
S	2,44	1 070	~ 115	444
Se	2,48	940	221	685
Te	2,01	869	450	990
Po	1,76	813	254	962

Z tabulky 7-1 je patrný obecný trend, tj. pokles hodnot elektronegativity a první ionizační energie se stoupajícím atomovým číslem ve skupině. Tomu odpovídá vzrůst kovového charakteru prvků: síra a selen jsou typickými nekovy, tellur a polonium mají fyzikální vlastnosti kovů. Chemické vlastnosti polonia odpovídají elektropozitivnímu charakteru tohoto prvku. Z uvedené skupiny určitou vzájemnou chemickou podobnost vykazují síra, selen a tellur. S kyslíkem reagují za vzniku oxidů SO₂, SeO₂ a TeO₂, s fluorem poskytují SF₆, SeF₆ a TeF₆, a s chlorem SCl₄, SeCl₄ a TeCl₄. Podobnost existuje také v jejich reakcích s kyselinami. Kyselina dusičná nebo sírová oxidují uvedené prvky za horka, neoxidující kyseliny s uvedenými prvky nereagují. Podobnost nebo rozdílnost uvedených prvků je též patrná z přehledu oxidačních čísel, která jsou uvedena v tab. 7-2.

Tab. 7-2 Oxidační čísla chalkogenů

S	– II	II	IV	VI
Se	– II		IV	VI
Te	– II		IV	VI
Po	– II	II	IV	

Maximální a také skupinové oxidační číslo ve skupině je **VI** a vyskytuje se u všech chalkogenů s výjimkou polonia. Je typické pro oxoanionty XO₄²⁻ u síry a selenu. Nejstálější oxidační čísla jsou v tab. 7-2 vyznačena tučně. Z uvedeného přehledu je patrný vzestup stálosti nižších oxidačních čísel se vzrůstem atomového čísla prvku, stejně jako v každé hlavní podskupině. Vedle kladných oxidačních

čísle síry, selenu i telluru nacházejí i v oxidačním čísle $-II$ a příslušné sulfidy, selenidy, telluridy a také neběžné polonidy jsou analogické oxidům.

Vzrůst elektropozitivního charakteru ve skupině je vidět na přechodu od selenu k telluru a poloniu. Selen se oxiduje kyselinou sírovou za horka na kyselinu seleničitou. Tellur tvoří při reakci s kyselinou sírovou $(\text{Te}_2\text{O}_3)^{2+}\text{SO}_4$. Polonium tvoří $\text{Po}(\text{SO}_4)_2$, který již má charakter solné sloučeniny. Polonium se tak podobá více prvku sousednímu, tj. bismutu než telluru.

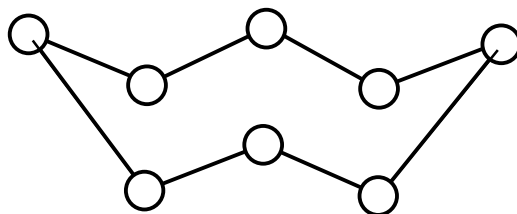
Je zřejmé, chalkogeny (a jak dále uvidíme ani další skupiny) netvoří tak homogenní skupinu jako halogeny. Proto bude nejdříve uvedena chemie síry a potom chemie ostatních prvků skupiny.

8. Síra

8.1 Výskyt, výroba, použití

Síra je žlutá krystalická látka, která se v přírodě vyskytuje v malé míře volná, více ve formě sulfidů celé řady přechodných i nepřechodných kovů. Nejznámější je *pyrit* FeS_2 . Síra je zastoupena v různé formě i ve fosilních palivech. V uhlí je rozptýlena v podobě pyritu a její koncentrace se podle typu uhlí a naleziště pohybuje od několika desetin procenta po několik procent. Spalováním se uvolňuje oxid siřičitý, který způsobuje řadu obecně známých ekologických problémů.

Elementární síra je známa v řadě **alotropických modifikací**. Při teplotě nižší než 98°C je stálá rhombická forma označovaná *a*, která přechází v teplotním rozmezí $98\text{--}122^\circ\text{C}$ ve formu monoklinickou označovanou *b*. Třetí forma *g* je také monoklinická a tvoří se při krystalizaci síry z různých rozpouštědel. Základní stavební jednotkou všech těchto modifikací je osmičlenný kruh S_8 znázorněný na obr. 8.1-1. Délka vazby S--S je 212 pm a úhel, který tyto vazby svírají, je $105,4^\circ$. Tyto osmičlenné kruhy jsou stále i v tavenině síry až do teploty 160°C , kdy dochází k jejich otevření a následně k jejich propojování a vzniku řetězců. Prudkým ochlazením takto roztavené síry dostaneme tzv. *plastickou síru*, tvořenou spirálovými řetězci, které pomalu přecházejí opět na osmičlenné kruhy.



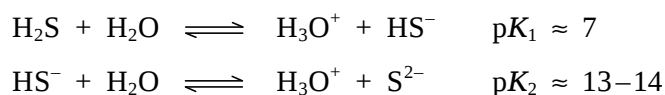
Obr. 8.1-1 Struktura molekuly S_8 .

Plynná síra obsahuje molekuly S_8 , S_6 , S_4 a S_2 . Biatomické molekuly jsou analogické molekulám kyslíku, jsou rovněž paramagnetické, a byly identifikovány v parách síry nad teplotou 550 °C. Z těchto údajů je zřejmé, že **síra má značnou tendenci vytvářet vazbu S–S**.

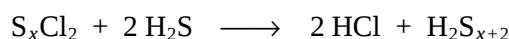
K těžbě síry z podzemních ložisek se používá přehřátá vodní pára, která se pod tlakem zavádí potrubím do podzemí a vytlačuje jiným potrubím taveninu síry na povrch. Hlavní použití síry je výroba kyseliny sírové a vulkanizace kaučuku.

8.2 Sloučeniny síry s vodíkem

Síra tvoří s vodíkem **sulfany** obecného vzorce H_2S_x , kde $x = 1-6$, přičemž vodíkové atomy uzavírají řetězec atomů síry. Nejdůležitější je H_2S , který má tvar lomené molekuly, podobně jako voda. Sulfan, triviálním názvem *sírovodík*, je jedovatý plyn nepříjemného zápachu. Rozpouští se ve vodě na tzv. sírovodíkovou vodu. Ve vodě sulfan projevuje vlastnosti slabých kyselin, čemuž odpovídají také hodnoty pK pro oba stupně disociace:

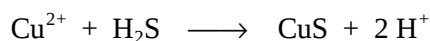


Polysulfany se připravují z chloridů síry podle rovnice



Z uvedené rovnice je zřejmé, že vzniklý polysulfan obsahuje o dva atomy síry více než původní chlorid. Nejběžnější sulfan H_2S se dá připravit syntézou z prvků, působením minerální kyseliny na sulfidy a nebo pohodlněji reakcí parafinů s roztavenou sírou. V laboratoři se připravuje působením zředěné kyseliny sírové na FeS . Zaváděním sulfanu do roztoku hydroxidu alkalického kovu a následnou krystalizací získáme příslušný sulfid, např. $Na_2S \cdot 9 H_2O$. Vzhledem k hodnotám pK musí být roztok určený ke krystalizaci silně alkalický. Alkalické sulfidy krystalizují podle podmínek jako rozličné hydráty nebo jsou bezvodé. Bezvodé sulfidy alkalických kovů mají vesměs anti fluoritovou strukturu. Zaváděním sulfanu do roztoku amoniaku získáme sulfid amonný $(NH_4)_2S$, který má triviální název *bílý sirník amonný*. Rozpouštěním síry ve vodném roztoku sulfidu amonného získáme tzv. *žlutý sirník amonný*. Jedná se o polysulfid obecného složení $(NH_4)_2S_x$. Ve vodě rozpustné jsou také sulfidy kovů alkalických zemin.

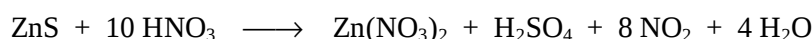
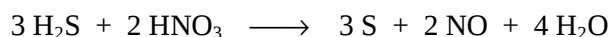
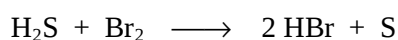
Většina přechodných kovů a kovů III. až VI. hlavní podskupiny se sráží sulfanem za vzniku příslušných sulfidů, které jsou většinou charakteristicky zabarveny, např.



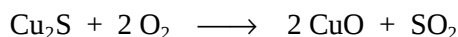
Podmínky srážení jsou pro skupiny iontů různé: ionty As^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} a Pb^{2+} se sráží už v prostředí kyselém; ionty Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} a Fe^{2+} až v prostředí amoniakálním; ionty Cr^{3+} a Al^{3+} se za těchto podmínek vylučují jako hydroxidy. Tyto vlastnosti sulfidů byly využity v kvalitativní analýze (*sírovodíkový způsob*).

Snaha po vytváření vazeb síra – síra a vzniku polysulfidů je patrná i u sulfidů přechodných kovů. Nejznámější sulfid – *pyrit* – je disulfid železnatý, který má strukturu NaCl, přičemž uzlové body náležející Na^+ zaujímají ionty Fe^{2+} a v bodech obsazovaných chloridovými ionty je střed vazby skupiny $(\text{S}-\text{S})^{2-}$. Podobně jako oxidy i sulfidy vytváří nestechiometrické sloučeniny. Jako příklad můžeme uvést nestechiomerický $\text{Fe}_{0,858}\text{S}$ se strukturou FeS .

Sulfan a sulfidy mají pouze redukční vlastnosti. Podle podmínek se mohou sulfidy oxidovat z oxidačního čísla –II na elementární síru nebo až na sírany.



Pražení, tj. oxidace vzdušným kyslíkem za vysoké teploty, **je klíčovým krokem v hutním zpracování sulfidických rud**. Např. *chalkozin* se pražením převádí na oxid měďnatý.



Sulfidy se zvolna oxidují i v přírodě. Např. dlouhodobým působením vzdušné vlhkosti a kyslíku na pyrit dochází k jeho oxidaci až na síran železitý, který je deští vyluhován a dává vzniknout tzv. *vitriolovým břidlicím*.

Vedle sulfanu a odvozených sulfidů vytváří síra celou řadu binárních sloučenin i s elektro-negativními prvky. Sloučeniny s halogeny jsou uvedeny v následující kapitole a sloučeniny s dusíkem a arsenem, případně dalšími, jsou prezentovány v kapitolách příslušných prvků.

8.3 Halogenidy síry

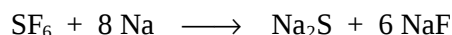
Síra poskytuje s fluorem, chlorem a bromem celou řadu více či méně stálých halogenidů. Jejich přehled je uveden v tab. 8.3-1.

Tab. 8.3-1 Halogenidy síry

oxidační číslo	I	II	IV	V	VI
fluorid	S_2F_2	SF_2	SF_4	S_2F_{10}	SF_6
chlorid	S_2Cl_2	SCl_2	SCl_4		
bromid	S_2Br_2				
jodid	S_2I_2				

Jak je z tabulky 8.3-1 patrné, nejvíce halogenidů poskytuje síra s fluorem. **Směrem od fluoridu k bromidu a jodidu klesá jejich stálost**, zvláště ve vyšších oxidačních číslech síry.

Síra reaguje s fluorem za vzniku **fluoridu sírového** SF_6 . Uvedená látka je za normálních podmínek plynná a mimořádně chemicky inertní, nereaguje ani s roztaveným KOH. Používá se jako plynná izolační náplň ve vysokonapěťové elektrotechnice. Reaguje až s roztaveným sodíkem podle rovnice:



Molekula fluoridu sírového má tvar pravidelného oktaedru (obr. 8.3-1). Jako vedlejší produkt přímé reakce síry a fluoru vzniká S_2F_{10} , který lze také připravit reakcí chloridu-pentafluoridu sírového s vodíkem.



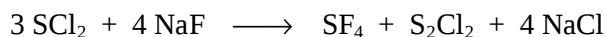
Podobně jako fluorid sírový nereaguje S_2F_{10} s hydroxidy, ale je silně toxický. Geometrie molekuly S_2F_{10} je znázorněna na obr. 8.3-1.



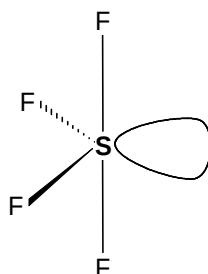
Obr. 8.3-1 Struktury SF_6 a S_2F_{10} .

I když formální oxidační číslo síry v molekule S_2F_{10} je V, koordinační číslo je 6. Vazba S–S je delší než by odpovídalo jednoduché vazbě, a vazby S–F jsou stejně dlouhé jako v molekule SF_6 .

Fluorid siřičitý SF_4 je za normálních podmínek plyn (t. v. -38°C). Dá se připravit reakcí obou prvků při teplotě -70°C . Pohodlnější cesta vychází z reakce chloridu siřatého s fluoridem sodným za obdobných podmínek.



Fluorid siřičitý je jedovatý, vysoce reaktivní a používá se jako fluorační činidlo v organické syntéze. Jeho struktura je znázorněna na obr. 8.3-2. Jak je patrné, je odvozena od trigonální bipyramidy s volným elektronovým párem v ekvatoriální rovině.



Obr. 8.3-2 Struktura SF_4 se znázorněnou orientací volného elektronového páru.

Se snižujícím se formálním oxidačním číslem síry se snižuje stálost fluoridů. Vzhledem ke kovalentnímu charakteru vazeb S–F je správnější pohlížet na nižší halogenidy síry jako na deriváty sulfanu nebo disulfanu.

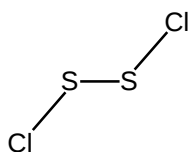
Difluorsulfan SF_2 (fluorid sirnatý) je za normálních podmínek plyn (t. v. $-35\text{ }^\circ\text{C}$). Molekula je lomená, obdobná molekule sulfanu. Na rozdíl od sulfanu je fluorid sirnatý velice nestálý.

Difluordisulfan S_2F_2 (fluorid sirný) je známý ve dvou izomerních formách. První forma obsahuje jednoduchou vazbu síra – síra a struktura molekuly $\text{F}-\text{S}-\text{S}-\text{F}$ je lomená, analogická např. disulfanu. Druhá forma je stálejší, obsahuje násobnou vazbu síra – síra a odpovídá struktuře molekuly $\text{S}=\text{SF}_2$.

Struktura **chloridu siřičitého** SCl_4 je obdobná fluoridu siřičitému. Chlorid siřičitý vzniká reakcí S_2Cl_2 s nadbytkem chloru při teplotě $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Jedná se o velmi nestálou látku, která se při teplotě varu $-30\text{ }^\circ\text{C}$ rozkládá na chlor a SCl_2 .

Dichlorsulfan (chlorid sirnatý) SCl_2 je kapalná, silně těkavá látka, která se snadno rozkládá na S_2Cl_2 a chlor. Stabilizuje se přidáním chloridu fosforitého. Připravuje se reakcí chloru s S_2Cl_2 za přítomnosti chloridu železitého jako katalyzátoru. Jeho molekula je lomená.

Dichlordisulfan (chlorid sirný) S_2Cl_2 je relativně stálá olejovitá kapalina (t. v. $138\text{ }^\circ\text{C}$), která se snadno hydrolyzuje vodou. Jeho struktura je naznačená na obr. 8.3-3.



Obr. 8.3-3 Struktura molekuly S_2Cl_2 .

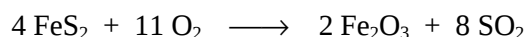
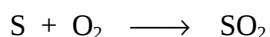
Průmyslově se vyrábí vedením chloru přes roztavenou síru. Spolu s chloridem sirnatým má rozsáhlé použití. Chlorid sirný i sirnatý rozpouští síru, přičemž vznikají dlouhé řetězce typu $\text{Cl}-\text{S}_x-\text{Cl}$, kde x může nabývat hodnoty až 100.

O bromidech síry je známo jen málo. Byla prokázána pouze existence SBr_2 a S_2Br_2 , přičemž dibromdisulfan je mnohem stálejší. Je izostrukturální s analogickým chloridem a také se mu podobá svými vlastnostmi. **Dijoddisulfan** byl připraven poměrně nedávno z chloridu sirného při teplotě $-90\text{ }^\circ\text{C}$ v roztoku pentanu. Látka je velmi nestálá vzhledem ke skutečnosti, že vazba síra – jod je velmi slabá.

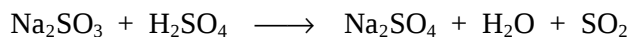
8.4 Oxidy síry

Oxid sirný S_2O má podobně jako ozon lomenou molekulu. Vzniká reakcí síry a kyslíku při teplotě $150-200\text{ }^\circ\text{C}$ za působení tichého elektrického výboje a následným prudkým ochlazením pod teplotu $-100\text{ }^\circ\text{C}$. Stálý je jen za nízkých teplot, při laboratorní teplotě se rozkládá na oxid siřičitý a síru. Není anhydridem žádné kyseliny a s hydroxidy reaguje na směs solí jako jsou dithioničtan, siřičitan a sulfid.

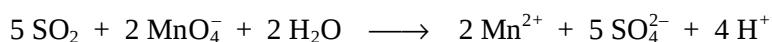
Oxid siřičitý SO₂ vzniká spalováním síry na vzduchu nebo pražením sulfidů kovů.



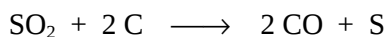
Za normálních podmínek je plynný, silně toxický a snadno zkapalnitelný (t. v. –10 °C). Molekulární struktura odpovídá sp^2 hybridizaci na atomu síry s vazebným úhlem blízkým 120°. V laboratoři se dá snadno připravit reakcí siřičitanů se silnou kyselinou.



Síra v oxidačním čísle VI je stálejší než v oxidačním čísle IV. Oxid siřičitý proto vykazuje redukční vlastnosti vůči běžným oxidačním činidlům jako jsou dichroman, jod nebo manganistan.

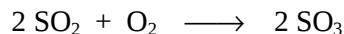


Za vyšší teploty se oxid siřičitý může působením silných redukčních činidel redukovat na síru. Jako příklad lze uvést redukcí uhlíkem nebo vodíkem:

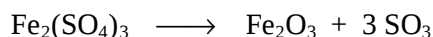


Oxid siřičitý reaguje s hydroxidy za vzniku siřičitanů nebo s vodou za vzniku roztoku kyseliny siřičité.

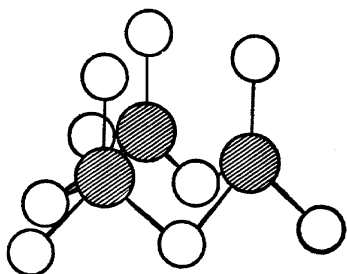
Oxid sírový SO₃ vzniká v malé míře již při reakci síry s kyslíkem. Ve vzniklém oxidu siřičitém je ho však méně než 0,5 %. Oxidace oxidu siřičitého na sírový probíhá jen za přítomnosti katalyzátoru, jímž může být platina nebo oxidy vanadu, které se také průmyslově používají.



V laboratoři se dá oxid sírový připravit termickým rozkladem některých síranů



Oxid sírový je pevná, snadno těkající látka. V plynném stavu je monomerní a jeho struktura odpovídá sp^2 hybridizaci (řád vazby 2). V pevném stavu polymeruje. Rychlou kondenzací při teplotě nižší než –80 °C se získá forma *g*. Jedná se o cyklický trimer s t. t. 16,8 °C, který je znázorněn na obr. 8.4-1. Při kondenzaci za vyšších teplot nebo za přítomnosti stop vlhkosti se získají polymerní formy *b* - nebo *a* -SO₃. Forma *b* představuje „azbestovitou“ strukturu tvořenou řetězcí tetraedrů se společným vrcholem. Pakliže dojde k propojení těchto řetězců, vznikne nejstálější forma *a*.



Obr. 8.4-1 Struktura *g*-SO₃.

Síra v oxidu sírovém má maximální oxidační číslo a proto se může pouze redukovat. Oxid sírový tak vykazuje účinky oxidační. Vzhledem ke stálosti oxidačního čísla VI u síry se tyto účinky projevují jen za vyšší teploty. Oxid sírový je anhydridem kyseliny sírové.

8.5 Oxokyseliny síry

I když je chemie oxidů síry velice chudá, chemie kyselin síry a jejich solí je poměrně pestrá. Tato pestrost je dána především již zmíněnou **schopností síry vytvářet vazby síra–síra a síra–vodík a také snadnou substitucí skupiny OH** jinými jednovaznými zbytky jako jsou $-\text{OOH}$, $-\text{Cl}$, $-\text{NH}_2$ atp. Přehled aniontů nejdůležitějších kyselin spolu se znázorněnou molekulovou strukturou je uveden na obrázku 8.5-1.

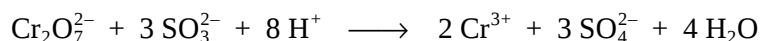
Kyselina siřičitá H_2SO_3 a **kyselina disiřičitá $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$** jsou příklady kyselin síry, které jsou známy pouze ve zředěných roztocích. Na druhé straně je známo velké množství jejich solí a některé z nich se vyrábí průmyslově a mají rozsáhlé použití. Zaváděním oxidu siřičitého do vody vzniká roztok kyseliny siřičité, která je ve formě H_2SO_3 zastoupena pouze v malém množství. Z větší části je oxid siřičitý v roztoku přítomen ve formě hydrátu $\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, který je držen ve struktuře vody prostřednictvím vodíkových vazeb. Kyselina siřičitá disociuje ve dvou stupních a uvedené hodnoty $\text{p}K$ ukazují, že se jedná o středně silnou kyselinu.



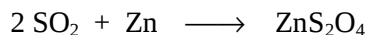
Nejběžnější sůl kyseliny siřičité je siřičitan sodný Na_2SO_3 , ve kterém má siřičitanový anion tvar trojboké pyramidy. **Hydrogensiřičitan sodný NaHSO_3** , který vzniká neutralizací kyseliny siřičité do prvního stupně, nemá v pevném stavu očekávanou strukturu s vázaným protonem na atom kyslíku. Jeho struktura je znázorněna na obr. 8.5-1. V pevném stavu je atom vodíku vázán na síře; v roztoku (v závislosti na koncentraci a na pH) existuje mezi oběma formami rovnováha.

Hydrogensiřičitan se získává poměrně obtížně, protože snadno kondenzuje za vzniku **disiřičitanu $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$** . V uvedeném aniontu opět existuje vazba síra–síra, a jak je vidět z obr. 8.5-1, je anion nesymetrický. Protonizací disiřičitanu vzniká **hydrogendisiřičitan HS_2O_5^-** . V pevném stavu je vodíkový atom opět vázán na atom síry a v roztoku existuje rovnováha podobná jako u siřičitanů.

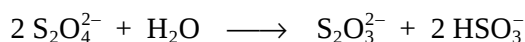
Podobně jako oxid siřičitý **mají siřičitany silné redukční vlastnosti**, které je možné ukázat např. na redukci dichromanu:

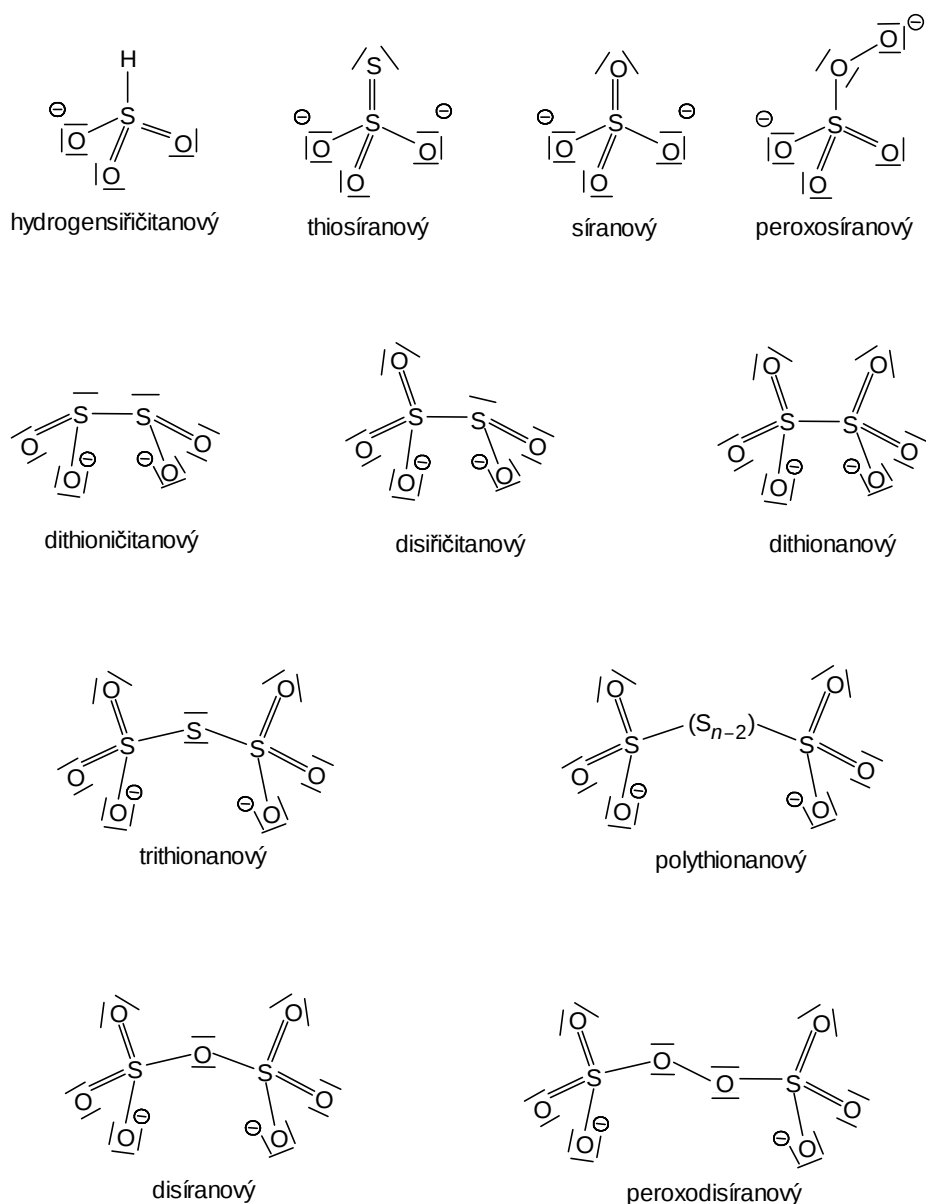


Formálním odtržením atomu kyslíku ze dvou molekul siřičitanu a jejich spojením za vzniku vazby S–S získáme **dithioničitan $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$** . Ten se také ze siřičitanu připravuje redukcí zinkem v kyselém prostředí:



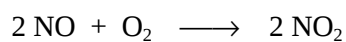
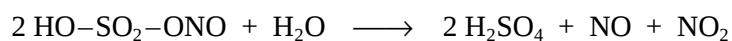
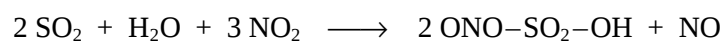
Struktura tohoto aniontu je opět znázorněna na obr. 8.5-1. Dithioničitan jsou velice silná redukční činidla, která mohou redukovat např. organické nitrosloučeniny až na aminy. Ve vodném roztoku dithioničitan pomalu disproportionuje na thiosíran a hydrogensiřičitan, jak je patrné z následující rovnice:





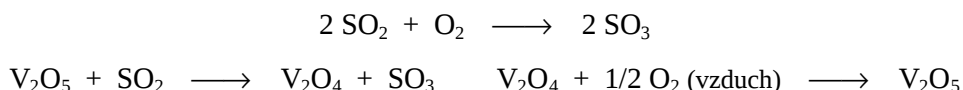
Obr. 8.5-1 Strukturní vzorce aniontů kyselin síry.

Nejznámější a také nejběžnější kyselina síry je **kyselina sírová H_2SO_4** . Její výrobu lze rozdělit do několika kroků. V první řadě je to výroba oxidu siřičitého, který se získává spalováním síry nebo pražením pyritu, jak je uvedeno v předcházející části. Oxidace oxidu siřičitého na sírový se provádí buď prostřednictvím oxidů dusíku, tzv. **nitrosní způsob**, nebo kyslíkem za přítomnosti katalyzátoru, tzv. **kontaktní způsob**. Princip nitrosního způsobu vystihují následující rovnice:

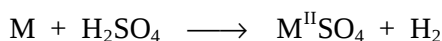


Při reakci oxidu siřičitého, vody a oxidu dusičitého dochází ke vzniku hydrogensíranu nitrosylu (NO)HSO₄, tzv. kyseliny nitrosylsírové, která se neizoluje, ale následně hydrolyzuje za vzniku kyseliny sírové. Vzniklé oxidy dusíku se po ochlazení a samovolné oxidaci oxidu dusnatého vzdušným kyslíkem na dusičitý vrací zpět do výroby. Dříve se tyto procesy odehrávaly v olověných komorách, a proto se tento způsob nazýval *komorový*. Později se používaly věže a jednotlivé procesy byly odděleny a technologie byla nazývána způsobem *věžovým*. Maximální koncentrace kyseliny, kterou je možné tímto způsobem vyrobit, je 70 %. V současné době má uvedený způsob výroby jen okrajový význam.

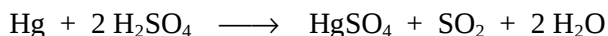
Kyselina sírová se většinou vyrábí kontaktním způsobem, jehož princip spočívá v oxidaci oxidu siřičitého kyslíkem při teplotě kolem 400 °C a za přítomnosti oxidů vanadu jako katalyzátoru.



Uvedené rovnice naznačují, že oxidace probíhá přes oxid vanadičitý, který se oxiduje vzdušným kyslíkem zpátky na vanadičný. Vzniklý oxid sírový se ochladí a ve věžích zkrápí kyselinou sírovou, ve které se dále rozpouští. Pohlcování ve vodě by vedlo ke vzniku aerosolu (drobných kapiček kyseliny sírové), které obtížně kondenzují. Kyselina sírová takto obohacovaná oxidem sírovým se buď průběžně ředí vodou na koncentraci 96–98 % a nebo vzniká tzv. **oleum**, což je roztok oxidu sírového v kyselině sírové. Běžné je 20% oleum, které se také průmyslově používá. Po chemické stránce je oleum směs kyselin disírové H₂S₂O₇, trisírové H₂S₃O₁₀ a tetrasírové H₂S₄O₁₃. Kyselina sírová o koncentraci 98,3 % tvoří s vodou azeotropní směs. Zředěná kyselina sírová (10–20 %) rozpouští většinu neušlechtilých kovů, jako jsou zinek, železo, hliník atp., za vývoje vodíku.



Nereaguje s ušlechtilými kovy jako je měď, stříbro atp. Koncentrovaná kyselina některé kovy, jako např. železo, pasivuje. Na povrchu železa vznikne slabá vrstva bezvodého síranu železnatého, který je v kyselině sírové nerozpustný. Takto vzniklá vrstva pak chrání železo před dalším působením kyseliny sírové. Proto se k přepravě koncentrované kyseliny sírové (od 70 % výše) používají železné cisterny. Koncentrovaná kyselina sírová má za horka (t. v. ~ 300 °C s rozkladem) oxidační účinky, za současné redukce na oxid siřičitý. Při teplotě nad 150 °C rozpouští měď a rtuť.



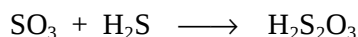
Obdobně reaguje s organickými látkami, kde dochází postupně k dehydrataci a následné oxidaci uhlíku na oxid uhličitý.



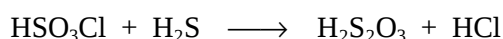
S alkalickými kovy tvoří kyselina sírová soli typu M₂SO₄ a hydrogensoli typu MHSO₄. Tepelným rozkladem hydrogensolí při teplotě okolo 200 °C se dají připravit disírany M₂S₂O₇, které se ve vodném roztoku hydrolyzují zpět na hydrogensírany. Sírany přechodných kovů jsou většinou hydráty, ve kterých je podobně jako u halogenidů koordinační sféra iontu kovu převážně tvořena molekulami vody.

Nejznámější skupinou jsou tzv. **skalice** $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, které se podle barvy označují jako modrá, zelená a bílá. Vedle těchto jednoduchých síranů jsou známy podvojně sírany typu $\text{M}_2^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, tzv. **schönity** – např. *Mohrova síl* $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, tzv. **kamence** – např. kamenec hlinito-draselný $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

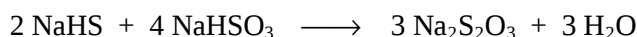
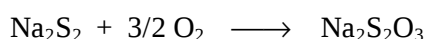
Formální náhradou atomu kyslíku sírou v aniontu síranu získáme **thiosíran**, jehož struktura je znázorněna na obr. 8.5-1. Bezvodá kyselina thiosírová $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ je značně nestálá a připravuje se reakcí oxidu sírového a sulfanu při teplotě $-80\text{ }^\circ\text{C}$



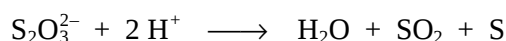
nebo reakcí kyseliny chlorosírové se sulfanem za normální teploty:



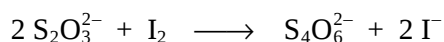
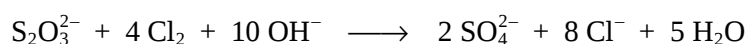
Thiosírany jsou na rozdíl od volné kyseliny stálé. Nejběžnější je thiosíran sodný $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, který se vyrábí průmyslově. Dá se připravit oxidací disulfidu sodného nebo reakcí hydrogensulfidu sodného s hydrogensířičitanem sodným:



Samotná kyselina nebo její soli se v kyselém prostředí při pH nižším než 4,5 postupně rozkládají:

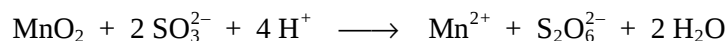


Thiosíran vytváří s ionty stříbrnými silné, ve vodě dobře rozpustné, komplexy typu $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$ nebo $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$. Tento pochod se využívá při vymývání halogenidů stříbrných z filmové emulze v ustalovači při zpracování fotografických filmů. Thiosíran reaguje s halogeny, přičemž reakce s jodem je důležitá a má význam v analytické chemii (jodometrie). Chlorem se thiosíran oxiduje na síran, zatímco s jodem vzniká tetrathionan.



Reakce s bromem probíhá podle obou rovnic, ale nestechiometricky. Struktura tetrathionanu je znázorněna na obr. 8.5-1. Porovnáním struktury thiosíranu a tetrathionanu je zřejmé, že dojde ke vzniku nové vazby síra – síra, která původní thiosíranové tetraedry spojuje.

Uvedený tetrathionan patří do skupiny **polythionanů**, přičemž jsou známy di- až hexathionany. Jejich struktura je také naznačena na obr. 8.5-1. **Kyselinu dithionovou** lze získat oxidací siřičitanu oxidem manganičitým v kyselém prostředí:

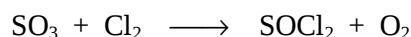
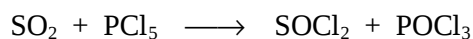


Po přidání barytové vody (hydroxidu barnatého) se z roztoku vysráží částečně vzniklé sírany a nezreagovaný siřičitan a zůstává roztok dithionanu barnatého, ze kterého následně krystalizuje $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Trithionan draselný lze získat zaváděním oxidu siřičitého do roztoku thiosíranu draselného.

8.6 Deriváty oxokyselin síry

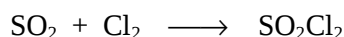
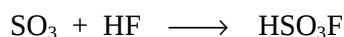
Formální substitucí OH skupin v kyselině siřičité nebo sírové dostaneme deriváty těchto kyselin. Při náhradě –OH skupiny halogenem dostaneme tzv. **halogenderiváty**.

Od kyseliny siřičité jsou odvozeny pouze deriváty, kde dochází k substituci obou –OH skupin. Vzniklé molekulové struktury jsou obdobné jako u původní kyseliny. **Chlorid thionylu** SOCl_2 je nejdůležitějším derivátem kyseliny siřičité. Vyrábí se průmyslově a lze jej získat z oxidu siřičitého nebo sírového.

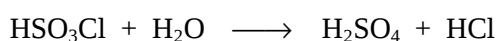
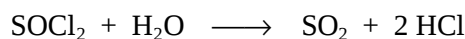


Obdobně jako chlorid je možné připravit fluorid nebo bromid.

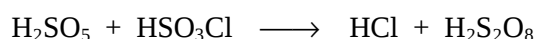
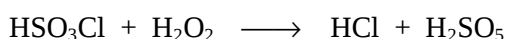
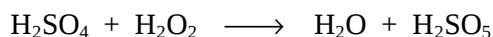
Od kyseliny sírové můžeme odvodit dvě skupiny derivátů. Náhradou pouze jedné OH skupiny chlorem získáme **kyselinu chlorosírovou** HSO_3Cl , nahradíme-li obě OH skupiny, získáme **chlorid sulfurylu** SO_2Cl_2 . Vedle chloro-derivátů jsou známy ještě fluoro-deriváty. Opět se jedná o látky používané průmyslově. Jejich příprava vychází z reakcí oxidů síry s halogenovodíky nebo halogeny:



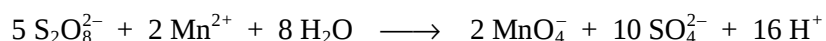
V organické chemii se uvedené látky používají jako činidla chlorační (chlorid thionylu nebo sulfurylu) a jako činidla chlorosulfonační (kyselina chlorosírová). Uvedené látky se snadno rozkládají vodou, a proto se někdy také používají jako dehydratační činidla při přípravě bezvodých solí přechodných kovů.



Formální náhradou skupiny –OH skupinou hydrogenperoxidickou –O–O–H lze provést pouze v kyselině sírové. V případě siřičitanu by totiž došlo k jeho oxidaci na síran. Od kyseliny sírové odvozujeme **kyselinu peroxosírovou** H_2SO_5 . Obdobně **peroxodisíranový anion** $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ lze odvodit od disíranového aniontu záměnou můstkového kyslíku peroxidickou skupinou –O–O–. Kyselinu peroxosírovou nebo peroxodisírany lze připravit anodickou oxidací kyseliny sírové nebo síranu draselného (viz příprava peroxidu vodíku nebo skripta z Laboratorní techniky). Další možnosti přípravy vychází z oxidace kyseliny sírové peroxidem vodíku a reakce kyseliny chlorosírové s peroxidem vodíku nebo s kyselinou peroxosírovou.



Peroxosířany a peroxodisířany jsou velmi silná oxidační činidla, silnější než peroxid vodíku. Peroxodisířan je silnější oxidační činidlo než manganistan. Za katalytického účinku iontů Ag^+ oxiduje ionty manganaté až na manganistan:



Obdobně lze odvodit amidy, imidy, nitridy a případně další deriváty kyselin, které budou uvedeny u reakcí amoniaku.

9. Selen, tellur a polonium

9.1 Charakteristika prvků

Selen se v zemské kůře nachází jen ve velmi malé míře ($10^{-5} \%$). Doprovází síru v jejích rudách, zvláště v FeS_2 . Selen má největší použití ve fotoelektronice, při výrobě fotoelektrických článků nebo usměrňovacích fotonek. Selen je znám v šesti *alotropických modifikacích*. Tři modifikace, obsahující molekulu Se_8 zcela analogickou molekule síry, jsou monoklinické a známé jako selen červený. Při dlouhodobém zahřívání červeného selenu na teplotu $200\text{--}220^\circ\text{C}$ získáme šedou hexagonální modifikaci „kovového“ selenu, která je po ochlazení na běžnou teplotu také stálá.

Tellur má zastoupení v přírodě ještě o řád nižší než selen. Stejně jako selen se vyskytuje v sulfidických rudách a také jsou známy telluridy stříbra a zlata. Tellur má strukturu kovů (hexagonální), ale vyznačuje se jen malou elektrickou vodivostí.

Polonium je radioaktivní prvek, který byl poprvé izolován ze smolince na konci 19. století.

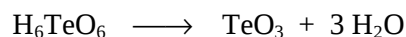
9.2 Sloučeniny s vodíkem a halogeny

Selan H_2Se lze připravit hydrolyzou selenidů, např. selenidu hlinitého. Jedná se o látku toxickou, nestálou, která se pomalu rozkládá vzdušnou vlhkostí za vzniku elementárního selenu. Má výrazné redukční účinky. **Tellan H_2Te** se rozkládá velmi rychle. Sloučeniny analogické polysulfanům nebyly zatím pozorovány, což je vzhledem k předpokládané malé síle vazeb Se-Se a Te-Te pochopitelné.

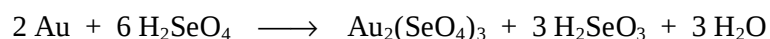
Od selenu, telluru a polonia v oxidačních číslech II a IV byly získány **odpovídající fluoridy, chloridy a bromidy**. Od telluru a polonia i **jodidy**. Vesměs jsou to látky pevné a stálé. Jejich stálost stoupá se vzrůstajícím elektropozitivním charakterem prvku od selenu k poloniu. Chlorid telluričitý reaguje s HCl za vzniku kyseliny hexachlorotelluričité H_2TeCl_6 , má tedy vlastnosti Lewisovy kyseliny.

9.3 Oxidy a oxokyseliny selenu a telluru

Selen, tellur a polonium tvoří oxidy typu MO_2 . Jedná se o pevné látky. Oxid seleničitý se rozpouští ve vodě za vzniku kyseliny seleničité, oxid telluričitý je ve vodě prakticky nerozpustný. Má amfoterní povahu a rozpouští se v roztocích alkalických hydroxidů za vzniku telluričitanů a také v roztocích silných minerálních kyselin. Z roztoku kyseliny dusičné po rozpuštění TeO_2 krystalizuje dusičnan-hydroxid-trioxid ditelluričitý $\text{Te}_2\text{O}_3(\text{OH})\text{NO}_3$. Oxid poloničitý má bazický charakter. Oxidy typu MO_3 **tvoří jen selen a tellur**. Oba oxidy jsou anhydridy příslušných kyselin a z nich také tepelnou dehydratací vznikají.



Selen tvoří **kyselinu seleničitou H_2SeO_3 a kyselinu selenovou H_2SeO_4** . V obou případech se jedná o bílé krystalické látky, které krystalizují ze svých vodných roztoků. Příprava vychází z příslušných oxidů, kyselinu selenovou lze získat oxidací kyseliny seleničité 30 % peroxidem vodíku za varu. **Kyselina selenová má oxidační účinky**, přičemž se redukuje na kyselinu seleničitou, případně až na selen. Oxidační účinky kyseliny selenové mohou být doloženy také tím, že uvedená kyselina rozpouští zlato a palladium a v přítomnosti chloridů i platinu.



Rozpouštěním telluru v lučavce královské ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$) za přídavku chlorečnanu vzniká **kyselina hexahydrogentellurová H_6TeO_6** . Struktura kyseliny hexahydrogentellurové je sestavena z pravidelných oktaedrů $\text{Te}(\text{OH})_6$. Jedná se o slabou a ve vodném roztoku pouze dvojsytnou kyselinu, protože má hodnoty $\text{p}K_1 \cong 8$, $\text{p}K_2 \cong 11$ a hodnoty $\text{p}K_{3-6}$ jsou vyšší než 14.

10. V. hlavní skupina

Elektronová konfigurace valenční sféry prvků V. skupiny je ns^2np^3 . Podobně jako u VI. skupiny i zde můžeme pozorovat dva typické nekovové prvky dusík a fosfor a u dalších – arsenu, antimonu a bismutu – vzrůstající kovový charakter. Je to podobný trend jako při přechodu od kyslíku a síry k selenu, telluru a poloniu. Tento trend také dokumentují nejdůležitější fyzikální vlastnosti prvků, které jsou uvedeny v tab. 10-1. Změny ve vlastnostech prvků odpovídají poklesu hodnot elektronegativity. Dusík patří k prvkům s nejvyšší hodnotou elektronegativity, jako jsou kyslík, fluor nebo chlor. Hodnota elektronegativity bismutu na druhé straně odpovídá průměrné hodnotě elektronegativity první řady přechodných kovů. S tím souvisí hodnoty ionizačních energií, které jsou uvedeny jen pro arsen, antimon a bismut. Tyto hodnoty jsou nižší než $1000 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ a ukazují na možnou tvorbu iontů v nižších oxidačních stavech.

Tab. 10-1 Atomové a fyzikální vlastnosti prvků V. hlavní skupiny

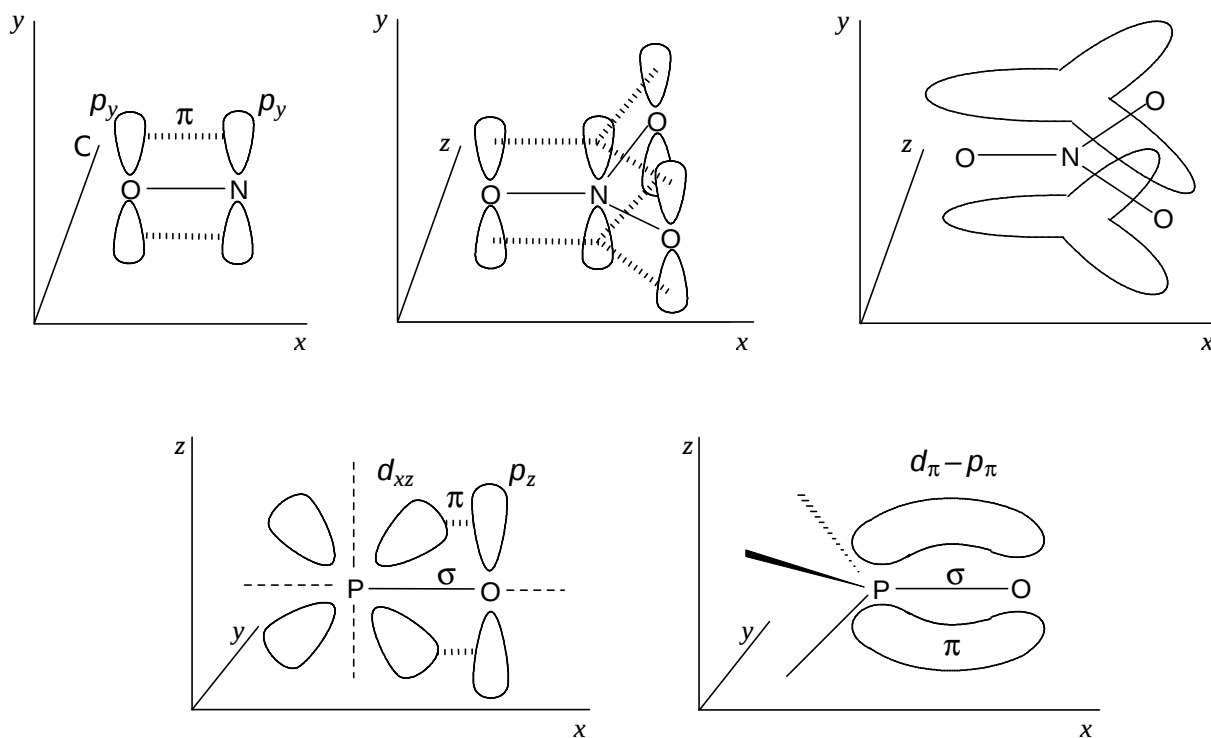
Prvek	X	$I(1) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	t. t. / °C	t. v. / °C	
N	3,07		– 210	– 196	
P	2,06		44*	281*	* bílý fosfor
As	2,20	947	817	616	
Sb	1,82	834	630	1 635	
Bi	1,67	703	271	1 580	

Na hodnotách teplot tání a teplot varu je patrný vzrůst od dusíku k arsenu, což souvisí se vzrůstajícím atomovým číslem při zachování kovalentní vazby v molekulách. Jejich pokles od arsenu k bismutu odpovídá zvyšujícímu se podílu kovového charakteru vazeb. Oxidační stavy prvků V. skupiny jsou uvedeny v tab. 10-2. Je zřejmé, že pro prvky s pěti elektrony ve valenční sféře bude typické oxidační číslo V a III s volným elektronovým párem. V rámci již uvedených obecných zákonitostí bude klesat stabilita vyššího oxidačního čísla, takže bismutičnany jsou sloučeniny velice nestálé se silnými oxidačními vlastnostmi, schopné např. oxidovat ionty Mn^{2+} na MnO_4^- .

Tab. 10-2 Oxidační čísla prvků V. hlavní skupiny

N	–III	I	II	III	IV	V	N = O	$p_\pi - p_\pi$
P	–III	I		III	IV	V	P = O	$d_\pi - p_\pi$
As	–III			III		V	As = O	$d_\pi - p_\pi$
Sb	–III			III		V		
Bi	(–III)			III		(V)		

Dusík nemá volné orbitály d a tak nemůže tvořit hybridní orbital sp^3d , sp^3d^2 atp. a netvoří tedy molekuly, ve kterých by byl pětivazný. To je rozdíl oproti fosforu, který může tvořit např. PCl_5 . Oxidační číslo V u dusíku může být dosaženo v oxidu nebo v dusičnanech pouze na základě hybridizace sp^2 a $p_\pi - p_\pi$ interakce. Fosfor a další prvky již mají d orbitály k dispozici a ve fosforečnanech se uplatňuje interakce $d_\pi - p_\pi$. Uvedené interakce jsou patrné na strukturách z obr. 10.-1



Obr. 10-1 Znárodnění $p_p - p_p$ interakce v dusičnanu a $d_p - p_p$ interakce ve skupině $\text{P}=\text{O}$ (nebo $\text{As}=\text{O}$).

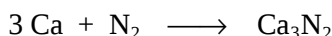
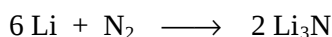
Formální oxidační čísla I a IV u fosforu jsou dána vznikem vazby $\text{P}-\text{H}$ nebo $\text{P}-\text{P}$ a v případě dusíku vznikem vazby $\text{N}-\text{N}$ nebo vznikem stabilních sloučenin s jedním nepárovým elektronem, jak bude uvedeno dále. Stálost formálního oxidačního čísla $-III$ klesá od dusíku k bismutu, tak jak je možné pozorovat v řadě od stálého NH_3 až k BiH_3 , jehož existence byla pozorována pouze za nízkých teplot (viz dále).

11. Dusík

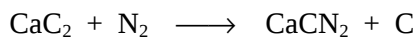
11.1 Výskyt, výroba, použití

Dusík se nachází v přírodě volný, tvoří okolo 78 hmotnostních % atmosféry. Je součástí amino-kyselin a nukleových kyselin, a tak je i nedílnou součástí všeho živého. V anorganické formě se nachází v *chilském ledku*, který obsahuje asi 70 % NaNO_3 . I když patří dusík k silně elektronegativním prvkům, je molekulární dusík chemicky značně inertní. Je to dáno vysokou disociační energií vazby $\text{N}\equiv\text{N}$, která činí $950 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. S kyslíkem začíná dusík reagovat až při teplotě nad 1000°C , přičemž stupeň konverze se pohybuje okolo desetin procenta. Stupeň konverze okolo 1 % je dosažen až při teplotě blízké 2000°C a při teplotě 2500°C je dosaženo maximálního stupně konverze 5 %. Při této reakci vzniká oxid dusnatý. Teploty v rozmezí $1000 - 1400^\circ\text{C}$ se dosahuje v topeništích elektráren, tepláren, lokálních topeništích, ve vznětových motorech atp. I když je stupeň konverze při reakci dusíku a kyslíku malý, vzhledem k účasti velkých objemů vzduchu na spalování, dochází k nezanedbatelné produkci oxidů dusíku a tudíž ke znečištění atmosféry.

S vodíkem reaguje v porovnání s ostatními silně elektronegativními prvky také velice neochotně (viz dále). Některé elektropozitivní kovy se slučují s dusíkem za vzniku nitridů a to i za laboratorní teploty:



K důležitým reakcím elementárního dusíku patří reakce s karbidem vápenatým. Při teplotě 1000°C vzniká kyanamid vápenatý CaCN_2 , obsahující anion $(\text{N}=\text{C}=\text{N})^{2-}$.



Uvedená reakce má průmyslové využití. Dříve byl CaCN_2 využíván pro výrobu močoviny a kyanidů.

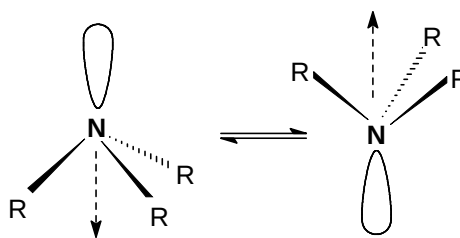
11.2 Sloučeniny dusíku s vodíkem

Přehled sloučenin dusíku s vodíkem je uveden v tabulce 11.2-1, přičemž stálé sloučeniny jsou zvýrazněny.

Tab. 11.2-1 Přehled hydridů dusíku

N_nH_m	mono ($n = 1$)	di ($n = 2$)	tri ($n = 3$)	tetra ($n = 4$)	sumární vzorec
– azan	NH_3	N_2H_4	N_3H_5	N_4H_6	N_nH_{n+2}
– azen	NH	N_2H_2	N_3H_3	N_4H_4	N_nH_n
– azadin	—	—	N_3H	(N_4H_2)	N_nH_{n-2}

Nejznámější a také nejběžnější sloučenina dusíku s vodíkem je **amoniak** NH_3 , triviálním názvem *čpavek*. Molekula amoniaku má tvar trojboké pyramidy. U amoniaku, stejně tak jako u aminů, můžeme sledovat inverzi elektronového páru (tzv. *deštníkový efekt*), jak je naznačeno na obrázku 11.2-1.



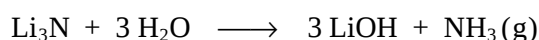
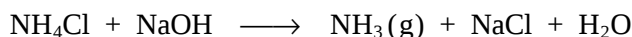
Obr. 11.2-1 Inverze elektronového páru na dusíku.

Amoniak je za normálních podmínek plynný (t. v. $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$). Jeho využití je zaměřeno především na výrobu kyseliny dusičné a celé řady dusíkatých hnojiv. Výroba vychází ze syntézy z prvků, tak jak je naznačeno v následující rovnici.

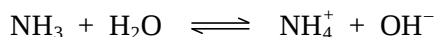


I když se jedná o exotermní reakci, stupeň konverze je nízký (kolem 8 %), a reakce probíhá za přítomnosti oxidů železa jako katalyzátoru při teplotě okolo $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ a tlaku 5–100 MPa. Tlak určuje způsob separace vzniklého produktu z reakční směsi. Při tlaku okolo 5 MPa se musí plyny ochladit na nízkou teplotu ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) aby došlo kvantitativně ke kondenzaci amoniaku. Při způsobu výroby za vysokého tlaku amoniak kondenzuje již za běžné teploty.

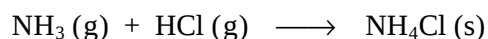
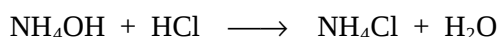
V laboratoři se amoniak připravuje snadno vytěsněním z amonných solí hydroxidem nebo hydrolyzou nitridů.



Amoniak se rozpouští ve vodě za vzniku roztoku, v němž existuje rovnováha naznačená v následující rovnici:

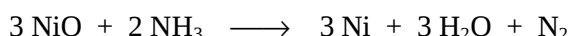


Tato rovnováha je posunuta doleva, čemuž odpovídá také hodnota $\text{p}K \sim 9,2$. S kyselinami amoniak reaguje v roztoku i v plynné fázi za vzniku amonných solí. S kyselinou chlorovodíkovou poskytuje chlorid amonný, pro který se také používá název *salmiak*.

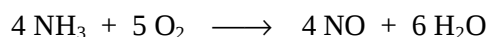
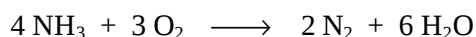
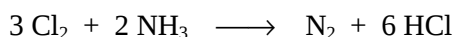


Amoniak vystupuje také jako Lewisova báze a tvoří velké množství komplexů s přechodnými kovy.

Formální oxidační číslo dusíku v amoniaku je $-III$. Proto se dusík může pouze oxidovat a tudíž amoniak vykazuje pouze redukční účinky. Podobně jako vodík může za vysoké teploty ($t > 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) vyredukovat řadu kovů z jejich oxidů.



Také elementární chlor nebo kyslík reagují s amoniakem za obdobných podmínek jako s vodíkem. Technologicky důležitá je reakce s kyslíkem, kdy dochází buď ke vzniku dusíku, nebo za přítomnosti katalyzátoru (platina), v přebytku kyslíku a při teplotě okolo 800 °C k oxidaci za vzniku oxidu dusnatého. Tato reakce se využívá při výrobě kyseliny dusičné.



Amoniak je snadno zkapalnitelný plyn. V kapalném amoniaku dochází, podobně jako u vody, k částečné autoprotolýze

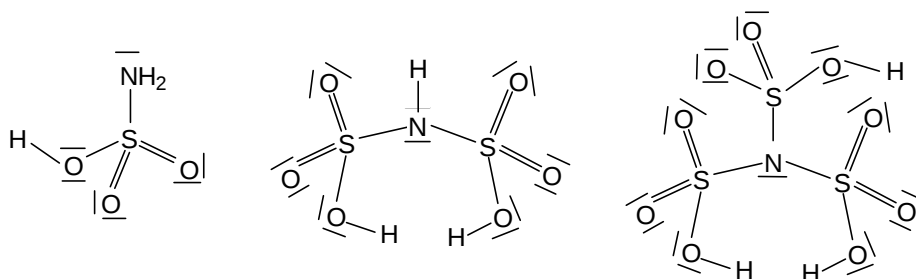


přičemž elektron je solvatován v kleci molekul NH_3 (viz 1. díl skript). Podobně jako voda je kapalný amoniak silně polární rozpouštědlo, ale rozpustnost látek je v něm zcela odlišná. Také reakce probíhají rozdílným způsobem. Alkalické kovy se v kapalném amoniaku nejdříve rozpouští na roztok obsahující kationty M^+ a solvatovaný elektron a teprve následně reagují za vzniku příslušných **amidů**, **imidů** nebo **nitridů**



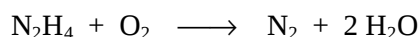
Tyto sloučeniny jsou formálně odvozeny od amoniaku a vznikají náhradou atomů vodíku kovem. Nitridy také vznikají přímou reakcí prvků (viz výše). Podobně jako jsou děleny ostatní binární sloučeniny, můžeme také nitridy rozdělit na iontové a kovalentní. K těm iontovým budou patřit nitridy alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, jako jsou již uvedené nitridy lithný či vápenatý. Tyto iontové nitridy podléhají hydrolyze za vzniku amoniaku a příslušného hydroxidu. Nitridy kovalentní vytváří především **p**-prvky. Příkladem mohou být nitridy boru a křemíku. Vyznačují se značnou chemickou inertností.

Obdobné sloučeniny vznikají také reakcí halogenderivátů kyselin s amoniakem. Amidy, imidy a nitridy kyselin jsou důležité především v organické chemii. Známé jsou však také od celé řady kyselin minerálních. Např. reakcí amoniaku s kyselinou chlorosírovou vzniká podle poměru reaktantů **kyselina amidosírová**, **imidobis(sírová)** nebo **nitridotris(sírová)** – viz obr. 11.2-2.

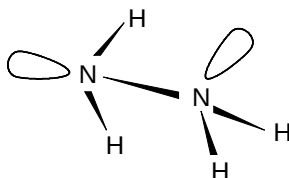


Obr. 11.2-2 Strukturní vzorce kyseliny amidosírové, imidobis(sírové) a nitridotris(sírové).

Nahrazením jednoho atomu vodíku v molekule amoniaku skupinou NH_2 získáme **hydrazin** N_2H_4 . Hydrazin je za normálních podmínek kapalina. Suchý hydrazin je nestálý a s kyslíkem snadno reaguje.

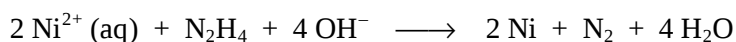


Struktura molekuly hydrazinu je znázorněna na obr. 11.2-3.

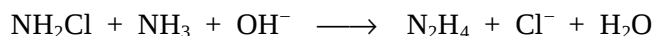
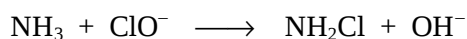


Obr. 11.2-3 Struktura hydrazinu se znázorněnou orientací volných elektronových párů.

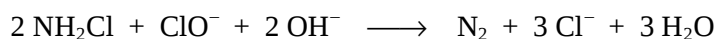
Na atomech dusíku jsou přítomny volné elektronové páry, podobně jako u amoniaku, a z tohoto důvodu má hydrazin bazické vlastnosti. S kyselinami tvoří soli s poměrem 1:1 a 1:2, jak vyjadřují vzorce $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ nebo $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2 \text{HCl}$. Abychom zdůraznili vazbu protonu z kyseliny na atomu dusíku, můžeme vzorec dichloridu hydrazinia(2+) zapsat také $(\text{N}_2\text{H}_6)\text{Cl}_2$. Hydrazin je velice účinné redukční činidlo, jak ukazuje následující rovnice:



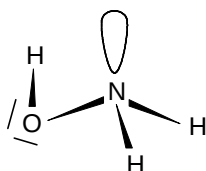
Při redukci se atomy dusíku v hydrazinu oxidují z oxidačního čísla $-II$ na elementární dusík, který reakční směsi uniká. Hydrazin se vyrábí průmyslově oxidací amoniaku chlornanem za vzniku chloraminu NH_2Cl a následnou reakcí vzniklého chloraminu s další molekulou amoniaku, jak ukazují následující rovnice:



Vedle uvedených reakcí může dojít v reakční směsi také k další oxidaci chloraminu chlornanem a k jeho rozkladu na dusík. Tuto reakci katalyzují stopy mědi.



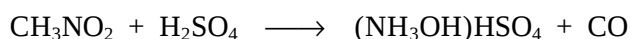
Formální náhradou atomu vodíku v amoniaku skupinou OH získáme **hydroxylamin** NH_2OH , jehož struktura je naznačena na obr. 11.2-4.



Obr. 11.2-4 Struktura hydroxylaminu se znázorněnou orientací volného elektronového páru.

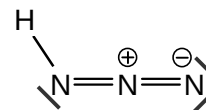
Hydroxylamin je nestálá pevná látka (t. t. 32°C). Mnohem stálější jsou jeho soli, např. $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$, které jsou analogické příslušným solím amonným, i když v důsledku odčerpávání elektronové hustoty

kyslíkem je hydroxylamin slabší báze než amoniak. Hydroxylamin vykazuje obdobné redukční schopnosti jako hydrazin. Průmyslově se vyrábí z nitromethanu podle rovnice



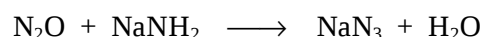
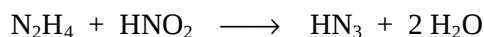
Vzniklý hydrogensíran se na síran převádí působením methanolu nebo vodou. V laboratoři se dá hydroxylamin připravit redukcí dusitanů oxidem siřičitým.

Azoimid nebo také azidovodík HN_3 je binární sloučenina dusíku s vodíkem, která v roztoku vykazuje kyselé vlastnosti a s ionty kovů tvoří příslušné soli – azidy N_3^- . Jeho struktura je znázorněna na obr. 11.2-5.

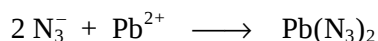


Obr. 11.2-5 Struktura azidovodíku.

Anion tvoří tři atomy dusíku vázané *s* a *p* vazbami. I když podle obr. 11.2-5 se všechny elektrony v molekule HN_3 neúčastní přímo vazeb, jsou zapojeny do *p* interakcí přes celý anion a tak není k dispozici žádný volný elektronový pár vhodný pro zachycení protonu. Na druhé straně, vazba mezi atomem vodíku a dusíku je silně polární, což určuje kyselé chování ($\text{p}K = 4,75$). Příprava kyseliny nebo sodné soli vychází z následujících reakcí:



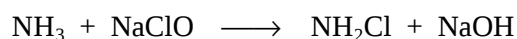
Azidy těžkých kovů vznikají snadno srážecími reakcemi.



Jsou nestálé a snadno explodují. Azid olovnatý $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ se vyrábí průmyslově a používá se jako primární rozbuška. U azidů můžeme nalézt podobnost v celé řadě vlastností k halogenidům a proto patří do skupiny aniontů, které se nazývají **pseudohalogenidy**.

11.3 Sloučeniny dusíku s halogeny

Tvorba halogenidů je omezena pouze na sloučeniny, ve kterých dusík vystupuje jako trojvazný. Na uvedené látky se můžeme dívat jako na formální deriváty amoniaku nebo obecně sloučenin vodíku s dusíkem. Také jejich názvosloví respektuje tento přístup a jedná se tedy o **halogenaminy**. Reakcí amoniaku s chlornanem sodným v roztoku získáme **monochloramin**.

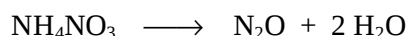


Obdobně byl připraven monofluoramin. **Dichloramin** NHCl_2 se získá zaváděním chloru do roztoku síranu amonného při $\text{pH} \sim 5$. **Trichloramin** NCl_3 vzniká při působení chloru na koncentrovaný vodný roztok chloridu amonného nebo elektrolýzou roztoku chloridu amonného. Je to žlutá olejovitá kapalina, která je **silně explozivní**. Analogický tribromamin nebo trijodamin existují pouze ve formě aduktů s amoniakem $\text{NBr}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ a $\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$ (jododusík). Vlastnostmi však připomínají NCl_3 . Naproti tomu, **trifluoramin** NF_3 je látka plynná, chemicky netečná a teplotně stálá. Vedením par trifluoraminu přes zahřátou měď získáme **tetrafluorhydrazin** N_2F_4 , který má podobnou strukturu jako hydrazin.

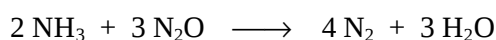
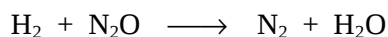
11.4 Oxidy dusíku

Dusík tvoří s kyslíkem pět oxidů od oxidačního čísla I do oxidačního čísla V.

Oxid dusný N_2O má lineární molekulu $\text{N}\equiv\text{N}=\text{O}$, která je izoelektronová a izosterická s oxidem uhličitým. Za normálních podmínek je to plyn (t. v. -89°C), který je stálý, za laboratorní teploty minimálně reaktivní a nerozpustný ve vodě. Jeho reaktivita roste se stoupající teplotou, což je důsledkem úplné disociace na dusík a kyslík při teplotě 600°C . Připravuje se šetrným rozkladem dusičnanu amonného při teplotě $180\text{--}260^\circ\text{C}$.



Zahřátí dusičnanu amonného na teplotu 300°C může však zapříčinit explozi. Oxid dusný se redukuje vodíkem nebo amoniakem na dusík.

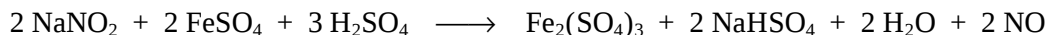


Oxid dusný se, vzhledem k jeho fyziologickým účinkům, užívá jako anestetikum, od kterých je také odvozen jeho triviální název „*rajský plyn*“.

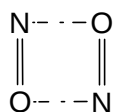
Oxid dusnatý NO je bezbarvý, paramagnetický plyn (t. v. -152°C). Jeho struktura $\bullet\text{N}=\text{O}$ s délkou vazby 115 pm odpovídá řádu vazby 2,5. Jak již bylo uvedeno, vzniká v malých množstvích při reakci dusíku s kyslíkem za vysokých teplot nebo amoniaku s kyslíkem za teploty 900°C a v přítomnosti platiny jako katalyzátoru. Je také nejčastějším produktem při redukcí kyseliny dusičné, např. při rozpouštění mědi.



Čistý oxid dusnatý se dá připravit redukcí dusitanu ionty železnatými.

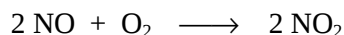


V pevném stavu (t. t. -162°C) je oxid dusnatý dimerní, jak je ukázáno na obr. 11.4-1.

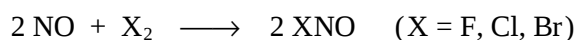


Obr. 11.4-1 Orientace molekul NO v dimeru $(\text{NO})_2$.

Oxid dusnatý je poměrně reaktivní. Při teplotě nižší než 100°C se samovolně oxidační vzdušným kyslíkem na oxid dusičitý.

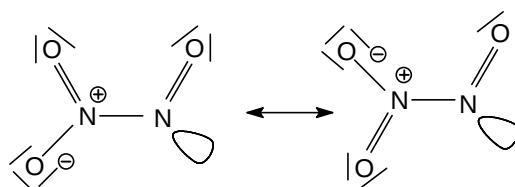


Uvedená reakce je spojena se změnou barvy. Původně bezbarvý plyn NO se při styku se vzduchem ihned barví do hněda oxidem dusičitým. Také s halogeny reaguje zcela spontánně.



Z diagramu molekulového orbitalu pro molekulu NO (viz kap. 3.2.4, 1. díl skript) vyplývá, že jeden nepárový elektron je v protivazebném p^* orbitalu. Ztráta tohoto elektronu vede ke vzniku kationtu **nitrosylu** NO^+ . Nitrosyl NO^+ je izoelektronový s karbonylem CO nebo kyanidem CN^- . Setkali jsme se s ním při výrobě kyseliny sírové nitrosním způsobem, kde jako meziprodukt vzniká kyselina nitrosylsírová $\text{NO}^+\text{HSO}_4^-$. Podobně se dají připravit také další soli jako např. $\text{NO}^+\text{ClO}_4^-$. Stejně jako oxid uhelnatý i nitrosyl může vystupovat jako Lewisova báze a koordinovat se na řadu iontů přechodných kovů.

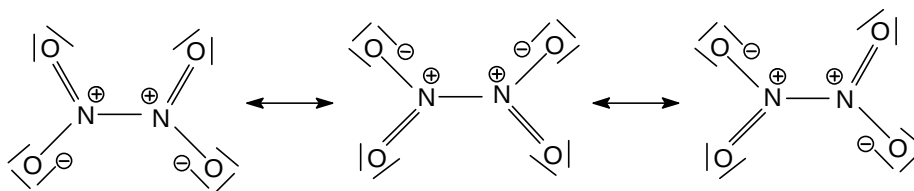
Oxid dusitý N_2O_3 se získá ze stechiometrických množství oxidu dusnatého a kyslíku nebo oxidu dusnatého a dusičitého při teplotě těsně nad jeho teplotou tání (t. t. -101°C) jako inkoustově modrá kapalina. Při teplotě tání oxid dusitý tuhne na světle modrou pevnou látku. Při vyšší teplotě nastává pozvolný rozklad na oxid dusnatý a dusičitý, který při teplotách blízkých 0°C probíhá velice rychle. Molekulová struktura je znázorněna na obr. 11.4-2.



Obr. 11.4-2 Rezonanční struktury oxidu dusitého se znázorněnou orientací volného elektronového páru.

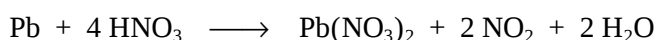
Z obr. 11.4-2 je zřejmé, že oxid dusitý odpovídá struktuře vzniklé spojením oxidu dusnatého a dusičitého vazbou N–N. V kapalném stavu podléhá disociaci na NO^+ a NO_2^- .

Oxid dusičitý NO_2 je při teplotě nad 140°C ze 100 % monomerní, paramagnetický a intenzivně hnědě zabarvený plyn. Pod touto teplotou začíná dimerizovat na bezbarvý plyn N_2O_4 . Teplota varu N_2O_4 je 21°C a kapalina ještě obsahuje okolo 0,1 % monomerní formy. Dimerizace je ukončena při teplotě -10°C , kde obsah monomerní formy je 0,001 %. Pouze tuhý oxid dusičitý je tvořen výhradně dimerními jednotkami. Typické příklady rezonančních struktur dimerního oxidu dusičitého jsou zobrazeny na obr. 11.4-3.



Obr. 11.4-3 Rezonanční struktury N_2O_4 .

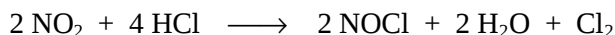
Oxid dusičitý vzniká samovolnou oxidací oxidu dusnatého. V laboratoři lze čistý oxid dusičitý připravit rozpouštěním olova v koncentrované kyselině dusičné



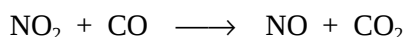
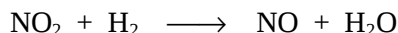
nebo rozkladem dusičnanu olovnatého při teplotě 400 °C:



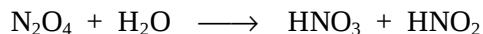
Oxid dusičitý má podobně jako kyselina dusičná **oxidační účinky**. Jako příklad může sloužit reakce s chlorovodíkem, která ukazuje, že oxid dusičitý je za daných podmínek silnější oxidační činidlo než chlor.



Oxidační vlastnosti plynného oxidu dusičitého jsou také zřejmé z reakcí s typickými redukčními látkami, jako je vodík nebo oxid uhelnatý.

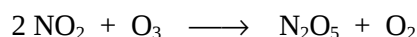
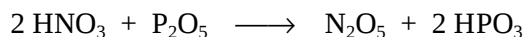


Důležitá je reakce dimerního oxidu dusičitého s vodou, která je závěrečným stupněm při výrobě kyseliny dusičné.

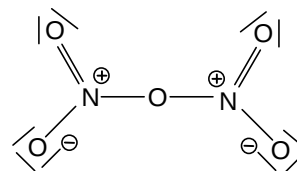


Z rovnice je patrné, že dochází k disproportionaci a vzniku kyseliny dusičné a zároveň kyseliny dusité. Kyselina dusitá je velmi nestálá a okamžitě dále disproportionuje na kyselinu dusičnou a oxid dusnatý.

Oxid dusičný N_2O_5 je nízkotající pevná látka (t. t. 30 °C), kterou lze připravit dehydratací kyseliny dusičné oxidem fosforečným nebo oxidací oxidu dusičitého ozonem.



Oxid dusičný je anhydridem kyseliny dusičné a s vodou reaguje značně exotermně. Jeho struktura je naznačena na obr. 11.4-4, i když v pevné fázi jeho strukturu spíše vyjadřuje vzorec $\text{NO}_2^+ \text{NO}_3^-$ a název dusičnan nitrylu.

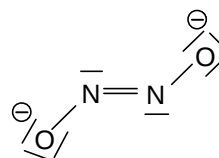


Obr. 11.4-4 Struktura N_2O_5 .

11.5 Oxokyseliny a oxoanionty dusíku

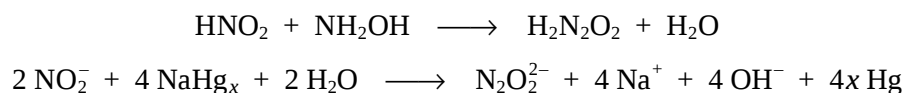
Přehled oxokyselin dusíku je uveden v tabulce 11.5-1. Ne všechny kyseliny jsou však stejně důležité.

Kyselina didusná $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ obsahuje dusíkové atomy s formálním oxidačním číslem I. Jak je zřejmé z obr. 11.5-1, kde je uvedena struktura jejího aniontu, uvedené oxidační číslo je dosaženo díky přítomnosti vazby $\text{N}=\text{N}$. Vedle známého izomeru *trans* je znám též izomer *cis*.



Obr. 11.5-1 Struktura aniontu *trans*- $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$.

Kyselina didusná je velmi slabá kyselina s hodnotami $pK_1 = 6,9$ a $pK_2 = 11,6$. Připravuje se reakcí kyseliny dusité s hydroxylaminem nebo redukcí dusitanů sodíkovým amalgamem.

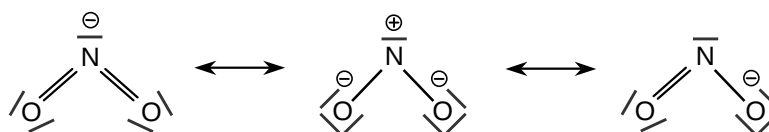


Tab. 11.5-1 Oxokyseliny dusíku

Vzorec	Název	Poznámky
$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$	kyselina didusná	Slabá kyselina $\text{HON}=\text{NOH}$, izomerní s nitramidem $\text{H}_2\text{N}-\text{NO}_2$, soli jsou známy
$\{\text{HNO}\}$	nitroxyl	Reaktivní intermediát, soli jsou známy
$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$	kyselina dihydrogendidusnatá	Známá v roztoku a v solích, např. Angeliho sůl $\text{Na}_2(\text{ON}=\text{NO}_2)$
$\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$	kyselina nitroxylová	Explozivní; známa sodná sůl $\text{Na}_4(\text{O}_2\text{NNO}_2)$
HNO_2	kyselina dusitá	Nestálá, slabá kyselina, známé jsou stálé soli – dusitany
HOONO	kyselina peroxodusitá	Nestálá, izomerní s kyselinou dusičnou; některé soli jsou stabilnější
HNO_3	kyselina dusičná	Stálá , silná kyselina HONO_2 , známo mnoho solí – dusičnanů
HNO_4	kyselina peroxodusičná	Nestálé, explozivní krystaly HOONO_2

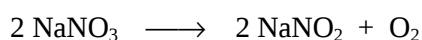
Pouze v roztoku nebo ve formě svých solí jsou známy **kyselina dihydrogendidusnatá $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$** a **kyselina nitroxylová $\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$** . Obě kyseliny obsahují vazbu $\text{N}=\text{N}$, jak vyplývá ze strukturních údajů jejich sodných solí $\text{Na}_2(\text{ON}=\text{NO}_2)$ a $\text{Na}_4(\text{O}_2\text{N}=\text{NO}_2)$. Kyselina nitroxylová je explozivní.

Především ve formě svých solí je známa **kyselina dusitá HNO_2** (obr. 11.5-2).



Obr. 11.5-2 Rezonanční struktury dusitanového aniontu.

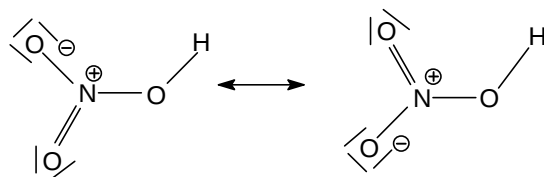
Dusitany se připravují poměrně snadno redukcí dusičnanů alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin uhlíkem, olovem nebo železem nebo pouhým termickým rozkladem alkalických dusičnanů dle rovnice:



Kyselinu dusitou je možné připravit pouze ve zředěném roztoku např. působením kyseliny sírové na dusitan barnatý. Ve vodném roztoku se kyselina dusitá rozkládá.

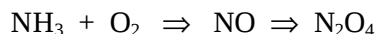


Nejběžnější a také nejdůležitější oxokyselinou dusíku je **kyselina dusičná** HNO_3 , jejíž struktura je naznačena na obr. 11.5-3.

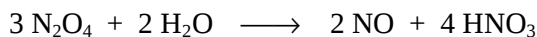


Obr. 11.5-3 Rezonanční struktury kyseliny dusičné.

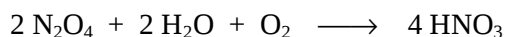
Kyselina dusičná je jednou z nejdůležitějších minerálních kyselin. Průmyslově se vyrábí především z amoniaku. Ostatní výroby, např. z dusičnanů nebo z oxidu dusnatého získaného oxidací vzdušného dusíku v elektrickém oblouku, mají význam pouze okrajový. Podmínky pro oxidaci amoniaku a následnou oxidaci získaného oxidu dusnatého již byly popsány při popisu vlastností těchto látek.



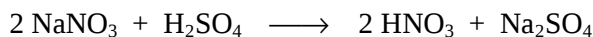
Získaný oxid dusičitý reaguje s vodou za vzniku kyseliny dusičné a oxidu dusnatého, který se vrací zpět do výroby k oxidaci na oxid dusičitý.



Některé technologie zavádí do vody směs oxidu dusičitého a kyslíku. Tím se docílí oxidace vzniklého oxidu dusnatého přímo v roztoku, takže celkový děj vystihuje následující rovnice.



Tímto způsobem se vyrábí kyselina dusičná o koncentraci 68 % (azeotropní směs), která má teplotu varu 122 °C. Uvedená koncentrace je běžně komerčně dostupná a často se kyselina dusičná o této koncentraci označuje jako koncentrovaná. Bezvodá kyselina dusičná (100 %) se získává reakcí kyseliny sírové s dusičnanem draselným a následnou vakuovou destilací nebo dehydratací 68 % kyseliny dusičné kyselinou sírovou nebo dusičnanem hořečnatým a opět následnou vakuovou destilací.



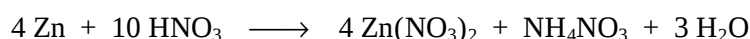
Kyselina dusičná 100 % se nazývá také *dýmavá kyselina dusičná*, vzhledem k hnědým dýmům NO_2 , které se uvolňují z roztoku a propůjčují mu červenohnědé zabarvení. Složení této kyseliny spíše odpovídá rovnovážné směsi HNO_3 , NO_2 , N_2O_4 a H_2O .

Soli kyseliny dusičné – dusičnany – jsou známy prakticky od všech kovů. Tyto látky jsou vesměs dobře rozpustné ve vodě a často vystupují jako hydráty. **Kyselina dusičná je silné oxidační činidlo,**

teré se redukuje při reakci s kovem podle koncentrace obvykle na NO nebo NO₂. S mědí, rtutí a řadou dalších kovů reaguje podobně jako v následující rovnici:

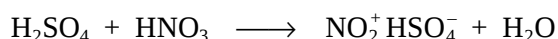


Poněkud neobvyklá je reakce se zinkem. Zinek reaguje s kyselinou dusičnou tak, že v první fázi reakce vzniká nascentní vodík, který ihned redukuje dusík z oxidačního čísla V na oxidační číslo –III tj. na amoniak, který je následně neutralizován přítomnou kyselinou dusičnou za vzniku dusičnanu amonného.



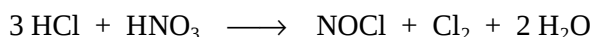
Při velkém zředění kyseliny (pod 3 %) často redukcí ani nepozorujeme. Některé kovy, jako hliník, železo nebo chrom, kyselina dusičná pasivuje. Na povrchu kovu začne probíhat reakce obdobná jako při reakci se zinkem, jen s tím rozdílem, že místo amoniaku vzniká nitrid příslušného kovu. Tento nitrid je nerozpustný a chemicky inertní a brání přístupu kyseliny ke kovu. S ušlechtilými kovy, jako je platina nebo zlato, kyselina dusičná nereaguje. Vzhledem ke své reaktivitě byla kyselina dusičná také nazývána *lučavkou*.

Koncentrovaná kyselina dusičná podléhá částečné ionizaci na NO₂⁺ a NO₃[–]. Nitryl NO₂⁺ také vzniká při reakci kyseliny dusičné s kyselinou sírovou.



Skupina NO₂⁺ je elektrofilní substituent při nitračních reakcích sloučenin např. benzenu. Směs kyseliny dusičné a sírové se nazývá *nitrační směs*.

Kyselina dusičná reaguje s kyselinou chlorovodíkovou za vzniku nitrosylchloridu NOCl a chloru.



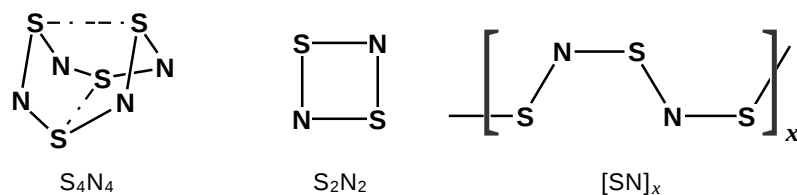
Uvedená směs kyseliny dusičné a kyseliny chlorovodíkové ve stechiometrickém poměru 1:3 má silné oxidační vlastnosti. Reaguje i s platinou nebo zlatem a rozpouští uvedené kovy za vzniku chloro-komplexů a je známá pod názvem *lučavka královská*.

11.6 Další sloučeniny dusíku s *p*-prvky

Vedle již uvedených halogenidů a oxidů vytváří dusík celou řadu binárních sloučenin nebo skupin s dalšími elektronegativními prvky jako jsou síra, fosfor, uhlík a bor. Sloučeniny dusíku s fosforem, uhlíkem a borem budou začleněny do systému výkladu těchto prvků. Zde jsou zmíněny pouze sloučeniny dusíku se sírou.

Dusík se sírou tvoří celou řadu sloučenin, z nichž zde budou uvedeny jen některé příklady. Formálně nejednodušší jsou sloučeniny odvozené od molekuly S₈, ve kterých je síra nahrazena skupinou NH. Jsou známy sloučeniny S₇NH až S₄(NH)₄. V těchto sloučeninách se uplatňují vazby S–S a S–NH, nejsou zde přítomny vazby mezi atomy dusíku. I tak pro molekuly se šesti atomy síry můžeme najít tři izomery a pro molekulu S₅(NH)₃ izomery dva. Mezi nejznámější patří sloučeniny,

které jsou odvozeny od základních molekul S_4N_4 , S_2N_2 a $(SN)_x$. Struktura uvedených sloučenin je znázorněna na obrázku 11.6-1.



Obr. 11.6-1 Struktury některých binárních sloučenin dusíku se sírou.

Jak je patrné z obr. 11.6-1, molekuly S_4N_4 a S_2N_2 jsou anorganické heterocyklické sloučeniny a $(SN)_x$ je sloučenina polymerní. Uvedené sloučeniny neobsahují vazby S–S známé z celé řady již uvedených sloučenin, ale pouze **vazby N–S** se vzdáleností 161 pm a struktura je uspořádaná tak, aby bylo dosaženo **maximálního počtu** těchto vazeb. Vzdálenosti S...S (260 pm) ve struktuře S_4N_4 jsou výrazně delší než vzdálenosti S–S (208 pm), které odpovídají průměrné s vazbě, a tak se jedná pouze o slabou interakci. Systém vazby S–N v těchto sloučeninách není možné popsat obvyklým způsobem. I když se dá vymyslet řada rezonančních struktur obsahujících násobné vazby síra–dusík a případné kladné a záporné náboje, struktura molekuly S_4N_4 je nejvíce podobná částici S_8^{2+} , tj. kationtu odvozenému od elementární síry, a tak je možné se na tyto sloučeniny ze strukturního a vazebného pohledu dívat také jako na formální analoga elementární síry.

Tetranitrid tetrasíry S_4N_4 je pevná žlutá látka, explozivní při nárazu, stálá na vzduchu, s t. t. 185 °C vykazující termochromní vlastnosti. Vzniká reakcí amoniaku s chloridem sirným nebo sirnatým při teplotě 50 °C. Tetranitrid tetrasíry podléhá celé řadě chemických reakcí. Dá se redukovat na $S_4N_4H_4$ nebo fluorovat na $S_4F_4N_4$. S přechodnými kovy poskytuje řadu komplexních sloučenin, v nichž se koordinuje podle podmínek buď atomy síry, nebo dusíku.

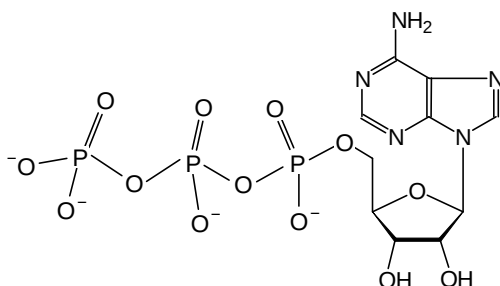
Rozkladem S_4N_4 při teplotě 250–300 °C a nízkého tlaku se získá **dinitrid disíry S_2N_2** , který je za normálních podmínek krystalický a nad teplotou 30 °C se explozivně rozkládá. **Polythiazylové** formy obecného vzorce $(SN)_x$ jsou pevné látky, které vykazují elektrickou vodivost, podobně jako kovy.

12. Fosfor

12.1 Výskyt, výroba, využití

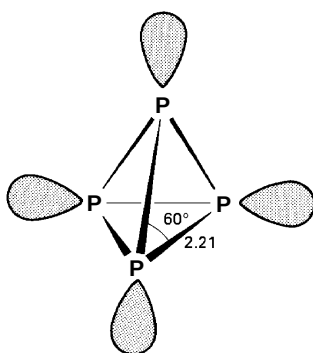
Zastoupení fosforu v přírodě je poměrně vysoké a činí více než 0,1 %. Nejdůležitějšími minerály jsou *fosforit* a *apatit*. **Fosforit** je podvojný fosforečnan-hydroxid vápenatý $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ a složení **apatitu** odpovídá podvojnému fosforečnanu-fluoridu vápenatému celkového složení $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$, kde X je fluorid nebo částečně chlorid nebo hydroxid.

Fosfor je důležitý biogenní prvek. V lidském organismu je obsaženo okolo 700 g fosforu a to ve formě „anorganické“ i „organické“. Anorganická forma v podobě $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ se nachází především v kostech nebo v podobě podvojného fluoridu-fosforečnanu vápenatého v zubech. Organická forma je spojena s estery kyseliny fosforečné a je např. součástí adenosintrifosfátu – ATP (obr. 12.1-1) nebo kyselin DNA a RNA, kde kyselina fosforečná spojuje jednotlivé deoxyribosové nebo ribosové jednotky.



Obr. 12.1-1 Strukturní vzorec ATP

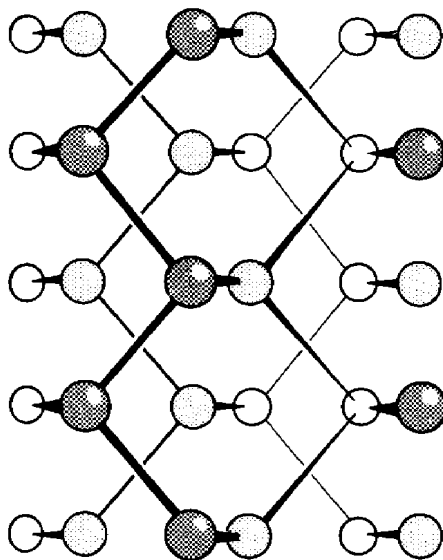
Elementární fosfor se v přírodě nevyskytuje. Je znám ve několika *alotropických modifikacích*, z nichž nejznámější jsou **fosfor bílý** a **fosfor černý**. Struktura bílého fosforu je znázorněna na obrázku 12.1-2.



Obr. 12.1-2 Struktura molekuly bílého fosforu.

Jak je patrné z obr. 12.1-2, jedná se o molekulu P_4 ve tvaru pravidelného tetraedru s atomy fosforu ve vrcholech. Z geometrie molekuly vyplývá velikost valenčních úhlů vazeb P–P–P, která je 60° , a s tím související značné pnutí vazeb a vysoká reaktivita. S oxidačními činidly reaguje až explozivně, jako např. s KClO_3 . Bílý fosfor je již při běžné teplotě samozápalný. V mezimolekulových interakcích molekul P_4 se uplatňují pouze van der Waalsové síly a to je v relaci i s nízkou teplotou tání, která činí $44,1^\circ\text{C}$ a rozpustností v nepolárních rozpouštědlech, jako jsou sirouhlík CS_2 či tetrachlormethan CCl_4 .

Dlouhodobým zahříváním bílého fosforu v teplotním rozmezí 200–400 °C bez přítomnosti vzduchu a za vysokého tlaku (anebo za normálního tlaku a za přítomnosti rtuti jako katalyzátoru) získáme **fosfor černý**. Při zahřívání dochází k přechodu molekulární struktury ve strukturu polymerní, která je znázorněna na obr. 12.1-3.

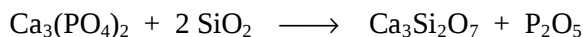


Obr. 12.1-3 Struktura černého fosforu.

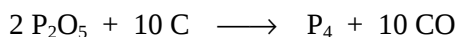
Jak je z obr. 12.1-3 patrné, s přechodem na polymerní strukturu se také zvětšily úhly vazeb P–P–P na přibližně tetraedrické. Tím se zvýšil nejenom bod tání nad 600 °C, ale snížila se významně reaktivita. Existují i další možnosti vzájemného propojení atomů fosforu, což vede k méně obvyklým alotropickým modifikacím, jako je např. fosfor fialový.

Vedle uvedených nejznámějších alotropických modifikací je znám a často používán tzv. **fosfor červený**. Nejedná se o alotropickou modifikaci, protože struktura červeného fosforu není pravidelná. Jedná se o strukturu fosforu černého, ve které jsou zcela nahodile zabudovány fragmenty tetraedrů fosforu bílého.

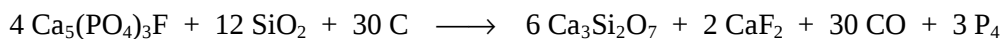
Výroba fosforu vychází z jeho minerálů a provádí se v elektrických pecích za působení oxidu křemičitého a uhlíku a za nepřístupu vzduchu. V první fázi působí oxid křemičitý za teploty vyšší než 1000 °C jako silná kyselina.



Z uvolněného oxidu fosforečného je fosfor vyredukován uhlíkem a v podobě par bílého fosforu je odváděn z reakčního prostoru a jímán pod vodou, kde také kondenzuje.



V případě použití *fluoroapatitu* je možné celkovou reakci zapsat následující formou:

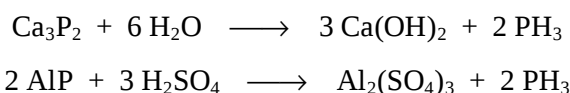


Použití fosforu je velice široké, i když téměř 90 % produkce se využívá pro výrobu různých fosfátových a kombinovaných hnojiv.

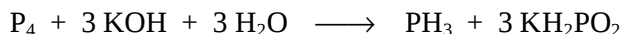
Jako další rys chemie fosforu je třeba zmínit variabilitu jeho sloučenin, ať již anorganických, nebo organických, a jejich geometrickou proměnlivost.

12.2 Sloučeniny fosforu s vodíkem

Sloučenina analogická amoniaku, **PH₃**, se nazývá **fosfan** a sloučenina analogická hydrazinu, **P₂H₄**, se nazývá **difosfan**. Vedle uvedených názvů, které respektují koncovku -an pro binární sloučeniny s vodíkem, se také používají názvy fosfin, případně difosfin, které respektují názvosloví organické. V případě, že alespoň jeden atom vodíku je nahrazen alkylem nebo arylem, je použití organického názvosloví jednoznačné. Pro přípravu fosfanu lze použít některé postupy podobné jako pro přípravu amoniaku. Snadná je hydrolýza fosfidů v neutrálním nebo kyselém prostředí.

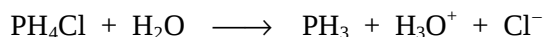


Fosfan je také jedním z produktů reakce bílého fosforu s alkalickým hydroxidem ve vodném roztoku.

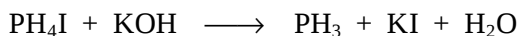


Vedle fosfanu vzniká v malém množství také difosfan, který je samozápalný. Proto na vzduchu dojde u připraveného nečistého fosfanu k samovznícení.

Fosfan je slabší báze než amoniak, a také difosfan je slabší báze než hydrazin. Chlorid fosfonia se vodou snadno hydrolyzuje a uvolňuje se fosfan.



Ve vodném roztoku je však stálý jodid fosfonia, který se hydrolyzuje, podobně jako amonné soli, až v alkalickém prostředí.

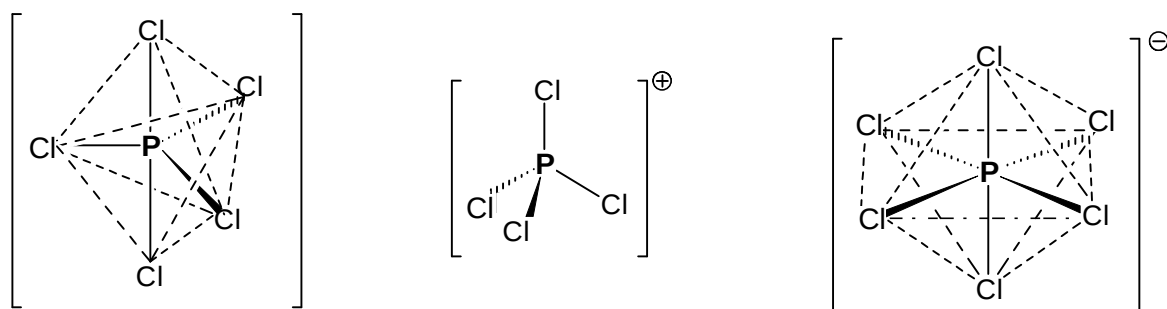


Fosfan a jeho organické deriváty jsou Lewisovými bazemi, a to je v relaci se schopností těchto sloučenin vystupovat jako ligandy v koordinačních sloučeninách.

Fosfor se slučuje s celou řadou kovů za vzniku **fosfidů**. Podobně jako jsou nitridy formálně odvozeny od amoniaku, tak také fosfidy můžeme považovat za sloučeniny odvozené od fosfanu. Podle charakteru vazby se fosfidy rozdělují na iontové, polymerní a intermetalické. Stálost fosfidů stoupá od iontových, které se snadno hydrolyzují, k polymerním a intermetalickým. Důležitou sloučeninou je **fosfid inditý InP** (nebo analogický **arsenid galitý GaAs**). Obě látky jsou izoelektro-nové s křemíkem, vykazují polovodivé vlastnosti, a používají se mikroelektronice a optoelektronice, včetně laserové techniky.

12.3 Sloučeniny fosforu s halogeny

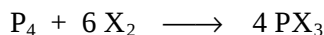
Fosfor vytváří řadu halogenidů s oxidačním číslem III, V nebo případně II vzhledem k vazbě P–P. **Halogenidy fosforečné** PX_5 jsou známy pro $X = F, Cl, Br$. Fluorid je za normálních podmínek plyn, chlorid a bromid jsou pevné látky. Prostorové uspořádání halogenidů v plynné fázi odpovídá trigonální bipyramidě, jak je naznačeno na obr. 12.3-1. V pevném stavu však dochází k disociaci a u chloridu fosforečného vznikají ionty $[PCl_4]^+$ a $[PCl_6]^-$. Geometrie obou částic je také znázorněna na obr. 12.3-1. Struktura chloridu fosforečného odpovídá struktuře chloridu cesného tj. struktuře iontových sloučenin. Bromid fosforečný je i v pevném stavu disociován na PBr_4^+ a Br^- .



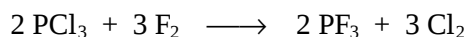
Obr. 12.3-1 Struktura PCl_5 v plynné fázi a kation a anion přítomné ve fázi pevné.

Z uvedených halogenidů mají největší význam chloridy, které se vyrábějí průmyslově. Halogenidy s vazbou P–P jsou formální analoga difosfanu a byly připraveny fluorid, chlorid a jodid, který je také nejstálější. Jejich názvosloví se odvozuje od difosfanu, např. sloučenina P_2I_4 nazývá **tetrajoddifosfan**.

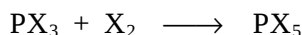
Halogenidy fosforité jsou známy od všech halogenů. Fluorid fosforitý je za normálních podmínek plynný, chlorid a bromid kapalný a jodid je pevná látka. Struktura molekul odpovídá trojboké pyramidě, podobně jako u fosfanu. Halogenidy fosforité se vyrábí především přímou syntézou z prvků.



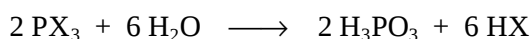
Elektronegativnější halogeny vytěsní elektropozitivnější.



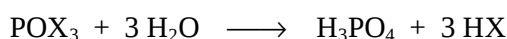
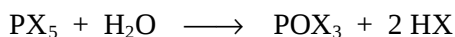
Halogenidy fosforité (s výjimkou jodidů) reagují s dalším podílem halogenu za vzniku halogenidů fosforečných.



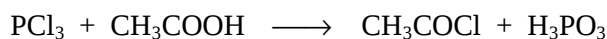
Halogenidy fosforité se hydrolyzují vodou za vzniku kyseliny fosforité a halogenovodíku.



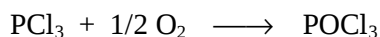
Halogenidy **fosforečné** se hydrolyzují ve dvou krocích – prvním vzniká halogenid-oxid fosforečný a až ve druhém kyselina fosforečná.



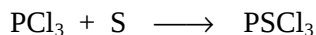
Nejdůležitějším halogenidem fosforitým je chlorid, který se používá také jako chlorační činidlo. Jako příklad je zde uvedena reakce s kyselinou octovou, při které vzniká acetylchlorid a kyselina fosforitá.



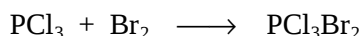
V přítomnosti kyslíku a za sucha se chlorid fosforitý velice pomalu oxiduje na chlorid-oxid fosforečný. Za přítomnosti stop vlhkosti převládá hydrolýza.



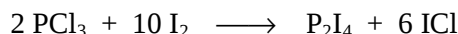
Obdobně reaguje chlorid fosforitý se sírou.



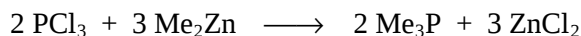
Rozdílná je reakce chloridu fosforitého s bromem a jodem. S bromem reaguje podle očekávání na směsný dibromid-trichlorid fosforečný.



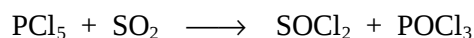
S jodem reaguje na tetrajoddifosfan.



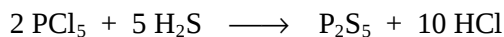
Reakcí s alkylovými sloučeninami je možné připravit organické deriváty fosfanu, tj. fosfiny. Příkladem může být reakce s dimethylzinkem, při které vzniká trimethylfosfin.



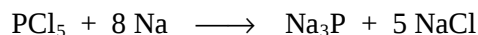
Chlorid fosforečný je podobně jako PCl_3 silným chloračním činidlem. Ve vodě se hydrolyzuje na kyselinu fosforečnou a chlorovodík. S kyselinou sírovou reaguje za vzniku kyseliny chlorosírové a s oxidem siřičitým poskytuje chlorid thionylu.



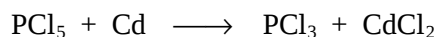
Se sulfanem reaguje za vzniku sulfidu fosforečného.



S alkalickými kovy, případně s kovy alkalických zemin, reaguje za vzniku fosfidů.

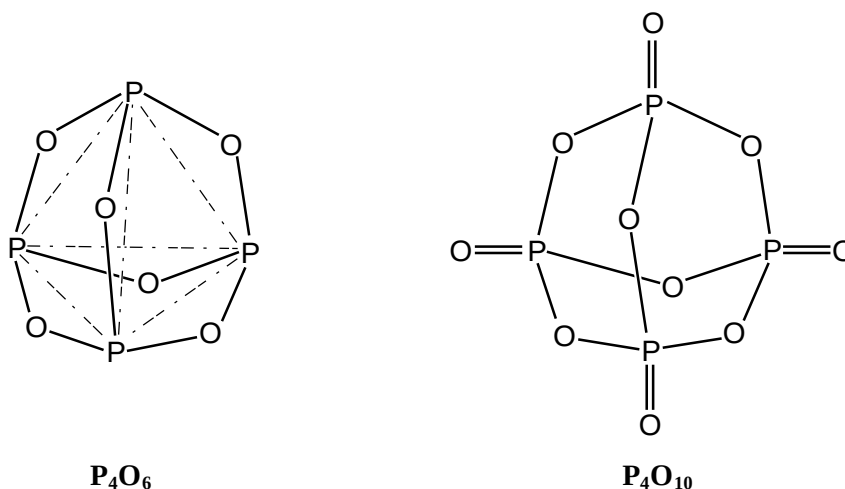


Některé kovy, jako např. kadmium, chlorid fosforečný pouze redukuje na chlorid fosforitý.



12.4 Oxidy fosforu

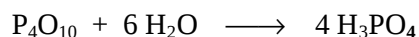
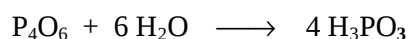
Fosfor tvoří s kyslíkem dva oxidy, **oxid fosforitý** a **oxid fosforečný**. Struktury obou oxidů jsou ukázány na obr. 12.4-1.



Obr. 12.4-1 Struktury oxidu fosforitého a fosforečného.

Z obrázku 12.4-1 plyne, že v obou oxidech je základní strukturní motiv molekuly P_4 zachován. V oxidu fosforitém atomy kyslíku spojují atomy fosforu (tzv. můstkové) a v oxidu fosforečném jsou vedle můstkových atomů dále vázány čtyři atomy kyslíku násobnými vazbami (tzv. terminální) na atomy fosforu. Vzorce P_4O_6 a P_4O_{10} odpovídají složení molekul a proto je jejich použití správnější než vzorců P_2O_3 a P_2O_5 , které vyjadřují pouze stechiometrii.

Oxid fosforitý se získává vedením směsi kyslíku a dusíku přes bílý fosfor při teplotě 50 °C. Oxid fosforečný se připravuje spalováním fosforu v nadbytku kyslíku. Oxid fosforitý je anhydridem kyseliny fosforité a oxid fosforečný je anhydridem kyseliny fosforečné. Oxid fosforečný má k vodě značnou afinitu a příslušná reakce je silně exotermní. Proto se používá jako velice účinná sušící látka.



Vedle uvedených dvou základních oxidů můžeme v literatuře najít oxid fosforičitý $(\text{PO}_2)_x$, který vzniká vedle červeného fosforu zahříváním oxidu fosforitého na teplotu 200 až 400 °C. Ve skutečnosti se jedná o přechodné struktury mezi oxidem fosforitým a fosforečným, tzn. že původní struktura oxidu fosforitého s můstkovými atomy kyslíku zůstává zachována a přibližně jen polovina atomů fosforu má vázané terminální atomy kyslíku násobnými vazbami; podle podmínek přípravy skutečný poměr kolísá v rozmezí $\text{P}_4\text{O}_{7,7}$ až $\text{P}_4\text{O}_{9,2}$. Reakcí s vodou tyto fáze poskytují směs kyseliny fosforité a fosforečné.

12.5 Sulfidy fosforu

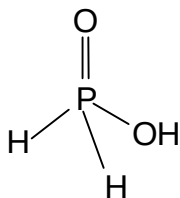
Fosfor vytváří se sírou velkou řadu sulfidů od P_4S_3 až po P_4S_{10} kromě stechiometrie P_4S_6 . Všechny sulfidy obsahují strukturní motiv bílého fosforu. Atomy síry většinou vytváří nejdříve můstky a následně obsazují terminální pozice. Skutečnost, že se zatím nepodařilo připravit P_4S_6 , je v této řadě velice nápadná a není pro ni odpovídající vysvětlení.

Nejstálější sulfid je P_4S_3 , který se připravuje zahřátím stechiometrické směsi síry a červeného fosforu v inertní atmosféře nad teplotu $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Druhým nejstálějším sulfidem je P_4S_7 , který oproti analogii s oxidy obsahuje dva terminální atomy síry a jednu vazbu P–P. Průmyslově nejdůležitější sulfid fosforu je P_4S_{10} . Vzniká reakcí kapalného bílého fosforu s přebytkem síry při teplotě nad $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vodou se hydrolyzuje za vzniku kyseliny fosforečné a sulfanu.

12.6 Oxokyseliny a oxoanionty fosforu

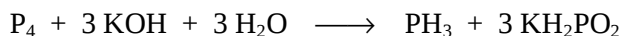
Chemie oxokyselin fosforu je velice bohatá, přičemž formální oxidační číslo může nabývat hodnot I, III, IV a V. Je to dáno snadnou tvorbou vazby P–H, můstků P–O–P a také vazeb P–P. Atomy fosforu všech kyselin mají koordinační číslo 4, což odpovídá sp^3 hybridizaci.

Kyselina fosforečná H_3PO_2 je bílá krystalická látka, stálá na vzduchu, s t. t. okolo $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Její struktura je uvedena na obr. 12.6-1.



Obr. 12.6-1 Kyselina fosforečná.

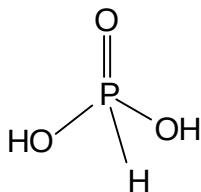
Jak je patrné z obrázku 12.6-1, jedná se o **jednosytnou** kyselinu, která vytváří pouze jednu řadu solí, a to „normální“ fosfornany $M^1H_2PO_2$ (netvoří hydrogensoli), protože vazba P–H ve vodném roztoku nedisociuje. Porovnáme-li strukturu kyseliny fosforečné s kyselinou fosforečnou, vidíme, že se jedná vlastně o její hydrido derivát; správnější, i když nepoužívaný, název je tedy kyselina **dihydridofosforečná**. Kyselina fosforečná je středně silná kyselina s hodnotou $pK \cong 2$. Její soli, fosfornany, se připravují reakcí bílého fosforu s alkalickým hydroxidem.



K uvolnění kyseliny z vodných roztoků solí se používají iontoměniče. V případě, že se použije k reakci hydroxid barnatý, získá se fosfornan barnatý $Ba(H_2PO_2)_2$, který lze na volnou kyselinu převést působením roztoku kyseliny sírové.

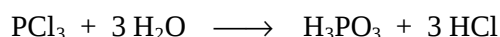
Kyselina fosforečná se snadno oxiduje na kyselinu fosforečnou, má tedy **redukční účinky**. Redukuje řadu iontů přechodných kovů, jako jsou Ni^{2+} , Cu^{2+} a Ag^+ , na kovy již za laboratorní teploty. Z tohoto důvodu se její nejběžnější sůl fosfornan sodný NaH_2PO_2 průmyslově vyrábí a používá pro bezproudé pokovování různých materiálů.

Kyselina fosforitá H_3PO_3 je bílá krystalická látka, která se rozkládá až při teplotě nad $130\text{ }^\circ\text{C}$, tj. nad teplotou tání ($70\text{ }^\circ\text{C}$). Z její struktury, která je naznačena na obr. 12.6-2, je patrné, že se jedná pouze o **dvojsytnou kyselinu**.



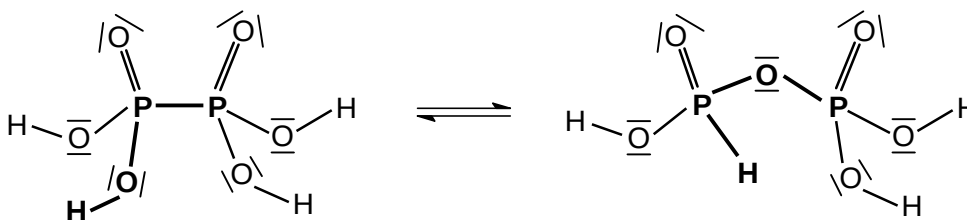
Obr. 12.6-2 Kyselina fosforitá.

Podobně jako v případě kyseliny fosforené by správnější název pro kyselinu fosforitou měl být **kyselina hydridofosforečná**. Kyselina fosforitá je středně silná kyselina s hodnotami $\text{p}K_1 = 1,3$ a $\text{p}K_2 = 6,7$. Tvoří dvě řady solí, normální fosforitany (např. K_2HPO_3 nebo $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) a kyselé hydrogenfosforitany (např. KH_2PO_3 nebo $\text{NaH}_2\text{PO}_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$). Kyselina fosforitá se připravuje hydrolyzou chloridu fosforitého a její soli neutralizací.



Podobně jako kyselina fosforená se i kyselina fosforitá oxidaže na kyselinu fosforečnou, a tak má **redukční vlastnosti**. Oproti kyselině fosforené však nejsou tyto redukční vlastnosti tak výrazné. Např. neredukuje sloučeniny nikelnaté a měď je ze svých solí redukována až za varu.

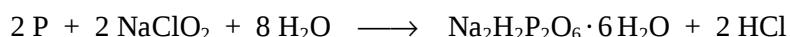
Kyselina tetrahydrogendifosforičitá $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ a její soli difosforičitany jsou známy ve dvou izomerních formách. Obě formy jsou znázorněny na obr. 12.6-3.



Obr. 12.6-3 Tautomerní formy kyseliny tetrahydrogendifosforičité.

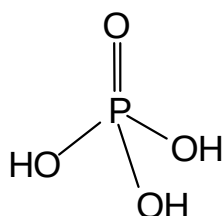
Z obrázku 12.6-3 je zřejmé, že se jedná o kyselinu difosforičitou, ve které jsou oba atomy fosforu identické a existuje v nich vazba P–P, a o kyselinu isodifosforičitou, ve které jeden atom fosforu tvoří vazbu P–H a oba atomy fosforu jsou spojeny vazbou P–O–P. Kyselina difosforičitá je stálá v kyselém vodném roztoku jen do teploty $0\text{ }^\circ\text{C}$. Při teplotě vyšší podléhá částečně přesmyku na kyselinu isodifosforičitou a následně rozkladu na kyselinu difosforečnou a difosforitou. Je stálá v silně alkalickém prostředí, kde nedochází k rozkladu ani při teplotě nad $100\text{ }^\circ\text{C}$. Kyselina difosforičitá je čtyřsytná kyselina s hodnotami $\text{p}K_{1-4} = 2,2; 2,8; 7,3; 10,0$.

Kyselina se připravuje vytěsňením z její disodné soli, která se získá oxidací červeného fosforu chloritanem sodným.



Roztok kyseliny se získá pomocí iontoměníčů jako v případě kyseliny fosforečné. Vedle kyseliny tetrahydrogendifosforičité byla připravena celá řada dalších kyselin s P–P vazbou, které obsahují dva a více atomů fosforu v molekule. Tyto látky nemají takovou důležitost jako zmíněná kyselina.

Nejběžnější a také nejstálější kyselinou fosforu je kyselina **trihydrogenfosforečná** H_3PO_4 , také označovaná jako orthofosforečná. Je to bílá krystalická látka s t. t. 42 °C. Běžný je její 70 % vodný roztok označovaný jako konc. H_3PO_4 . Její struktura je znázorněna na obr. 12.6-4.



Obr. 12.6-4 Kyselina fosforečná.

Jak je i z obrázku 12.6-4 patrné, jedná se o **trojsytnou** kyselinu. Hodnoty $\text{p}K_{1-3}$ jsou 2,15; 7,20 a 12,4 a z uvedených hodnot je zřejmé, že roztok **dihydrogenfosforečnanu sodného** NaH_2PO_4 bude mít slabě kyselou reakci, roztok **hydrogenfosforečnanu disodného** Na_2HPO_4 reakci slabě alkalickou a roztok **fosforečnanu trisodného** Na_3PO_4 bude silně alkalický. Distribuční diagram je uveden v 1. díle skript. Vedle solí sodných jsou běžné soli draselné, (hydrogefosforečnan draselný v pevném stavu se vyznačuje velice krátkými vodíkovými vazbami), soli amonné a vápenaté.

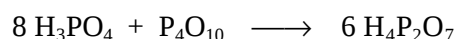
Fosforečnan vápenatý $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ a obdobné fosforečnany kovů v oxidačních číslech II až IV jsou ve vodě **nerozpusné**. Rozpusné jsou až hydrogenfosforečnany a dihydrogenfosforečnany.

Oxidační číslo fosforu v kyselině fosforečné je V a je to také maximální oxidační číslo prvků ve skupině. V případě fosforu je to také nejstálější oxidační číslo. Proto kyselina fosforečná nemá významné redoxní vlastnosti.

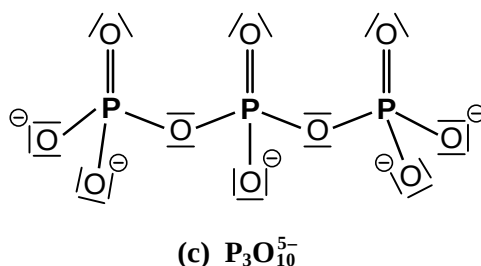
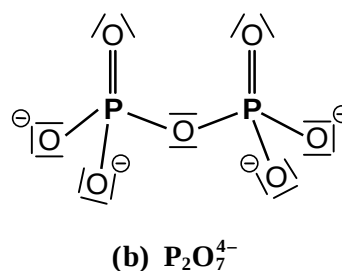
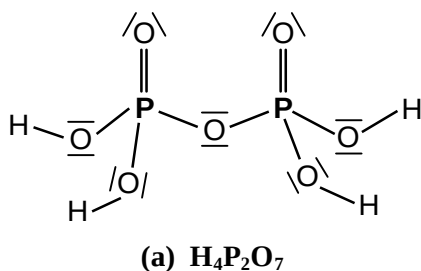
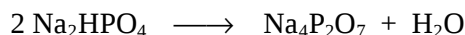
Pro výrobu kyseliny fosforečné se používají dva rozdílné technologické postupy. Nejjednodušší postup vychází z apatitu, na který se působí kyselinou sírovou. Vzniká málo rozpustný síran vápenatý, který se odfiltruje a v roztoku zůstává kyselina fosforečná. Vedle kyseliny fosforečné v roztoku zůstává celá řada iontů, které jsou také v apatitu přítomny. Z tohoto důvodu je kyselina fosforečná vyrobená tímto postupem velice nečistá a používá se k výrobě umělých hnojiv. Podle způsobu výroby se tato kyselina fosforečná také nazývá **extrakční**. Druhý způsob vychází z bílého fosforu, který se spaluje a následnou reakcí oxidu fosforečného s vodou se získává čistá kyselina fosforečná. Podle výroby fosforu se takto získaná kyselina nazývá **termická**.

Velká část fosforečnanů a kyseliny fosforečné se používá na výrobu **hnojiv**. Po chemické stránce jde o převedení fosforečnanu vápenatého, který je nerozpustný, na rozpustný dihydrogenfosforečnan. K fosforečnanu vápenatému $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ se přidává stechiometrické množství kyseliny sírové nebo fosforečné a vzniklé směsi se po odpaření vody a granulaci označují jako *superfosfát* nebo *dvojitý superfosfát*. Vedle těchto tradičních hnojiv nabývají v posledním desetiletí na významu tzv. *kapalná hnojiva*, což jsou roztoky fosforečnanů amonných a draselných.

Rozpouštěním oxidu fosforečného v kyselině fosforečné získáme **kyselinu difosforečnou** (dříve nazývanou *pyrofosforečná*) $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

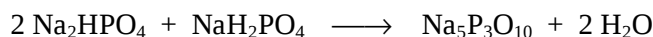


Jedná se o čtyřsytnou kyselinu, jejíž struktura (a) a struktura jejího aniontu (b) je znázorněna na obr. 12.6-5. Jak je z obrázku 12.6-5 patrné, při vzniku kyseliny difosforečné dochází ke spojení fosforečnanových aniontů vazbou P–O–P a tedy ke sdílení společného vrcholu ve fosforečnanových tetraedrech. Soli kyseliny difosforečné se mohou připravit neutralizací jejích vodných roztoků nebo také tepelným rozkladem hydrogenfosforečnanů.



Obr. 12.6-5 Vzorce kyseliny difosforečné (a), jejího aniontu (b) a aniontu kyseliny trifosforečné (c).

Kyselina trihydrogenfosforečná $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ již není ve vodním roztoku stálá a hydrolyzuje se na kyselinu difosforečnou a trihydrogenfosforečnou. Její soli jsou stálé a trifosforečnan pentasodný se průmyslově vyrábí. Jeho výroba i příprava vychází z termického rozkladu směsi hydrogen- a dihydrogenfosforečnanů sodných.

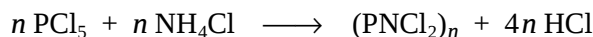


Struktura trifosforečnanu je uvedena na obr. 12.6-5 (c). Podobně jako trifosforečnan můžeme odvodit také vyšší polyfosforečnany. Polyfosforečnany obsahující až 12 jednotek v řetězci byly připraveny v čistém stavu. Jejich struktura vychází ze stejného motivu jako u trifosforečnanu. Trifosforečnan sodný je součástí řady detergentů a inhibitorů koroze, vzhledem ke schopnosti tvořit komplexy s Ca^{2+} a Mg^{2+} (způsobující tvrdost vody) na straně jedné a Fe^{3+} na straně druhé.

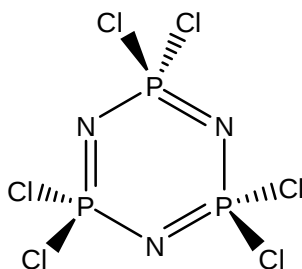
Reakcí oxidu fosforečného se vzdušnou vlhkostí můžeme pozorovat vznik pevné **kyseliny trioxofosforečné** (dříve nazývané *metafosforečná*) HPO_3 . Tato kyselina také vzniká dehydratací kyseliny trihydrogenfosforečné při teplotě nad 300 °C. Nejedná se o monomerní látku, spíše je to směs trimerů, tetramerů a vyšších oligomerů. Podrobně byly studovány sodné soli této kyseliny, přičemž byly izolovány soli polymerního charakteru obecného vzorce $(\text{NaPO}_3)_x$ a cyklický trimer $(\text{NaPO}_3)_3$.

12.7 Sloučeniny fosforu s dusíkem

Fosfor tvoří s dusíkem tzv. **fosfazeny**, tj. sloučeniny oligomerního až polymerního charakteru, ve kterých je základní stavební jednotkou uspořádání $-P=N-$. Jejich příprava spočívá v amonolýze chloridu fosforečného.



Vedle lineárních polymerů jsou známy cyklické trimery a tetramery. Struktura $(\text{PNCl}_2)_3$ je znázorněna na obrázku 12.7-1.



Obr. 12.7-1 Struktura $(\text{PNCl}_2)_3$. Atomy chloru směřují nad a pod rovinu kruhu.

V uvedeném fosfazenu mají všechny vazby $P-N$ stejnou délku 160 pm a i když se jedná o jiný charakter p vazeb než v benzenu, můžeme zde mluvit o aromatickém charakteru. Atomy chloru lze nahradit různými skupinami, např. aminovou skupinou $-NR_2$, alkoholy $-OR$ a azidy $-N_3$. Fosfazeny se snadno hydrolyzují vodou. Stále jsou fosfazeny obsahující fenolové skupiny nebo fluoroderiváty. Ty se také vyrábějí a používají jako plastické materiály, které jsou ohnivzdorné nebo ohebné při nízkých teplotách.

13. Arsen, antimon, bismut

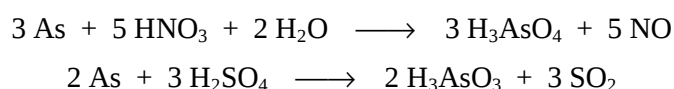
13.1 Výskyt, použití

I když zastoupení uvedených prvků na zemi je poměrně malé a pohybuje se v rozmezí řádově 10^{-4} až 10^{-5} %, jedná se o prvky známé od starověku. V přírodě se nachází v celé řadě sulfidických minerálů, jako jsou *arsenopyrit* FeAsS , *auripigment* As_2S_3 , *realgar* As_4S_4 , *antimonit* Sb_2S_3 a *bismutit* Bi_2S_3 . Využití prvků a jejich sloučenin je různé. Arsen je prvek značně jedovatý a v současné době se používají různé organoarsenové sloučeniny jako součásti insekticidů. Antimon a bismut jsou součástí různých slitin. Slitina bismutu s olovem, cínem a kadmíem v hmotnostním poměru 4:2:1:1 se nazývá *Woodův kov* a má teplotu tání je 60 °C.

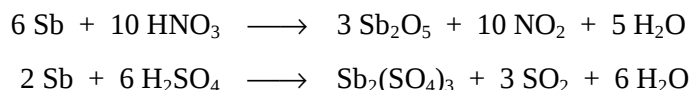
13.2 Vlastnosti

Uvedená řada prvků As, Sb a Bi dokumentuje obecnou tendenci zvyšování kovového charakteru se zvyšujícím se atomovým číslem ve skupině. Podobně jako fosfor vystupují i tyto prvky v několika *alotropických modifikacích*. Nekovová modifikace obdobná bílému fosforu se vyskytuje pouze u arsenu a antimonu. Žlutá modifikace arsenu obsahuje molekuly As_4 a je stálá při normální teplotě oproti analogické formě antimonu formě Sb_4 , která je stálá jen pod teplotou -80°C . Kovové alotropy arsenu, antimonu a bismutu vytváří vrstevnaté struktury, přičemž vazby ve vrstvě mají kovalentní charakter a kovový charakter mají až vazby mezi vrstvami.

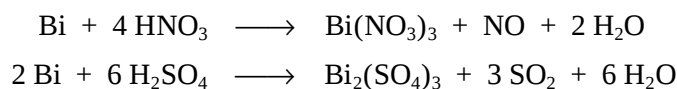
Vzrůst kovového a také elektropozitivního charakteru můžeme také demonstrovat na reakcích uvedených prvků s kyselinou sírovou a dusičnou. Arsen je kyselinou dusičnou oxidován až na kyselinu arseničnou a kyselinou sírovou na kyselinu arsenitou.



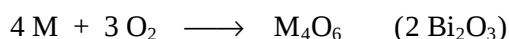
Nárůst elektropozitivního charakteru se u antimonu projeví tím, že je kyselinou dusičnou oxidován na oxid antimoničný a kyselinou sírovou do oxidačního čísla +III, ale v tomto případě již vystupuje jako kation.



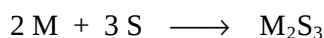
Bismut je oxidován na ionty bismutité a reakce obou kyselin vede k solím bismutitým.



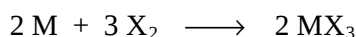
Ke společným reakcím uvedených prvků patří reakce s kyslíkem, sírou a halogeny. S kyslíkem reagují arsen a antimon za vzniku oxidů typu M_4O_6 , kdežto v oxidu bismutitém strukturní motiv oxidu fosforitého zachován není.



Se sírou, ke které mají značnou afinitu, poskytují uvedené prvky příslušné sulfidy.



S halogeny reagují za vzniku příslušných halogenidů.



13.3 Sloučeniny s vodíkem

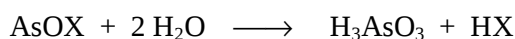
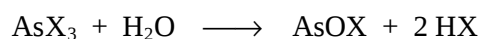
Sloučeniny analogické amoniaku a fosfanu jsou dobře známy u arsenu a antimonu a za nízkých teplot v argonové matici byla potvrzena také existence BiH_3 . **Arsan** AsH_3 a **stiban** SbH_3 jsou za normálních podmínek plyny. Nejběžnější způsob jejich přípravy je založen na redukci sloučenin

arsenu a antimonu nascentním vodíkem. Na této redukci bylo založeno několik analytických kvalitativních důkazů arsenu, z nichž nejznámější je *zkouška Marshova-Liebigova*, při které se uvolněný arsan rozkládá teplem ve skleněné trubici a uvolněný elementární arsen kondenzuje v kovové formě a tvoří tzv. *arsenové zrcátko*.

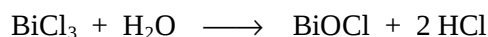
13.4 Sloučeniny s halogeny

Arsen, antimon a bismut tvoří se všemi halogeny sloučeniny typu MX_3 . Arsen a antimon dále tvoří pentafluoridy a pentachloridy typu MX_5 . Bismut tvoří pouze pentafluorid bismutičný BiF_5 .

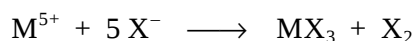
Halogenidy typu MX_3 jsou většinou pevné látky, s výjimkou kapalného fluoridu a chloridu arsenitého. V halogenidech arsenitých a antimonitých převažuje kovalentní charakter vazby, a to se projevuje v jejich vrstevnaté struktuře v pevném stavu. Molekula má v plynné fázi tvar trigonální pyramidy. Na druhé straně, fluorid bismutitý má strukturu iontové sloučeniny, což odpovídá obecnému trendu vzrůstu elektropozitivního charakteru ve skupině. Příprava halogenidů vychází z přímé syntézy z prvků nebo z reakce příslušného oxidu s halogenem. Halogenidy arsenité a antimonité se snadno hydrolyzují vodou podle schematu:



Oproti hydrolyze chloridu fosforitého zde vzniká v prvním kroku hydrolyzy chlorid-oxid arsenitý, případně antimonitý. Hydrolyza chloridu bismutitého je u chloridu-oxidu bismutitého ukončena a dále nepokračuje.

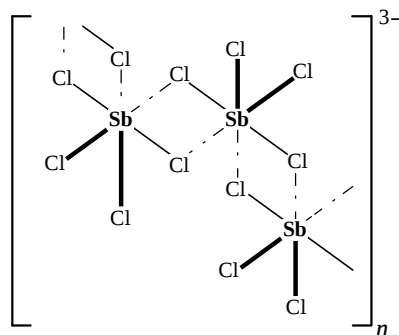


Stálost halogenidů **typu MX_5** je omezena pouze na fluoridy a v případě arsenu a antimonu také na chloridy. Je to dáno tím, že u uvedených prvků ve skupině klesá stálost sloučenin s oxidačním číslem V a tím vzrůstá jejich oxidační schopnost, a tak mohou oxidovat bromidy a jodidy na volné prvky. Z tohoto důvodu může dojít k rozkladu podle rovnice:



Stálé pentahalogenidy se připravují opačnou reakcí, tj. z trihalogenidů a halogenů. Fluoridy jsou silná fluorační činidla. Chlorid arseničný se hydrolyzuje na kyselinu arseničnou, chlorid antimoničný se hydrolyzuje na oxid a s hydroxidy reaguje na polymerní antimoničnany.

Oproti halogenidům fosforitým a fosforečným jsou halogenidy uvedených prvků **Lewisovy kyseliny**, díky možnosti zvýšení koordinačního čísla na větších atomech. Halogenidy arsenité v roztocích halogenidů tvoří dimery, jako je např. $\text{As}_2\text{X}_8^{2-}$. Halogenidy antimonité a bismutité tvoří především monomerní anionty typu MX_4^- , i když v řadě sloučenin bylo také potvrzeno koordinační číslo 6, spojené s tvorbou oligomerních struktur v pevném stavu. Příklad oligomerní struktury solí obsahujících anion $[\text{SbCl}_4]^-$ je uveden na obrázku 13.4-1.



Obr. 13.4-1 Část oligomerní struktury solí s aniontem $[\text{SbCl}_4]_3^{3-}$.

Tvorba dimerních až polymerních struktur a koordinační číslo 6 je však typickým rysem pentahalogenidů. Vlastnosti Lewisovy kyseliny SbF_5 , který tvoří při reakci s kyselinou sírovou tzv. **superkyselinu**, byly uvedeny v 1. díle skript.

13.5 Oxidy a oxokyseliny arsenu, antimonu a bismutu

Reakcí arsenu a antimonu s kyslíkem se získá **oxid arsenitý** As_2O_3 a **oxid antimonitý** Sb_2O_3 . Struktura obou oxidů v plynné fázi a v pevné fázi je zcela analogická struktuře oxidu fosforečného. Vedle uvedených molekulárních strukturních forem obou oxidů jsou známy **polymerní modifikace**. Oxid arsenitý se rozpouští ve vodě za vzniku kyseliny arsenité H_3AsO_3 (HAsO_2), která však nebyla nikdy izolována. Jedná se o velmi slabou kyselinu s hodnotou $\text{p}K_1 = 9,2$ a $\text{p}K_{2,3} \sim 14$. Je známá v podobě svých solí, které jsou (s výjimkou solí alkalických kovů) ve vodě nerozpustné. Mnohé soli jsou známy jako **metaarsenitany** AsO_2^- . K nejznámějším arsenitanům patří soli měďnaté, dříve používané jako zelené pigmenty, jako jsou **Scheeleho zeleň** hydrogenarsenitan měďnatý CuHAsO_3 nebo **svinibrodská zeleň** arsenitan-octan diměďnatý $\text{Cu}_2(\text{AsO}_3)(\text{CH}_3\text{COO})$. Oxid antimonitý je nerozpustný ve vodě, ale rozpouští se v alkalickém prostředí za vzniku hydroxoantimonitanů, které přecházejí na metaantimonitany, případně polyantimonitany. V silných minerálních kyselinách se rozpouští za vzniku solí antimonitých.

Oxid arseničný As_2O_5 a **oxid antimoničný** Sb_2O_5 nebyly, na rozdíl od oxidu fosforečného, připraveny reakcí z prvků. Oxid arseničný je připravován dehydratací kyseliny arseničné, a oxid antimoničný hydrolýzou chloridu antimoničného v amoniakálním prostředí za vzniku $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a následnou dehydratací. Také jejich struktury jsou odlišné od P_4O_{10} . Struktura oxidu arseničného obsahuje střídavě tetraedry AsO_4 a oktaedry AsO_6 .

Kyselina arseničná H_3AsO_4 vzniká rozpouštěním oxidu arseničného ve vodě nebo oxidací oxidu arsenitého kyselinou dusičnou. Jedná se o trojsytnou, středně silnou kyselinu s hodnotami $\text{p}K$ podobnými jako kyselina fosforečná. Stejně jako kyselina fosforečná i kyselina arseničná tvoří polyarseničnany nebo polymerní či cyklické metaarseničnany. Na rozdíl od kyseliny fosforečné má kyselina arseničná v kyselém prostředí **oxidační vlastnosti**.

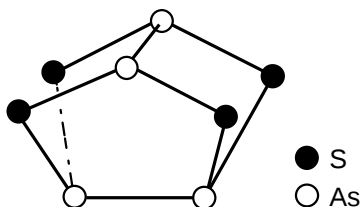
Kyselina antimoničná je známá pouze ve formě svých solí, **antimoničnanů**, většinou špatně definovaných polymerních látek. Některé antimoničnany mají charakter směsných oxidů a můžeme zde najít struktury rutilu jako např. u AlSbO_4 , ve kterém se atomy antimonu a hliníku pravidelně střídají.

Zahříváním oxidu antimonitého na vzduchu na teplotu $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ lze připravit **SbO_2** . Tento oxid je diamagnetický, obsahuje stejný počet atomů antimonu v oxidačním čísle III s koordinačním číslem 4 a v oxidačním čísle V s koordinačním číslem 6. Lze jej formulovat jako $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$.

Z oxidů bismutu je definovaný pouze oxid bismutitý Bi_2O_3 , který má bazický charakter a je rozpustný pouze v kyselinách za vzniků **solí bismutitých**. Např. po rozpuštění Bi_2O_3 ve 20% HNO_3 krystaluje rozplývavý $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Za oxid bismutitý a bismutičnany se považují špatně definované látky, které vznikly oxidací Bi^{III} velmi silnými oxidačními činidly. Bismutičnan sodný NaBiO_3 lze připravit zahříváním oxidu bismutitého a oxidu sodného v atmosféře kyslíku. Bismutičnany jsou v kyselých roztocích silná oxidační činidla a mohou oxidovat mangan až na manganistan.

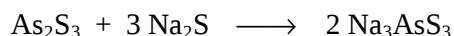
13.6 Sloučeniny se sírou

Arsen má velkou afinitu k síře a tvoří s ní řadu sloučenin. Afinita k síře ve skupině klesá směrem k bismutu. Arsen, antimon a bismut tvoří sulfidy typu M_2S_3 , což jsou také nejběžnější minerály uvedených prvků. Arsen a antimon tvoří dále sulfidy typu M_2S_5 . Pouze arsen tvoří sulfidy typu As_4S_n , kde $n = 3, 4, 5$; tj. sloučeniny analogické sloučeninám síry s fosforem. Tetrasulfid tetraarsenu As_4S_4 je znám ještě v další formě, jako minerál *realgar*; jeho struktura je znázorněna na obr. 13.6-1.



Obr. 13.6-1 Struktura As_4S_4 (*realgar*).

Sulfidy arsenité a antimonité se rozpouštějí ve vodných roztocích alkalických sulfidů za vzniku thiosolů.



Podobně se chovají i sulfidy arseničné a antimoničné, které poskytují např. v případě antimonu $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (*Schippeho sůl*).

14. IV. hlavní skupina

Elektronová konfigurace valenční sféry ve skupině je ns^2np^2 a podobně jako v předcházejících skupinách, i zde můžeme pozorovat růst kovového charakteru se vzrůstajícím atomovým číslem. Uhlík a křemík jsou typické nekovové prvky, cín a olovo mají fyzikální vlastnosti kovů, z chemického hlediska však mezi kovy řadíme pouze olovo. Germanium svými vlastnostmi leží mezi oběma skupinami. Tento trend dokumentují hodnoty elektronegativit X , stejně jako hodnoty ionizačních energií uvedené v tabulce 14-1. Jejich pokles ve skupině od uhlíku k olovu je obdobný jako v dalších skupinách. Když je porovnáme s hodnotami v VII., VI. a V. hlavní skupině (tab. 6.1-1, 7-1 a 10-1), je zřejmý jejich pokles v rámci dané periody a tedy i postupný růst elektropozitivního charakteru.

Tab. 14-1 Atomové a fyzikální vlastnosti prvků IV. hlavní skupiny

Prvek	X	$I(1) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	t. t. / °C	t. v. / °C
C	2,50	1090	3550	4830
Si	1,74	786	1420	2700
Ge	2,02	760	940	2830
Sn	1,72	707	230	2270
Pb	1,55	715	330	1760

Přechod od směrové silné kovalentní vazby v uhlíku v alotropické modifikaci diamantu k nesměrové kovové vazbě v olovu je patrný i na poklesu hodnot teplot tání a teplot varů jednotlivých prvků.

V tabulce 14-2 jsou uvedena oxidační čísla prvků IV. skupiny. Maximální oxidační číslo **IV** je charakteristické pro všechny prvky skupiny. Jeho stálost však klesá, jako v každé skupině, a pro poslední prvek ve skupině olovo je stálejší oxidační číslo **II**.

Tab. 14-2 Oxidační čísla a způsoby hybridizace prvků IV. hlavní skupiny

C	–IV	(II)	IV	sp, sp^2, sp^3
Si	(–IV)		IV	sp^3, sp^3d^2
Ge			IV	sp^3, sp^3d^2
Sn		II	IV	sp^3, sp^3d^2
Pb		II	IV	

V tab. 14-2 jsou také uvedeny běžné hybridizace pro jednotlivé prvky. Uhlík může zapojit pouze orbitály **s** a **p**. Křemík a další prvky ve skupině již mají k dispozici orbitály **d** a tak hybridizace sp^3d^2 je možná např. v $[\text{SiF}_6]^{2-}$, i když není tak běžná jako sp^3 .

Jak je obecně známo, chemie uhlíku se vymyká ze systému anorganické chemie obrovskou skupinou sloučenin, pro které jsou charakteristické vazby uhlík–uhlík a uhlík–vodík. Tato skupina látek je předmětem studia chemie organické. Rozdíly ve schopnosti uhlíku tvořit, na rozdíl od křemíku, stálé sloučeniny obsahující vazbu mezi atomy stejného prvku nejsou dány pouze odlišným způsobem možné hybridizace. Je to dáno také odlišnou energií vazeb s vodíkem a kyslíkem a odlišnou schopností vytvářet vazbu C–C a Si–Si. Hodnoty energií pro některé vazby jsou uvedeny v tab. 14-3.

Tab. 14-3 Energie vazeb uhlíku a křemíku s vodíkem, kyslíkem a fluorem.

vazba	Si–Si	Si–H	C–O	C–C	Si–O	C–H	C–F	Si–F
energie (kJ·mol ⁻¹)	200	293	340	350	370	416	485	540

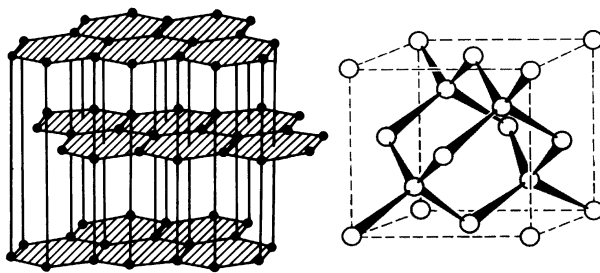
Z uvedených hodnot je jasné, že vazby Si–Si jsou podstatně slabší než vazby Si–O. Když k tomu připočteme možné zapojení *d* orbitalů do reakčního mechanismu, můžeme snadno zdůvodnit nestálost silanů, analogů uhlovodíků, případně i dalších křemíkových obdob organických sloučenin, na vzduchu. Molekulární kyslík, nebo kyslík vázaný např. ve vodě, se může svými volnými elektronovými páry vázat ve vakantních *d* orbitalech křemíku a vytvořit vazbu Si–O, která je pevnější než vazba Si–Si nebo Si–H. Tento intermediát s koordinačním číslem 5 nebo 6 je nestálý, dojde k přerušení slabších vazeb Si–Si a Si–H a vzniká stálý oxid křemičitý a vodík. Z tohoto důvodu je většina silanů na vzduchu samozápalných.

15. Uhlík

15.1 Výskyt, využití, vlastnosti

Uhlík se v přírodě vyskytuje ve třech izotopech ¹²C, ¹³C a ¹⁴C, přičemž 99 % uhlíku je tvořeno izotopem ¹²C a asi 1 % stabilním izotopem ¹³C. Izotop ¹⁴C je radioaktivní s poločasem rozpadu 5730 let. Vzniká přeměnou ¹⁴N(n,p)¹⁴C v atmosféře ve velkých výškách působením neutronů z kosmického záření. Jeho zastoupení na Zemi je minimální, ale neproměnlivé. Prostřednictvím fotosyntézy se dostává tento izotop do rostlin a dále potravinovým řetězcem do živých organismů. Z jeho zastoupení v organické hmotě, ať už se jedná o papír, kosti atp., se dá určit její historické stáří asi do 50 000 let, tj. přibližně do deseti poločasů.

Výskyt elementárního uhlíku na Zemi je poměrně malý. Nejběžnější *alotropické modifikace* jsou **tuha** (grafit) a **diamant**, jejichž struktury jsou uvedeny na obr. 15.1-1.

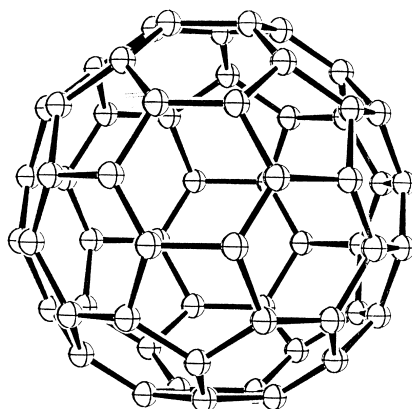


Obr. 15.1-1 Struktura tuhy a diamantu.

Odlišné struktury souvisí s rozdílnými fyzikálními vlastnostmi obou alotropických modifikací. Diamant je, vzhledem k silné vazbě C–C v celém krystalu, tvrdý a používá se k vrtání skla a k řezání kovů. Na druhé straně, jen slabé interakce mezi jednotlivými vrstvami ve struktuře grafitu odpovídají tomu, že se jedná o látku štěpitelnou a měkkou. Grafit také vede elektrický proud vzhledem k propojení atomů uhlíku v jednotlivých vrstvách násobnými vazbami.

Také reaktivita obou modifikací je odlišná. Diamant reaguje s kyslíkem až při teplotě nad 700 °C za vzniku oxidu uhličitého. Se sírou případně s dalšími prvky reaguje při teplotě ještě vyšší. Na druhé straně grafit reaguje s řadou prvků a látek a vytváří sloučeniny. Tyto sloučeniny jsou však většinou nestechiometrické a vznikají tak, že prvek nebo sloučenina se váže mezi vrstvy (interkaluje) ve struktuře grafitu. Tyto vrstvy mohou, ale nemusí být narušeny, a grafit nemá, nebo si ponechává svoji elektrickou vodivost. Sloučeniny tohoto typu se nazývají **interkaláty**. Interkalovat mohou např. alkalické kovy nebo soli (AlCl_3 , FeCl_3). Některé však svým charakterem a stechiometrií odpovídají pravým sloučeninám. Jako příklad lze uvést „fluorid grafitu“ C_xF , kde $2 < x < 5$, který vzniká působením fluoru v kapalném fluorovodíku na grafit nebo „oxid grafitu“ přibližného vzorce $[\text{C}_8\text{O}_2\text{OH}]_n$, který vzniká oxidací grafitu dýmavou kyselinou dusičnou. Některé látky, jako jsou monofluorid grafitu $(\text{CF})_n$, připravený reakcí grafitu s fluorem při teplotách 400 až 600 °C, nebo síran grafitu $\text{C}_{24}\text{HSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4$, vznikající působením kyseliny sírové na grafit za přítomnosti silných oxidačních činidel, odpovídají svým charakterem a stechiometrií pravým sloučeninám.

Saze jsou často zmiňovány jako další amorfnní forma uhlíku, i když se jedná z velké části o mikrokrytalický grafit. Ze sazí připravených za speciálních podmínek (např. elektrický oblouk v atmosféře helia) lze extrahovat (např. benzenem) další alotropické modifikace C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{84} atp., které se souborně nazývají **fullereny**. Struktura nejznámějšího fullerenu C_{60} je znázorněna na obr. 15.1-2. Molekula C_{60} připomíná fotbalový míč, kde se střídají pěti a šestičlenné kruhy uhlíkových atomů. Koordinační číslo uhlíku je tři, což odpovídá sp^2 hybridizaci při řádu vazby vyšším než jedna, podobně jako v grafitu. Fullereny podléhají řadě chemických reakcí, které jsou charakteristické pro sloučeniny s dvojnou vazbou C=C a pro aromatické sloučeniny. Z anorganických reakcí je třeba zmínit, že se dají redukovat a vytvářejí sloučeniny s alkalickými kovy, tzv. *fulleridy* typu M_3C_{60} , nebo se mohou prostřednictvím násobného charakteru vazeb, podobně jako olefiny, vázat na přechodné kovy. Do dutiny fullerenů lze interkalovat další malé částice, např. helium nebo lanthan, a získáme tím *sloučeninu* označovanou $\text{He}@\text{C}_{60}$ nebo $\text{La}@\text{C}_{60}$.

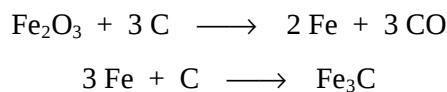


Obr. 15.1-2 Struktura molekuly C₆₀.

Vedle uvedených modifikací je uhlík znám ve formě tzv. **aktivního uhlí**, které vzniká tepelným rozkladem látek organického původu za nepřítomnosti kyslíku. Z původní složité struktury organické hmoty zůstává po rozkladu pouze její kostra tvořená vazbami C–C. Takto připravené aktivní uhlí nemá pravidelnou strukturu a vyznačuje se velkým povrchem s velkým množstvím různých defektů, a proto vykazuje sorpční vlastnosti. Z tohoto důvodu má aktivní uhlí široké použití od čištění produktů připravených v laboratorním měřítku až po měřítko průmyslové (např. cukrovarnictví), využití v medicíně atp.

Vedle látek organických (uhlí, ropa, zemní plyn a vše živé) se uhlík nachází v přírodě ve formě sloučenin anorganických. Mezi ty nejdůležitější patří **vápenec** CaCO₃, **magnesit** MgCO₃ nebo **dolomit** CaCO₃·MgCO₃. Uvedené minerály tvoří celé geologické útvary.

Z chemických vlastností uhlíku je nutné zdůraznit jeho silné redukční vlastnosti za vysokých teplot. Z většiny oxidických rud uhlík vyredukuje příslušný kov, se kterým se následně může slučovat na karbidy. Jako příklad lze uvést redukci oxidu železitého uhlím, pochod, který se využívá při výrobě železa.



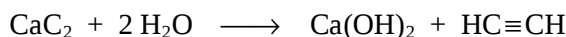
15.2 Sloučeniny uhlíku s vodíkem a halogeny

Sloučeniny uhlíku s vodíkem, uhlovodíky, jsou součástí studia chemie organické a na sloučeniny s halogeny se spíše díváme jako na jejich deriváty, i když pro halogenované deriváty methanu se také používají anorganické názvy, jako je např. **chlorid uhličitý** pro tetrachlormethan CCl₄.

15.3 Karbidy

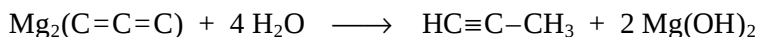
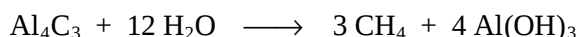
Karbidy jsou binární sloučeniny uhlíku a prvků s podobnou nebo nižší elektronegativitou. Přípravují se obvykle za teploty vyšší než 2000 °C přímou reakcí prvků nebo jejich oxidů s uhlíkem nebo s parami uhlovodíků. Podobně jako hydridy a analogické binární sloučeniny jiných prvků se dají rozdělit podle charakteru vazby na karbidy iontové, kovalentní a intersticiální.

Iontové karbidy jsou nejčastěji *acetylidy*, tzn. sloučeniny obsahující anion $(C\equiv C)^{2-}$. Typickým představitelem této skupiny je **acetylid (karbid) vápenatý CaC_2** , který se také průmyslově vyrábí v elektrických obloukových pecích z antracitu a páleného vápna CaO . Struktura karbidu vápenatého vychází ze strukturního typu $NaCl$, přičemž střed vazeb $C\equiv C$ obsazuje uzlové body atomů chloru. Karbid vápenatý se snadno hydrolyzuje vodou za vzniku acetylenu.



Acetylidy některých přechodných kovů, jako je měď nebo stříbro, lze připravit zaváděním acetylenu do vodných roztoků příslušných solí, ze kterých se vylučují jako sraženiny. Po vysušení jsou mimořádně explozivní.

Karbidy beryllia Be_2C , hliníku Al_4C_3 nebo hořčíku Mg_2C_3 tvoří přechod mezi karbidy iontovými a kovalentními. Hydrolyzují se až za tepla nebo v kyselém prostředí za vzniku methanu jako v případě karbidů beryllia a hliníku, nebo propynu jako v případě karbidu hořčíku. Podobné vlastnosti mají také karbidy lanthanoidů.



Převažující uhlovodík, který při hydrolýze vzniká, napovídá o charakteru vazeb mezi atomy uhlíků v původním karbidu, jak je naznačeno u karbidu hořečnatého. V karbidu hlinitém nebo beryllnatém se předpokládají částice C^{4-} , vzhledem k hlavnímu produktu hydrolýzy.

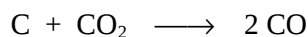
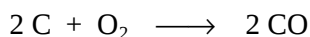
Hlavní představitelé **kovalentních karbidů** jsou **karbid křemíku SiC** nazývaný *karborundum* a **karbid boru B_4C** . Jedná se o látky mimořádně tvrdé a chemicky značně inertní. Struktura karbidu křemíku odpovídá struktuře diamantu se střídavým zastoupením atomů uhlíku a křemíku. Strukturu karbidu boru spíše vystihuje vzorec $B_{12}C_3$, protože ve struktuře typu $NaCl$ jsou obsazeny polohy iontů Na^+ ikosaedry B_{12} a iontů Cl^- krátkými řetězci C_3 .

Většina přechodných kovů tvoří tzv. **intersticiální karbidy**. Struktura kovu zůstává zachována a atomy uhlíku jsou vmezeřeny do dutin původní struktury. Většinou dochází i k expanzi mřížky. Uvedené karbidy jsou křehké, velmi tvrdé a chemicky nereaktivní. Skupina kovů 1. přechodné periody od chromu po nikl tvoří dále karbidy typu M_3C , které se rozkládají kyselinami na směs uhlovodíků.

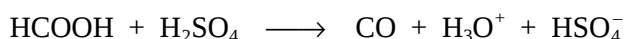
15.4 Oxidy uhlíku

Suboxid uhlíku C_3O_2 , který vzniká dehydratací kyseliny malonové jako stálá látka s lineární strukturou $O=C=C=C=O$, patří k řadě sloučenin uhlíku s kyslíkem, které obsahují uhlíkatou kostru organické sloučeniny. Skutečné oxidy existují dva, **oxid uhelnatý** CO a **oxid uhličitý** CO_2 .

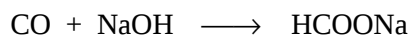
Oxid uhelnatý je bezbarvý plyn **bez zápachu a velice toxický** s t. v. $-191\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vzniká spalováním uhlíku za omezeného přístupu kyslíku nebo redukcí oxidu uhličitého uhlíkem za vysoké teploty.



Obě reakce jsou součástí spalovacích procesů a různých hutnických výrob. V laboratoři se oxid uhelnatý připravuje nejčastěji působením kyseliny sírové na kyselinu mravenčí.



S hydroxidem sodným reaguje při teplotě $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve vodném roztoku za vzniku mravenčanu sodného.

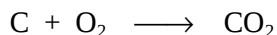


Uvedená reakce se využívá při průmyslové výrobě kyseliny mravenčí. I když s vodou oxid uhelnatý nereaguje, je vzhledem k uvedeným reakcím považován za anhydrid kyseliny mravenčí.

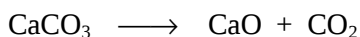
Oxid uhelnatý se po iniciaci kyslíkem exotermně oxiduje na oxid uhličitý. Tvoří významnou součást tzv. *svítiplynu*, který se dříve používal jako palivo. Za normální teploty lze oxid uhelnatý oxidovat na oxid uhličitý manganistanem stříbrným AgMnO_4 . Vzhledem k vysoké toxicitě oxidu uhelnatého se manganistan stříbrný používá jako aktivní součást filtrů různých dýchacích přístrojů a masek.

Molekula oxidu uhelnatého je izoelektronová s molekulou dusíku, přičemž jeden nevazebný elektronový pár je na atomu uhlíku a jeden na kyslíku. To ale znamená, že oproti elektronovému uspořádání v atomech přešla část elektronové hustoty na atom uhlíku a molekulu můžeme znázornit jako $|\text{C}\equiv\text{O}^+|$. Atom uhlíku se uvedeným volným elektronovým párem váže jako s donor na přechodné kovy za vzniku **karbonylů**. Toxicita oxidu uhelnatého je způsobena navázáním oxidu uhelnatého na atom železa v hemoglobinu velmi pevnou vazbou, tím je blokován přenos molekul kyslíku.

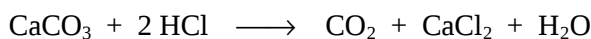
Oxid uhličitý je bezbarvý plyn s teplotou varu $-79\text{ }^{\circ}\text{C}$ a teplotou tání $-57\text{ }^{\circ}\text{C}$ při tlaku $0,5\text{ MPa}$. Pevný oxid uhličitý za normálního tlaku sublimuje. Spolu s vodní párou je hlavním produktem spalování fosilních paliv a konečným produktem oxidace organických látek.



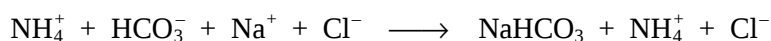
Průmyslově se také získává jako vedlejší produkt při výrobě páleného vápna tepelným rozkladem vápence při teplotách okolo $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve vápenkách.



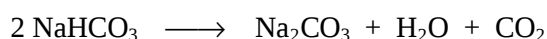
V laboratoři je snadno připravitelný působením minerálních kyselin na uhličitán.



Molekula oxidu uhličitého $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ je lineární a je izoelektronová s molekulou oxidu dusného. Oxid uhličitý je rozpustný ve vodě za vzniku roztoku oxidu uhličitého. Jen malá část (okolo 0,2 %) reaguje s vodou za vzniku kyseliny uhličité H_2CO_3 . Kyselina uhličitá je velmi slabá dvojsytná kyselina s hodnotami $\text{p}K_1 \approx 7$ a $\text{p}K_2 \approx 10$. Znamé jsou především její soli. Vedle již zmíněných uhličitů vápenatého a hořečnatého, které se vyskytují v přírodě, jsou to např. **uhličitán sodný** Na_2CO_3 (*soda*), **hydrogenuhličitán sodný** NaHCO_3 (*jedlá soda*) a **uhličitán draselný** K_2CO_3 (*potaš*), které se vyrábějí průmyslově. Princip používané výroby dle *Solvaye* vychází z reakce oxidu uhličitého a chloridu sodného ve vodném roztoku amoniaku. V roztoku pak jsou přítomné ionty amonné, hydrogenuhličitanové, sodné a chloridové. Nejmenší rozpustnost ze solí, které mohou vzniknout kombinací uvedených iontů, má hydrogenuhličitán sodný, který se po vyloučení odfiltruje od matečného louhu.

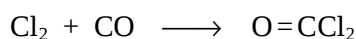


Hydrogenuhličitán sodný se následně kalcinuje při teplotě vyšší než 100°C .



Uhličitán sodný se nejvíce používá při úpravě a změkčování vody pro průmyslové účely, tj. k odstranění tzv. **přechodné tvrdosti vody**. Ta je způsobena **vápenatými** a **hořečnatými** ionty ve formě rozpustných hydrogenuhličitanů. Ionty vápenaté a hořečnaté můžeme z vody odstranit jejím povařením, kdy dochází k odstranění rozpuštěného oxidu uhličitého a k rozkladu hydrogenuhličitanu na normální uhličitán a jeho vyloučení, nebo přidáním sody, kdy dochází opět k vyloučení nerozpustných uhličitů vápenatých a hořečnatých a v roztoku zůstávají ionty sodné a hydrogenuhličitanové.

Od kyseliny uhličité je známá celá řada derivátů. Oxidací oxidu uhelnatého chlorem se získá **dichlorid kyseliny uhličité** (chlorid karbonylu), spíše známý pod triviálním názvem **fosgen**.



Jedná se o silně toxický plyn s t. v. $7,5^\circ\text{C}$. Obdobným způsobem lze připravit fluoridy a bromidy. Důležitým derivátem kyseliny uhličité je její diamid **$\text{OC}(\text{NH}_2)_2$** , tzv. **močovina**, koncový produkt metabolismu dusíku v některých organizmech.

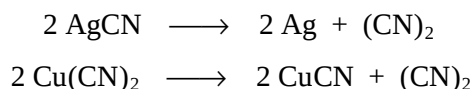
15.5 Sloučeniny uhlíku se sírou

Vedením par síry přes rozžhavené uhlí se získá tzv. **sirouhlík** čili disulfid uhlíku **CS_2** , látka, která je izostrukturní s CO_2 . Jedná se o nízkovroucí kapalinu s t. v. 46°C , silně toxickou a velice hořlavou. Na rozdíl od oxidu uhličitého se nerozpouští ve vodě, mísí se s nepolárními kapalinami a je dobrým rozpouštědlem pro síru, fosfor, tuky atp. Používá se také jako extrakční činidlo.

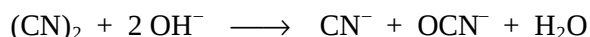
S roztokem alkalických sulfidů, který obsahuje částice HS^- a S^{2-} , reaguje za vzniku **trithio-uhličitanu** **CS_3^{2-}** .

15.6 Sloučeniny uhlíku s dusíkem

Dikyan $(\text{CN})_2$, $|\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}|$, je jedovatý plyn s t. v. $-21\text{ }^\circ\text{C}$. Vzniká rozkladem kyanidu stříbrného nebo kyanidu měďnatého.

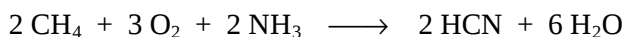


Po zahřátí dikyan snadno polymerizuje za vzniku nekonečných řetězců. Při zavádění dikyanu do roztoku alkalického hydroxidu dochází k disproportionaci a vzniká **kyanid** CN^- (redukce) a **kyanatan** OCN^- (oxidace).

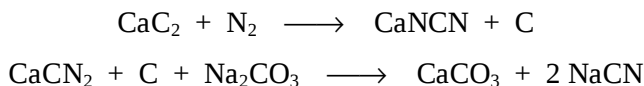


Uvedená reakce připomíná reakci chloru s hydroxidem za laboratorní teploty. Nejen z tohoto důvodu se **kyanidy**, **kyanatany** a také **thiokyanatany** SCN^- řadí do skupiny *pseudohalogenidů*.

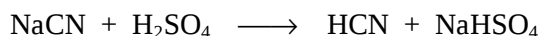
Kyanovodík HCN je bezbarvá, těkavá (t. v. $25\text{ }^\circ\text{C}$) a velice toxická kapalina. Mísí se s vodou a částečně v ní disociuje jako slabá kyselina s hodnotou $\text{p}K = 8,7$. Jedná se o důležitou látku, která se používá v řadě organických výrob. Kyanovodík se vyrábí vedením methanu, amoniaku a kyslíku při teplotě $1200\text{ }^\circ\text{C}$ přes platinu jako katalyzátor.



Starší způsob výroby vycházel z karbidu vápenatého CaC_2 , který při teplotě $1000\text{ }^\circ\text{C}$ reagoval s dusíkem na směs kyanamidu vápenatého a uhlíku, která následně reagovala se sodou za vzniku kyanidu sodného.

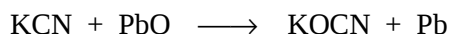


Ze směsi se kyanid sodný vyluhoval vodou. Kyanovodík, jako slabá kyselina, se ze sodné soli vytěsnil silnou kyselinou.

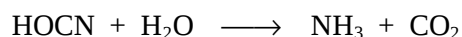


Uvedená reakce představuje nejběžnější způsob laboratorní přípravy kyanovodíku, a také vážné nebezpečí pro práci s kyanidy. Vedle kyanidu sodného se používá kyanid draselný (známý jako cyankali). Ve struktuře uvedených solí obsazuje spojnice uhlíku a dusíku uzlové body struktury a orientace atomů uhlíku a dusíku je nahodilá a vyplňuje určitý prostor, který můžeme popsat koulí. Poloměr této koule nazýváme efektivní iontový poloměr, pro kyanid je 192 pm a řadí se mezi poloměr chloridu a bromidu. I tato vlastnost podporuje skupinový název *pseudohalogenidy* u těchto sloučenin. Kyanidový anion je izoelektronový s oxidem uhelnatým a také vystupuje jako ligand v řadě koordinačních sloučenin. Nejznámější jsou **hexakvanoželeznatan draselný** $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, tzv. *žlutá krevní sůl*, a **hexakvanoželezitan draselný** $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, tzv. *červená krevní sůl*.

Oxidací draselného kyanidu získáme **kyanatan draselný**, jehož anion $\frac{1}{2}\text{O}=\text{C}=\text{N}\frac{1}{2}^+$ je izoelektronový s oxidem uhličitým.

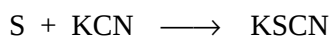


Kyselina kyanatá je sice silnější kyselina než kyanovodík, ale je ve vodném roztoku nestálá. Poměrně rychle se v kyselém prostředí rozkládá podle rovnice:

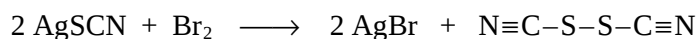


Izomerizace kyanatanu amonného NH_4OCN na močovinu $\text{OC}(\text{NH}_2)_2$, která byla pozorována již na začátku 19. století, ukázala jako první na společné principy chemií „umělých“ a „přírodních“ látek.

Vedle kyanatanu je znám jeho sirný analog **thiokyanatan** $\text{S}=\text{C}=\text{N}^-$. Thiokyanatany vznikají reakcí alkalických kyanidů se sírou.



Thiokyanatanové ionty vytváří s ionty Fe^{3+} charakteristicky červeně zabarvené komplexní sloučeniny, které daly tomuto aniontu také název **rhodanid** z řeckého *rhodos* (červený). Kyselina thiokyanatá je v kyselém prostředí velice nestálá a vodou se hydrolyzuje. Reakcí thiokyanatanu stříbrného s bromem získáme dirhodan.



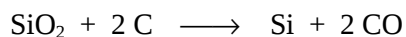
Tato látka je stálá jen nepolárních rozpouštědlech, ve vodě se ihned hydrolyzuje a v pevném stavu polymeruje. Její existence je dána především schopností síry vytvářet vazby $\text{S}-\text{S}$.

V koordinačních sloučeninách nebo v organických derivátech mohou být kyanatany a thiokyanatany vázány prostřednictvím atomu dusíku. Pak mluvíme o izokyanatanech ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$), případně izothiokyanatanech ($-\text{N}=\text{C}=\text{S}$). Vedle uvedených aniontů jsou známy ještě *fulmináty* $\text{C}=\text{N}-\text{O}^-$ (s volným elektronovým párem na atomu uhlíku).

16. Křemík

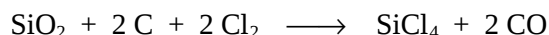
16.1 Výskyt, výroba, použití

Křemík je druhým nejvíce zastoupeným prvkem v zemské kůře. Ta je převážně tvořena řadou hlinitokřemičitanů a křemičitanů a také křemenem. Elementární křemík se v přírodě nevyskytuje, ale vyrábí se průmyslově vzhledem k jeho rozsáhlému použití – na jedné straně ultra čistý v elektronice, a na druhé straně technický ve slitině se železem v ocelářství. Nejjednodušší způsob výroby spočívá v redukci křemene uhlíkem v elektrických obloukových pecích.

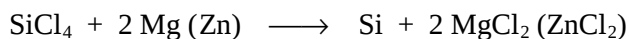


Během reakce se udržuje nadbytek křemene, aby se zabránilo tvorbě karbidu křemíku SiC . Křemík vyrobený tímto způsobem má čistotu pouze 95 až 99 %. Pro elektroniku jsou požadavky na čistotu značně vysoké a koncentrace nečistot v křemíku musí být menší než 10^{-9} až 10^{-10} %.

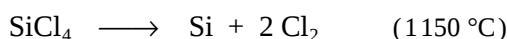
V některých případech musí být koncentrace nečistot dokonce menší než 10^{-12} %. Proto výroba křemíku prochází více stupni, ve kterých dochází k čisticím krokům. Buď se surový křemík chloruje za vzniku chloridu křemičitého, nebo se redukce uhlíkem a chlorace provádí současně.



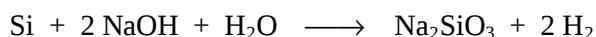
Chlorid křemičitý se čistí destilací a následně redukuje velmi čistým hořčíkem nebo zinkem.



Další způsoby jsou založeny na redukci chloridu křemičitého vodíkem nebo na jeho termickém rozkladu.



Křemík krystalizuje ve struktuře diamantu a tvoří velice kompaktní materiál odolný vzhledem k působení vody, kyslíku a dusíku až do teploty okolo $1000 \text{ } ^\circ\text{C}$. Tato odolnost je způsobena vrstvičkou oxidu na povrchu křemíku. Po roztavení se snadno oxiduje a při teplotě $1400 \text{ } ^\circ\text{C}$ reaguje i s dusíkem za vzniku nitridů SiN a Si_3N_4 . Pomalu se rozpouští již za laboratorní teploty v roztocích hydroxidů, které ochranou vrstvu SiO_2 rozpouštějí.

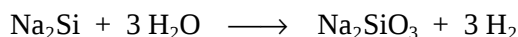


Nerozpouští se v běžných minerálních kyselinách s výjimkou kyseliny fluorovodíkové (nebo směsí kyselinu fluorovodíkovou obsahujících).

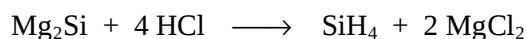
Podobnost s uhlíkem můžeme vidět v **silných redukčních schopnostech roztaveného křemíku**, což je dáno jeho afinitou ke kyslíku. Ihned redukuje většinu oxidů kovů na elementární kov, popřípadě, v nadbytku roztaveného křemíku, vzniká silicid.

16.2 Silicidy

Silicidy jsou binární sloučeniny křemíku s kovy hlavních skupin v rozličných poměrech od M_6Si k MSi_3 . S přechodnými kovy tvoří křemík většinou jen slitiny. Silicidy se dají rozdělit, obdobně jako karbidy, podle charakteru vazby. V porovnání s karbidy jsou silicidy méně stálé, mají nižší teploty tání a podobají se spíše boridům, což souvisí s diagonální podobností v periodické tabulce. Silicidy alkalických kovů se snadno hydrolyzují vodou za vzniku vodíku, který je doprovázen směsí silanů.

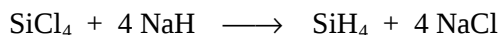


Silicidy hořčíku a vápníku poskytují při reakci s kyselinami silan, případně polysilany.

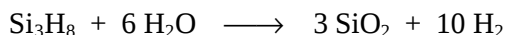


16.3 Silany – sloučeniny křemíku s vodíkem

Silany jsou analoga uhlovodíků obecného vzorce $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$, které byly připraveny lineární i rozvětvené až po $n = 8$. Vedle rozkladu silicidů minerálními kyselinami se k přípravě silanů používají reakce halogenidů křemíku s hydridy alkalických kovů nebo s $\text{Li}[\text{AlH}_4]$.



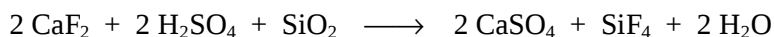
Všechny **silany jsou nestálé**, na vzduchu **samozápalné** a snadno se hydrolyzují vodou.



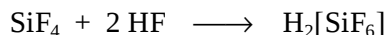
Uvedená reaktivita silanů je dána rozdíly v energiích vazeb Si–Si a Si–H na straně jedné a energie vazby Si–O na straně druhé (viz tab. 14-3), přítomností orbitalů **d** a dále větším atomovým poloměrem křemíku, který umožňuje snadnější přístup Lewisovské báze, tj. částice nesoucí elektronový pár.

16.4 Halogenidy křemíku a příbuzné sloučeniny

Křemík tvoří se všemi halogeny halogenidy typu SiX_4 . Plynný **fluorid křemičitý SiF_4** vzniká již za normální teploty reakcí fluorovodíku nebo fluoru s oxidem křemičitým. Často se k přípravě používá směs fluoridu vápenatého s kyselinou sírovou a primárně uvolněný fluorovodík reaguje s oxidem křemičitým.



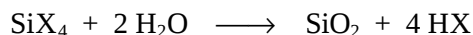
S nadbytkem fluorovodíku reaguje fluorid křemičitý za vzniku **kyselině hexafluorokřemičité**.



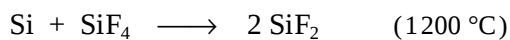
Kyselina hexafluorokřemičitá je silná kyselina známá pouze ve vodném roztoku nebo ve formě svých solí. Koordinační okolí křemíku je oktaedrické, což odpovídá hybridizaci sp^3d^2 .

Chlorid křemičitý SiCl_4 je důležitá průmyslová látka, která se používá při výrobě křemíku. Podobně jako bromid a jodid nereaguje s halogenovodíky a neposkytuje analogické sloučeniny kyselině hexafluorokřemičité. Je to dáno především velikostí chloru a dalších halogenů.

Všechny halogenidy křemičité se snadno vodou hydrolyzují, což je pochopitelné vzhledem k orbitalům **d** na křemíku, vysoké energii vazby Si–O a malé pevnosti vazeb Si–Cl a Si–Br.



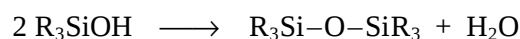
Vedle halogenidů typu SiX_4 byl připraven fluorid SiF_2 následující reakcí.



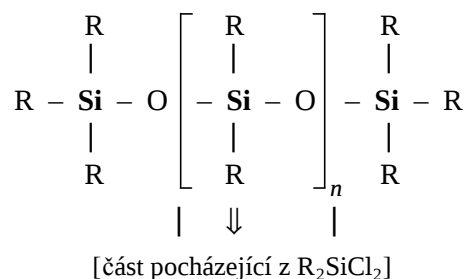
Získaný fluorid je plynný a při teplotě -200°C kondenzuje na polymerní $(\text{SiF}_2)_n$, který se při teplotě $+200^\circ\text{C}$ rozkládá na směs fluoridů křemíku obecného vzorce $\text{Si}_n\text{F}_{2n+2}$. Obdobnou směs chloridů $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ získáme při reakci křemíku s chloridem křemičitým za červeného žáru. Uvedené polyhalogenidy jsou mnohem stálejší než příslušné hydridy. Je to dáno donací elektronové hustoty z halogenidu do vakantních **d** orbitalů křemíku, která posiluje jednoduchou s vazbu.

16.5 Silikony – siloxany

Halogen v halogenidech křemičitých lze substituovat alkylem nebo arylem a tak můžeme získat řadu sloučenin typů RSiX_3 , R_2SiX_2 a R_3SiX . Uvedené sloučeniny se hydrolyzují a podléhají polykondenzaci, jak je uvedeno pro R_3SiCl .



Hydrolýzou R_2SiCl_2 se získají dlouhé polymerní řetězce (viz obr. 16.5-1), v případě RSiCl_3 se bude jednat o polymery rozvětvené a přídavek R_3SiCl bude polykondenzaci ukončovat a tak určovat i její stupeň.



Obr. 16.5-1 Lineární silikon.

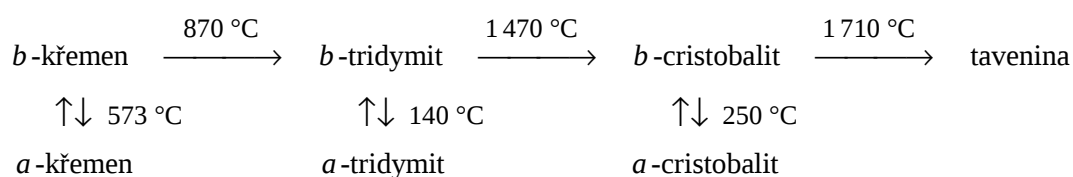
Uvedené sloučeniny se nazývají **silikony** nebo také **siloxany** a jsou mimořádně stabilní díky kovalentní vazbě křemík–kyslík, která je obdobná vazbě v křemičitanech. Jako R nejčastěji vystupuje methyl vzhledem k snadnosti přípravy dimethyldichlorosilanu.



Silikony jsou podle stupně kondenzace kapaliny nebo látky polotuhé, mazlavé, případně až pryskyřice. Vyrábí se průmyslově a jako oleje nebo mazací tuky se používají v celé řadě odvětví. Polykondenzací di(alkyl/aryl)dichlorosilanu do vysokého stupně (50 000 až 100 000 monomerních jednotek) se vyrábí tzv. *silikonový kaučuk*.

16.6 Sloučeniny křemíku s kyslíkem

Oxid křemičitý je znám ve více jak deseti modifikacích a v mnoha různých formách. Nejdůležitější modifikace jsou *křemen*, *tridymit* a *cristobalit*, které existují jako nízkoteplotní *a* a vysokoteplotní *b* formy. Přechody mezi jednotlivými formami jsou znázorněny v následujícím schématu:

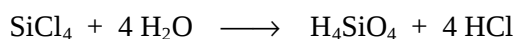


Křemen je nejstálější modifikací a jeho struktura se skládá z tetraedrů SiO_4 spojených atomy kyslíku ve vrcholech. Úhly vazeb $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ jsou 144° a toto spojení dává vzniknout šroubovicovým řetězcům. Šroubovice v krystalu mohou být buď pravotočivé, a nebo levotočivé, takže jedna je zrcadlovým obrazem druhé. Tento fakt je také příčinou optické aktivity křemene, ačkoliv SiO_4 chirální není. Při zahřátí křemene na teplotu 573°C přechází nízkoteplotní modifikace ve vysokoteplotní, což je spojeno se zvětšením úhlu $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Struktura **tridymitu**, který vzniká při teplotě nad 870°C , je hexagonální, jeho hustota je menší než u křemene a vazebné úhly $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ spojující jednotlivé tetraedry se zvětší jen na hodnotu 147° . **Cristobalit** vzniká až při teplotě 1470°C a jeho struktura odpovídá struktuře diamantu, ve které atomy křemíku obsazují polohy uhlíku a atomy kyslíku leží na jejich spojnicích. Oxid křemičitý se roztaví při teplotě 1710°C a po prudkém ochlazení taveniny vzniká tzv. **křemenné sklo**. Křemenné sklo je odolné vůči teplotním změnám a propouští UV záření. I když je mimořádně křehké, má rozsáhlé použití při výrobě speciálních aparatur a zařízení pro chemické laboratoře, např. kyvety pro spektroskopii v UV oblasti. Pomalejším ochlazováním taveniny SiO_2 vzniká amorfni oxid křemičitý obsahující krátké a nahodile orientované fragmenty různých struktur.

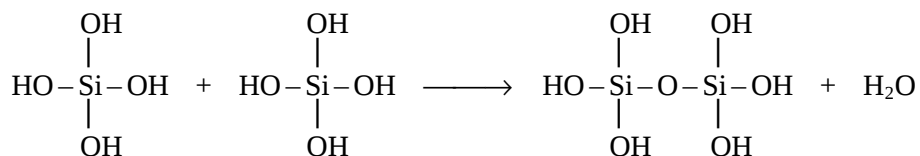
Zvláštní forma amorfního hydratovaného oxidu křemičitého je **silikagel**, který vzniká hydrolyzou alkalických křemičitanů, chloridu křemičitého nebo alkoxidů jako je např. $\text{Si}(\text{OEt})_4$. Silikagel má velký povrch, na kterém jsou vázány hydroxoskupiny. Vzhledem k velkému povrchu a jeho polárnímu charakteru je silikon nejčastěji používaný chromatografický materiál.

16.7 Kyselina křemičitá a alkalické křemičitany

Hydrolyzou chloridu křemičitého vzniká značně nestálá kyselina křemičitá.

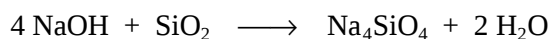


Okamžitě následuje polykondenzace na kyselinu dikřemičitou a následně až na silikon.



Kyselina křemičitá a kyselina dikřemičitá jsou velmi slabé kyseliny, které byly pozorovány pouze ve zředěných roztocích vzhledem k jejich velice malé rozpustnosti. Nasycený roztok má koncentraci menší než 10^{-4} M .

Tavením SiO_2 s uhličitanem sodným při teplotě 1500°C se získá křemičitan sodný.



Křemičitan sodný má četné aplikace včetně použití jako detergentu. Vodný roztok křemičitanu sodného se nazývá *vodní sklo*. Křemičitanový anion je relativně stálý jen v silně alkalickém prostředí, i když i tam postupně kondenzuje za vzniku dikřemičitanu. Tato kondenzace postupuje s přechodem do neutrální oblasti pH, kde nakonec dochází k vyloučení silikonu.

16.8 Přírodní křemičitany a podobné struktury

Asi 85 % zemské kůry včetně půdy, písků a jílu je složeno výhradně z křemičitanů, oxidu křemičitého a podvojných křemičitanů. Z podvojných křemičitanů jsou nejvíce zastoupeny hlinitokřemičitany, což je i v relaci se zastoupením uvedených prvků v přírodě. Struktura křemičitanů je odvozena od tetraedru SiO_4 , který se propojuje do lineárních řetězců, cyklů nebo vrstev, jak je znázorněno na obr. 16.8-1. V případě hlinitokřemičitanů jsou některé atomy křemíku ve struktuře nahrazeny atomy hliníku.

Nejednodušší anion SiO_4^{4-} je v přírodě poměrně vzácný. Nachází se jen v některých minerálech jako jsou *zirkon* ZrSiO_4 nebo *fenakit* Be_2SiO_4 . Ještě vzácnější jsou dikřemičitany a trikřemičitany. Jedním z mála příkladů může být *thortveitit* $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Cyklické křemičitany byly nalezeny v minerálech jako jsou *benitoit* $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$ nebo *a-wollastonit* $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$, ve kterých se jedná o spojení tří tetraedrů SiO_4^{4-} za vzniku šestičlenného kruhu, nebo berylu $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, ve kterém dojde ke vzniku dvanáctičlenného kruhu spojením šesti tetraedrických skupin SiO_4^{4-} přes vrcholy.

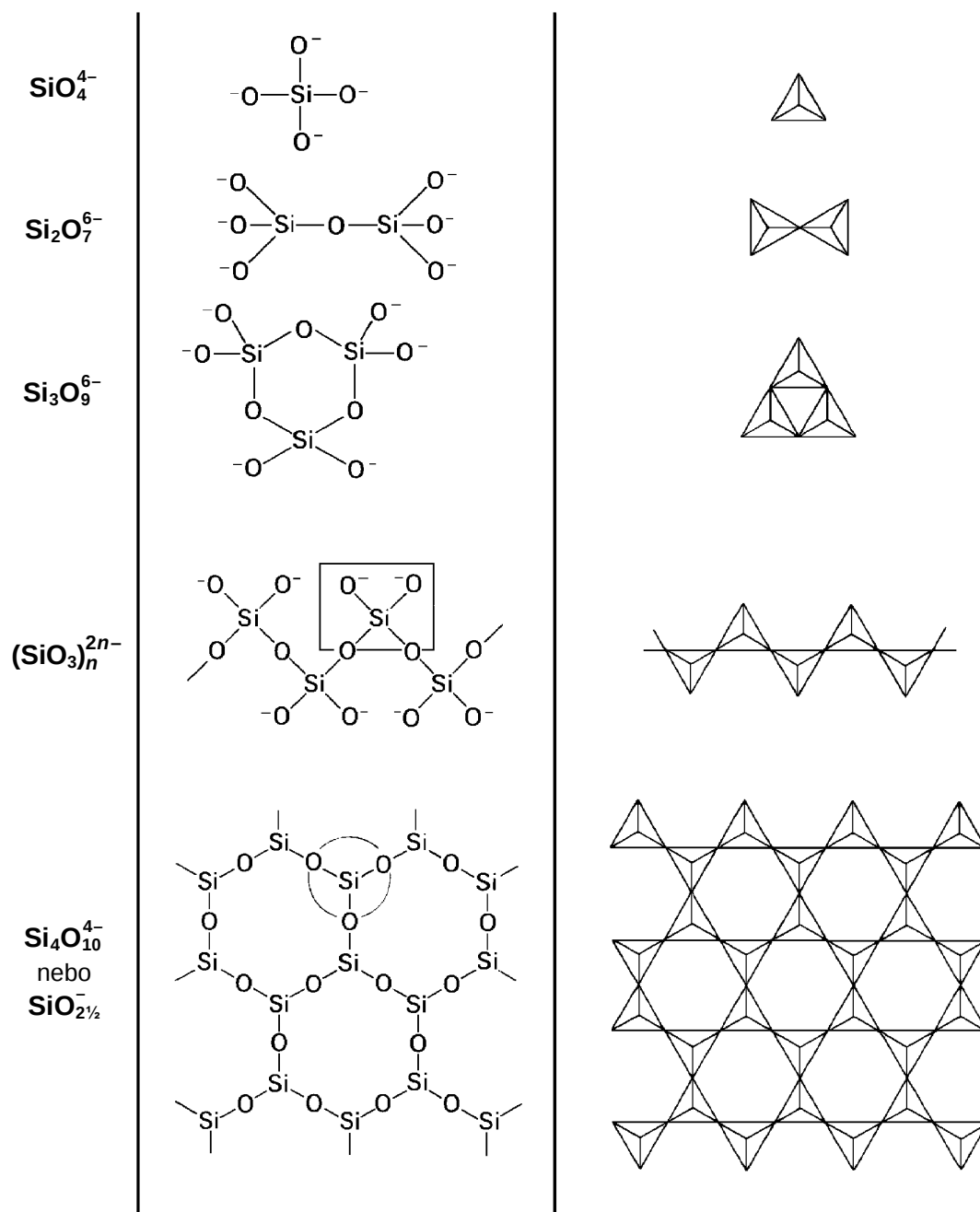
Spojením tetraedrů do nekonečných řetězců, jak je naznačeno na obrázku 16.8-1, získáme tzv. **pyroxeny**. V případě, že dojde ke spojení dvou takových řetězců prostřednictvím atomů kyslíku ve vrcholech tetraedrů vždy na jedné straně řetězce, získáme dvojité řetězce a křemičitany tohoto druhu se nazývají **amfiboly**. Jako příklad pyroxenů lze uvést *b-wollastonit* CaSiO_3 nebo *enstatit* MgSiO_3 . Amfiboly vždy obsahují anionty OH^- a jako příklad amfibolů lze uvést *tremolit* $\text{Ca}_2\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$. Amfiboly se vyznačují vláknitou strukturou, která je odrazem jen slabých nevazebných sil, které působí mezi jednotlivými řetězci. Uvedené vláknité silikáty se také nazývají **azbesty** a uvedený název souvisí také s jejich dřívějším použitím jako ohnivzdorných materiálů (z řeckého *asbestos*, nezničitelný).

Vrstevnaté křemičitany obsahují vrstvy odvozené od aniontů $\text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-}$ (viz obr. 16.8-1) s kationty umístěnými mezi těmito vrstvami. Vazby spojující jednotlivé vrstvy jsou mnohem slabší, než vazby $\text{Si}-\text{O}$ ve vrstvě, a proto se uvedené křemičitany podle těchto vrstev snadno štípají. Mezi tyto křemičitany patří slídy a jíly, včetně *kaolinitu*.

Když bychom pokračovali od vrstevnatých křemičitanů, utvářených ve dvou směrech, ke křemičitanům trojrozměrným, dojdeme k modifikacím oxidu křemičitého. Nahrazením některých atomů křemíku ve struktuře křemičitanů hliníkem dojdeme k další rozsáhlé skupině minerálů, které se nazývají **hlinitokřemičitany**. Oxidační číslo hliníku je III a je tedy o jednotku nižší než křemíku. Proto hlinitokřemičitany musí obsahovat další ionty, které kompenzují záporný náboj hlinitokřemičitanové kostry. Za typické představitele hlinitokřemičitanů je možné považovat živce, ultramariny a zeolity. **Živce** jsou hlavní součástí různých vyvřelých minerálů, jako jsou *orthoklas* KAlSi_3O_8 nebo *albit* $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. **Ultramariny** jsou hlinokřemičitany, které ve struktuře obsahují radikály S_3^- a S_2^- . Podle poměru těchto radikálů se mění barva ultramarinu od zelené k modré.

Důležitou skupinou hlinitokřemičitanů jsou **zeolity**. Složení velké části zeolitů může být vyjádřeno vzorcem $(\text{M}^{n+})_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Ionty kompenzující záporný náboj hlinokřemičitanové kostry (M^{n+} v uvedeném vzorci) jsou v zeolitech v dutinách, kanálcích či pórech, které také mohou obsahovat molekuly vody. Iontová vazba kompenzujícího kationtu v porovnání s kovalentní vazbou

v hlinitokřemičitanové kostře je poměrně slabá. Proto se řada zeolitů využívá jako iontoměniče nebo po vysušení jako molekulová síta (adsorbce malých molekul podle velikosti dutin či pórů) či jako heterogenní katalyzátory. Jejich schopnost katalyzovat chemické reakce souvisí s velikostí dutin na straně jedné a velikostí molekul reakčních složek na straně druhé. Také mají široké uplatnění jako nosiče některých kovů s katalytickými účinky. Vedle přírodních zeolitů, kterých bylo popsáno asi 40, existuje dalších více než sto připravených synteticky. K syntetickým zeolitům patří také rozsáhlá skupina látek, které mají zeolitovou strukturu, ale neobsahují křemík. K těmto látkám patří především *aluminofosfáty*, ve kterých je strukturní jednotka SiO_4 nahrazena skupinou PO_4 .



Obr. 16.8-1 Příklady struktur přírodních křemičitanů.

17. Germanium, cín a olovo

17.1 Výskyt, použití

Germanium je ve stopových množstvích hojně rozšířené, ale jeho minerály jsou velmi vzácné. Používá se především v elektrotechnice jako polovodič a jeho výroba vychází z popílku vzniklého hutnickým zpracováním zinečnatých rud.

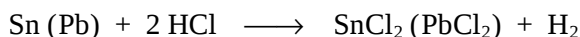
Cín se v přírodě vyskytuje především jako *cínovec (kassiterit)* SnO_2 a olovo jako *galenit* PbS . Cín se z oxidického minerálu získává redukcí uhlíkem. Při výrobě olova se nejdříve sulfid praží na vzduchu za vzniku oxidu siřičitého a oxidu olovnatého a následně se vzniklý oxid olovnatý redukuje uhlíkem. Oba kovy se používají především v metalurgii při výrobě celé řady slitin, jako jsou *bronz, liteřina, zvonovina, Woodův* a *Roseův kov*. Olovo se využívá při výrobě pájky, akumulátorů a dříve také pro výrobu tetraethylolova.

17.2 Vlastnosti

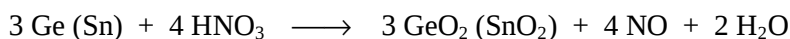
Na strukturách uvedených prvků je patrný růst kovového charakteru ve skupině. Germanium je polokov, tvoří šedobílé, lesklé a křehké krystaly s diamantovou strukturou. Cín existuje ve dvou *alotropických modifikacích*. Při normální teplotě je stálá kovová forma s tetragonální strukturou. Při dlouhodobém vystavení kovové formy nízkým teplotám (pod 13°C) přechází cín na tzv. *cín šedý*, což je nekovová forma s diamantovou strukturou. Olovo je známo pouze jako kujný kov.

Růst kovového charakteru je patrný i na chemických vlastnostech uvedených prvků. Pro germanium je typické oxidační číslo IV a sloučeniny s oxidačním číslem II, jako např. GeO , snadno disproportionují na GeO_2 a germanium. Sloučeniny cínaté jsou mnohem stálější než sloučeniny germanaté, i když vykazují silné redukční vlastnosti. Vzdělání stálosti je patrný např. na oxidu cínatém, který disproportionuje až při teplotě okolo 350°C . U olova je stálější oxidační číslo II a oxid olovičitý je silné oxidační činidlo.

S neoxidujícími kyselinami, jako je kyselina chlorovodíková, germanium nereaguje. Cín a olovo reagují po zahřátí za vývoje vodíku.



S oxidujícími kyselinami, jako je kyselina dusičná, reagují germanium a cín za vzniku oxidů a olovo za vzniku dusičnanu olovnatého.



17.3 Sloučeniny s vodíkem

Jsou známy **germany** obecného vzorce $\text{Ge}_n\text{H}_{2n+2}$ pro $n = 1$ až 5 a jsou zcela analogické silanům. Jsou také na vzduchu nestálé a samozápalné. Připravují se reakcí neoxidující kyseliny se slitinou hořčíku a germania nebo reakcí chloridu germaničitého s $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ (srovnejte kap. 16.3).

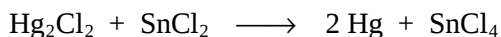
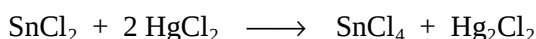
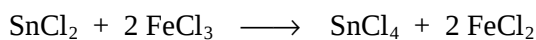
Z binárních sloučenin cínu s vodíkem byl připraven **stannan** SnH_4 a **distannan** Sn_2H_6 redukcí SnCl_4 etherickým roztokem $\text{Li}[\text{AlH}_4]$. Analogické sloučeniny olova byly identifikovány za nízkých teplot v matici.

17.4 Sloučeniny s halogeny

Halogenidy germania, cínu i olova jsou známy pro oxidační čísla II a IV, přičemž v případě germania jsou stálější halogenidy germaničité a u olova halogenidy olovnaté.

Halogenidy germanaté jsou pevné látky, které se připravují reakcí halogenidů germaničitých s germaniem. Při vyšší teplotě snadno disproportionují zpět na germanium a halogenid germaničitý. Z halogenidů germaničitých je nejstálější jodid, který se rozkládá až nad teplotou 550 °C. Fluorid, chlorid a bromid germaničitý jsou těkavé kapaliny, jodid je pevná krystalická látka. Podobnost ke křemíku můžeme nalézt také ve schopnosti tvořit komplexní hexafluorogermaničitany $[\text{GeF}_6]^{2-}$. Na rozdíl od křemíku tvoří germanium také hexachloro a hexabromogermaničitany, což je dáno větší velikostí atomu germania.

Halogenidy cínaté jsou pevné krystalické látky, jejichž struktura je poměrně složitá vzhledem ke schopnosti cínu vytvářet donor-akceptorové vazby se sousedními atomy halogenů a tak zvyšovat své koordinační číslo. V pevném stavu jsou halogenidy cínaté stálé, v roztoku se vyznačují **redukčními vlastnostmi**, což lze dokumentovat např. na reakcích:



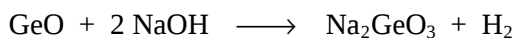
Z halogenidů cíničitých má tendenci vytvářet polymerní struktury pouze fluorid. Chlorid a bromid jsou bezbarvé dýmavé kapaliny, které se snadno hydrolyzují vodou. Ze silně kyselých roztoků lze získat krystalické hydráty jako např. $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Jodid je pevná oranžová látka.

Halogenidy olovnaté jsou stálé, málo rozpustné krystalické látky s převládajícím charakterem iontové vazby. Z halogenidů olovičitých je stálý fluorid. Chlorid se nad teplotou 0 °C rozkládá. Ještě méně stálý je bromid; jodid nebyl připraven.

Podobně jako u germania, u cínu i olova jsou stálé komplexní anionty $[\text{SnX}_6]^{2-}$ a $[\text{PbX}_6]^{2-}$.

17.5 Oxidy, hydroxidy, sulfidy a soli

Oxid germanatý GeO je málo významný. Byl připraven reakcí oxidu germaničitého a germania při teplotě nad 1000 °C. Snadno se oxiduje, což patrné na reakci s NaOH.



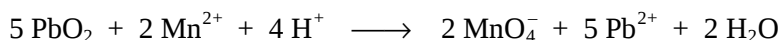
Naproti tomu **oxid germaničitý** GeO₂ je stálý a připomíná oxid křemičitý jak strukturou jedné modifikace, tak i tvorbou různých germaničitanů, které jsou analogické křemičitanům.

Oxid cínatý SnO existuje v celé řadě modifikací. Jedná se o amfoterní oxid, který se rozpouští jak v kyselinách za vzniku solí cínatých, tak i v hydroxidech za vzniku hydroxokomplexů, např. [Sn(OH)₃]⁻. Ze sloučenin cínatých jsou běžné a relativně stálé síran a chlorid. **Oxid cíničitý** SnO₂ má také amfoterní charakter. Při reakci s hydroxidy poskytuje hydroxokomplexy, jako je např. K₂[Sn(OH)₆], který lze tepelně dehydratovat až na K₂SnO₃. Reakcí s horkou kyselinou sírovou vzniká síran cíničitý Sn(SO₄)₂. Typickým rysem chemie cínu v oxidačních číslech II a IV je vznik různých fosforečnanů a fosfatokomplexů.

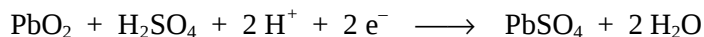
Oxid olovnatý PbO se také rozpouští v kyselinách i hydroxidech. Většina solí olovnatých s anionty s vyšším nábojem, jako jsou např. síran a fosforečnan, je nerozpustná. V hydroxidech je oxid olovnatý rozpustný za vzniku hydroxokomplexů.



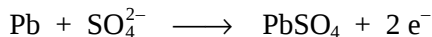
Oxid olovičitý PbO₂ má silné oxidační vlastnosti a je schopen např. oxidovat ionty manganaté až na manganistan.



Podobné oxidační vlastnosti vykazují také soli olovičité, ze kterých jsou nejznámější síran a octan. Vysoký oxidačně-redukční potenciál systému Pb⁴⁺/Pb²⁺ je využíván v tzv. olovených akumulátorech. Akumulátory tvoří olovená katoda a olovená anoda, které jsou ponořeny do roztoku kyseliny sírové. V nabitém akumulátoru je anoda pokryta vrstvou oxidu olovičitého. Při vybíjení probíhá na anodě redukce oxidu olovičitého za vzniku síranu olovnatého, který je nerozpustný a ve formě vrstvy síranu na povrchu zůstává.



Na katodě dochází k oxidaci olova za vzniku síranu olovnatého.



Při nabíjení probíhají reakce opačným směrem, tzn. na anodě se tvoří oxid olovičitý a na katodě vzniká olovo.

Olovo poskytuje dále červený oxid diolovnato-olovičitý Pb₃O₄ (PbO₂ · 2 PbO), který se průmyslově vyrábí a pod názvy *suřík* nebo *minium* se používá v řadě nátěrových hmot s antikorozními účinky.

Ze **sulfidů** lze připravit SnS, PbS, SnS₂ a GeS₂. Tato skutečnost je v souladu se stálostí oxidačních čísel II a IV u uvedených prvků. Sulfid cíničitý se rozpouští v roztocích polysulfidů, jako je žlutý sirník amonný, za vzniku thiocíničitanů.

18. III. hlavní skupina

Elektronová konfigurace valenční sféry ve skupině je ns^2np^1 . Růst elektropozitivního charakteru v periodách od VII. hlavní skupiny k nižším skupinám má za následek, že pouze bor je typický nekov. Ostatní prvky ve skupině mají fyzikální i chemické vlastnosti kovů. Tomu odpovídá výrazný pokles hodnot elektronegativit a hodnot ionizačních potenciálů mezi borem a hliníkem, které jsou uvedeny v tabulce 18-1.

Tab. 18-1 Atomové a fyzikální vlastnosti prvků III. hlavní skupiny.

Prvek	X	$I(1) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	t. t. / °C	t. v. / °C
B	2,04	1090	2180	3650
Al	1,47	786	660	2470
Ga	1,82	760	30	2403
In	1,49	707	157	2080
Tl	1,44	715	303	1457

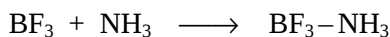
Výrazné rozdíly v teplotách tání mezi borem a hliníkem (tab. 18-1) také odpovídají přechodu od kovalentní vazby k vazbě kovové.

Jak je patrné z tabulky 18-2, typické oxidační číslo ve skupině je +III. Bor jako prvek elektronegativní může nabývat ještě oxidační číslo –III a tvořit boridy. Stálost oxidačního čísla +III ve skupině klesá a v případě thallia je stálejší oxidační číslo +I a soli thallné. Soli thallité mají silné oxidační vlastnosti.

Tab. 18-2 Oxidační čísla prvků III. hlavní skupiny.

B	– III	+ III
Al		+ III
Ga	(+I)	+ III
In	(+I)	+ III
Tl	+ I	+ III

Obvyklý vzrůst elektropozitivního charakteru ve skupině odpovídá i změně charakteru vazeb, které prvky tvoří. Bor tvoří sloučeniny, ve kterých převládá kovalentní charakter a hybridizace sp^2 vzhledem k počtu valenčních elektronů. Vedle uvedené hybridizace tvoří bor řadu sloučenin s hybridizací sp^3 . V těchto případech však atom boru vystupuje jako Lewisova kyselina a vazba je tvořena elektronovým párem donorového atomu. Příkladem přechodu hybridizace sp^2 na sp^3 může být reakce fluoridu boritého s amoniakem za tvorby komplexu obsahujícího vazbu B–N.



Hybridizace sp^2 je u hliníku velice neobvyklá. Halogenidy hlinité vytváří dimery i v plynném stavu a okolí hliníku je tetraedrické s hybridizací sp^3 . Podobně se chovají také organohlinité sloučeniny, jako je např. triethylaluminium. Ve většině anorganických sloučenin hliníku a také u dalších prvků ve skupině však již převládá iontový charakter vazeb.

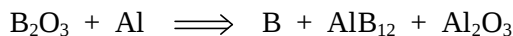
Chemickými vlastnostmi se bor spíše podobá křemíku než hliníku a ostatním prvkům skupiny. Tato skutečnost je vysvětlována **diagonální podobností** v periodickém systému. Podobnost ke křemíku je zřejmá z následujících bodů:

- Elementární bor je polovodič, stejně tak jako křemík; hliník je kov.
- Bor a křemík tvoří velké množství hydridů, které jsou těkavé a hořlavé; hliník tvoří jediný polymerní netěkavý hydrid $(\text{AlH}_3)_x$.
- Halogenidy boru a křemíku se snadno hydrolyzují; halogenidy hlinité se rozpouštějí za vzniku stabilních aqua iontů $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.
- Oxid boritý a oxid křemičitý tvoří skla, která rozpouštějí oxidy kovů; oxid hlinitý se vyznačuje vysokou teplotou tání a je iontový (tavenina vede elektrický proud).
- Kyselina boritá i kyselina křemičitá jsou velmi slabé kyseliny, které nemají bazických vlastností; $\text{Al}(\text{OH})_3$ je amfoterní.

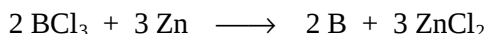
19. Bor

19.1 Výskyt, výroba, použití

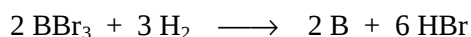
Bor je v přírodě poměrně málo zastoupen. V podobě nejrůznějších boritanů se vyskytuje ve vulkanických oblastech v horkých pramenech a jezerech. Tvoří minerály, z nichž nejznámější jsou *borax* $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ a *sassolin* H_3BO_3 . Bor se vyrábí z oxidu boritého získaného tepelnou dehydratací kyseliny borité. Redukcí hořčíkem nebo jinými elektropozitivními kovy se získává amorfní bor jako hnědý prášek silně znečištěný suboxidem boru, případně boridy. Např. při aluminotermické reakci je vzniklý bor znečištěn boridy hliníku.



Krystalický bor lze získat redukcí chloridu boritého zinkem při teplotě 900 °C



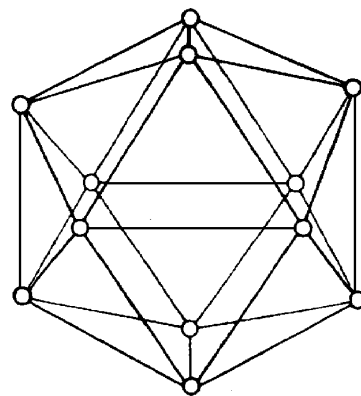
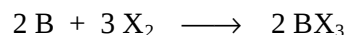
nebo redukcí těkavých sloučenin boru vodíkem na žhavém tantalovém vlákně.



Tato metoda je nejúčinnější a vede k velice čistému produktu.

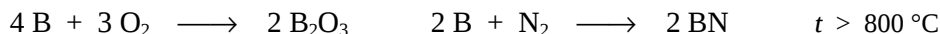
Vedle amorfního boru existuje několik krystalických *alotropických modifikací*. Základem těchto modifikací je většinou molekula B₁₂, která má tvar ikosaedru (obr. 19.1-1).

Chemická reaktivita elementárního boru závisí na jeho čistotě, velikosti částic a především na teplotě. Při normální teplotě reaguje bor pouze s fluorem. Za vyšších teplot se slučuje i s ostatními halogeny a s většinou nekovů.

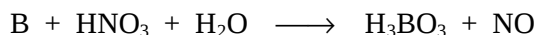


Obr. 19.1-1 Struktura molekuly B₁₂.

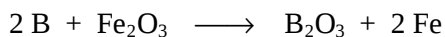
I když tvoří s vodíkem celou řadu sloučenin, **s vodíkem nereaguje**. Při zahřívání na vzduchu vzniká směs oxidu a nitridu.



Za žáru také reaguje s většinou kovů za vzniku boridů. Nereaguje s hydroxidem sodným ani v tavenině. Rozpouští se až v oxidující alkalické tavenině Na₂CO₃/NaNO₃ při teplotě 900 °C. Nerozpouští se v běžných neoxidujících kyselinách. Rozpouští se však v horké kyselině dusičné a velmi účinná je směs kyseliny dusičné a kyseliny sírové.

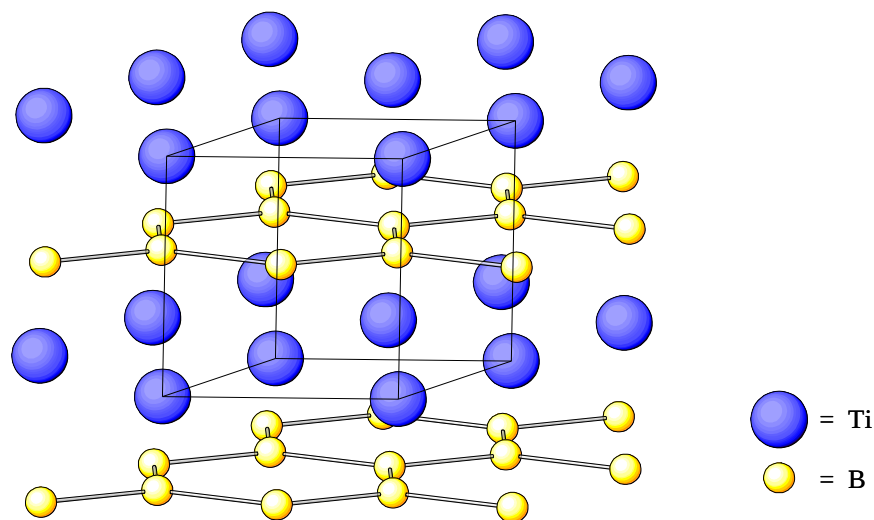


Podobně jako uhlík a křemík, ale i hliník, se bor vyznačuje velkou afinitou ke kyslíku a je schopen za vysoké teploty redukovat oxidy kovů.

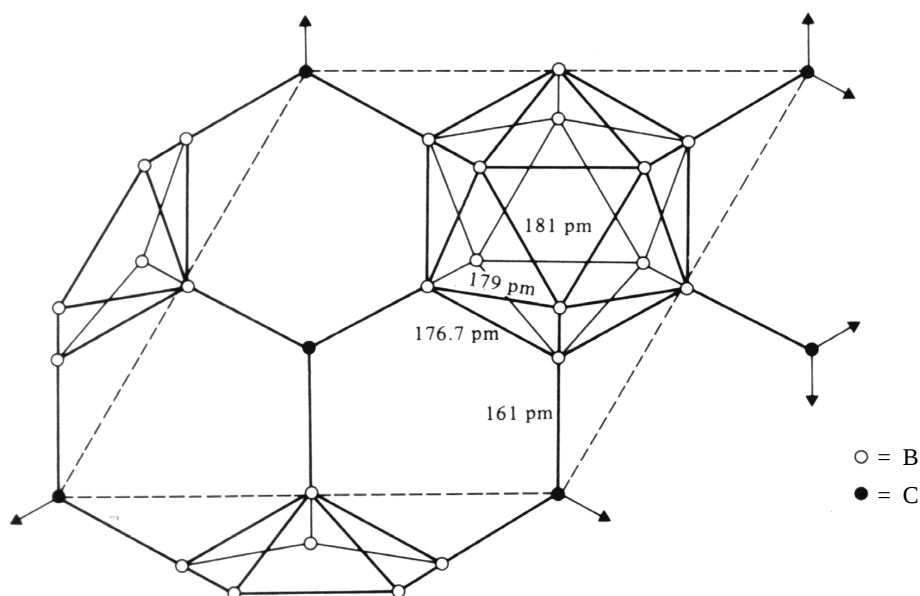


19.2 Boridy

Bor tvoří s kovy boridy, které se vyznačují značně rozmanitou stechiometrií od poměru 5 : 1 v M₅B ku poměru 1 : 66 v MB₆₆. Důvodem této rozmanitosti je schopnost atomů boru vázat se mezi sebou a vytvářet různé strukturní motivy. Izolované atomy boru najdeme především u boridů bohatých na kov typu M₃B, kde M = Co, Ni, Pd, Pt a další přechodné kovy. Atomy boru spojené do dvojic můžeme pozorovat např. u Cr₃B₂. Pro boridy přechodných kovů je velice časté polymerní, řetězovité uspořádání atomů boru, které je možné najít u typů MB nebo M₃B₄. Spojení těchto řetězců nebo jejich rozvětvení dává vzniknout dalším typům. Příkladem může být TiB₂, jehož struktura je znázorněna na obr. 19.2-1. Struktura boridů bohatých na bor odpovídá tvorbě oktaedrů (MB₆) nebo ikosaedrů (MB₁₂) atomů boru. Vzájemné spojování oktaedrů nebo ikosaedrů bylo pozorováno v typech MB₁₀ nebo MB₆₆. Vedle kovů vytváří bor binární sloučeniny i s prvky vyšší elektronegativity. Jako příklad je na obr. 19.2-2 uvedena struktura karbidu boru B₄C, která obsahuje ikosaedry B₁₂.



Obr. 19.2-1 Struktura TiB_2 .



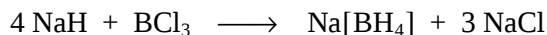
Obr. 19.2-2 Struktura B_4C .

Boridy se nejčastěji připravují přímou reakcí prvků nebo reakcí oxidů kovů s borem. Jsou dobrými vodiči a připomínají intersticiální karbidy a nitridy kovů. Většinou jsou neobyčejně stabilní a chemicky nereaktivní. Rozkládají se působením oxidačních činidel v zásaditém prostředí. Reaktivnější jsou pouze boridy kovů I. a II. hlavní skupiny s výrazně iontovým charakterem vazeb.

Celá řada boridů má vzhledem ke svým vlastnostem významné uplatnění. Uvedený TiB_2 má t. t. 3000°C a používá se k výrobě lopatek plynových turbín. Vlákna z karbidu boru se využívají v konstrukci křídel letadel.

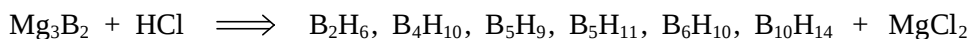
19.3 Sloučeniny s vodíkem – borany

Bor tvoří s vodíkem celou řadu sloučenin, které se nazývají **borany**. Nejjednodušší sloučenina boru s vodíkem je anion $[\text{BH}_4]^-$. Příslušné soli se připravují z halogenidů redukcí hydridem sodíku nebo lithia.



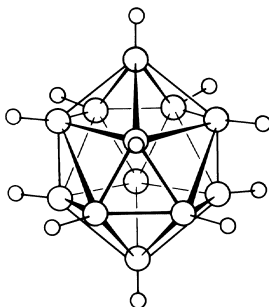
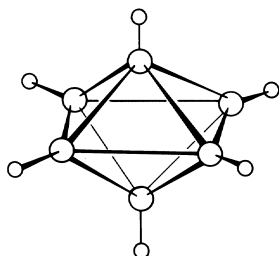
Uvedený tetrahydridoboritan sodný je důležité redukční činidlo, které se vyrábí průmyslově. **Anion je izoelektronový s molekulou methanu.** Atomy vodíku v aniontu $[\text{BH}_4]^-$ je možné nahradit alkylem nebo arylem. Nejznámější je tetrafenylboritan sodný. Podobně jako uhlík vytváří také bor rozsáhlou skupinu sloučenin s vodíkem. Struktury boranů jsou však složitější než struktury uhlovodíků.

Borany byly poprvé připraveny na začátku minulého století reakcí boridu hořečnatého s roztokem kyseliny chlorovodíkové. Touto reakcí byla získána směs boranů, jejíž hlavní představitelé jsou uvedeni v následující rovnici:

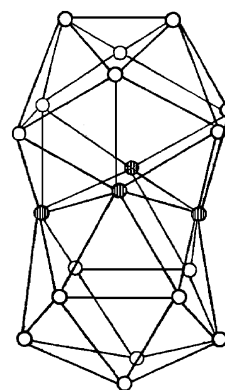


Borany se dají rozdělit do několika skupin, přičemž jejich struktury jsou v relaci ke struktuře elementárního boru.

Closo-borany (z řečtiny, *clovo* znamená klec) obecného vzorce $[\text{B}_n\text{H}_n]^{2-}$ pro $n = 6$ až 12 jsou známy většinou v aniontové formě. Struktura aniontu $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ má tvar oktaedru a struktura aniontu $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ má tvar ikosaedru (obr. 19.3-1) se skupinami B–H ve vrcholech.



Obr. 19.3-1 Struktura *closo*- $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ a *closo*- $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$.

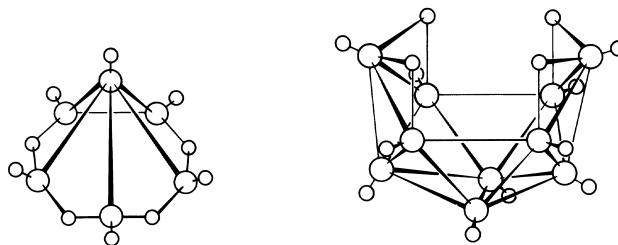


Obr. 19.3-2 Struktura *closo*- $\text{B}_{20}\text{H}_{16}$.

Na struktury aniontů *closo*-boranů pro B_7 až B_{11} je možné se dívat jako na postupný přechod mezi oktaedrem a ikosaedrem.

Spojením nebo průnikem jednoduchých útvarů dostaneme složitější struktury *closo*-boranů, které mají odlišnou stechiometrii. Jako příklad lze uvést *closo*- $\text{B}_{20}\text{H}_{16}$ na obrázku 19.3-2. Otevřená kolečka ve struktuře $\text{B}_{20}\text{H}_{16}$ odpovídají skupinám B–H a plná kolečka představují pouze atomy boru. Uvedený typ boranů je velmi stálý.

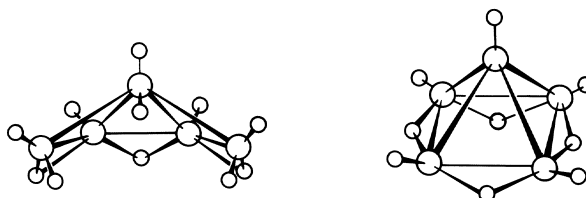
Nido-borany mají obecný vzorec B_nH_{n+4} . Struktura některých boranů tohoto typu je znázorněna na obr. 19.3-3 (a též 19.3-4). Z uvedených struktur je zřejmé, že strukturní motiv ikosaedru, známý ze struktury elementárního boru, je základem i struktury těchto boranů. Struktury uvedeného typu nejsou většinou uzavřené a připomínají hnízdo (řecky *nidos*), a proto se takto označují. Ze struktur boranů je patrné, že počet vazeb B–B převyšuje vaznost boru a dále zde můžeme pozorovat vazby B–H–B.



Obr. 19.3-3 Struktura boranů *nido*- B_6H_{10} a *nido*- $B_{10}H_{14}$.

Borany obecného vzorce *nido*- B_nH_{n+4} jsou relativně stabilní. Rozkládají se až při zahřátí nad teplotu 150 °C. Diboran až pentaboran jsou za normálních podmínek plyny, hexa- až oktaboran jsou kapaliny a dekaboran je pevná látka.

Jako **arachno-borany** se označují borany obecných vzorců B_nH_{n+6} . Jejich struktury jsou opět odvozeny od ikosaedru, ale jsou otevřenější vzhledem k většímu počtu B–H–B vazeb. Připomínají pavučiny (řecky *arachne*). Struktura *arachno*- B_5H_{11} je znázorněna na obr. 19.3-4. Pro porovnání je zde uvedena také struktura *nido*- B_5H_9 .



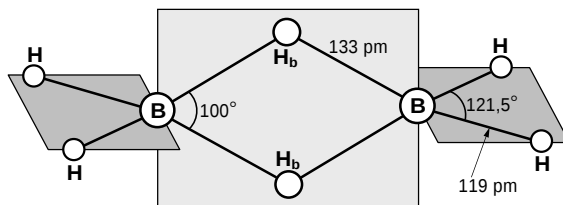
Obr. 19.3-4 Struktura *arachno*- B_5H_{11} a *nido*- B_5H_9 .

Borany obecného vzorce B_nH_{n+6} jsou méně stabilní. Pentaboran B_5H_{11} se rozkládá již za laboratorní teploty.

Vedle uvedených typů existují ještě tzv. *hypho*-borany (*hyphe* znamená síť) a *conjuncto*-borany (z latinského *coniuncto* – spojuji). Uvedené typy boranů se vyznačují malou stálostí a většina typů je známá pouze v aniontové formě.

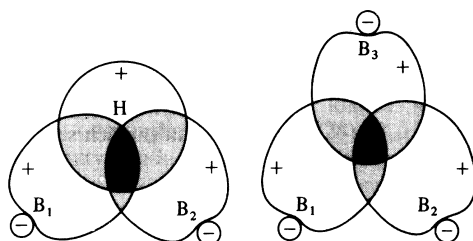
Atomy boru ve struktuře boranů mohou být substituovány jinými atomy, jako jsou uhlík, dusík nebo síra. Nejznámější jsou tzv. **karborany**, které ve struktuře obsahují atomy uhlíku. Velmi známý je 1,2-dikarba-*closo*-dekaboran, jehož struktura odpovídá ikosaedru (obr. 19.3-1), ve kterém jsou dvě sousední skupiny B–H[−] nahrazeny izoelektronovými skupinami C–H.

Ze znázorněných struktur a počtu elektronů, které má bor k dispozici, je zřejmé, že k popisu vazby nemůžeme použít běžnou představu vazby tvořené elektronovým párem. V kapitole 3.3.1 prvního dílu skript je popsána vazba v elektrondeficitních systémech, kterou můžeme použít také k popisu vazby v boranech. Struktura nejjednoduššího boranu B_2H_6 je znázorněna na obr. 19.3-5.



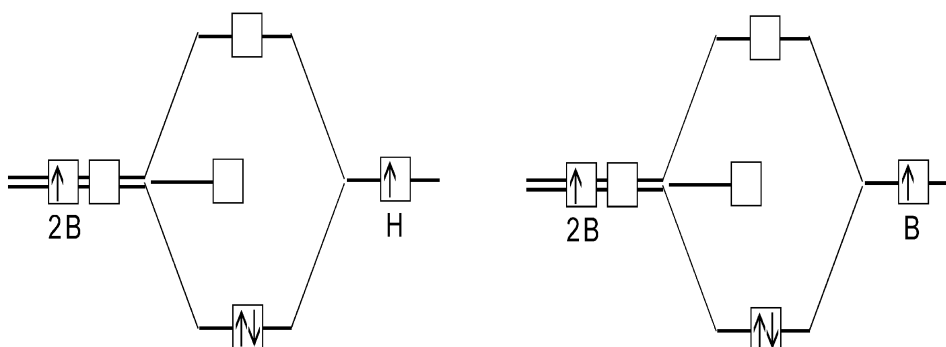
Obr. 19.3-5 Struktura B_2H_6 .

Z uvedené struktury je patrné, že na atomy boru jsou vázány čtyři atomy vodíku a okolí atomů boru odpovídá deformovanému tetraedru. Vedle terminálních atomů vodíku, které jsou vázány běžnými kovalentními vazbami, existují atomy můstkové. Můstkový atom vodíku je vázán ke dvěma atomům boru, avšak tato vazba $B-H-B$ má k dispozici pouze dva elektrony. Dochází proto k překryvu tří orbitalů, jak je naznačeno na obrázku 19.3-6. Tyto tři atomové orbitály se kombinují podle známých pravidel na tři orbitály molekulové, tj. orbital vazebný, protivazebný a nevazebný.



Obr. 19.3-6 Překryv orbitalů v systémech $B-H-B$ a $B-B-B$.

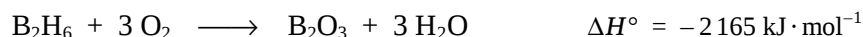
Diagramy molekulových diagramů pro systémy $B-H-B$ a $B-B-B$ jsou znázorněny na obr. 19.3-7.



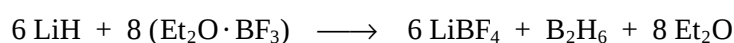
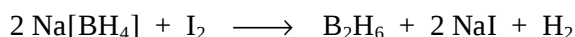
Obr. 19.3-7 Diagramy molekulových orbitalů při vzniku třístředové vazby.

Pro jednoduchost je uvažován pouze jeden hybridizovaný sp^3 orbital z každého atomu boru. Uvedená vazba se nazývá **třístředová vazba**. Třístředová vazba také vzniká při spojení atomů boru bez účasti atomů vodíku. Tato vazba je základem molekulárního skeletu vyšších boranů.

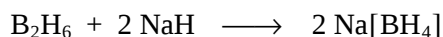
Všechny borany jsou velice reaktivní a řada z nich je na vzduchu samozápalných, zvláště za vyšší vlhkosti.



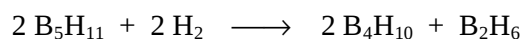
Většina boranů se připravuje pyrolýzou nejjednoduššího boranu, tj. diboranu, za daného tlaku, teploty a reakční doby. Pečlivý výběr těchto parametrů umožňuje optimalizovat reakci tak, aby v reakční směsi převládal očekávaný produkt. Výchozí diboran se připravuje z tetrahydridoboritanu sodného $\text{Na}[\text{BH}_4]$ reakcí s jodem nebo reakcí hydridu lithného s etherátem fluoridu boritého.



Diboran můžeme reakcí s hydridem sodným převést zpět na tetrahydridoboritan sodný.



Podle reakčních podmínek můžeme borany vzájemně převádět jeden v druhý. Např. při teplotě 100°C reaguje pentaboran s vodíkem podle následující rovnice:

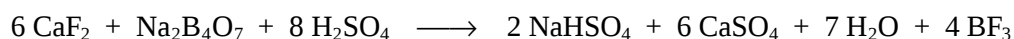


Naopak, při vhodném dodržování teplotního programu v oblasti 120 až -30°C reaguje směs tetraboranu s diboranem za vzniku pentaboranu a vodíku.

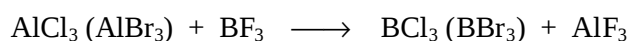
19.4 Halogenidy boru

Bor tvoří s halogeny dva typy halogenidů. Vedle očekávaných trihalogenidů BX_3 je popsán typ B_2X_4 .

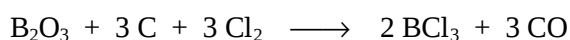
Trihalogenidy jsou monomerní a tvar jejich molekul odpovídá rovnostrannému trojúhelníku, tzn. sp^2 hybridizaci na atomu boru. Fluorid je za normálních podmínek plyn, stejně jako chlorid (t. v. chloridu je $12,5^\circ\text{C}$). Bromid je kapalina a jodid je nízkotající pevná látka. Fluorid se připravuje působením fluoridu vápenatého a kyseliny sírové na borax nebo oxid boritý.



Ostatní trihalogenidy borité se připravují působením fluoridu boritého na odpovídající halogenid hlinitý.



Průmyslově se chlorid i bromid vyrábějí reduktivní chlorací oxidu v přítomnosti uhlíku.

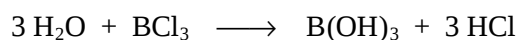


Fluorid boritý BF_3 se svými vlastnostmi odlišuje od ostatních trihalogenidů. Poměrně snadno reaguje s nadbytkem fluoridů za vzniku tetrafluoroboritanového aniontu $[\text{BF}_4]^-$. Analogické tetrachloridové a tetrabromidové anionty nejsou běžné a vznikají pouze v přítomnosti velkých komplementárních kationtů, jako jsou Rb^+ a Cs^+ .

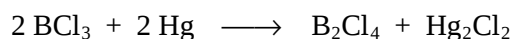
Fluorid tvoří také celou řadu aduktů s organickými sloučeninami, jako jsou alkoholy, ketony, ethery, aminy atp. Příkladem mohou být již uvedené $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ a $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$. Tyto adukty však mají **charakter komplexních sloučenin**, protože se fluorid boritý vůči donorovým atomům chová jako Lewisova kyselina. Rozdílné je také chování vůči vodě. Fluorid boritý reaguje s vodou za vzniku stabilního $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$, který také můžeme formulovat vzorcem uvedeným v následující rovnici:



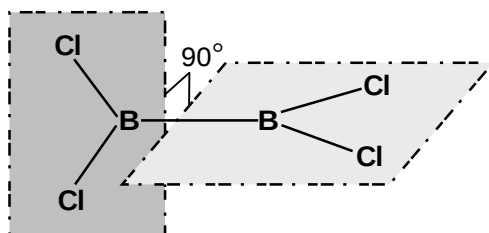
Ostatní halogenidy se hydrolyzují za vzniku kyseliny borité.



Tetrahalogenidy diborité nejsou tak důležité jako trihalogenidy. Nejlépe prostudovaný je B_2Cl_4 , který se připravuje působením elektrického výboje mezi rtuť a měděnou elektrodou na plynný BCl_3 .



Struktura molekula B_2Cl_4 je znázorněna na obrázku 19.4-1.



Obr. 19.4-1 Struktura B_2Cl_4 v plynné fázi.

Jak je z obr. 19.4-1 patrné, molekula obsahuje vazbu $\text{B}-\text{B}$. Vzájemné natočení skupin $-\text{BCl}_2$ se liší v plynné a pevné fázi. Na rozdíl od znázorněné struktury v plynné fázi je v pevné fázi struktura B_2Cl_4 planární. Uvedené tetrahalogenidy jsou látky nestálé; nejstálější je fluorid a stálost klesá směrem k jodidu. Již bromid se nedá vzhledem k rychlosti rozkladu získat jako čistý.

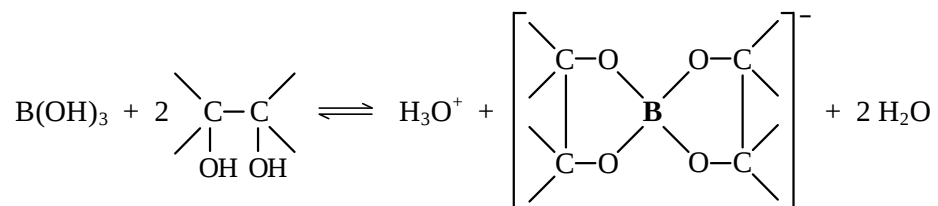
19.5 Oxid boritý a kyselina boritá

Dehydratací kyseliny borité se získá **oxid boritý** B_2O_3 . Za běžných podmínek dehydratace za vysoké teploty vede ke sklovitému produktu. Krystalický oxid boritý se získá dlouhodobou dehydratací za sníženého tlaku při teplotě $300\text{ }^\circ\text{C}$. Roztavený oxid boritý snadno rozpouští oxidy řady kovů za vzniku charakteristicky zabarvených boritanových skel. Jeho hlavní použití je ve sklářském průmyslu pro výrobu tzv. *borosilikátových skel*, která se vyznačují malým koeficientem tepelné roztažnosti. Do této skupiny patří i skla Pyrex nebo Simax (Kavalier), která se používají pro výrobu laboratorního nádobí a varného skla.

Oxid boritý reaguje s vodou za vzniku slabé kyseliny borité. **Kyselina boritá** H_3BO_3 je trojsytná kyselina, která se ve vodném roztoku chová jako jednosytná

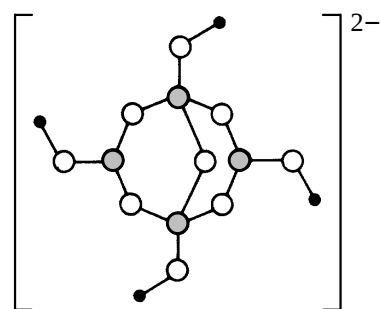


Z uvedené rovnice je patrný odlišný způsob disociace H^+ , který je spojen ze vznikem aniontu $\text{B}(\text{OH})_4^-$. Tomu odpovídá i vysoká hodnota $\text{p}K_1$. Kyselost H_3BO_3 se výrazně zvýší v přítomnosti vícesytných alkoholů, jako jsou glycerol, mannitol, sacharidy atp. Např. po přidání mannitu poklesne hodnota $\text{p}K$ na 5,15 – to znamená, že se koncentrace protonů zvýší 10^4 krát. Vysvětlení tohoto jevu nabízí následující reakce:



Částečnou tepelnou dehydratací kyseliny trihydrogenborité můžeme získat kyselinu hydrogenboritou (metaboritou) HBO_2 , která existuje v několika modifikacích.

Podobnost boru ke křemíku je možné pozorovat i na solích kyseliny borité. Boritany mají obdobně jako křemičitany tendenci vytvářet polyanionty. Např. $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ obsahuje diboritan $[\text{O}_2\text{B}-\text{O}-\text{BO}_2]^{4-}$, cyklický anion je obsažen v $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_6$, nebo lineární řetězce obsahuje metaboritan vápenatý CaB_2O_4 . Boritanové anionty jsou planární s sp^2 hybridizací na atomu boru. Nejdůležitější solí kyseliny borité je **borax**, běžně uváděný jako $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Struktura aniontu je znázorněna na obrázku 19.5-1.

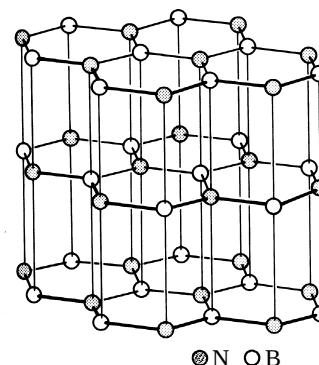


Obr. 19.5-1 Struktura aniontu $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$.

Z obr. 19.5-1 je patrné, že anion obsahuje dva atomy boru s hybridizací sp^2 a dva s hybridizací sp^3 . Vzhledem ke struktuře aniontu by se tedy měl vzorec boraxu psát jako $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

19.6 Sloučeniny boru s dusíkem

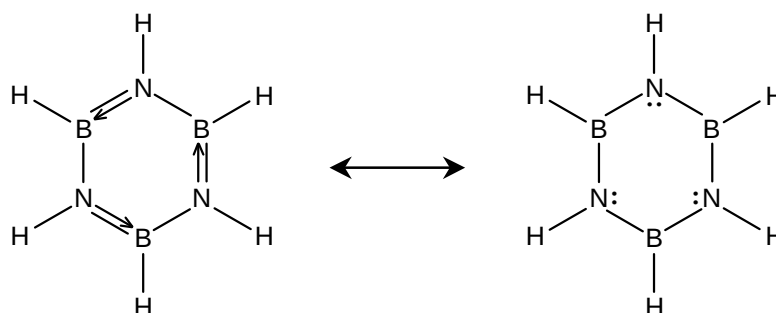
Jednotka B–N je izoelektronová s jednotkou C–C a také její průměrná elektronegativita je blízká elektronegativitě uhlíku. Z těchto důvodů můžeme nalézt řadu sloučenin boru a dusíku, které jsou analogické organickým sloučeninám. Již nitrid boru BN, který vzniká např. tavením směsi B_2O_3 s NH_4Cl , má vrstevnatou strukturu, ve které atomy dusíku a boru vytváří spojené šestičlenné cykly (obr. 19.6-1).



Obr. 19.6-1 Struktura nitridu boru.

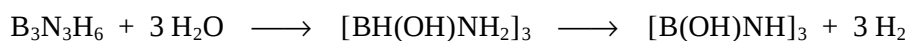
Podobně jako v grafitu i v nitridu boritém můžeme pozorovat příspěvek p -vazeb uvnitř vrstev. Tato skutečnost vyplývá ze vzdáleností B–N. Při teplotě $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ a vysokého tlaku lze převést uvedený typ nitridu boritého na typ s kubickou strukturou s mřížkovou konstantou podobnou jako u diamantu.

Jako další příklad podobnosti sloučenin boru a dusíku k organickým sloučeninám můžeme ukázat molekulu **borazinu** $B_3N_3H_6$, jehož vzorec je znázorněn na obr. 19.6-2.



Obr. 19.6-2 Rezonanční struktury borazinu.

Také skupina $-BH=NH-$ je izoelektronová se skupinou $-CH=CH-$, takže je pochopitelné, že borazin je analogický benzen. I některé fyzikální vlastnosti, jako např. teplota varu (benzen $78\text{ }^{\circ}\text{C}$, borazin $80\text{ }^{\circ}\text{C}$), jsou si u obou sloučenin podobné. Aromatický charakter borazinu je však malý, a reaktivita obou sloučenin je značně rozdílná. Borazin se snadno hydrolyzuje vodou již při teplotě $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ a hydrolyza dále pokračuje při teplotě $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ za uvolnění vodíku.



20. Hliník

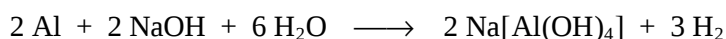
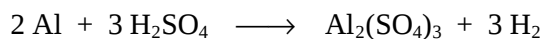
20.1 Výskyt, výroba, použití

Hliník je na zemi značně rozšířený prvek. V přírodě se nachází především ve formě různých hlinitokřemičitanů. Vyrábí se však výhradně z *bauxitu*, který se rozpouští v roztoku hydroxidu sodného v autoklávu při teplotě okolo 160 °C.

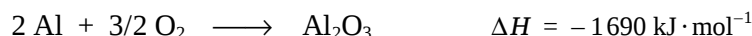


Oxid hlinitý, hlavní součást bauxitu, přechází do roztoku a Fe_2O_3 se spolu s dalšími nerozpustnými nečistotami se odstraňuje usazováním nebo filtrací. Po ochlazení a zředění vodou se k roztoku přidá malé množství krystalického $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, čímž se iniciuje vyloučení čistého hydratovaného oxidu hlinitého z roztoku. Některé technologie alkalický roztok neutralizují zaváděním oxidu uhličitého, aby se zlepšilo vylučování oxidu hlinitého. Takto vyčištěný, krystalický oxid hlinitý se zahříváním při teplotě okolo 1200 °C převede na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Získaný oxid se rozpouští v roztaveném kryolitu $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ v elektrických pecích, ve kterých dochází k elektrolytickému vylučování hliníku na grafitové katodě, která tvoří dno pece.

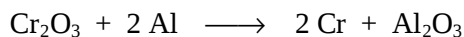
Hliník krystalizuje v kubické soustavě s plošně centrovanou mřížkou charakteristickou pro většinu kovů. Na vzduchu se rychle pokrývá vrstvou oxidu, která výrazně snižuje jeho reaktivitu. Tato vrstva způsobuje, že je odolný vůči vodě, i když standardní elektroodový potenciál hliníku je $-1,66 \text{ V}$. Když se tato ochranná vrstva poruší, např. amalgamováním, stává se hliník dobrým redukčním činidlem. Hliník se rozpouští v kyselinách i v alkalických hydroxidech, což souvisí s jeho amfoterní povahou.



Hliník má značnou afinitu ke kyslíku a slučovací teplo této reakce je výrazně vyšší než u reakcí většiny kovů s kyslíkem.



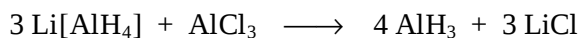
V praxi se využívá uvedené rozdílné afinity ke kyslíku k přípravě kovů aluminotermickou redukcí jejich oxidů, např. Mn_3O_4 a Cr_2O_3 .



Hliník se široce používá čistý nebo ve formě různých slitin s mědí, hořčíkem, zinkem, manganem a křemíkem v celé řadě odvětví. Jeho předností je nízká hustota, odolnost vůči povětrnostním vlivům a snadná opracovatelnost. Malá mechanická pevnost se zvyšuje ve slitinách. Mezi nevýhody patří skutečnost, že se hliníkové díly špatně svařují a pájí, vzhledem vrstvě oxidu na povrchu.

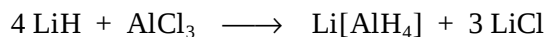
20.2 Hydridy hliníku

Hliník tvoří s vodíkem jediný binární hydrid AlH_3 . Uvedený hydrid vzniká reakcí tetrahydrido-hlinitanu lithného s chloridem hlinitým v etheru.

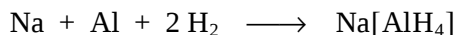


Hydrid hlinitý je bezbarvá, netěkavá, pevná látka polymerního charakteru, s vazbami $\text{Al}-\text{H}-\text{Al}$. Nad teplotou 150°C se rozkládá. Jedná se o silně redukční činidlo. S vodou bouřlivě reaguje za vývoje vodíku. Struktura AlH_3 ukazuje, že atom hliníku je obklopen šesti atomy vodíku. Vzdálenosti $\text{Al}-\text{H}$ a úhly vazeb $\text{Al}-\text{H}-\text{Al}$ ukazují na existenci třístředové vazby, podobně jako v boranech.

Pro použití v laboratoři a některé průmyslové aplikace je mnohem důležitější tetrahydrido-hlinitan lithný. Uvedený $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ se připravuje reakcí hydridu lithného a chloridu hlinitého v etheru.



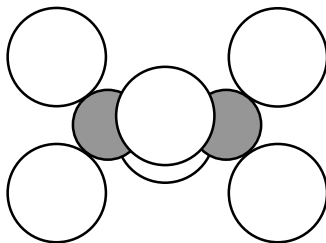
Některé tetrahydridohlinitany vznikají přímou syntézou:



Oproti $\text{Li}[\text{BH}_4]$ je $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ méně stálý, rozkládá se již při teplotě okolo 100°C .

20.3 Halogenidy hliníku

Fluorid hlinitý AlF_3 se připravuje reakcí oxidu hlinitého s plynným fluorovodíkem při teplotě 700°C . Fluorid hlinitý je iontová sloučenina, je netěkavý a nerozpustný. Koordinační číslo hliníku ve struktuře je 6. **Ostatní halogenidy** se připravují exotermní reakcí hliníku s halogenem. Takto připravený chlorid hlinitý je v plynném stavu dimerní a koordinací číslo hliníku je 4. Ze struktury na obr. 20.3-1 je zřejmé, že dvě jednotky AlCl_3 jsou spojené můstky, tvořené dvěma atomy chloru tak, že svými volnými elektronovými páry zasahují do vakantních orbitalů hliníku. Jedná se tedy o di-*m*-chloro-bis(dichlorohlinitý) komplex.



Obr. 20.3-1 Dimer chloridu hlinitého v plynné fázi.

Obdobná struktura existuje také v tavenině chloridu hlinitého. Pevný chlorid hlinitý je krystalická látka s vrstevnatou strukturou a koordinačním číslem hliníku 6. Koordinací číslo u bromidu a jodidu hlinitého je 4 a to v plynné, kapalně i pevné fázi. To je dáno větším poloměrem atomů bromu a jodu. Chlorid hlinitý se vyrábí průmyslově vzhledem k jeho uplatnění jako katalyzátoru při Friedelově-Craftsově syntéze.

Zcela jinou strukturu mají hydráty uvedených látek. Rozpuštěním hliníku nebo čerstvě sráženého oxidu hlinitého v kyselině chlorovodíkové získáme hexahydrát chloridu hlinitého. Ve struktuře nejsou atomy chloru na hliník přímo vázány, ale vystupují jako anionty. Kationty hlinité jsou obklopeny molekulami vody a tvoří částice $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

20.4 Hydroxid a oxid hlinitý

Hydroxid hlinitý $\text{Al}(\text{OH})_3$ má amfoterní povahu. Amorfni hydroxid hlinitý se sráží z roztoků solí hlinitých již v rozmezí pH 3 až 5. V kyselinách se rozpouští za vzniku solí hlinitých a v roztocích alkalických hydroxidů za vzniku hydroxohlinitanů. Roztoky hydroxohlinitanů jsou značně viskózní vzhledem k propojení jednotlivých částic vodíkovými můstky, které zprostředkují molekuly vody.

Krystalický hydroxid hlinitý $\text{Al}(\text{OH})_3$ se vyskytuje v přírodě jako minerál *gibbsit* nebo *bayerit*. V přírodě se vyskytuje také hydroxid-oxid hlinitý $\text{Al}(\text{O})\text{OH}$ jako minerál *boehmit* nebo *diaspor*. Kromě bayeritu jsou všechny formy také obsaženy v bauxitu.

Oxid hlinitý Al_2O_3 lze připravit dehydratací uvedených hydroxidů. Dehydratací diasporu vzniká přímo *korund* (α - Al_2O_3). Zbývající modifikace $\text{Al}(\text{OH})_3$ přecházejí v řadu forem Al_2O_3 , z nichž nejdůležitější je g - Al_2O_3 , který až při teplotách nad 850 °C přechází na α - Al_2O_3 . Korund má dobře definovanou strukturu s nejtěsnějším hexagonálním uspořádáním atomů kyslíku a s atomy hliníku umístěnými symetricky v oktaedrických dutinách. Korund je mimořádně tvrdá látka, chemicky odolná, kterou lze převést do roztoku pouze tavením s KHSO_4 . Modifikace g - Al_2O_3 má strukturu připomínající spinel. Jedná se o látku měkkou, s velkým povrchem, dobře rozpustnou v roztocích kyselin a hydroxidů. Je výborným selektivním adsorbentem a používá se v chromatografii. Velké krystaly α - Al_2O_3 , čiré nebo zabarvené příměsími přechodných kovů, jsou ceněny jako drahokamy, např. *rubín* (červený, Cr^{3+}) a *safír* (modrý, $\text{Fe}^{2+/3+}$, Ti^{4+}).

20.5 Soli hlinité

Rozpuštěním amorfniho hydroxidu hlinitého v minerálních kyselinách získáme soli hlinité. Tyto soli jsou hydráty, ve kterých ionty hlinité tvoří hexaaquaionty $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Hliník netvoří uhličitany, protože se přednostně sráží hydroxid hlinitý. Nejdůležitější soli hlinité jsou tzv. *kamence*, podvojně sírany obecného vzorce $\text{M}^I\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. V kamencích jsou molekuly vody vázány v hexaaquaiontech $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ a $[\text{M}^I(\text{H}_2\text{O})_6]^+$.

21. Gallium, indium, thallium

Uvedené prvky jsou měkké nízkotající kovy (viz tabulka 18.1), v přírodě nejsou příliš zastoupeny (10^{-4} až 10^{-5} %). Gallium a indium jsou přítomny ve sfaleritu ZnS , ze kterého se také získávají. Thallium je obsaženo v malé míře v pyritu a z pyritových výpalků je také izolováno. Čisté kovy se připravují elektrolyticky z roztoků svých solí.

Gallium se z uvedených prvků nejvíce svými chemickými vlastnostmi podobá hliníku. Má amfoterní povahu, rozpouští se v kyselinách i alkalických hydroxidech, chlorid gallitý je v plynném stavu dimerní, netvoří uhličitan a snadno tvoří kamence. Také v krystalických modifikacích oxidu gallitého a hlinitého najdeme mnoho společného. Na rozdíl od hliníku tvoří gallium chlorid empirického vzorce GaCl_2 . Nejedná se však o chlorid s oxidačním číslem gallia +II. Iontovou strukturu tvoří tetraedry $[\text{GaCl}_4]^-$ a kationty Ga^+ . Oxidační číslo +I a ionty Ga^+ byly nalezeny v řadě dalších sloučenin.

Indium je bazičtější než hliník a gallium. Nerozpouští se v alkalických hydroxidech a chlorid inditý již netvoří dimer v plynném stavu. Obdobně jako chlorid i ostatní halogenidy mají iontovější charakter vazby, vyznačují se vyššími teplotami tání a jejich taveniny vedou elektrický proud. Podobně jako gallium tvoří indium některé sloučeniny v oxidačním stavu +I.

Thallium je silně toxický prvek, který se svými chemickými vlastnostmi výrazně liší od výše uvedených prvků. Rozpouští se ve zředěných minerálních kyselinách za vzniku solí thallných. V kyselině chlorovodíkové se thallium nerozpouští, protože se kov pokrývá nerozpustným TlCl . S výjimkou dobře rozpustného TlF jsou obdobně nerozpustné další halogenidy thallné. Uvedený trend tak ukazuje na podobnost s halogenidy stříbrnými. Podobně jako halogenidy stříbrné jsou halogenidy thallné také fotosensitivní. Soli oxokyselin jsou dobře rozpustné. Ion thallný je svým poloměrem blízký poloměru K^+ a tak může ion draselný v řadě sloučenin zastupovat, tj. tvořit tuhé roztoky. Jeho podobnost k alkalickým kovům také dokumentuje hydroxid thallný TlOH , který je ve vodě rozpustný. Soli thallité mají výrazné oxidační vlastnosti a snadno se rozkládají. Hydratovaný chlorid thallitý se připravuje zaváděním chloru do vodné suspenze TlCl .

22. II. hlavní skupina

22.1 Charakteristika skupiny

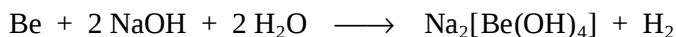
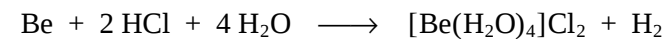
Prvky uvedené skupiny vykazují fyzikální vlastnosti kovů a v chemických vlastnostech převažuje jejich elektropozitivní charakter. Je to pochopitelné vzhledem ke konfiguraci valenční sféry, která je ns^2 . Ale i u této skupiny můžeme pozorovat vzrůst elektropozitivního charakteru v rámci skupiny, což je patrné i z některých atomových a fyzikálních vlastností uvedených v tab. 22.1-1.

Tab. 22.1-1 Atomové a fyzikální vlastnosti prvků II. hlavní skupiny

Prvek	X	$I(1) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$I(2) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	t. t. / °C	t. v. / °C
Be	1,47	898	1762	1287	~ 2500
Mg	1,23	736	1449	649	1105
Ca	1,04	589	1144	839	1494
Sr	0,99	548	1060	768	1381
Ba	0,97	503	960	727	~ 1850
Ra		508	975	~ 700	~ 1700

Jedná se především o pokles hodnot elektronegativity X od beryllia k vápníku a s tím související pokles hodnot ionizačních energií. Na hodnotách ionizačních energií pro jednotlivé prvky vidíme, že hodnota druhé ionizační energie je menší než dvojnásobek hodnoty první ionizační energie, $I(2) < 2 \times I(1)$, tzn. že uvedené kovy tvoří velmi snadno ionty s oxidačním číslem +II. Jiné oxidační číslo u uvedených prvků nebylo pozorováno.

Podle chemického chování z uvedené skupiny můžeme vyčlenit vápník, stroncium a baryum. Uvedené prvky se vyznačují silně elektropozitivními vlastnostmi a vzájemnou podobností ve skupině. Také se skupinově nazývají **kovy alkalických zemin**. Na druhé straně beryllium je prvek amfoterní, který se svými vlastnostmi nejvíce podobá hliníku. Tato podobnost je vysvětlována **diagonální podobností** v periodickém systému. Obdobně jako hliník reaguje s kyselinami i hydroxidy:



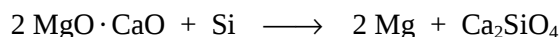
Vedle zmíněných amfoterních vlastností se diagonální podobnost k hliníku projevuje ve struktuře a vlastnostech hydridů, halogenidů a halogenokomplexů typu $[\text{BeX}_4]^{2-}$, které vykazují kovalentní a polymerní charakter. Halogenidy ostatních prvků ve skupině mají charakter iontový.

Hořčík tvoří přechod mezi amfoterním berylliem a kovy alkalických zemin. Hydroxid hořečnatý je na rozdíl od hydroxidů kovů alkalických zemin ve vodě prakticky nerozpustný.

22.2 Prvky, výskyt, výroba použití

Nejdůležitějším minerálem **beryllia**, ze kterého se také vyrábí, je *beryl* $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$. Princip výroby spočívá v rozpuštění berylu v koncentrované kyselině sírové. Nerozpuštěný SiO_2 se odstraní a z roztoku se následně oddělí ionty hlinité jako málo rozpustný kamenec hlinito-amonný. Po neutralizaci hydroxidem sodným se vyloučí nerozpustný $\text{Be}(\text{OH})_2$. Ten se převádí na chlorid a kovové beryllium se získá elektrolyticky z taveniny směsi chloridu beryllnatého a chloridu sodného.

Hořčík je v přírodě hojně zastoupen (1,93 %). Nachází se především v *magnesitu* MgCO_3 a *dolomitu* $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$. Je to významný biogenní prvek – důležitá je jeho přítomnost v *chlorofylu* v zelených rostlinách. Výroba hořčíku vychází ze směsi oxidu vápenatého a hořečnatého, která vzniká kalcinací dolomitu. Z této směsi se získává redukcí křemíkem.



Používá se především pro výrobu lehkých slitin, zejména s hliníkem, ale i s dalšími kovy, jako jsou zinek a mangan. Důležité je jeho využití jako redukčního činidla v řadě metalurgických technologií.

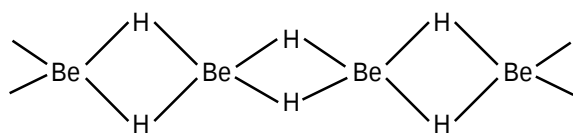
Také **vápník** je v přírodě značně zastoupen (3,4 %). Vyskytuje se především ve formě uhličitanu v minerálech *aragonitu* a *kalcitu* a v horninách vápenci, křídě a mramoru. Ve formě síranu se nachází v *anhydritu* CaSO_4 a v *sádrovci* $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Kov se vyrábí převážně elektrolýzou roztaveného chloridu vápenatého, který je vedlejším produktem *Solvayova způsobu* výroby sody (kap. 15.4). Kov je na vzduchu poměrně stálý, protože je na povrchu pokryt vrstvičkou směsi oxidu a nitridu vápenatého. Použití kovu je omezené, používá se v metalurgii k výrobě některých kovů, jako jsou uran, chrom nebo thorium, nebo jako legovací přísada do slitin hliníku. Rozsáhlé je použití uhličitanu vápenatého jako výchozí suroviny pro výrobu páleného vápna a s tím související výroby maltovin a cementu, a použití ve sklářském průmyslu. Oxid vápenatý a hydroxid vápenatý jsou nejlevnější báze a mají rozsáhlé využití v průmyslu k neutralizaci kyselých odpadů, včetně technologií, které zabezpečují odsíření tepelných elektrárn.

Zastoupení **stroncía** a **barya** v přírodě je v průměru asi stokrát menší než vápníku. Výskyt je podobně jako u vápníku soustředěn na uhličitanu (*stroncianit* SrCO_3 , *witherit* BaCO_3) a na sírany (*celestin* SrSO_4 , *baryt* BaSO_4). Kovy jsou vyráběny elektrolyticky, podobně jako vápník. Užití kovů i jejich sloučenin je velmi omezené. Síran barnatý se používá jako kontrastní látka při rentgenologických vyšetřeních žaludku a střev.

Radium se získává ze *smolince*, v němž se tvoří rozpadem izotopu ^{238}U .

22.3 Hydridy a halogenidy

Na hydridech a halogenidech můžeme pozorovat vzrůst elektropozitivního charakteru prvků ve skupině a podobnost beryllia k hliníku. Hydrid beryllia BeH_2 je pevná látka, stálá do teploty 200 °C. S vodou reaguje zvolna, se zředěnými kyselinami rychle za vývoje vodíku. Struktura je polymerní s můstkovými atomy vodíku (obr. 22.3-1).



Obr. 22.3-1 Lineární struktura BeH_2 .

Hydrid hořečnatý MgH_2 je pevná látka, kterou lze připravit syntézou z prvků. Jeho struktura je nejasná, výsledky některých studií ukazují na solný charakter látky, podle jiných lze uvažovat o zastoupení vodíkových můstků jako ve struktuře BeH_2 .

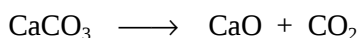
Hydridy kovů alkalických zemin mají iontový charakter. Nejstálější je hydrid vápenatý CaH_2 , který jen zvolna reaguje s vodou a při zahřívání dosáhne tlak vodíku tlaku atmosferického až při teplotě 885°C . Při přechodu k hydridu strontnatému SrH_2 a hydridu barnatému BaH_2 klesá stálost, stoupá reaktivita a dále stoupá iontový charakter vazby.

Fluorid beryllnatý BeF_2 je lineární molekula. V nadbytku fluoridů tvoří tetrafluoroberyllnatanový ion $[\text{BeF}_4]^{2-}$, který je stabilní v roztoku i v pevném stavu. Struktury jeho solí jsou analogické síranům a také tvoří podvojně soli typu $\text{M}_2^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}[\text{BeF}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, které jsou obdobou schönitů. Fluoridy ostatních prvků II. skupiny jsou nerozpustné ve vodě a charakter vazby je převážně iontový. Na rozdíl od fluoridů kovů alkalických zemin tvoří fluorid hořečnatý také ionty $[\text{MgF}_4]^{2-}$, které jsou však stále pouze v pevném stavu.

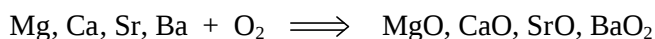
Z ostatních halogenidů beryllnatých byly připraveny pouze chlorid a bromid. Obě sloučeniny vykazují v pevném stavu řetězovou strukturu, která je obdobná struktuře $(\text{BeH}_2)_x$. Chloridy, bromidy a jodidy ostatních prvků II. skupiny mají převážně iontový charakter. Tyto halogenidy jsou vesměs dobře rozpustné ve vodě a z vodných roztoků krystalizují většinou jako hydráty. Voda je poměrně silně vázaná na ion kovu a vzdálenost kov–halogenid je většinou delší než je vzdálenost vazebná. Chloridy patří k nejběžnějším sloučeninám uvedených prvků.

22.4 Oxidy a hydroxidy

Všechny prvky II. hlavní skupiny vytváří oxidy typu MO . Oxid beryllnatý má strukturu wurtzitu, ostatní oxidy strukturu NaCl . Jejich příprava je založena na kalcinaci uhličitů. V případě vápníku je tato reakce důležitou průmyslovou výrobou tzv. *páleného vápna*.

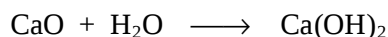


Oxid hořečnatý je také průmyslově vyráběn a používán jako žáruvzdorný materiál, vzhledem k jeho teplotě tání okolo 2800°C . Oxidy také vznikají reakcí kovů s kyslíkem, s výjimkou barya, které hoří v kyslíkové atmosféře za vzniku peroxidu barnatého.



Oxid beryllnatý se ve vodě nerozpouští. Je rozpustný pouze v kyselinách za vzniku solí beryllnatých a v alkalických hydroxidech za vzniku hydroxokomplexů. Oxid hořečnatý s vodou reaguje za vzniku nerozpustného hydroxidu hořečnatého pouze v případě, že byl připraven za nízké teploty. Rozpouští se v kyselinách za vzniku solí hořečnatých, nerozpouští se v hydroxidech. Oxidy kovů alkalických zemin

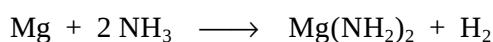
reagují s vodou exotermně za vzniku hydroxidů. U oxidu vápenatého je tato reakce známá jako *hašení vápna*.



Rozpustnost hydroxidů stoupá od málo rozpustného hydroxidu vápenatého k dobře rozpustnému hydroxidu barnatému, který z vodného roztoku krystalizuje jako $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

22.5 Sloučeniny s dusíkem

Kovy II. hlavní skupiny reagují při zahřívání s dusíkem za vzniku nitridů M_3N_2 . Beryllium reaguje až při teplotě okolo 900 °C. Ostatní kovy poskytují nitridy při teplotách mnohem nižších. Vodou se nitridy hydrolyzují za vzniku příslušného hydroxidu a amoniaku. Hořčík a kovy alkalických zemin se rozpouští v kapalném amoniaku za vzniku amidů, které lze získat po odpaření amoniaku.



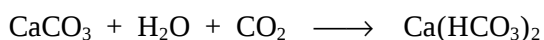
Tepelným rozkladem amidu hořečnatého $\text{Mg(NH}_2)_2$ získáme nitrid hořečnatý. Tepelným rozkladem amidu vápenatého se získá imid vápenatý CaNH .

22.6 Soli oxokyselin

Prvky II. skupiny tvoří s uhličitany, sírany a fosforečnany celou řadu solí, z nichž některé se nachází v přírodě jako minerály, nebo jsou součástí různých hornin. Obecným rysem těchto solí je:

- Snižující se rozpustnost od solí beryllnatých a hořečnatých k solím barnatým.
- Rozpustnost solí daného kovu se zvyšuje při přechodu od solí normálních k solím kyselým.
- Soli beryllnaté, hořečnaté a částečně vápenaté krystalizují jako hydráty.

Uhličitán beryllnatý krystalizuje jako tetrahydrát. Stálý je pouze v roztoku nasyceném oxidem uhličitým, jinak dochází k hydrolyze na hydroxid-uhličitán beryllnatý. Uhličitany ostatních kovů jsou ve vodě nerozpustné. Rozpustnost uhličitánů ve vodném roztoku je možné zvýšit po nasycení roztoku oxidem uhličitým. V roztoku tak vzniká hydrogenuhličitán. Tento jev je dobře známý u vápníku a přechodem uhličitán – hydrogenuhličitán – uhličitán je vysvětlován vznik krasových útvarů.



Síran beryllnatý a hořečnatý jsou ve vodě dobře rozpustné a z vodných roztoků krystalizují jako hydráty $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Síran vápenatý se z vodných roztoků vylučuje jako málo rozpustný dihydrát $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, který se také vyskytuje v přírodě jako minerál *sádrovec*. Tepelnou dehydratací sádrovce při teplotě nad 100 °C získáme hemihydrát $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, který se průmyslově vyrábí jako *sádra*. Tvrdnutí sádry je spojeno s opětovným přijímáním vody do struktury a se vznikem dihydrátu. Síran strontnatý je ve vodě nerozpustný, stejně jako síran barnatý. Obdobnou závislost jako u síranů můžeme pozorovat i u chromanů.

Na rozdíl od solí vícesytných kyselin jsou dusičnany ve vodě velmi dobře rozpustné. Obdobně se chovají také chloristany.

23. I. hlavní skupina – Alkalické kovy

23.1 Charakteristika skupiny

Alkalické kovy tvoří velice homogenní skupinu velmi reaktivních prvků vyznačujících se značnou vzájemnou podobností. Jejich hlavní znaky vyplývají z postavení v periodickém systému. Jsou to silně elektropozitivní prvky s elektronovou konfigurací ns^1 , které tvoří především iontové sloučeniny. Jediné oxidační číslo pro všechny prvky skupiny je +I. V tab. 23-1 jsou uvedeny jejich nejdůležitější fyzikální vlastnosti.

I v této skupině hodnoty elektronegativity X od lithia směrem dolů klesají a cesium je prvek s nejnižší hodnotou X . Stejně tak klesají hodnoty ionizační energie. Hodnoty teplot tání ukazují, že se jedná o nízkotající kovy, a jejich trend odpovídá poklesu vazebných sil ve struktuře. V tabulce 23-1 jsou uvedeny také iontové poloměry, které vykazují plynulý vzrůst v závislosti na atomovém čísle.

Tab. 23-1 Atomové a fyzikální vlastnosti alkalických kovů.

Prvek	X	$I(1) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	t. t. / °C	t. v. / °C	r^+ / pm
Li	0,97	526	180	1 347	76
Na	1,01	501	98	881	95
K	0,91	426	63	766	133
Rb	0,89	409	39	688	148
Cs	0,86	380	29	705	167
Fr	—	—	—	—	180

U **lithia** můžeme pozorovat určitou odlišnost v chemických vlastnostech od zbývajících alkalických kovů a určitou podobnost k hořčíku a ke kovům alkalických zemin. Uvedená podobnost k hořčíku a ostatním alkalickým kovům je uvedena v následujících bodech:

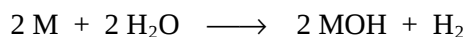
- Lithium, podobně jako hořčík, se slučuje s kyslíkem za vzniku oxidů. Ostatní alkalické kovy poskytují při reakci s kyslíkem peroxidy, případně hyperoxidy.
- Uhličitan lithný se stejně jako uhličitan prvků II. skupiny rozkládá při teplotě okolo 900 °C na oxid kovu a oxid uhličitý. Uhličitan ostatních alkalických kovů se pouze taví a nerozkládají se.
- Fluorid, uhličitan a fosforečnan lithný jsou ve vodě nerozpustné, podobně jako obdobné sloučeniny prvků II. hlavní skupiny. Fluoridy, uhličitan a fosforečnan ostatních alkalických kovů se ve vodě rozpouštějí.

Uvedená podobnost lithia k hořčíku a ostatním prvkům II. hlavní skupiny je příkladem tzv. **diagonální podobnosti** v periodickém systému.

23.2 Prvky – výskyt, výroba, vlastnosti

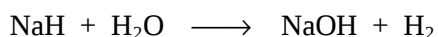
Pouze sodík a draslík mají v přírodě větší zastoupení (kolem 2,5 %). Zastoupení ostatních alkalických kovů je velmi malé. Hlavním zdrojem sodíku je chlorid sodný (sůl kamenná – *halit*), v případě draslíku je to *karnalit* $\text{KMgCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, *sylvín* KCl . Významným zdrojem obou prvků je mořská voda. Lithium a cesium je součástí některých hlinitokřemičitanových minerálů. Rubidium nemá samostatný minerál, většinou doprovází cesium. U francie je známo 21 izotopů a všechny jsou radioaktivní. Kovy se vyrábí elektrolyticky z tavenin chloridů. Tavenina sodíku se používá v některých případech jako chladicí medium v uzavřených okruzích jaderných elektráren. Sodík dále slouží jako velmi silné redukční činidlo v řadě technologií. Důležitější než samotné kovy jsou jejich sloučeniny, jako jsou hydroxidy, uhličitany, hydridy atp., které se vyrábí průmyslově ve značných množstvích.

Z řady alkalických kovů je pouze lithium relativně stálé na vzduchu. Ostatní kovy se musí přechovávat pod petrolejem, protože na vzduchu reagují se vzdušnou vlhkostí a s kyslíkem. Tato reaktivita se zvyšuje při přechodu od lithia k cesiu. Lithium pod teplotou 100 °C s kyslíkem nereaguje a se studenou vodou reaguje jen zvolna. Sodík a draslík reagují se vzdušným kyslíkem zvolna, s vodou bouřlivě. Cesium se zapaluje na vzduchu již při laboratorní teplotě a s vodou reaguje explozivně. Reakce s vodou je vždy spojena s uvolněním vodíku.

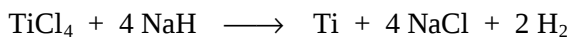


23.3 Hydridy

Reakcí kovů s vodíkem lze získat příslušný hydrid. Stálost hydridů klesá od LiH směrem dolů ve skupině. Již hydrid sodný je na vzduchu samozápalný vzhledem k silně exotermní reakci se vzdušnou vlhkostí.

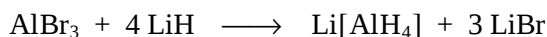


Průmyslově se vyrábí hydrid lithný a hydrid sodný. Oba hydridy jsou účinná redukční činidla používaná především v organické chemii. Jako příklad z chemie anorganické můžeme uvést použití hydridu sodného při výrobě titanu

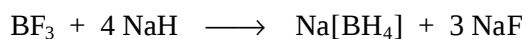


Oba hydridy se používají také pro výrobu stálejších a účinných redukčních činidel:

– tetrahydridohlinitanu lithného

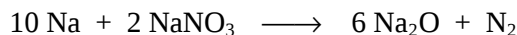


– tetrahydridoboritanu sodného

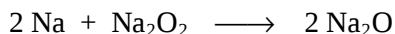


23.4 Sloučeniny s kyslíkem, hydroxidy

Alkalické kovy tvoří s kyslíkem celou řadu sloučenin. Oxid typu M_2O tvoří všechny kovy, avšak přímou reakcí kovu s kyslíkem se dá připravit pouze Li_2O . Ostatní oxidy se připravují reakcí kovu s dusičnanem



nebo peroxidem.

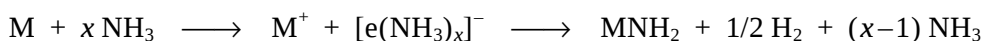


Sodík reaguje s kyslíkem za vzniku peroxidu sodíku Na_2O_2 . Při reakci draslíku, rubidia a cesia vznikají hyperoxidy typu MO_2 , které obsahují paramagnetický ion O_2^- . Opatrným rozkladem hyperoxidů byly připraveny seskvioxidy M_2O_3 . Reakcí hydroxidů s ozonem za nízké teploty byly připraveny ozonidy MO_3 . Vedle těchto uvedených sloučenin existuje celá řada dalších. Od cesia je známo 9 binárních sloučenin s kyslíkem. Vedle oxidů a výše uvedených hydridů tvoří alkalické kovy s nekovy celou řadu binárních sloučenin, které se vyznačují, stejně jako oxidy a hydridy, iontovou vazbou. Uvedené sloučeniny již byly většinou uvedeny v kapitolách, které přísluší jednotlivým prvkům.

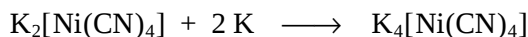
Hydroxidy alkalických kovů jsou velmi silné zásady. Jsou velmi dobře rozpustné ve vodě. Hydroxid lithný a sodný krystalizují z vodných roztoků ve formě různých hydrátů. S kyselinami reagují za vzniku solí a s alkoholy reagují za vzniku alkoxidů. Zvláště hydroxid sodný má rozsáhlé průmyslové využití a jeho výroba je součástí zpracování solanky.

23.5 Sloučeniny s dusíkem

Alkalické kovy se rozpouští v kapalném amoniaku za vzniku modrých roztoků. Mechanismus rozpouštění je dán disociací atomu alkalického kovu na ion M^+ a elektron. Elektron je v roztoku solvován molekulami amoniaku a to způsobuje modrou barvu. Roztok alkalického kovu je metastabilní a pomalu se rozkládá za uvolnění vodíku a vzniku amidu.



Rozklad je urychlen přítomností stop vlhkosti. Významné jsou selektivní redukční účinky uvedených roztoků. Jsou používány k redukci řady organických látek. Jako příklad redukce anorganické sloučeniny je možné uvést redukci $Ni(II)$ na $Ni(0)$ v kyanokomplexu.

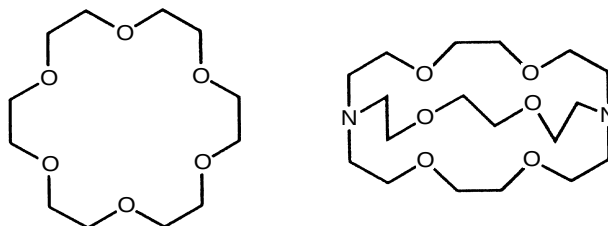


23.6 Soli a komplexní sloučeniny

Hydroxidy alkalických kovů poskytují s kyselinami celou řadu různých solí. Alkalické halogenidy, sírany, dusičnany, fosforečnany, uhličitany atp. jsou vesměs iontové sloučeniny dobře rozpustné ve vodě. Určitou výjimkou jsou fluorid, uhličitan a fosforečnan lithný, které jsou jen velmi málo rozpustné.

Zajímavé je chování chloristanů. Chloristany lithný a sodný jsou ve vodě velmi dobře rozpustné, zatímco chloristany draselný, rubidný a cesný jsou rozpustné jen velmi málo.

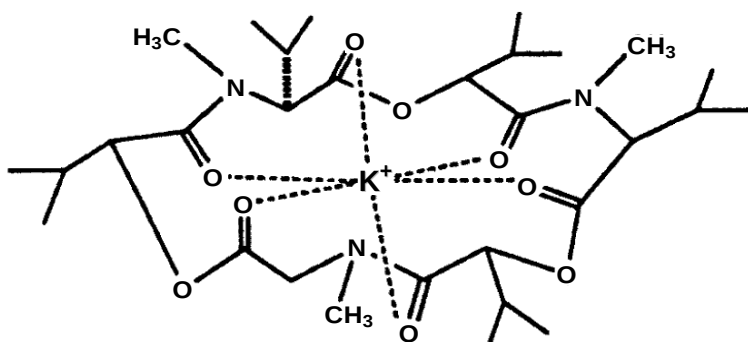
Kladný náboj iontů alkalických kovů elektrostaticky působí na elektronegativní atomy i v případě elektroneutrálních sloučenin. Ionty lithné a sodné poměrně silně váží atomy kyslíku molekul vody a soli krystalizují jako hydráty. V případě, že k roztoku soli alkalického kovu přidáme organické látky typu polyetherů nebo organické látky obsahující skupiny karbonylové, dojde k interakci kyslíkových atomů v těchto látkách s ionty kovů a vzniku komplexní částice. Příklady takovýchto organických látek jsou uvedeny na obrázku 23.6-1.



Obr. 23.6-1 18-crown-6 a 2,2,2-kryptand.

Velikost kruhu crown-etheru nebo velikost dutiny v kryptandu určuje selektivitu komplexace pro jednotlivé ionty a tak s pomocí těchto látek můžeme ionty alkalických kovů dělit a nebo, vzhledem k hydrofobnímu charakteru organických molekul, ovlivňovat jejich rozpustnost v organických rozpouštědlech.

Obdobný způsob komplexace je využíván také v organizmech jako jeden ze způsobů transportu silně elektropozitivního iontu přes hydrofobní buněčnou membránu. Jako příklad si na obr. 23.6-2 uvedeme enniatin a jeho komplex s K^+ .



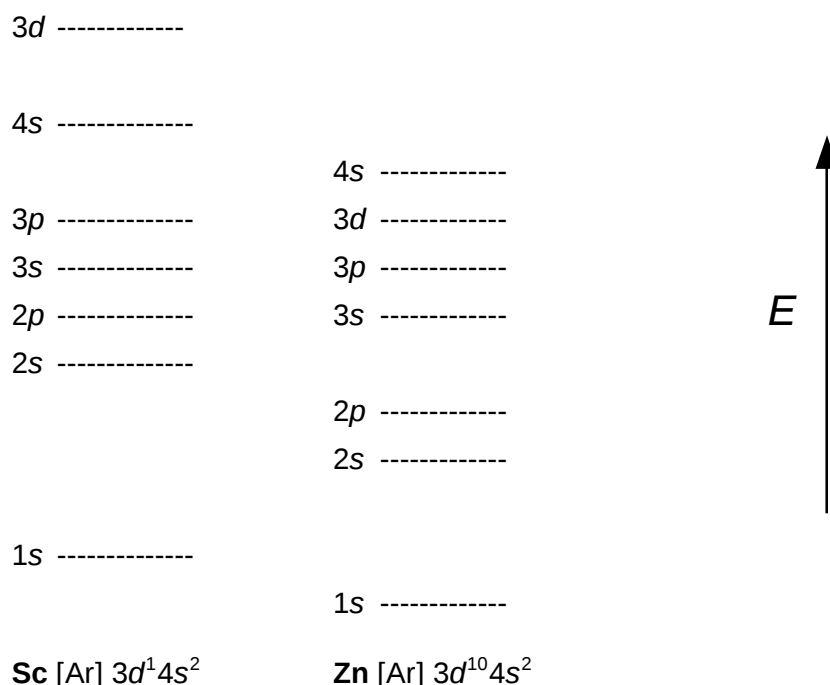
Obr. 23.6-2 Struktura enniatinu.

Ze znázorněné struktury je patrné, že na ion K^+ se koordinují elektronegativní atomy kyslíku karbonylových skupin a koordinační číslo je 6. Vlivem této koordinace dojde k natočení hydrofobních skupin, tj. methylů a *iso*-propylů, vně molekuly. Komplex se tak stane hydrofobní a snáze proniká buněčnou membránou.

Prvky vedlejších skupin

24. Přechodné prvky, *d*- a *f*- prvky

Prvky *d* se často označují jako prvky přechodné podle toho, že tvoří přechod mezi prvky *s* a *p*. Vzhledem k jejich fyzikálním vlastnostem se ujal také název *přechodné kovy*. Přechodné kovy jsou charakterizovány postupným zaplňováním *d*-orbitalů. Jak je znázorněno na obr. 24-1, dochází v periodě k postupnému zvyšování náboje jádra, větší coulombické interakci s elektrony a postupně k snížení energie orbitalů. To je nejvíce patrné u orbitalů *3d* (obráz. 24-1).



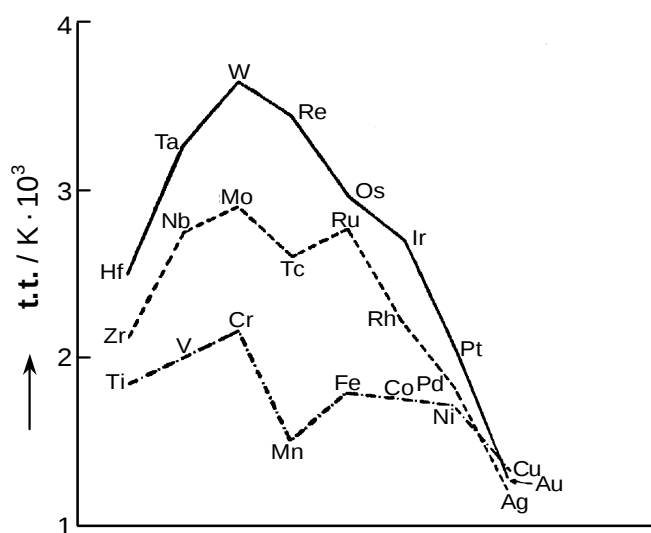
Obr. 24-1 Vliv náboje jádra na energii orbitalů u atomů skandia a zinku.

Uvedené snižování energie u *d*-prvků má za následek i postupnou (i když relativně malou) kontrakci poloměrů jejich kationtů. Ion Ti^{2+} (konfigurace d^2) má poloměr okolo 90 pm a nejmenší ion Cu^{2+} (d^9) má poloměr okolo 82 pm. Ion Zn^{2+} má zcela zaplněnou *d*-slupku a poloměr okolo 86 pm. Ještě větší kontrakce je patrná u *f*-prvků, také nazývaných *prvky vnitřně přechodné*, tj. u lanthanoidů a aktinoidů. U lanthanoidů dochází k zaplňování orbitalů *4f* a rozdíly mezi prvním a posledním prvkem této řady jsou větší ($r = 100$ pm pro La^{3+} a $r = 72$ pm pro Lu^{3+}). Následkem uvedené tzv. **lanthanoidové kontrakce** mají pod sebou ležící *d*-prvky 5. a 6. periody přibližně stejné iontové poloměry.

Stejné elektronové konfigurace ve skupině a podobné velikosti atomů či iontů jsou příčinou značné **podobnosti přechodných prvků ve skupině mezi 5. a 6. periodou** a zároveň jejich odlišnosti od prvků 4. periody. Příkladem může být vzájemná podobnost molybdenu a wolframu a jejich odlišnost od chromu.

Větší stínění elektrony, které postupně zaplňují vnitřní orbitály **3d, 3f a 4d**, vede ke snížení coulombických interakcí jádra s valenčními elektrony a tak ve **skupině stoupá stálost vyšších oxidačních čísel** a klesá stálost oxidačních čísel nízkých. Příkladem může být opět řada Cr, Mo, W. Nejstálější oxidační číslo chromu je III a chroman má silné oxidační účinky. Nejstálější oxidační číslo wolframu je VI a wolfram s oxidačním číslem III je silné redukční činidlo. **Tento trend je obrácený oproti hlavním skupinám.**

Fyzikální vlastnosti (např. elektrická a tepelná vodivost) a krystalové struktury ukazují jednoznačně, že se ve všech případech **d-** i **f-**prvků jedná o kovy. Řada fyzikálních vlastností, jako jsou hustota, kovové poloměry, atomizační tepla atp., se mění v závislosti na protonovém čísle přechodného kovu. Závislost teplot tání kovů na protonovém čísle je uvedena v grafu na obr. 24-2. Nejvyšší hodnoty jsou dosaženy u prvků VI. vedlejší podskupiny. Fyzikální vlastnosti závisí převážně na síle kovové vazby, která je dána poskytovanými počtem elektronů do této vazby.



Obr. 24-2 Závislost teplot tání přechodných kovů na protonovém čísle.

Vyjádřit obdobným způsobem společné chemické vlastnosti přechodných prvků nelze. Chemické chování iontů M^+ a M^{2+} je značně rozdílné. Najdeme zde ionty kovů amfoterních jako jsou ionty Zn^{2+} a na druhé straně ionty prvků s vlastnostmi silných bází jako Ag^+ . Také v reakcích s minerálními kyselinami jsou značné rozdíly. S výjimkou mědi se kovy 1. přechodné řady rozpouští v minerálních neoxidujících kyselinách za vývoje vodíku. U dalších period jsou rozdíly značně větší. Najdeme zde i kovy ušlechtilé, jako jsou zlato a platina.

Hodnoty elektronegativit přechodných prvků jsou si vzájemně velice blízké. Pro 1. přechodnou řadu se uvedená hodnota pohybuje okolo 1,7. Obdobnou hodnotu u nepřechodných kovů má např. hořčík.

Srovnání hodnot ionizačních potenciálů hořčíku a manganu, ukazuje, že i hodnoty prvních a druhých ionizačních potenciálů jsou si blízké.

	1.	2.	3.	ionizační energie
Mg	737	1 450	7 731	(kJ · mol ⁻¹)
Mn	717	1 509	3 259	(kJ · mol ⁻¹)

Ionty Mn²⁺, podobně jako i ostatní ionty přechodných kovů v oxidačním stupni I–III, tvoří sloučeniny s přibližně 50% podílem iontové vazby. Soli jsou většinou hydráty, ve vodě se většinou dobře rozpouštějí. Když porovnáme 3. ionizační potenciál Mn a Mg, vidíme již značné rozdíly. U hořčíku je odtržení elektronu spojeno s odtržením elektronu z nižší, již zcela zaplněné hladiny. U manganu je to hodnota, kterou může silně elektronegativní prvek jako fluor kompenzovat a oxidační číslo III u manganu stabilizovat. Obecně přechodné kovy snadno dosahují vyšších oxidačních čísel, zvláště když jsou stabilizována silně elektronegativními atomy. Vedle fluoru je to především kyslík, se kterým přechodné kovy vytvářejí různé oxoanionty, jako je u manganu až MnO₄⁻, nebo oxokationty, jako je například VO²⁺. Na druhé straně přechodné kovy vytváří sloučeniny s řadou elektroneutrálních molekul. Na příkladu sloučenin manganu je patrná značná proměnlivost oxidačních čísel.

[Mn(CO) ₅] ⁻	[Mn ₂ (CO) ₁₀]	[Mn(CN) ₆] ⁵⁻	[Mn(H ₂ O) ₆] ²⁺	MnF ₃	MnO ₂	MnO ₄ ³⁻	MnO ₄ ²⁻	MnO ₄ ⁻
-I	0	I	II	III	IV	V	VI	VII

Tato proměnlivost oxidačních čísel je jedním z obecných rysů přechodných kovů.

Dalším typickým rysem chemie přechodných kovů je tvorba koordinačních neboli komplexních sloučenin.

25. Koordinační sloučeniny

25.1 Úvod

Koordinační sloučenina (komplex) vzniká, jestliže Lewisova báze poskytuje Lewisově kyselině volný elektronový pár. Základ chemie koordinačních sloučenin položil na přelomu 19. a 20. století *Alfred Werner*, který se zabýval mimo jiné studiem sloučenin přechodných kovů s amoniakem. V tabulce 25.1-1 je uvedena řada jim připravených „složených“ (dnes označovaných jako komplexní) sloučenin chloridu platičitého s amoniakem, přičemž počet vázaných molekul amoniaku je 2 až 6. Studium vodných roztoků uvedených sloučenin ukázalo na rozdíly v jejich elektrické vodivosti. Z těchto rozdílů lze usuzovat na počet částic, na které uvedená sloučenina ve vodném roztoku disociuje.

Tab. 25.1-1 Sloučeniny chloridu platičitého s amoniakem

sumární vzorec	počet iontů, na které sloučenina ve vodném roztoku disociuje	racionální vzorec
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_4$	5	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_4$	4	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_4$	3	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_4$	2	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$	0	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$

Na základě těchto údajů A. Werner zavedl pojem složená čili komplexní částice, tj. komplexní kation, anion nebo neelektrolyt, a tuto částici uzavřel ve vzorci do hranatých závorek. Z tohoto důvodu se analogické látky nazývají *komplexy* (jako látky složené) nebo *látky koordinační* vzhledem k charakteru vzniklé vazby. Alfred Werner zavedl rovněž řadu pojmů, které se užívají i v současné době:

centrální atom – tj. většinou atom nebo ion kovu, **akceptor** (příjemce) elektronového páru

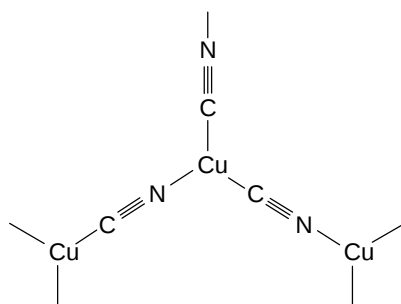
koordinační číslo – počet atomů bezprostředně vázaných na centrální atom

ligand – částice (anion, kation či molekula) koordinovaná na centrální atom, **donor** (dárce) elektronového páru

25.2 Koordinační čísla a tvary koordinačních částic

Koordinační číslo centrálního atomu závisí na několika faktorech, jako jsou velikost centrálního atomu, velikost donorových atomů, sterická interakce mezi ligandy a elektronová interakce. Obecně platí, že atomy a ionty přechodných kovů 5. a 6. periody dávají, vzhledem k jejich většímu poloměru, přednost vyšším koordinačním číslům ve srovnání s atomy a ionty prvků 4. periody. Na druhé straně, ligandy s velkými donorovými atomy dávají přednost koordinačním číslům menším. Vyšší koordinační čísla také najdeme u iontů, které mají jen několik *d*-elektronů a naopak nízká koordinační čísla najdeme u prvků, u kterých jsou *d*-orbitály téměř zaplněny.

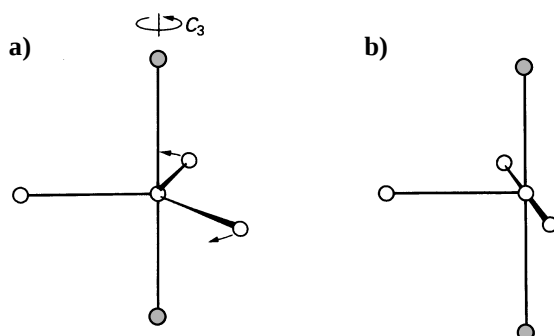
Koordinační čísla 2 a 3 nejsou v komplexních sloučeninách běžná. Najdeme je např. u $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{AuCl}_2]^-$ nebo $[\text{HgI}_3]^-$, tj. u sloučenin, ve kterých má centrální ion konfiguraci d^{10} . Sloučeniny s **koordinačním číslem 2** mají *lineární* tvar, a příklad pro **koordinační číslo 3**, trijodotrituřnatanový anion, má tvar *rovnostranného trojúhelníku*. Sloučeniny s těmito nízkými koordinačními čísly mají často tendenci si v pevném stavu koordinační číslo zvyšovat a tvořit dimerní až polymerní komplexy. Zmíněný anion dikyanoměďný má lineární tvar pouze v roztoku. V pevném stavu v $\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$ centrální atom své koordinační číslo zvyšuje, jak je naznačeno na obr. 25.2-1.



Obr. 25.2-1 Koordinace CN^- skupin v $\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$ v pevném stavu.

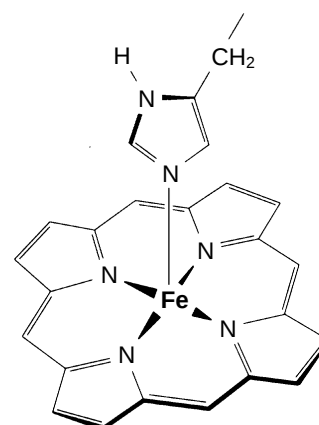
Koordinační číslo 4 je v komplexních sloučeninách velice běžné. Tvary molekul, které se od něj odvozují, jsou *tetraedr* (čtyřstěn) a *čtverec*. Tetraedrické okolí mají především malé ionty nepřechodných kovů, jako jsou lithium, berylium a hliník, a $3d$ -kovy v oxidačním stupni $+II$ s velkými donorovými atomy, např. Cl^- , Br^- atp. Příkladem může být $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ nebo $[\text{FeBr}_4]^-$. Čtvercově planární okolí mají především ionty s konfigurací d^8 jako jsou Rh^+ , Ir^+ , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Au^{3+} a v některých případech také Ni^{2+} .

Od **koordinačního čísla 5** se odvozují *trigonální bipyramida* a *tetragonální* (čtvercová) *pyramida*. Oba útvary mohou přecházet snadno jeden v druhý pouze přesunem dvou ligandů, jak je naznačeno na obr. 25.2-2.



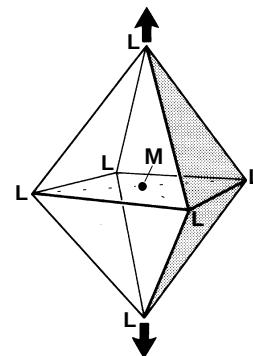
Obr. 25.2-2 Přechod trigonální bipyramidy (a) na tetragonální pyramidu (b).

Snadnost přechodu jednoho útvaru v druhý je dána blízkostí energií obou uspořádání a můžeme ji ukázat na pentakarbonylu železa $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Ten má sice v pevném stavu strukturu trigonální bipyramidy, ale v roztoku jeho vlastnosti odpovídají rychlým přechodům mezi oběma útvary. Dalším příkladem je anion pentakyanonikelnatanový $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$, jehož struktura v pevném stavu obsahuje jak anionty se strukturou trigonální bipyramidy, tak i se strukturou čtvercové pyramidy. Čtvercová pyramida a koordinační číslo 5 bylo pozorováno v řadě biologicky významných porfyrinů, ve kterých je čtvercově planární okolí vynuceno porfyrinem, a páté koordinační místo ve vrcholu pyramidy je volné pro další ligand, jak je znázorněno na obr. 25.2-3.

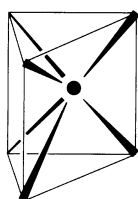


Obr. 25.2-3 Koordinace železa k porfyrinu.

Koordinační číslo 6 a *oktaedrické okolí* centrálního atomu je v koordinační chemii velmi běžné. Jedná se o typické koordinační okolí komplexů 3d-prvků v oxidačním čísle +III a v řadě případů také +II a +IV. Jako příklady lze uvést $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ a $[\text{TiCl}_6]^{2-}$. U komplexů chromitých nebylo jiné okolí pozorováno. Dokonce některé halogenidy lanthanoidů mají koordinační číslo 6, i když vyšší koordinační čísla jsou u této skupiny prvků daleko běžnější. Oktaedrické okolí podléhá v důsledku vlivu centrálního atomu nebo ligandu různým deformacím. Nejběžnější deformace, tzv. *tetragonální distorze* znázorněna na obr. 25.2-4, je charakteristická pro sloučeniny měďnaté.



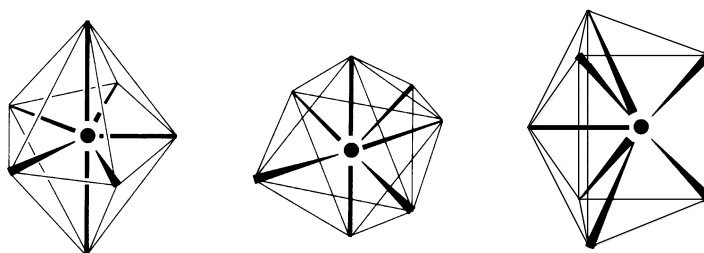
Obr. 25.2-4 Tetragonální distorze na oktaedru.



Obr. 25.2-5 Koordinační okolí wolframu ve WS_2 – trigonální prisma.

Koordinační okolí, které vytváří *trigonální prisma*, tj. trojboký hranol, je pro koordinační číslo 6 také možné, ale je velice řídké. Nachází se pouze u ligandů, které mezi sebou mají nějakou interakci. Příkladem mohou být MoS_2 nebo WS_2 , jejichž uspořádání je znázorněno na obr. 25.2-5.

Koordinační číslo 7 a vyšší koordinační čísla byla pozorována především u 4d- a 5d-prvků. U 3d-prvků jsou velmi vzácná a byla pozorována u tzv. intermediátů, tj. nestabilních útvarů, které vznikají při substitučních reakcích v koordinační sféře. Od koordinačního čísla 7 se odvozuje *pentagonální bipyramida* a útvary odvozené od trigonálního prismatu a oktaedru, ve kterých je sedmý donorový atom umístěn nad středem jedné z ploch. Uvedené tvary molekul jsou znázorněny na obrázku 25.2-6.

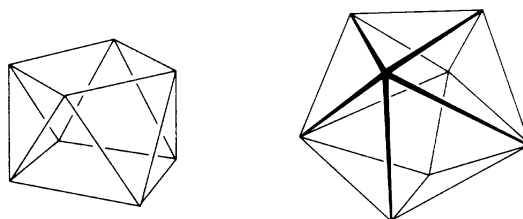


Obr. 25.2-6 Koordinační sféry pro koordinační číslo 7, pentagonální bipyramida a útvary odvozené od oktaedru a trigonálního prismatu.

Podobně jako u dalších vyšších koordinačních čísel je přechod jednoho útvaru ve druhý velice snadný vzhledem k malému energetickému rozdílu, a tak se tvary molekul obdobných komplexů mohou lišit. Anionty $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ a $[\text{HfF}_7]^{3-}$ mají tvar pentagonální bipyramidy, kdežto $[\text{NbF}_7]^{2-}$ a $[\text{TaF}_7]^{2-}$

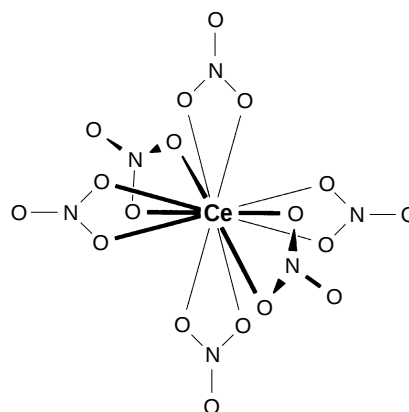
mají tvar trigonálního prismatu se sedmým atomem fluoru vázaným nad jednou ze čtvercových ploch. Rozdílné tvary molekul jsou patrně způsobeny rozdílem v oxidačním čísle centrálního atomu a tím i v náboji celého aniontu.

Nejsymetričtější uspořádání pro **koordinační číslo 8** je *krychle*. Ta však byla ve struktuře koordinačních sloučenin pozorována ojedinelé, vzhledem k vzájemnému odpuzování ligandů. Z tohoto důvodu se pro koordinační číslo 8 uplatňuje *čtvercové antiprisma* a *dodekaedr*. Oba útvary jsou znázorněny na obrázku 25.2-7 a vyskytují se v celé řadě fluorokomplexů a kyanokomplexů. Např. anion $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ má tvar dodekaedru.



Obr. 25.2-7 Koordinační číslo 8, čtvercové antiprisma a trigonální dodekaedr.

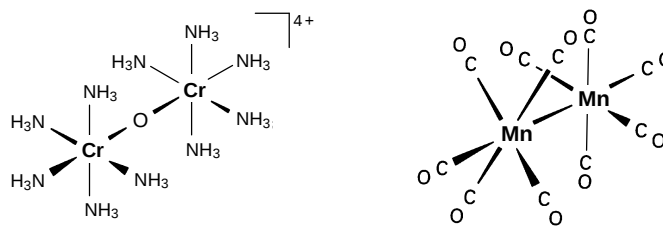
Koordinační číslo 9 je běžné především u lanthanoidů, u kterých také byla pozorována koordinační čísla 10 až 12. Tato koordinační čísla se u *d*-prvků nevyskytují. Na koordinační útvar, který odpovídá koordinačnímu číslu 9, se můžeme dívat jako na trigonální prisma se třemi atomy umístěnými nad každou z obdélníkových ploch a nebo jako na tetragonální antiprisma s devátým atomem umístěným nad jednou čtvercovou plochou. Jako příklad koordinačního čísla 12 je zde uvedena struktura aniontu hexanitratoceričitanového $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ (obr. 25.2-8).



Obr. 25.2-8 Koordinační číslo 12, koordinace dusičnanového aniontu v $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$.

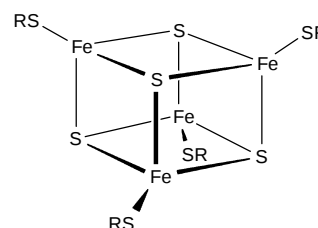
25.3 Polymetalické komplexy

Polymetalické komplexy jsou sloučeniny, které obsahují více než jeden atom přechodného kovu v molekule. Rozdělují se do dvou skupin. V první skupině jsou atomy kovu spojeny určitou skupinou nebo donorovým atomem, který tvoří můstek. Můstek je tvořen např. skupinami OH^- , O^{2-} nebo CH_3COO^- . Druhá skupina je tvořena komplexy, ve kterých je spojení obou atomů kovu uskutečněno přímo prostřednictvím vazby kov–kov. Příklady takovýchto nejjednodušších sloučenin, které obsahují pouze dva centrální atomy, jsou znázorněny na obr. 25.3-1.



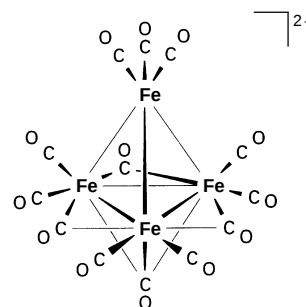
Obr. 25.3-1 Struktury aniontu *m*-oxo-bis(pentaamminchromitého) a dekarbonylu dimanganu.

V případě, že polymetalické komplexy obsahují tři a více centrálních atomů různě propojených, dostaneme se ke složitějším strukturám. Můstkové komplexy mohou tvořit lineární polymery nebo tzv. **klecové komplexy** (z anglického *cage complexes*) vzhledem ke tvarům molekul, které tyto látky často mají. Na obrázku 25.3-2 je ukázán příklad takové klecové struktury tvořené čtyřmi atomy železa spojenými čtyřmi sulfidickými můstky. Útvar je vázán v bílkovině prostřednictvím dalších čtyř atomů síry ze čtyř molekul cysteinu, který je v sekvenci aminokyselin určitých enzymů. Tato struktura má velký význam v biologických procesech, protože se podílí na řadě biochemických redukčně-oxidačních reakcí.



Obr. 25.3-2 Klecová struktura koordinačního útvaru Fe_4S_4 nalezeného v řadě enzymů.

Komplexy s vazbou kov–kov, které obsahují tři a více centrálních atomů, se nazývají **klastry** (z anglického *metal cluster* – chomáč, trs, shluk). Příklad klastru je znázorněn na obrázku 25.3-3.

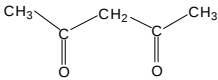
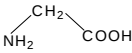
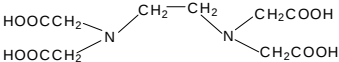
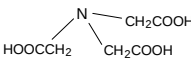
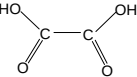
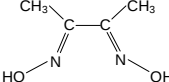
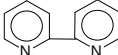
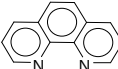
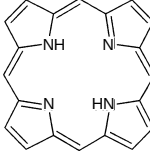
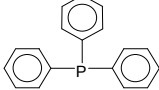


Obr. 25.3-3 Struktura $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ s vazbami Fe–Fe jako příklad klastru.

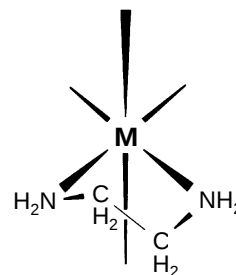
25.4 Ligandy

Jako ligandy mohou vystupovat všechny *Lewisovy báze*, tj. všechny anorganické nebo organické částice, které obsahují volný elektronový pár. Podle počtu donorových atomů schopných koordinace můžeme ligandy rozdělit na **monodentátní** (jednovazné) a **polydentátní** (více vazné). Jako monodentátní ligandy vystupuje většina jednoduchých anorganických aniontů, např. halogenidy, a neutrálních molekul, jako je amoniak. Některé anorganické anionty mohou vystupovat jako monodentátní i bidentátní. Např. dusičnanový anion se většinou koordinuje monodentátně $\text{M}-\text{O}-\text{NO}_2$, ale v $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ se koordinuje bidentátně (obr. 25.2-8). Jako polydentátní ligandy vystupuje celá řada organických sloučenin, které obsahují dvě a více donorových skupin. Přehled nejdůležitějších polydentátních ligandů je uveden v tabulce 25.4-1.

Tab. 25.4-1 Některé organické mono- a polydentátní ligandy

<i>název</i>	<i>vzorec</i>	<i>počet iontů H⁺ schopných disociace</i>	<i>zkratka aniontu</i>
acetylaceton		1	acac
diethylentriamin		0	dien
glycin		1	gly
kyselina ethylen- diamintetraoctová		4	edta
kyselina nitrilotrioctová		3	nta
kyselina šťavelová		2	ox
dimethylglyoxim		2	dmg
pyridin		0	py
2,2'-bipyridin		0	bipy (bpy)
o-fenanthrolin		0	phen
porfyrin		2	
trifenylfosfin		0	tpp

Polydentátní ligandy většinou tvoří tzv. **cheláty** (z řeckého *chele* – klepeto). Příklad koordinace ethylen-
diaminu na centrální atom a vznik chelátu je znázorněn
na obr. 25.4-1. Ligand tak spolu s centrálním atomem
vytváří tzv. *chelátový kruh*. V uvedeném případě se
jedná o kruh pětičlenný.



Obr. 25.4-1 Koordinace ethylendiaminu
na centrální atom.

25.5 Izomerie koordinačních sloučenin

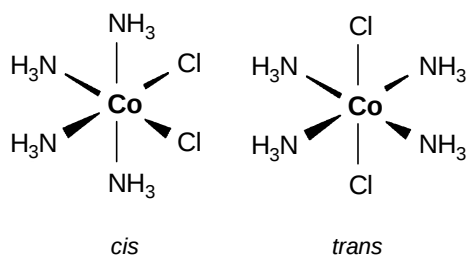
Donorové atomy tvořící koordinační sféru nemusí být vždy jednoho druhu. V případech různých donorových atomů existuje několik možných způsobů uspořádání ligandů kolem centrálního atomu. Z toho vyplývá možnost izomerie.

Nejběžnějším typem izomerie je **izomerie geometrická**, která dává vzniknout izomerům *cis* a *trans*. Pro koordinační číslo 4 je tato izomerie možná pouze na čtvercově planárních komplexech. Na obr. 25.5-1 jsou uvedeny *cis* a *trans* izomery komplexu diammin-dichloroplatnatého $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.



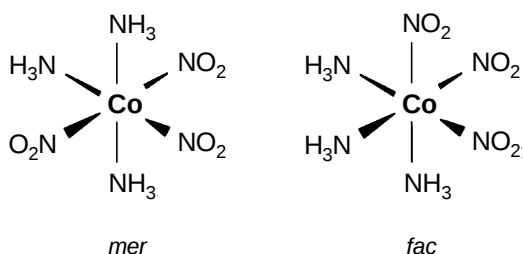
Obr. 25.5-1 Struktura *cis* a *trans* izomeru $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Uvedený typ izomerie je však nejběžnější pro koordinační číslo 6 a u oktaedrických komplexů chromitých a kobaltitých. Na obr. 25.5-2 jsou znázorněny *cis* a *trans* izomery komplexního kationtu tetraammin-dichlorokobaltitého $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$.



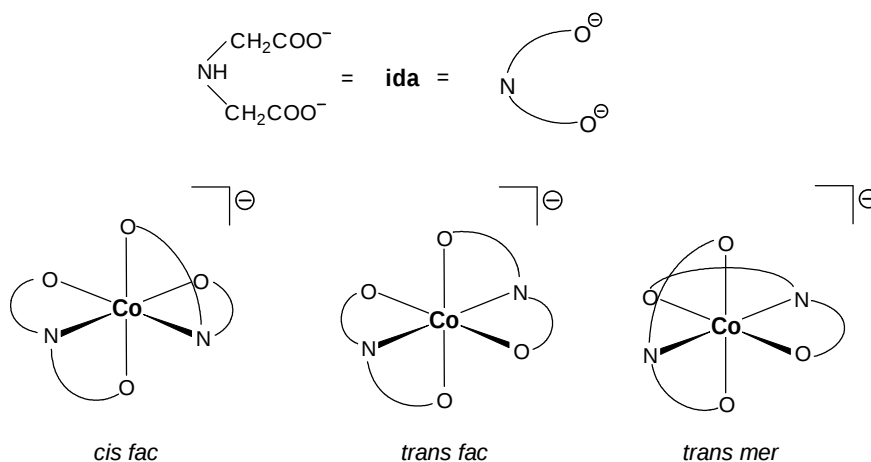
Obr. 25.5-2 Struktura *cis* a *trans* izomeru $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$.

Geometrickou izomerii můžeme pozorovat také v oktaedrických komplexech typu $[\text{MA}_3\text{B}_3]$. Dva možné izomery se označují **faciální** (*fac*-) a **meridionální** (*mer*-) a jsou znázorněny na příkladu triammin-trinitrokobaltitého komplexu na obr. 25.5-3. *Faciální* znamená plošný a *meridián* rovník.



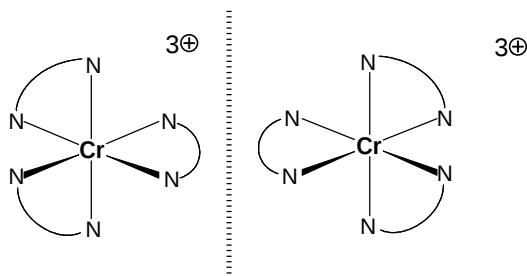
Obr. 25.5-3 Struktura *mer* a *fac* izomeru $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$.

U polydentálních ligandů se může uplatňovat společně jak izomerie *cis/trans*, tak i izomerie *fac/mer*. Příkladem mohou být komplexy kobaltité s aniontem kyseliny iminobis(octové) $\text{HN}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$, které jsou znázorněny na obr. 25.5-4. Pro jednoduchost jsou ve znázorněných izomerech ponechány pouze donorové atomy.



Obr. 25.5-4 Příklady geometrické izomerie komplexního aniontu $[\text{Co}(\text{ida})_2]^-$.

U oktaedrických komplexů s polydentálními ligandy mohou být izolovány izomery, které jsou vzájemně ve vztahu svých zrcadlových obrazů, podobně jako levá a pravá ruka. Takovéto látky nazýváme **chirální** a jako příklad jsou na obrázku 25.5-5 uvedeny izomery pro komplexní kation tris(ethylendiamin)chromitý $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$.



Obr. 25.5-5 Enantiomery $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$.

Tento druh izomerie se nazývá **optická izomerie** a jednotlivé izomery se nazývají **enantiomery**. Název optická izomerie vyplývá z toho, že jednotlivé enantiomery jsou schopny otáčet rovinu polarizovaného světla. Úhel otáčení polarizovaného světla je pro oba enantiomery stejný, ale směr je opačný. V molárním poměru 1:1 oba enantiomery tvoří tzv. **racemickou směs**, která již optickou aktivitu nevykazuje. Formálním kritériem chiralit je absence os vyšší symetrie než C_2 v molekule, včetně os rotačně reflexních. Spíše než u komplexních sloučenin je chiralita známá u sloučenin organických, ve kterých je dána obvykle atomem uhlíku se 4 různými substituenty. Centrum chiralit tohoto typu je možné zavést do komplexní sloučeniny i ligandem, který již opticky aktivní uhlíkový atom obsahuje.

Z dalších druhů izomerie je třeba uvést **izomerii koordinační**, která souvisí se záměnou koordinační sféry dvou různých iontů v komplexním kationtu a aniontu. Jako příklad izomerie koordinační lze uvést hexakyanochromitan hexaamminkobaltitý $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ a jeho koordinační izomer hexakyanokobaltitan hexaamminchromitý $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$.

Ionizační izomerie odpovídá rozdílnému umístění částic jako ligandů v koordinační sféře centrálního atomu a nebo mimo ní. Typickým příkladem izomerních párů jsou komplexy $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}_2]\text{Cl}$ a $[\text{Co}(\text{en})_2\text{BrCl}]\text{Br}$. S tímto druhem izomerie souvisí i tzv. **izomerie hydrátová**, která vyjadřuje rozdílné umístění molekul vody ve sloučenině. Klasickým příkladem této izomerie je sloučenina sumárního vzorce $\text{CrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$. Strukturu nejběžnějšího izomeru vyjadřuje vzorec $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ve kterém jsou dva chloridové anionty koordinovány. Když uvedený izomer zelené barvy rozpustíme ve vodě, bude se barva pomalu měnit na modrozelenou tak, jak bude docházet k substituci chloridového aniontu v koordinační sféře molekulou vody. Následně je možné z roztoku izolovat $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Většina připravených sloučenin, u kterých byly různé typy izomerií studovány a příslušné izomery také izolovány v pevném stavu, obsahuje Cr^{3+} , Co^{3+} nebo Pt^{2+} jako centrální atomy. Důvodem je rychlost substitučních reakcí v koordinační sféře a s ní související rovnováha mezi izomery v roztoku. S výjimkou výše uvedených iontů s konfigurací $3d^3$, $3d^6$ a $5d^8$ a některých dalších přechodných kovů vyšších period je tato rychlost substituce/izomerace velice vysoká. Pokud se tedy z roztoku komplexů ostatních kovů přednostně vylučuje jen jeden z izomerů, tak je to z důvodu jejich rozdílné rozpustnosti.

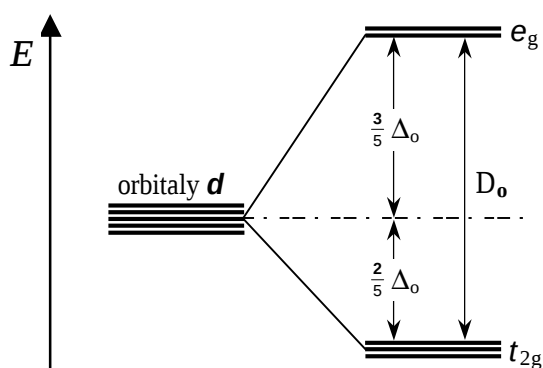
25.6 Vazba v koordinačních sloučeninách

Vazba v koordinačních sloučeninách má převážně kovalentní charakter a vzniká překryvem vakantního orbitalu kovu (Lewisova kyselina) a zaplněného orbitalu donorového atomu ligandu (Lewisova báze) a na vznik koordinační vazby můžeme nahlížet jako na neutralizaci. Podle svého vzniku se také nazývá *donor-akceptorová vazba*. Někdy se také uvádí název *dativní vazba*, který je spíše historický a dnes se již nepoužívá. Jako příklady vzniku koordinační sloučeniny můžeme uvést vznik iontů hexaaquakobaltnatého a tetrachlorokobaltnatanového. Ion kobaltnatý Co^{2+} má elektronovou konfiguraci valenční sféry $3d^7$. Při vzniku $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ budou elektronové páry molekul vody postupně zaplňovat orbitály $4s$, $4p$ a dva orbitály $4d$ iontu kovu. Obdobně, anion $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ vzniká po zaplnění orbitalů $4s$ a $4p$ iontu kovu elektronovými páry aniontů chloridových. Sloučeniny hexaaquakobaltnaté jsou červené a sloučeniny tetrachlorokobaltnatanové jsou modré. Z uvedených příkladů by se mohlo zdát, že $3d$ orbitály nejsou do vazby kov – ligand zapojeny a ani nejsou ovlivněny. Na druhé straně, rozdílná barva sloučenin, která je dána přechodem $3d$ elektronů na vyšší energetické hladiny po absorpci světla, vypovídá, že orbitály $3d$ jsou výrazně ovlivněny. Uspokojující vysvětlení o zapojení orbitalů d do koordinačních vazeb bylo podáno až v 50. a 60. letech 20. století a je spojeno se jmény jako jsou Nyholm, Jørgensen, Bethe a Orgel.

25.7 Teorie krystalového pole a teorie ligandového pole

Teorie krystalového pole byla původně vypracována na řešení distribuce elektronové hustoty v krystalech (odtud název) a s úspěchem byla aplikována v oblasti koordinační chemie k vysvětlení ovlivnění energie d -orbitalů v koordinačních sloučeninách. Její použití nám nejlépe vysvětlí následující příklad.

Titan má konfiguraci $[\text{Ar}] 4s^2 3d^2$ a ion Ti^{3+} konfiguraci $[\text{Ar}] 3d^1$. Umístíme izolovaný ion Ti^{3+} do počátku kartézské soustavy souřadnic os x , y , z . Pokud ion nebude ovlivněn vnějším elektrostatickým polem, d -orbitály budou degenerované (budou mít stejnou energii) a pravděpodobnost výskytu elektronu bude ve všech orbitalech stejná. Když necháme na ion Ti^{3+} působit podle os x , y , z záporné náboje, např. elektronové páry lokalizované na atomech kyslíku molekul vody, bude šest nábojů působících podle os vytvářet tzv. *oktaedrické pole*. Při dostatečném přiblížení záporných nábojů k iontu Ti^{3+} (např. vzniku kationtu $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) začne být elektron z orbitalů d_{z^2} a $d_{x^2-y^2}$ (tj. z orbitalů ležících na osách) coulombicky odpuzován do orbitalů d_{xy} , d_{xz} a d_{yz} , tj. do orbitalů, které leží mezi osami. Orbitály d přestanou být degenerované, tj. přestanou mít stejnou energii, a rozštěpí se do dvou energetických hladin označovaných jako t_{2g} a e_g (viz obr. 25.7-1).

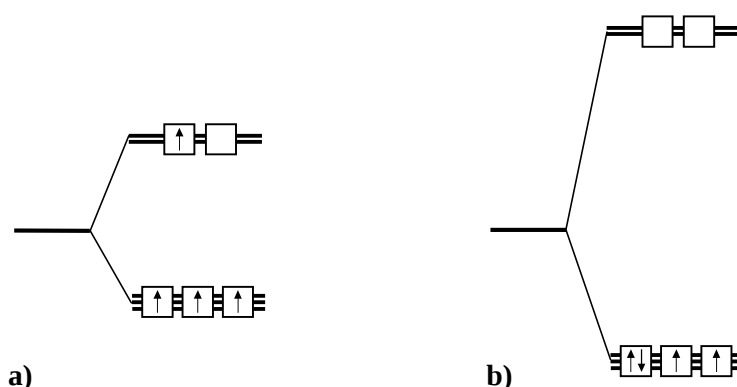


Obr. 25.7-1 Změna energie d orbitalů s přechodem do oktaedrického pole.

Hladina t_{2g} je trojnásobně degenerovaná, obsahuje tři orbitály d : d_{xy} , d_{xz} a d_{yz} a má nižší energii. **Hladina e_g** je dvojnásobně degenerovaná, obsahuje dva orbitály d : d_{z^2} a $d_{x^2-y^2}$ a má vyšší energii. Energetický rozdíl mezi oběma hladinami se označuje písmenem D nebo jako $10 Dq$. Poměr energetických rozdílů, který odpovídá snížení energie hladiny t_{2g} a zvýšení energie hladiny e_g , je dán poměrem 2:3 podle počtu orbitalů. Energie, která je nutná k přechodu z hladiny t_{2g} na hladinu e_g , je relativně nízká a leží pro většinu iontů ve viditelné oblasti spektra nebo v blízké ultrafialové nebo blízké infračervené oblasti. Po dodání energie, tj. po absorpci příslušné energie dané energetickým rozdílem obou hladin (pro $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ve vodném roztoku je to $20\,300\text{ cm}^{-1}$, což odpovídá vlnové délce 490 nm), přechází elektron na vyšší hladinu a látka či její roztok je barevná, tj. má doplňkovou barvu k absorbovanému záření. Přejít zpět na původní hladinu je doprovázen přeměnou energie celé molekuly v energii vibrační. Rozštěp obou hladin je úměrný síle elektrostatického pole, které

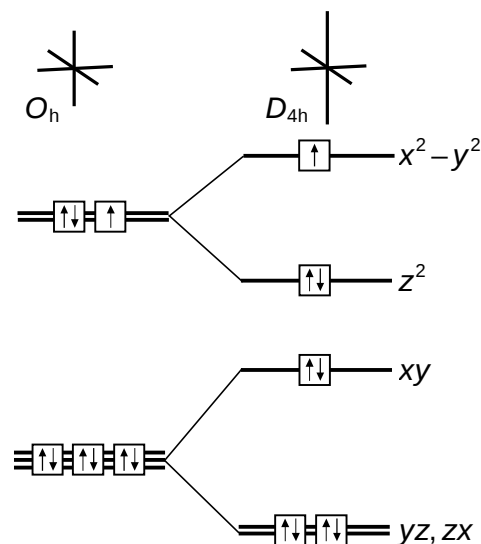
donorové atomy vytváří. Čím bude uvedené pole a následně vazby silnější, tím bude i rozštěp energetických hladin větší.

Ionty se čtyřmi až sedmi valenčními elektrony v d -orbitalích mohou mít orbitály obsazeny dvěma odlišnými způsoby. Pokud je energetický rozštěp orbitalů malý (nízká hodnota Δ), zaplní se postupně obě hladiny (tj. t_{2g} a e_g) podle Hundova pravidla elektrony se stejným spinem (tj. prvních pět elektronů). Až případné další elektrony obsazují hladinu t_{2g} a dojde ke spárování elektronů. Takovýto komplex se nazývá **vysokospinový**. V případě, že je energetický rozštěp mezi t_{2g} a e_g hladinami větší než energie nutná ke spárování elektronů, dojde k přednostnímu obsazení hladiny t_{2g} až šesti elektrony, tj. dochází ke spárování elektronů již na nižší hladině t_{2g} , a teprve sedmý elektron obsazuje vyšší hladinu e_g . Takový komplex se pak nazývá **nížkospinový**. Rozdíly v obsazení vysokospinového a nízkospinového čtyřelektronového systému jsou znázorněny na obr. 25.7-2.



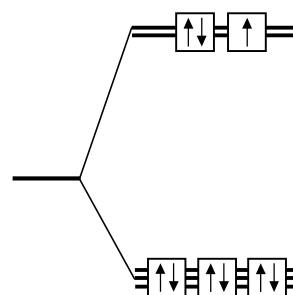
Obr. 25.7-2 Štěpení d -orbitalů v oktaedrickém poli ligandů a vznik vysokospinového (a) a nízkospinového (b) komplexu. Obsazení hladin t_{2g} a e_g je znázorněno pro konfiguraci d^4 .

Oktaedrické okolí vlivem různých ligandů nebo v důsledku vlivu centrálních atomů bývá deformováno, nejčastěji do tvaru protáhlé tetragonální bipyramidy. Koordinační sféra tetragonální bipyramidy ovlivňuje ion přechodného kovu ze dvou protilehlých směrů (osa z) slaběji, to znamená, že záporné náboje (tedy elektronové páry donorových atomů ligandů) budou na orbitály d_{z^2} působit z větší vzdálenosti než na orbitály $d_{x^2-y^2}$, a tudíž orbitály d_{z^2} budou méně destabilizovány. Posun energie jednotlivých orbitalů při přechodu oktaedrické koordinační sféry na sféru tetragonálně-bipyramidální je znázorněno na obrázku 25.7-3.



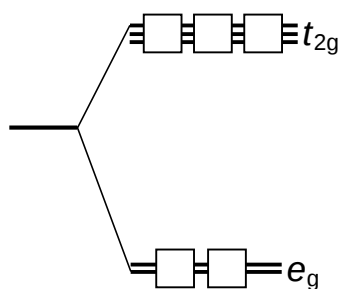
Obr. 25.7-3 Změna energie d -orbitalů při přechodu oktaedrické koordinační sféry na sféru tetragonálně-bipyramidální.

Jak je z obr. 25.7-3 patrné, je uvedený přechod spojen s postupnou redistribucí energetických hladin a tudíž i se změnou barvy sloučeniny. Přejít oktaedrické sféry ve sféru tetragonálně-bipyramidální je charakteristický především pro sloučeniny měďnaté. Tento jev se nazývá podle autorů, kteří jej objasnili jako **Jahnův-Tellerův efekt**. Jeho vysvětlení lze ukázat na příkladu iontů měďnatých s konfigurací $[\text{Ar}] 3d^9$. Obsazení obou hladin devíti elektrony pro oktaedrické okolí je nejednoznačné (obr. 25.7-4).



Obr. 25.7-4 Obsazení jednotlivých orbitalů v oktaedrickém komplexu pro konfiguraci d^9 .

Na hladině e_g jsou tedy tři elektrony, které patří do degenerované dvojice orbitalů d_{z^2} a $d_{x^2-y^2}$. Statisticky tedy na každý z obou orbitalů připadá 3/2 elektronu. Tvar obou orbitalů je však rozdílný: orbital d_{z^2} má 2 laloky a $d_{x^2-y^2}$ má 4 laloky, a tedy elektronová hustota v orbitalu d_{z^2} je dvakrát větší než v orbitalu $d_{x^2-y^2}$ a s tím související odpuzování elektronů záporným nábojem donorových atomů podle osy z je rovněž větší. Toto odpuzování podle osy z způsobuje deformaci oktaedru na tetragonální bipyramidu.



Obr. 25.7-5 Štěpení d -orbitalů v tetraedrickém poli ligandů.

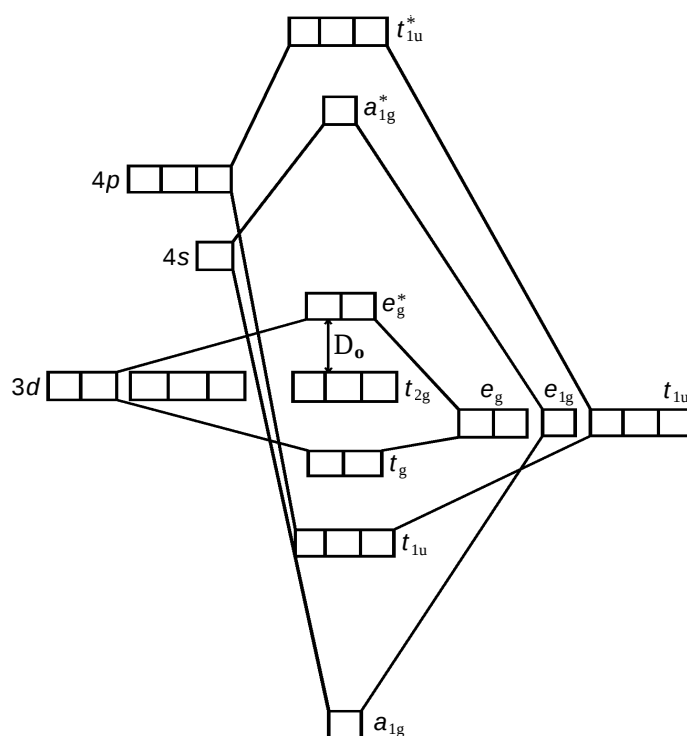
Vedle koordinačního čísla 6, které obvykle odpovídá oktaedrickému okolí nebo geometrii tetragonální bipyramidy, je také běžné koordinační číslo 4 s tetraedrickým okolím. Další možností, jak uspořádat čtyři donorové atomy je čtverec, ale toto uspořádání již není tak běžné. Při představě štěpení d -orbitalů v tetraedrickém poli můžeme vycházet z obdobné představy jako při štěpení v poli oktaedrickém. Umístíme-li centrální atom do těžiště krychle, budou čtyři záporné náboje (elektronové páry) k němu přistupovat ve směru jejich tělesových uhlopříček (tj. mezi osami x , y , z) a tudíž orbitály d_{xy} , d_{xz} a d_{yz} budou *destabilizovány* (tj. mít vyšší energii) a orbitály na osách, tj. d_{z^2} a $d_{x^2-y^2}$, budou *stabilizovány* (budou mít nižší energii).

Když se vrátíme k úvodnímu příkladu dvou komplexních částic $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ a $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, můžeme na základě odlišnosti štěpení orbitalů d a energetického rozdílu, který je mezi nimi, zdůvodnit odlišnost barvy těchto komplexů. Souvislostmi mezi štěpením d orbitalů a barevností látek se zabývá elektronová spektroskopie.

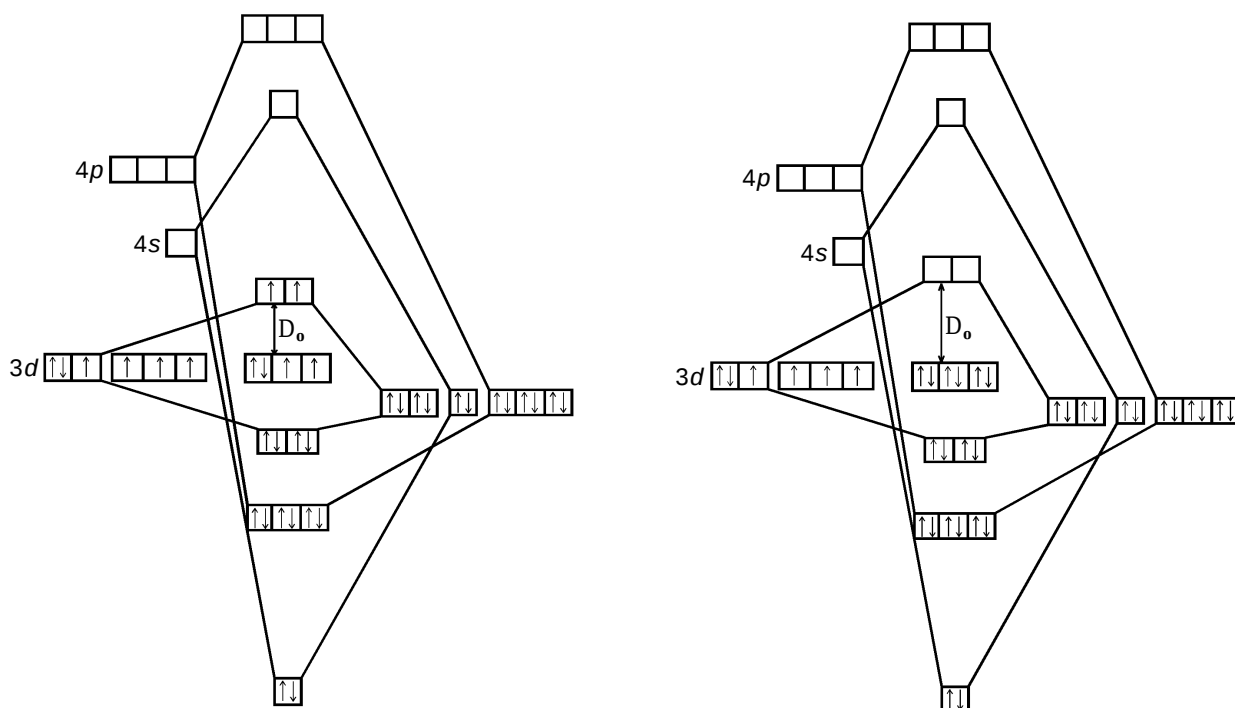
V teorii krystalového pole je ligand myšlenkově nahrazen bodovým záporným nábojem a vliv ligandů na centrální atom je nahrazen vlivem elektrostatického pole. I když výše uvedená teorie krystalového pole, vzhledem ke své jednoduchosti, dosáhla značného využití, byla následně rozšířena na **teorii ligandového pole**, která lépe vystihuje vazbu kov – ligand. Teorie ligandového pole je tak teorií krystalového pole, která v sobě zahrnuje řadu dalších parametrů popisujících neelektrostatické interakce kov – ligand na základě molekulových orbitalů.

25.8 Teorie molekulových orbitalů v koordinačních sloučeninách

Teorie molekulových orbitalů se dá použít i při popisu strukturních a vazebných poměrů v koordinačních sloučeninách. Na obr. 25.8-1 je uveden obecný diagram kombinace atomových orbitalů přechodného kovu s donorovými atomy v oktaedrickém poli a na obr. 25.8-2 jsou uvedeny dva konkrétní příklady, tj. diagramy molekulových orbitalů komplexů Co(III) s konfigurací d^6 . První je vysokospinový komplex $[\text{CoF}_6]^{3-}$ a druhý nízkospinový $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Na uvedených obrázcích je vidět i příslušný rozštěp d -orbitalů. Hladina t_{2g} odpovídá nevazebným molekulovým orbitalům, zatímco hladina e_g odpovídá orbitalům slabě protivazebným. Energetický rozdíl Δ (nebo $10 Dq$) mezi hladinami t_{2g} a e_g odpovídá vlivu donorových orbitalů a síle vazby.



Obr. 25.8-1 Diagram molekulových orbitalů pro oktaedrické pole.



Obr. 25.8-2 Diagram molekulových orbitalů pro vysokospinový komplexní anion $[\text{CoF}_6]^{3-}$ (vlevo) a nízkospinový komplexní kation $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (vpravo).

25.9 Spektrochemická řada

Určité zákonitosti, které byly ve štěpení d -orbitalů různými ligandy pozorovány, vedly k sestavení tzv. **spektrochemické řady**. V uvedené spektrochemické řadě jsou ligandy seřazeny podle stoupající hodnoty Δ , neboli podle síly jimi vytvářeného ligandového pole. Nejdůležitější ligandy jsou v tab. 25.9-1.

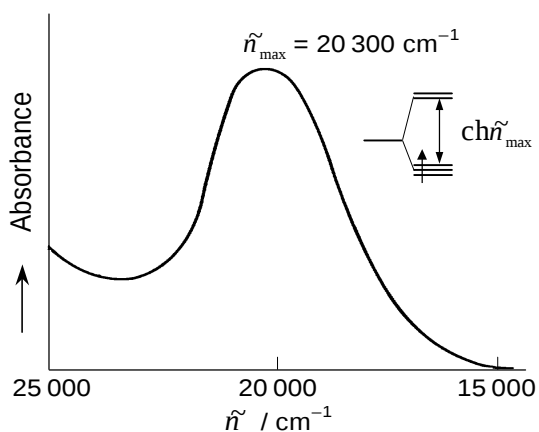
Tab. 25.9-1 Spektrochemická řada



Na začátku jsou halogenidy. Tvoří vazbu s velkým podílem iontovosti a tudíž nesměrovou, takže pro interakci s centrálním atomem se uplatňuje jen malá část náboje. Další rozsáhlou skupinou spektrochemické řady jsou ligandy, které obsahují donorové atomy kyslíku. Hodnoty Δ v jejich komplexech jsou si poměrně blízké. Další skupinou jsou ligandy s dusíkovými donorovými atomy. Vedle amoniaku do této skupiny patří i různé organické aminy, jejichž schopnost štěpit d -orbitály většinou souvisí s jejich bazicitou. Na příkladu ethylendiaminu $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ vidíme, že je postavení tohoto ligandu ve spektrochemické řadě dále ovlivněno **chelátovým efektem**. Vznik pětičlenného chelátového kruhu výrazným způsobem stabilizuje koordinaci donorových atomů, a tak ethylendiamin vytváří silnější ligandové pole než samotný amoniak nebo např. methylamin. Poslední skupinu tvoří ligandy s uhlíkovými donorovými atomy, případně s donorovými atomy jako jsou síra nebo fosfor. Tyto prvky vytváří s kovy vazbu s převažujícím kovalentním charakterem. **Postavení ligandu ve spektrochemické řadě je do určité míry odrazem kovalentního charakteru vazby mezi kovem a donorovým atomem.**

25.10 Elektronová absorpční spektra a magnetické vlastnosti

Absorpční spektrum je závislost absorpce záření (zeslabení intenzity prošlého záření) na jeho vlnové délce, viz obr. 25.10-1. Elektronová absorpční spektra vznikají při přechodu elektronů na vyšší energetickou hladinu po absorpci fotonu, jehož energie odpovídá rozdílu mezi energií základního a excitovaného stavu. Ve spektru můžeme pak pozorovat absorpční pás, jehož maximum odpovídá této energii. Vzhledem ke vztahu mezi energií a vlnovou délkou záření ($\Delta E = h\nu = hc/l$; $\tilde{\nu} = 1/l$) je snadné obě hodnoty vzájemně přepočítat.



Obr. 25.10-1 Absorpční spektrum $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ v oblasti 400 až 670 nm (25 000–15 000 cm^{-1}).

Mírou absorpce záření je **absorbance (A)** vyjádřená vztahem $A = e \cdot c \cdot l$, kde c je molární koncentrace, l je tloušťka prostředí vyjádřená v cm a e je molární absorpční koeficient, který je pro daný komplex při dané vlnové délce konstantní. Podle velikosti absorbance můžeme absorpční pásy u koordinačních sloučenin rozdělit do tří skupin, které odpovídají třem druhům přenosu elektronů. Nejintenzivnější jsou pásy odpovídající přenosu elektronů z orbitalů kovu do orbitalů ligandu nebo naopak. Jde tedy o **přenos náboje (charge transfer)** mezi ligandem a kovem, a proto se tyto pásy také nazývají a označují se zkratkou **C.T.** Extinkční koeficient $e_{\max}$ leží v rozmezí $3000\text{--}5000\text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ a velikostí odpovídá hodnotě, kterou můžeme najít u organických barviv. Energie fotonu, která je pro tento přechod potřebná, je většinou větší než odpovídá viditelnému světlu, a proto tyto přechody převážně pozorujeme v ultrafialové (UV) oblasti. Někdy ovšem části těchto absorpčních pásů do viditelné oblasti zasahují.

Barevnost sloučenin přechodných kovů je ve velké míře spojena s tzv. ***d*–*d* přechody**, tj. přechody mezi *d*-orbitaly, které jsou rozštěpeny vlivem pole ligandů. Když budeme uvažovat pole oktaedrické a konfiguraci d^1 (viz příklad Ti^{3+}), najdeme ve spektru pouze jeden pás, který odpovídá přechodu $e_g \rightarrow t_{2g}$. Jeden pás najdeme i ve spektru iontů s konfigurací d^9 v oktaedrickém poli. Hladina t_{2g} je obsazena šesti elektrony a hladina e_g je obsazena třemi elektrony. Přechod mezi oběma hladinami t_{2g} a e_g dává opět vznik pouze dvěma stavům tj. základnímu se šesti elektrony v t_{2g} a třemi elektrony v e_g a excitovanému s pěti elektrony v t_{2g} a čtyřmi v e_g .

Jinak se však chová ion kovu s konfigurací d^2 . Zde můžeme nalézt stav základní (oba elektrony jsou na hladině t_{2g}), excitovaný (oba na hladině e_g) a také stav, kdy je jeden elektron na hladině t_{2g} a jeden elektron na hladině e_g . Spektrum víceelektronových systémů je také ovlivněno spiny elektronů, které jsou buď orientovány paralelně nebo antiparalelně. Z těchto důvodů jsou elektronová spektra konfigurací d^2 , d^3 , d^7 a d^8 (obdobně také d^4 a d^6) v oktaedrické poli složitější a skládají se většinou ze tří absorpčních pásů. Intenzita absorpčních pásů u *d*–*d* přechodů je nižší a hodnoty $e_{\max}$ se nejčastěji pohybují v rozmezí $50\text{--}150\text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Jiná situace je pro vysokospinové komplexy s konfigurací centrálního atomu d^5 v oktaedrickém poli, což je např. Mn^{2+} . Rozštěp orbitalů *d* je relativně malý a Hundovo pravidlo maximální multiplicity tak zůstává zachováno. Hladina t_{2g} bude obsahovat tři elektrony a hladina e_g dva elektrony. Přechod elektronu ze základního do excitovaného stavu je energeticky nevýhodný (dojde ke spárování elektronů a porušení Hundova pravidla), takže mluvíme o **spinově zakázaném přechodu**. K takto spinově zakázanému přechodu dochází s malou četností, pásů je mnoho, ale jsou málo intenzivní ($e_{\max} \approx 2\text{--}10\text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), a tak ionty s touto konfigurací jsou jen slabě zabarveny, např. sloučeniny manganaté jsou jen slabě růžové.

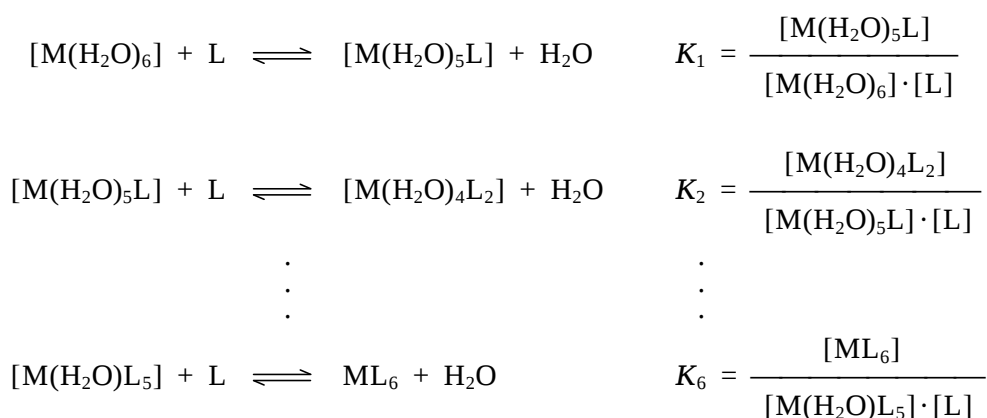
Na základě znalostí, které jsou zde jen nastíněny, můžeme z absorpčních elektronových spekter určit i tvar koordinační sféry, případně způsob koordinace v roztoku nebo v pevném stavu.

O počtu nespárovaných elektronů vypovídají i magnetické vlastnosti látek. V kapitole 2.3.5. prvního dílu skript je diskutován vztah mezi počtem nepárových elektronů v atomech či iontech a magnetickou susceptibilitou látek a jejich magnetickým momentem. Podle experimentálně zjištěných

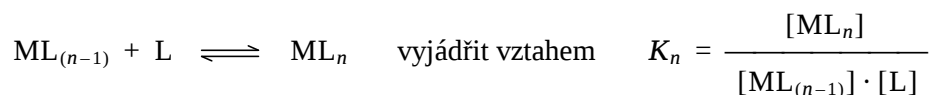
hodnot magnetického momentu můžeme usuzovat na počet nepárových elektronů. Např. pro komplex železa v oxidačním čísle (III) ($3d^5$) zjistíme hodnotu magnetického momentu $m = 1,7$ B.M., což podle tab. 2.11 (1. díl) odpovídá jednomu nepárovému elektronu. Z uvedeného údaje vidíme, že uvedený komplex musí být nízkospinový.

25.11 Termodynamická a kinetická stálost komplexů

K posouzení stability komplexních částic v roztoku byly zavedeny tzv. **konstanty stability**, které odpovídají schopnosti **komplexní částice v roztoku disociovat**. Mějme ve vodném roztoku ion kovu. Ten bude hydratován, tj. budou na něj koordinovány molekuly vody. Po přidání ligandu dojde k substituci molekuly vody ligandem. Postupnou substituci molekul vody molekulami ligandu můžeme vyjádřit chemickými rovnicemi a každý děj popsat rovnovážnou konstantou. (Náboje jsou pro přehlednost vynechány.)



Nebo obecně, když nebudeme uvádět molekuly vody (vystupuje jako rozpouštědlo a je v přebytku), tak můžeme rovnovážnou konstantu děje

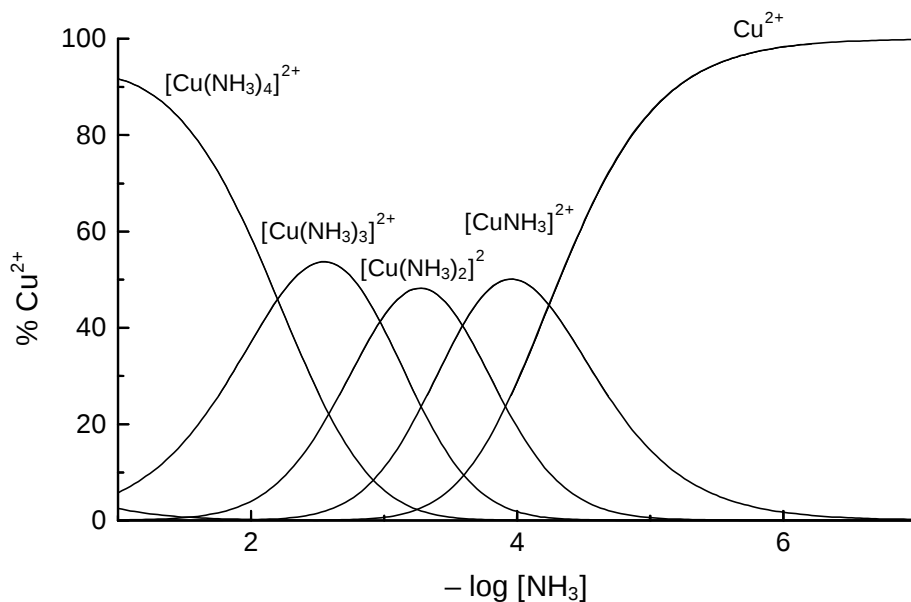


Konstanty K_1 až K_6 (nebo konstanta K_n z obecného zápisu) se nazývají **konsekutivní** neboli **postupné konstanty stability**. Celková konstanta stability se označuje b_n a je dána součinem konsekutivních konstant:



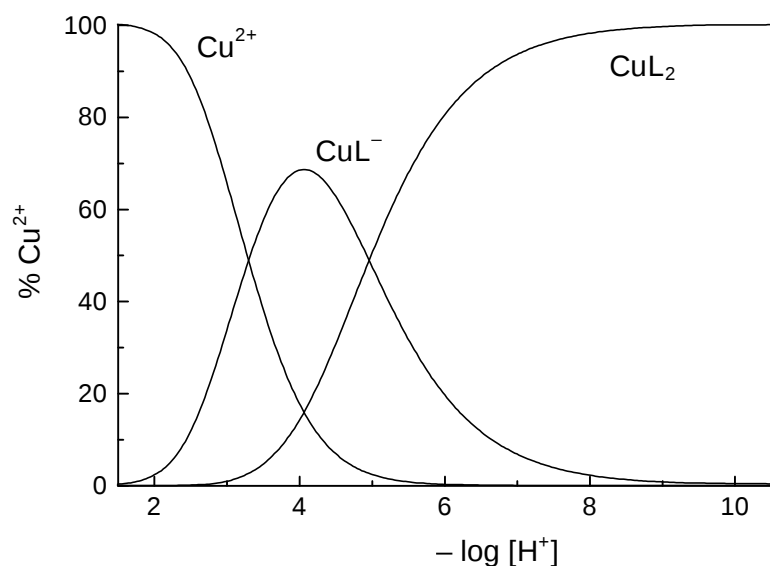
Hodnoty konstant stability jsou značně veliké a proto se obvykle uvádí jejich *dekadický logaritmus*. Byly určeny pro tisíce různých komplexních částic a jsou tabelovány. Jsou užitečné především pro určení stálosti komplexu a studium selektivity ligandu vůči různým iontům kovů. S jejich pomocí lze vypočítat koncentrace různých částic v roztoku a jejich distribuce. Ta je pak nejčastěji vyjádřena

pomocí tzv. *distribučních diagramů*. Tyto diagramy znázorňují procentuální frakci jednotlivých částic v roztoku obvykle v závislosti na koncentraci ligandu, je-li ligand elektroneutrální částice, nebo v závislosti na pH, je-li ligand kyselina. Příklady takovýchto distribučních diagramů jsou uvedeny na obr. 25.11-1 pro systém $\text{Cu}^{2+} - \text{NH}_3$ a na obr. 25.11-2 pro systém $\text{Cu}^{2+} - \text{glycin}$.



Obr. 25.11-1 Distribuční diagram systému $\text{Cu}^{2+} - \text{NH}_3$.

Na ose y je zastoupení částice v % a na ose x hodnota $-\log [\text{NH}_3]$. Celková koncentrace Cu^{2+} je 0,01 M.



Obr. 25.11-2 Distribuční diagram systému $\text{Cu}^{2+} - \text{glycin}$.

Na ose y je zastoupení částice v % a na ose x hodnota $-\log [\text{H}^+]$.
Celková koncentrace Cu^{2+} je 0,01 M a celková koncentrace glycinu je 0,02 M.

Distribuční diagram $\text{Cu}^{2+} - \text{NH}_3$ ukazuje, že ke vzniku komplexu dochází až při molární koncentraci amoniaku 10^{-6} a větší. Při koncentraci amoniaku 0,01 M bude v roztoku poměr částic $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ a $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ přibližně 1:1. Obdobně v systému $\text{Cu}^{2+} - \text{glycin}$ při poměru kov:ligand = 1:2 je při pH = 4 dominantní částicí komplex 1:1 a komplex 1:2 se tvoří až v neutrální oblasti. Nad pH = 8 je potom jedinou částicí v roztoku.

Porovnání konstant stability komplexů pro daný přechodný kov určuje, zda vůbec bude komplex existovat nebo za jakých koncentračních podmínek bude stálý, nebo za jakých podmínek mohou probíhat substituční reakce s jinými ligandy. Např. aquakomplexy kovů 1. přechodné řady jsou stálejší než chlorokomplexy, které mají konstanty b malé a jejich logaritmy jsou často záporné. Tomu odpovídá postavení obou částic ve spektrochemické řadě. Jestliže určitý chlorokomplex má existovat ve vodném roztoku, musí se potlačit jeho disociace zvýšením koncentrace volného ligandu. Proto chlorokomplexy budou stálé až v roztocích koncentrované kyseliny chlorovodíkové nebo v koncentrovaných roztocích chloridů, ve kterých se molarita chloridových iontů pohybuje až kolem 10 M.

Konstanty stability jsou konstanty rovnovážné a nevypovídají tedy nic o kinetice substituce v koordinační sféře. Kromě konfigurací d^3 a d^6 iontů první řady přechodných kovů v oktaedrických komplexech jsou reakce v koordinační sféře velice rychlé. Konfigurace centrálních atomů $3d^3$ a $3d^6$ v oktaedrickém okolí dávají vzniknout komplexům, které se nazývají **kineticky stabilní** nebo také **kineticky inertní** a substituce ligandů jsou velmi pomalé. Například komplex pentaqua-chlorochromitý $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ má hodnotou konstanty stability $\log K = -0,4$. Ve vodném roztoku by tedy měly být ionty chloridové ihned substituovány molekulami vody. Kation $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ je však vzhledem ke kinetické stabilitě konfigurace $[\text{Ar}] 3d^3$ v iontu Cr(III) ve vodném roztoku relativně stálý a termodynamicky stálejší $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ vzniká jen velice pomalu.

25.12 Oxidačně-redukční stálost koordinačních sloučenin

Většina kovů má své typické oxidační číslo, ve kterém je daný ion nejstálejší. Vlivem koordinačního okolí a zvláště pak po přechodu z vysokospinového komplexu na nízko-spinový se toto oxidační číslo může výrazně změnit. Jako příklad si uvedeme dobře známé komplexy kobaltu. Pro běžné soli kobaltu je charakteristické oxidační číslo +II a ve struktuře solí i po rozpuštění ve vodných roztocích jsou dominantní částice $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Obdobné částice s oxidačním číslem kobaltu +III jsou ve vodném roztoku nestálé. Tomu odpovídá i hodnota redoxního potenciálu. Po přidání amoniaku k roztoku soli kobaltnaté dochází však k oxidaci již vzdušným kyslíkem.

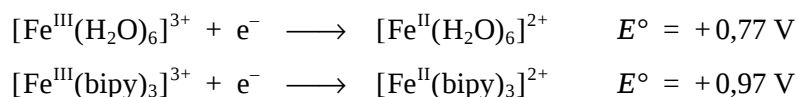


Po substituci molekul vody molekulami amoniaku přechází vysokospinový komplex $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ na nízko-spinový komplex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Elektronová konfigurace kobaltu(II) je $[\text{Ar}] 3d^7$ a to při nízko-spinovém uspořádání znamená šest elektronů na hladině t_{2g} a jeden na hladině e_g . Ztráta elektronu

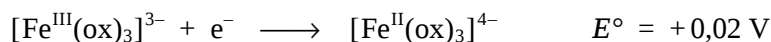
z hladiny e_g a vznik Co(III) pak vede k stabilizaci systému, proto je odpovídající hodnota redoxního potenciálu E° podstatně nižší.

Vysoká oxidační čísla jsou dále stabilizována záporným nábojem ligandu, zvláště když se jedná o silně elektronegativní prvek, jako je fluor v $[\text{CoF}_6]^{3-}$. Naopak nízká oxidační čísla jsou stabilizována elektroneutralními částicemi jako jsou karbonyly v $[\text{Ni(CO)}_4]$ (oxidační číslo Ni je 0) nebo bipyridin u komplexů Fe^{2+} .

Tato stabilita je zřejmá při srovnání standardních redoxních potenciálů hexaaquaiontů a tris(bipyridin)kationtů železa.



Na komplexech železa si můžeme ukázat další dva příklady. Ionty železité tvoří s oxalátem (aniontem kyseliny šťavelové $^-\text{OOC}-\text{COO}^-$) vysokospinové velice stabilní komplexy.



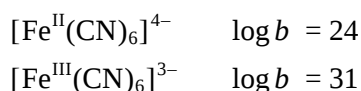
Je to dáno tím, že ke kompenzaci záporného náboje aniontů je zapotřebí vyššího kladného náboje. Na druhé straně, standardní redoxní potenciál dvojice aniontů hexakynoželezitanu a hexakynoželeznanu



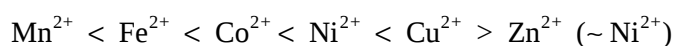
ukazuje, že došlo k podstatnému snížení E° proti hexaaquakationtu a tedy ke stabilizaci vyššího oxidačního stavu vlivem kompenzace náboje aniontu nábojem centrálního atomu, ale uvedené snížení není tak veliké jako v případě oxalátových komplexů. Zde se uplatňuje stabilizující vliv konfigurace d^6 u iontu Fe^{2+} oproti konfiguraci d^5 u Fe^{3+} , protože se v případech kyanokomplexů jedná o nízkospinové komplexy.

25.13 Další faktory ovlivňující stabilitu komplexů

Zatím byl diskutován vliv polohy ligandu ve spektrochemické řadě na stabilitu komplexu. Určité zákonitosti se dají nalézt i na vlivech centrálních iontů. Je logické, že vzrůstající oxidační číslo centrálního iontu bude stabilizovat komplex v důsledku zvýšení elektrostatické interakce. To je patrné i na konstantách stability komplexů železa



Ve 4. periodě také stoupá stabilita komplexů se stejnými ligandy obvykle v řadě:

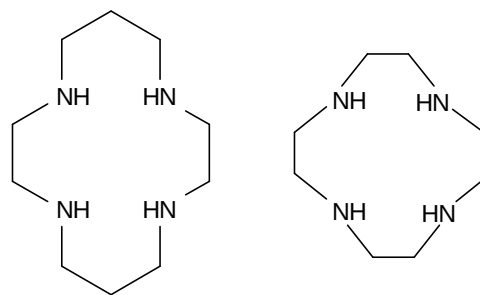


Tato řada se nazývá *Irvingova-Williamsova*. Vzrůstající stabilita od Mn^{2+} k Cu^{2+} souvisí se zmenšujícím se iontovým poloměrem. Stejný náboj na menším iontu (větší nábojová hustota) opět vyvolává silnější elektrostatické interakce.

Dalším obecným rysem vlivu přechodných kovů je stoupající stabilita (směrem dolů ve skupině) komplexů se stejnými ligandy tvořícími kovalentní vazbu. Pro dané oxidační číslo platí $3d \ll 4d < 5d$, tzn. že stálost komplexů by měla např. stoupat v řadě $\text{Ni(II)} \ll \text{Pd(II)} < \text{Pt(II)}$. Uvedený vliv je také v souladu s Pearsonovým rozdělením kovů jako Lewisových kyselin na tzv. **měkké** a **tvrdé kyseliny**. K tvrdým kyselinám patří ionty jako jsou Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Zn^{2+} a měkkým kyselinám patří např. Pt(II) , Pd(II) , Rh(III) . Jak je na první pohled patrné, ve skupině tvrdých kyselin jsou ionty převážně z 1. přechodné řady a u nich se iontové čili elektrostatické interakce podílí na vazbě významným způsobem. Do skupiny měkkých kyselin patří především ionty přechodných kovů 4. a 5. periody, u kterých je podíl kovalentní vazby dominantní. Vzdělání kovalentního podílu vazby můžeme demonstrovat na chlorokomplexech Ni^{2+} , Pd(II) a Pt(II) . V případě niklu jsou jeho chlorokomplexy stále jen v koncentrovaných roztocích kyseliny chlorovodíkové nebo některých vysoce rozpustných chloridů, jako je LiCl . Na druhé straně $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ a $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ jsou nejběžnější sloučeniny palladia a platiny, stále v pevném stavu i v roztoku v kyselé oblasti pH.

Vliv ligandů na stabilitu komplexů ve vodných roztocích je dán především pozicí ve spektrochemické řadě. Ke zvýšení stability přispívají také chelátové kruhy. Chelátový efekt byl již zmíněn v kapitole 25.9 a znázorněn na obr. 25.9-1. Skutečnost, že chelatuující ligandy, např. ethylendiamin $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, vytváří stabilnější komplexy než molekuly s jedním donorovým atomem, spočívá v substituci koordinovaných molekul menším počtem vícevazných ligandů nebo dokonce jen jedním. Tento pochod je doprovázen zvýšením entropie a tento vliv se nazývá entropický. Největší chelátový efekt mají ligandy, které s ionty kovů tvoří pětičlenný kruh (čtyři atomy ligandu a jeden atom kovu) a případně pro velké ionty kruh šestičlenný. Donorové atomy spojené čtyřmi atomy uhlíku již většinou nevykazují chelátotvorné vlastnosti, spíše tvoří můstky a spojují jednotlivé atomy za vzniku různých vícejaderných komplexů. Cheláty nemusí tvořit pouze ligandy se stejnými donorovými atomy.

Anion glycinu $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ se koordinuje jak prostřednictvím dusíkového atomu aminové skupiny, tak i kyslíkovým atomem skupiny karboxylové. O stabilitě komplexů rozhoduje počet chelátových kruhů, a tak byla připravena a v praxi našla široké uplatnění řada aminopolykarboxylových kyselin, z nich nejznámější je H_4edta , a řada tzv. *makrocyclických ligandů*, jako jsou např. cyklen a cyklam. *Cyklen* sestává ze čtyř atomů dusíku spojených čtyřmi ethylenovými můstky do cyklu a u *cyklamu* jsou to dva můstky ethylenové a dva propylenové. Struktury jsou znázorněny na obr. 25.13-1.



25.13-1 Struktura 1,4,8,11-tetraazacyclotetradekanu (cyklamu) a 1,4,7,10-tetraazacyclododekanu (cyklenu).

Stabilita komplexu s makrocyclickými ligandy je větší než u komplexů se dvěma molekulami ethylendiaminu, proto mluvíme o tzv. *makrocyclickém efektu*.

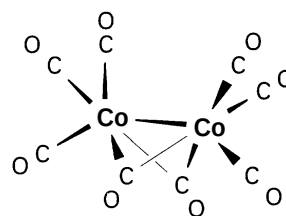
U sloučenin, ve kterých je koordinován karbonyl nebo násobná vazba uhlík – uhlík, byl pozorován zvláštní efekt nazývaný *zpětná donace* (jehož vysvětlení je uvedeno v následující kapitole). Oblast koordinační chemie zabývající se koordinací organických molekul prostřednictvím atomu uhlíku je velice rozsáhlá a dala vzniknout samostatnému oboru *organometalická chemie*. Úvod do této oblasti chemie je uveden v kapitole 40 a zahrnuje také sloučeniny se s vazbou kov – uhlík.

25.14 Karbonyly

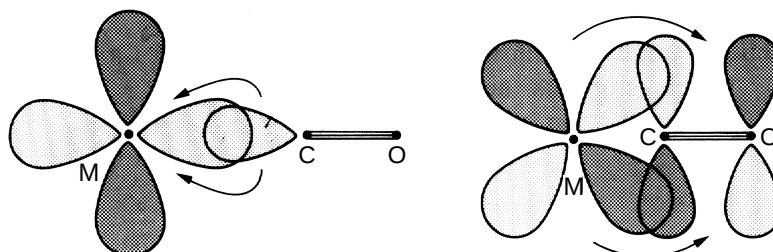
Nejjednodušší sloučeniny přechodných kovů obsahující uhlík jako donorový atom jsou **karbonyly**, tj. sloučeniny se strukturním motivem $M-C\equiv O$. Některé karbonyly vznikají poměrně snadno, např. vedením plynného CO přes kovový nikl při teplotě 50–100 °C vzniká tetrakarbonyl niklu $[Ni(CO)_4]$. Stechiometrii karbonylů vysvětluje tzv. **osmnáctielektronové pravidlo**. Toto pravidlo popisuje skutečnost, že stabilní karbonyly obsahují všechny orbitály *d*, *s*, *p* (pro přechodné kovy 4. periody 3*d*, 4*s* a 4*p*) zaplněné elektronovými páry, tzn. valenční sféra je zaplněna osmnácti elektrony a dosahuje konfigurace vzácného plynu. Např. vznik právě $[Ni(CO)_4]$ v případě Ni^0 je vysvětlován konfigurací, která je $[Ar] 3d^8 4s^2$, a skutečností, že k zaplnění vakantních orbitalů a docílení konfigurace kryptonu jsou zapotřebí 4 elektronové páry, které poskytují 4 atomy uhlíku. Molekula je tetraedrická, což vysvětlujeme konfigurací sp^3 . Obdobně můžeme odvodit pro železo (8 valenčních elektronů) pentakarbonyl železa $[Fe(CO)_5]$ s molekulou tvaru trigonální pyramidy nebo pro chrom (6 valenčních elektronů) hexakarbonyl chromu $[Cr(CO)_6]$ s oktaedrickým okolím chromu. Podle osmnáctielektronového pravidla mohou jednoduché karbonyly vznikat pouze u kovů se sudým počtem elektronů. Proto prvky, jako je např. kobalt (konfigurace $[Ar] 4s^2 3d^7$), mohou tvořit karbonyly tak, že jeden elektron přijmou a oxidační číslo se změní na –I, např. v soli tetrakarbonylkobaltidu(1–) draselném $K[Co(CO)_4]$.

Další možností je vznik složitějších karbonylů, ve kterých vznikne vazba kov – kov, často doprovázená můstky molekul CO dále spojujícími oba atomy. Příkladem může být $[Co_2(CO)_8]$, viz obr. 25.14-1.

Způsob koordinace karbonylu na centrální atom je znázorněn na obr. 25.14-2.



Obr. 25.14-1 Struktura $[Co_2(CO)_8]$.



Obr. 25.14-2 Koordinace karbonylu na centrální atom.

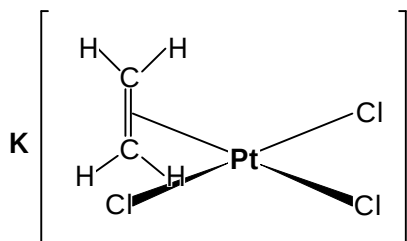
Vznik s-vazby (vlevo) a zpětná donace do protivazebného p^* orbitalu CO (vpravo).

Z obrázku 25.14-2 je patrné, že volný elektronový pár na atomu uhlíku zasahuje do volného orbitalu na kovu (zde je uveden $d_{x^2-y^2}$) a tvoří vazbu σ . Elektrony v d -orbitalech kovu ležících na vazebných osách jsou v důsledku krystalového (ligandového) pole odpuzovány do orbitalů mimo tyto osy, v tomto případě do orbitalu d_{xy} . Tento orbital je v blízkosti protivazebného orbitalu p^* molekuly CO, který je vakantní, a tak část elektronové hustoty z kovu se přesouvá do p^* molekuly CO (viz šipky v pravém obrázku). Tento přesun části elektronové hustoty zpět na ligand se nazývá **zpětná donace** a zvyšuje řád a současně energii vazby M–C. Současně v molekule CO snižuje řád vazby a energii vazby C–O a prodlužuje vzdálenost mezi atomy C a O.

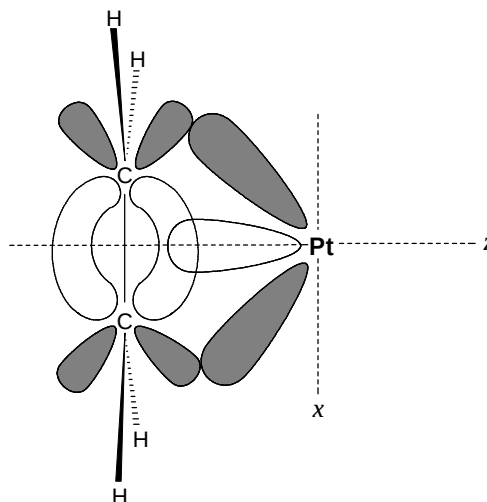
25.15 Koordinace násobné vazby

Zaváděním ethenu $H_2C=CH_2$ do roztoku tetrachloroplatinatanu draselného $K_2[PtCl_4]$ získáme (η^2 -ethen)trichloroplatinatan draselný, který se po svém objeviteli nazývá *Zeisseeho sůl*. Molekulová struktura je znázorněna na obr. 25.15-1.

Z obrázku 25.15-1 je patrné, že vazba Pt – ethen zasahuje střed vazby uhlík – uhlík a ethen se tedy koordinuje na platinu prostřednictvím p elektronů násobné vazby. Způsob koordinace je znázorněn na obr. 25.15-2.

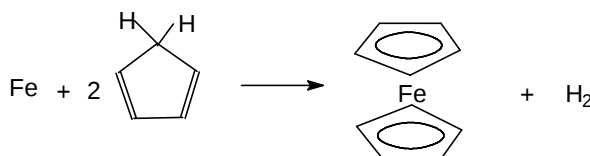


Obr. 25.15-1 Struktura Zeisseeho soli.



Obr. 25.15-2 Koordinace násobné vazby.

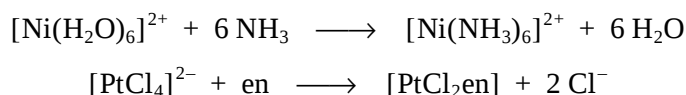
Obdobně jako při vazbě karbonylů je elektronová hustota z kovu odčerpávána p^* orbitaly ethenu. Účast p vazebného i p^* protivazebného orbitalu ethenu na vazbě s platinou vede ke snížení řádu vazby z hodnoty 2 na hodnotu blízkou 1. S tím je samozřejmě spojeno prodloužení vazby a snížení její energie. Uvedené snížení energie vazby vazbou na kov se využívá při řadě organických reakcí, přičemž kov nebo komplex kovu působí jako katalyzátor. Na kovy se mohou vázat i látky obsahující celé konjugované systémy násobných vazeb. Snad nejběžnějším příkladem jsou metalloceny a především bis(η^5 -cyklopentadienyl)železo označovaný jako **ferrocen**. Vedením cyklopentadienu přes železo dochází k následující reakci:



Kov, v tomto případě železo, je v oxidačním stupni +II a je sevřen mezi dva cyklopentadienylové anionty s nábojem -1 . Vzhledem ke tvaru molekuly se také tyto komplexy nazývají „sandvičové komplexy“.

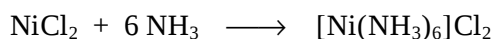
25.16 Příprava koordinačních sloučenin

Nejběžnější reakce, které vedou k přípravě koordinačních sloučenin, jsou **reakce substituční**. I v případech, kdy přidáváme ligand k vodnému roztoku nějaké soli přechodného kovu, nahrazujeme koordinované molekuly vody.

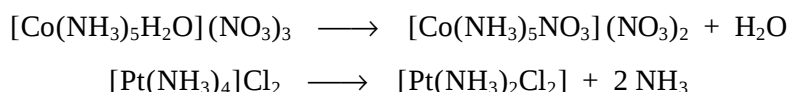


Možnosti substitučních reakcí lze odhadnout na základě postavení ligandů ve spektrochemické řadě, nebo v případě, že se nebude jednat o kineticky pomalé děje, i určit na základě hodnot konstant stability.

Přímá syntéza komplexů nemá již takové využití. Jako příklad lze uvést reakci pevného bezvodého chloridu nikelnatého s plynným amoniakem

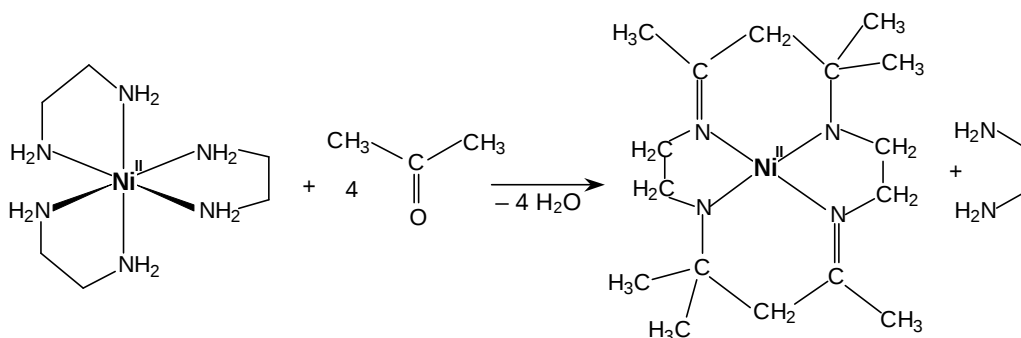


Obsahuje-li komplexní sloučenina koordinovanou molekulu, kterou lze zahříváním uvolnit (např. H_2O), lze řadu komplexních sloučenin připravit **tepelným rozkladem**. Typické příklady jsou uvedeny v následujících rovnicích



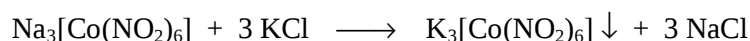
Redoxní reakce se uplatňují především při přípravě komplexů u iontů, na kterých probíhají substituční reakce pomalu, jako jsou Co^{3+} nebo Cr^{3+} . Proto se nejdříve připraví komplexy kobaltnaté, které se oxidují na kobaltité po přidání oxidačního činidla, např. peroxidu vodíku, nebo někdy již vzdušným kyslíkem. Sloučeniny chromnaté je nutné připravit pod inertní atmosférou (N_2 , Ar), na vzduchu se okamžitě oxidují na sloučeniny chromité.

Řada komplexů s makrocyclickými ligandy se připravuje tzv. **templátovou syntézou**, při které dochází k propojení ligandů již vázaných na centrální atom. Např. nikelnatý komplex nejznámějšího makrocyclického ligandu, Curtisova cyklu, lze připravit podle následujících reakcí:



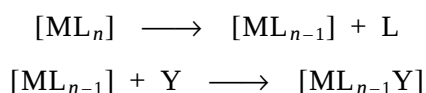
25.17 Reakce koordinačních sloučenin

Reakce koordinačních sloučenin se dají rozdělit do několika skupin. Jsou to reakce mimo koordinační sféru, reakce související se změnou koordinační sféry a reakce koordinovaných ligandů beze změny okolí centrálního atomu. Reakce mimo koordinační sféru se řídí stejnými zákonitostmi jako běžné iontové reakce v roztocích (1. díl skript kap. 5.4), tj. například vznikem málo rozpustné sloučeniny



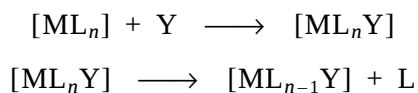
Reakce v koordinační sféře jsou většinou spojeny se záměnou ligandů a jsou to tedy reakce substituční. Substituční reakce se rozdělují podle přistupující částice na reakce **elektrofilní** nebo **nukleofilní**, které se označují S_E a S_N . Elektrofilní substituce nejsou v koordinační chemii běžné vzhledem k tomu, že musí přistupovat kladně nabitě částice, a jsou většinou spojovány se substitucí centrálního atomu v koordinačním polyedru. Nukleofilní substituce jsou nejběžnější reakce v koordinační chemii a jsou to reakce spojené se substitucí ligandů v koordinační sféře kovu. Podle mechanismu se dají rozdělit do dvou skupin: na reakce **disociativní** a **asociativní**.

Mechanismus disociativní se dá vyjádřit následujícími rovnicemi:



Z obou rovnic je patrné, že nejdříve dochází k odštěpení jednoho z ligandů a vzniká reaktivní intermediát s koordinačním číslem o jednotku nižším, který následně reaguje s novým ligandem za vzniku konečného komplexu.

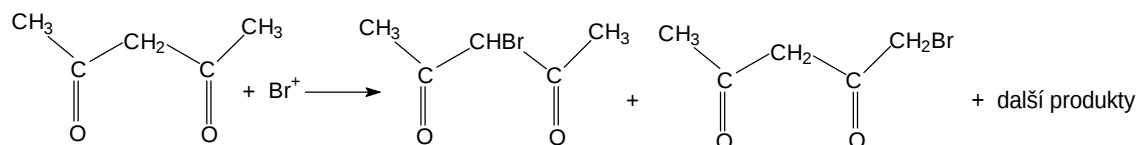
Mechanismus asociativní se dá vyjádřit následujícím způsobem:



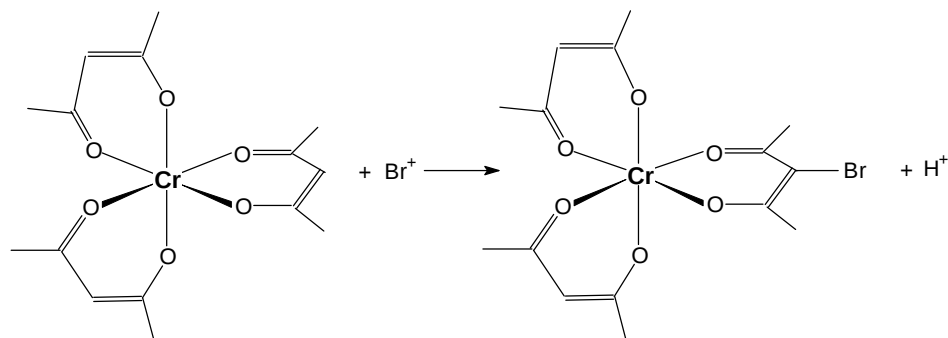
V tomto případě vzniká $[\text{ML}_n\text{Y}]$, ve kterém má centrální atom koordinační číslo o jednotku vyšší, tato konfigurace je však nestabilní a částice se ihned rozpadá za vzniku komplexu $[\text{ML}_{n-1}\text{Y}]$.

Uplatnění obou mechanismů je různé, často se uvádí, že pro ionty kovů 1. přechodné řady přibližně k železu se uplatňuje více mechanismus asociativní, a u kovů od železa k zinku a kovů dalších period více mechanismus disociativní. Uvedené mechanismy jsou známy z organické chemie kde se označují jako S_N1 a S_N2 .

Celá řada organických sloučenin vázaných na přechodné kovy vykazuje změněnou reaktivitu. Např. 2,4-diketony podléhá elektrofilní substituci za vzniku směsi derivátů. Následující reakce popisuje elektrofilní bromaci acetylacetonu, při které dochází k substituci atomů vodíku jak na můstkovém atomu uhlíku, tak i v methylových skupinách.



V tris(acetylacetonáto)chromitém komplexu však dochází k elektrofilní substituci snadněji a pouze u atomu vodíku na můstkovém uhlíku, tak jak vyplývá z následující rovnice:



Vysvětlení této rozdílné reaktivity vyplývá ze skutečnosti, že po koordinaci acetylacetonátu vzniká šestičlenný cyklus, ve kterém jsou vazby konjugovány, a tak substituční elektrofilní reakce probíhají mnohem snáze než v samotné molekule. Je to podobné jako u samotných organických sloučenin, kdy na aromatickém jádře je substituce také snadnější než na alifatických částech molekul.

26. Skandium, yttrium, lanthan

Skandium, yttrium a lanthan jsou kovy, které se ve svých sloučeninách nacházejí pouze v oxidačním čísle +III. Elektronová konfigurace jejich valenční sféry je $(n-1)d^1ns^2$. Vzhledem k uvedenému oxidačnímu číslu můžeme pozorovat značnou podobnost uvedených prvků ke hliníku, galliu a indiu. Podobnost ke III. hlavní skupině se lze vidět také na vzrůstu bazicity oxidů od skandia k lanthanu, což dokumentuje také pokles hodnot elektronegativit X , které jsou uvedeny spolu s nejdůležitějšími fyzikálními veličinami v tab. 26-1.

Tab. 26-1 Atomové a fyzikální vlastnosti skandia, yttria a lanthanu

Prvek	X	$I(1) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	r^{3+} / pm	t. t. / °C	t. v. / °C
Sc	1,3	632	75	1 539	2 748
Y	1,2	637	90	1 530	3 264
La	1,1	542	103	920	3 420

Hodnoty elektronegativit a hodnoty ionizačních energií ukazují, že se jedná o silně elektropozitivní prvky, které mají velkou afinitu ke kyslíku a tvoří sloučeniny s iontovou vazbou. Jejich oxidy a hydroxidy mají silně bazický charakter. Iontové poloměry stoupají ve skupině v souladu s atomovým číslem.

Zastoupení uvedených prvků v přírodě je relativně vysoké (vyšší než $10^{-5} \%$) a je obdobné např. zastoupení kobaltu. Skandium se nachází především v *thortveititu* $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ a yttrium v *xenotimu* YPO_4 . Yttrium se také nachází spolu s lanthanem a dalšími lanthanoidy v *monazitu* $\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4$. Skandium se vyrábí jen v malém množství vzhledem k jeho malému průmyslovému využití. Yttrium se využívá jako základ luminoforů k vyvolání červené barvy na obrazovkách televizorů. Oxid lanthanitý se používá jako přísada do speciálních optických skel. Výroba yttria a lanthanu je vzhledem k jejich uvedenému jen omezenému použití velmi malá a je součástí zpracování monazitu.

Nejběžnějšími sloučeninami skandia, yttria a lanthanu jsou oxidy typu M_2O_3 , ze kterých lze připravit ve vodě nerozpustné hydroxidy $\text{M}(\text{OH})_3$. Hydroxid skanditý se v alkalických hydroxidech rozpouští za vzniku hydroxokomplexů, jako je např. $[\text{Sc}(\text{OH})_6]^{3-}$. Hydroxid yttritý a lanthanitý se v roztocích alkalických hydroxidů nerozpouští a hydroxid lanthanitý svými vlastnostmi připomíná hydroxid vápenatý. V kyselinách se oxidy rozpouští za vzniku solí, které krystalizují jako hydráty, např. $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Vedle jednoduchých síranů a dusičnanů jsou důležité podvojně soli typu $\text{M}_2^{\text{III}}(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ a u lanthanu ještě $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Uvedené látky se využívají při dělení lanthanoidů frakční krystalizací.

Vzhledem ke zmíněnému elektropozitivnímu charakteru vystupují tyto prvky v koordinačních sloučeninách jako tvrdé Lewisovy kyseliny a upřednostňují tedy kyslíkové donorové atomy.

Koordinační číslo stoupá od skandia k lanthanu. Jako příklady komplexních sloučenin lze uvést anion tris(oxalato)skanditanový $[\text{Sc}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, ve kterém je koordinační číslo 6, nebo $[\text{Y}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ a $[\text{La}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$, ve kterých oba centrální atomy dosahují koordinačního čísla 8. V řadě komplexů dosahuje lanthan koordinačních čísel 9 nebo 10. Příkladem může být komplex $\text{K}[\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9(\text{edta})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

27. Lanthanoidy

Jako lanthanoidy se označuje skupina vnitřně přechodných prvků s atomovým číslem 58 až 71 a společnou elektronovou konfigurací $6s^2$ a postupně obsazovanou sférou $4f$. Pro jejich velkou vzájemnou podobnost se také označují společným symbolem **Ln**. I přesto, že lanthan nemá f elektrony, vykazuje značnou podobnost k f prvkům a proto je do této skupiny začleněn. Elektronové konfigurace jsou spolu s iontovými poloměry a dosahovanými oxidačními čísly uvedeny v tab. 27-1.

Tab. 27-1 Atomové a fyzikální vlastnosti lanthanoidů

prvek	elektronové			$r_{\text{M}^{3+}}$	oxidační čísla		
	konfigurace prvků			pm	M^{2+}	M^{3+}	M^{4+}
La		$5d^1$	$6s^2$	103		La^{3+}	
Ce	$4f^1$	$5d^1$	$6s^2$	102		Ce^{3+}	$\text{Ce}^{4+} (f^0)$
Pr	$4f^3$		$6s^2$	99		Pr^{3+}	$\text{PrO}_2 (f^1)$
Nd	$4f^4$		$6s^2$	98		Nd^{3+}	$\text{Cs}_3\text{NdF}_7 (f^2)$
Pm	$4f^5$		$6s^2$	97		Pm^{3+}	
Sm	$4f^6$		$6s^2$	96	$\text{Sm}^{2+} (f^6)$	Sm^{3+}	
Eu	$4f^7$		$6s^2$	95	$\text{Eu}^{2+} (f^7)$	Eu^{3+}	
Gd	$4f^7$	$5d^1$	$6s^2$	94		Gd^{3+}	
Tb	$4f^9$		$6s^2$	93		Tb^{3+}	$\text{Tb}^{4+} (f^7)$
Dy	$4f^{10}$		$6s^2$	91		Dy^{3+}	$\text{Cs}_3\text{DyF}_7 (f^8)$
Ho	$4f^{11}$		$6s^2$	90		Ho^{3+}	
Er	$4f^{12}$		$6s^2$	89		Er^{3+}	
Tm	$4f^{13}$		$6s^2$	88	$\text{TmI}_2 (f^{13})$	Tm^{3+}	
Yb	$4f^{14}$		$6s^2$	87	$\text{Yb}^{2+} (f^{14})$	Yb^{3+}	
Lu	$4f^{14}$	$5d^1$	$6s^2$	86		Lu^{3+}	

Uvedená skupina prvků má také název *vzácné zeminy*, který je názvem spíše historickým. I když se lanthanoidy liší počtem f elektronů, jsou si chemicky značně podobné. Malé rozdíly v jejich

chemických vlastnostech vyplývají z poklesu poloměrů iontů Ln^{3+} v řadě od lanthanu k luteciu. Uvedený pokles poloměrů je způsoben lanthanoidovou kontrakcí, která je probrána v kapitole 24. Hodnoty první a druhé ionizační energie [$I(1) \approx 600 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $I(2) \approx 1200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$] jsou pro všechny lanthanoidy prakticky stejné a jsou srovnatelné s hodnotami nalezenými pro vápník. Proto lanthanoidy tvoří převážně iontové vazby a charakter jejich oxidů je silně bazický. Ve sloučeninách dávají lanthanoidy přednost oxidačnímu číslu +III. Oxidační čísla +II a +IV tvoří lanthanoidy většinou v případech, při kterých ionty nabývají elektronové konfigurace f^0 , f^7 , nebo f^{14} , a tato oxidační čísla jsou málo stálá.

S výjimkou nestabilního promethia, které ve stopových množstvích doprovází uran, je zastoupení ostatních lanthanoidů v přírodě relativně vysoké a je srovnatelné např. se zastoupením olova. Lanthanoidy se nacházejí v celé řadě minerálů, ale pro průmyslové zpracování má význam pouze *monazit* $\text{M}^{\text{III}}\text{PO}_4$ a *bastnezit* $\text{M}^{\text{III}}\text{CO}_3\text{F}$. Zpracování rud spočívá především v převedení fosforečnanů nebo uhličitanů na rozpustné sírany a jejich následné dělení. K tomuto dělení se využívá rozdílné rozpustnosti podvojných síranů $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Uvedená metoda frakční krystalizace je zdlouhavá a byla nahrazena extrakčními separačními postupy a metodami chromatografickými. Při extrakci je ion lanthanoidu převáděn z roztoku v kyselině dusičné do organické fáze, kterou tvoří petrolej s rozpuštěným tributylfosfátem. Rozpustnost v organické fázi klesá se stoupajícím atomovým číslem. Tato metoda je kontinuální a využívá se pro hrubé dělení většího množství směsi. Pro dělení menších množství s cílem získat velmi čisté produkty se používá chromatografie na měničích iontů. Lanthanoidy se na iontoměniči sorbují v pořadí, které odpovídá atomovým číslům prvků. Lutecium jako nejmenší Ln^{3+} má největší povrchový náboj, kterým působí nejvíce na molekuly vody a je tudíž nejvíce hydratován a na iontoměniči se sorbuje jako poslední. Afinita k iontoměniči klesá s rostoucí velikostí hydratovaného kationtu a tento poloměr je největší pro nejmenší ion. Takto adsorbované kationty se z iontoměniče vytěsňují roztokem kyseliny citronové nebo H_4edta , které s lanthanoidy tvoří silné komplexy. Ze sloučenin se lanthanoidy získávají elektrolýzou směsi $\text{LnCl}_3 - \text{NaCl}$ nebo reakcí bezvodých halogenidů, nejlépe fluoridů, s vápníkem při teplotě vyšší, než je teplota tání kovu. Teploty tání lanthanoidů stoupají od ceru k luteciu v rozmezí 800–1600 °C. Použití lanthanoidů je rozmanité od ocelářství, kde přídavek 1 % Ln zlepšuje pevnost a tvarovatelnost výrobků, nebo k výrobě různých katalyzátorů. Oxidy některých lanthanoidů slouží jako fosforeskující látky na televizních obrazovkách (Tb, Eu, Yb). Komplexy gadolinia mají použití v medicíně jako kontrastní látky v tomografii magnetické rezonance.

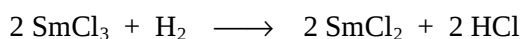
Lanthanoidy v oxidačním stavu +III tvoří oxidy, hydroxidy a soli. Oxidy se připravují žháním kovů nebo tepelným rozkladem uhličitanů, šťavelanů či dusičnanů. Hydroxidy $\text{Ln}(\text{OH})_3$ se srážejí z roztoků solí Ln^{3+} . Hydroxidy většiny lanthanoidů se v nadbytku alkalického hydroxidu nerozpouští. Jejich bazicita však klesá se zmenšujícím se poloměrem iontu, a tak se hydroxidy $\text{Yb}(\text{OH})_3$ a $\text{Lu}(\text{OH})_3$ rozpouštějí za horka v koncentrovaném hydroxidu sodném za vzniku hydroxokomplexů typu $\text{Na}_3[\text{Ln}(\text{OH})_6]$.

Soli lanthanoidů svým charakterem připomínají soli hořečnaté a vápenaté, případně i ostatní soli kovů alkalických zemin. Jsou to většinou hydráty. Halogenidy s výjimkou fluoridů jsou dobře

rozpuštěné ve vodě, stejně tak jako sírany a dusičnany. Uhličitany a fosforečnany jsou ve vodě nerozpustné. U hydratovaných solí je běžná izomorfie a vysoké koordinační číslo Ln^{3+} . Např. v řadě síranů $\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ je kation Ln^{3+} obklopen devíti molekulami vody uspořádaných ve struktuře čtrnáctistěnu, jehož základem je trigonální prizma (struktura obdobná jako u $[\text{RuH}_9]^{2-}$ na obr. 32.2-2). Vedle jednoduchých solí tvoří lanthanoidy celou řadu solí podvojných, jako jsou např. $3\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, kde $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ni}$ nebo Mn . Vzhledem k poloměru, který je větší než poloměr Al^{3+} (50 pm) nebo Cr^{3+} (64 pm), netvoří lanthanoidy se sírany kamence. Tvoří však podvojně sírany typu $(\text{NH}_4)\text{Ln}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Kationty Ln^{3+} tvoří komplexy, které jsou na rozdíl od komplexů d -prvků poměrně slabé. Za stabilní lze považovat pouze komplexy se silnými chelatačními činidly, jako jsou H_4edta , Hacac a makrocyclické ligandy. V tomto ohledu připomínají lanthanoidy opět prvky II. hlavní skupiny, jako jsou vápník nebo stroncium. Elektronové f jsou dobře stíněny a krystalové pole je ovlivňuje jen velmi málo. Proto u **orbitalů f nedochází k jejich rozštěpu** jako v případě d prvků. Přechody v rámci f orbitalů jsou spinově zakázané a proto sloučeniny lanthanoidů jsou jen slabě zabarveny. Energie f orbitalů je také málo ovlivňována tepelnými vibracemi a absorpční pásy jsou, na rozdíl od iontů d prvků, poměrně úzké. Skutečnost, že f orbitály jsou jen velmi málo ovlivněny ligandy vysvětluje iontový charakter vazby kov – ligand a značnou neochotu lanthanoidů tvořit organometalické sloučeniny. Kationty Ln^{3+} se tedy chovají jako tvrdé kyseliny a většinu jejich komplexů tvoří ligandy obsahující kyslík, dusík a fluor jako donorové atomy. Typické jsou komplexy s H_4edta $[\text{Ln}(\text{edta})]^-$, přičemž koordinační číslo v pevném stavu je většinou větší než 6 vzhledem ke koordinovaným molekulám vody. Konstanty stability stoupají v řadě La^{III} ($\log b = 15,5$) k Lu^{III} ($\log b = 19,8$).

Redukcí trihalogenidů Sm , Eu , Tm a Yb vodíkem se získají příslušné dihalogenidy.



Svou strukturou připomínají halogenidy barnaté. Uvedené dihalogenidy jsou nestálé a vykazují silné redukční účinky. Sloučeniny Sm^{2+} a Yb^{2+} snadno redukuje vodu a proto jsou i jejich vodné roztoky nestálé. Sloučeniny Eu^{2+} (elektronová konfigurace f^7) jsou stálější a vodu neredukují. Relativně stálé jsou nerozpustné sírany, uhličitany a fluoridy.

Oxidační číslo IV bylo pozorováno jen u některých fluorokomplexů, které mají jen okrajový význam. Jediným lanthanoidem, u kterého je chemie **oxidačního čísla IV** z důvodů stabilní elektronové konfigurace důležitá, je **cer**. Soli ceričité se používají jako oxidovadla v analytické chemii. Přípravují ze solí ceritých působením silných oxidačních činidel, jako jsou peroxodisíran nebo bismutičnan. Stálost solí ceričitých v roztoku je silně závislá na pH a na koncentraci. Při zvyšujícím se pH dochází k hydrolyze a k vysrážení žlutého rosolovitého $\text{CeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Nejdůležitější solí ceričitou je hexanitratoceričitan amonný $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$.

28. Aktinoidy

Aktinoidy jsou prvky s atomovým číslem 89 až 103, u kterých dochází k postupnému zaplňování hladiny **5f**, stejně jako u lanthanoidů dochází k zaplňování hladiny **4f**. Podobně jako lanthan je i aktinium zahrnuto do skupiny **f** prvků, i když neobsahuje **f** elektrony. Všechny aktinoidy jsou kovy, které mají různou hustotu a také značně rozdílné teploty tání a varu. U těžších aktinoidů nejsou makroskopické vlastnosti stanoveny. Doposud známé izotopy aktinoidů jsou radioaktivní a jejich poločas rozpadu je kratší než $t_{1/2} < 8 \cdot 10^7$ let, tak že jenom izotopy thoria, uranu a snad plutonia mohly přetrvat na Zemi od jejího vzniku. Většina ostatních aktinoidů byla připravena uměle. Elektronové konfigurace jsou spolu s iontovými poloměry a dosahovanými oxidačními čísly uvedeny v tabulce 28-1.

Tab. 28-1 Elektronové konfigurace, iontové poloměry a oxidační čísla aktinoidů

prvek	elektronová konfigurace		$r(M^{3+})$	$r(M^{4+})$	oxidační čísla				
			pm	pm	(Nejstálejší oxidační číslo je vtištěno tučně.)				
Ac	$6d^1$	$7s^2$	111		III				
Th	$6d^1$	$7s^2$		99	IV				
Pa	$5f^2$	$6d^1$	$7s^2$	96	IV	V			
U	$5f^3$	$6d^1$	$7s^2$	103	93	III	IV	V	VI
Np	$5f^4$	$6d^1$	$7s^2$	101	92	III	IV	V	VI VII
Pu	$5f^6$		$7s^2$	100	90	III	IV	V	VI VII
Am	$5f^7$		$7s^2$	99	89	III	IV	V	VI
Cm	$5f^7$	$6d^1$	$7s^2$	98		III	IV		
Bk	$5f^9$		$7s^2$			III	IV		
Cf	$5f^{10}$		$7s^2$			III			
Es	$5f^{11}$		$7s^2$						
Fm	$5f^{12}$		$7s^2$						
Md	$5f^{13}$		$7s^2$						
No	$5f^{14}$		$7s^2$						
Lr	$5f^{14}$	$6d^1$	$7s^2$						

Z hlediska chemického chování netvoří aktinoidy zdaleka tak homogenní skupinu jako lanthanoidy a o vlastnostech aktinoidů od curia po lawrencium je známo poměrně málo. Je to dáno malým výtěžkem jaderných reakcí, kterými byly prvky připraveny, jejich krátkou dobou života (pracuje se směsí prvků vzhledem k rychlému rozpadu vzniklých jader) a v neposlední řadě s technickými potížemi, které jsou spojeny s prací s radioaktivním materiálem. Mnohé prvky vykazují

komplikovanou alotropií (Pu má šest kovových modifikací), v pevném stavu se samovolně zahřívají teplem vlastního jaderného rozpadu a v práškovém stavu jsou pyroforické. Ze známých údajů je možné aktinoidy charakterizovat jako elektropozitivní reaktivní kovy, přičemž tento charakter se stává výraznější se stoupajícím atomovým číslem. Na vzduchu rychle ztrácejí lesk a pokrývají se vrstvou oxidu, což je typické především pro thorium. Za zvýšené teploty reagují s většinou nekovů, nerozpouští se v roztocích alkalických hydroxidů a v kyselině dusičné, která pasivuje jejich povrch. Nejlépe se rozpouští v kyselině chlorovodíkové. I když podrobná znalost chemie aktinoidů je omezena pouze na uran a částečně thorium, je možné jejich chemické vlastnosti shrnout do následujících bodů:

- aktinoidy netvoří tak homogenní skupinu jako lanthanoidy,
- stálost oxidačního čísla +III vzrůstá se stoupajícím atomovým číslem,
- chloridy MCl_3 , oxidy MO_2 a četné soli jsou izomorfní s obdobnými sloučeninami lanthanoidů,
- iontové poloměry se zmenšují se stoupajícím atomovým číslem (analogie s lanthanoidovou kontrakcí),
- magnetické momenty kationtů mají obdobné hodnoty jako lanthanoidy a také absorpční spektra kationtů mají obdobnou povahu (řada velmi úzkých pásů).

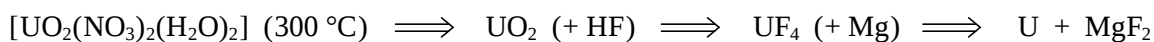
Příčinou výše zmíněné odlišnosti jednotlivých prvků jsou rozdíly mezi energií a prostorovou rozlehlostí $4f$ resp. $5f$ orbitalů ve srovnání s ostatními valenčními orbitály $6s$ a $6d$ u lanthanoidů a na druhé straně $7s$ a $6d$ u aktinoidů. Prostorová rozlehlost orbitalů $5f$ umožňuje jejich účinnější zapojení do tvorby kovalentních vazeb, což má za následek bohatší koordinační a organometalickou chemii. V koordinačních sloučeninách se pak projevuje částečná stabilizace ligandovým polem, což se projevuje i větší barevností sloučenin aktinoidů. Velikost atomů resp. jejich iontů a zmíněný difuzní charakter $5f$ orbitalů vede k vysokým koordinačním číslům (8–12). Pro Ac, Th, Pa a U odpovídá nejstálější oxidační číslo maximální hodnotě. Teprve u Np a Pu se tento trend láme a pro Am je již nejstálějším oxidačním číslem +III. Prvky za americiem tvoří poměrně stejnorodou skupinu, v mnoha ohledech homologickou příslušným lanthanoidům.

Je nutno zdůraznit, že vzhledem k nesmírnému vědeckému, technologickému (a vojenskému) významu je chemie zejména Th, U a Pu velmi důkladně prozkoumána, těmito prvky se budeme v následujícím textu zabývat poněkud podrobněji. U zbývajících aktinoidů se omezíme na stručnou chemickou charakteristiku doplněnou o využití prvků.

Thorium je nejrozšířenější aktinoid (více než 10^{-3} % v zemské kůře). Základní surovinou pro výrobu thoria je *monazitový písek*, v němž je přimíšen jako ThO_2 , a zpracování uvedené suroviny vede také, vedle izolace sloučenin lanthanoidů, k izolaci oxidu thoričitého. Z oxidu se kovové thorium redukuje vápníkem při teplotě okolo $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Asi polovina produkce výroby thoria se stále používá na výrobu žárových punčošek plynových lamp (tzv. *Auerovy punčošky*, slitina Th + Ce). Izotop ^{232}Th by se mohl v budoucnosti také používat jako jaderné palivo, vzhledem k jeho dostupnosti.

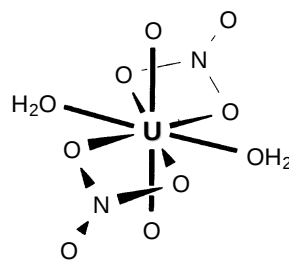
Jak ukazuje tabulka 28-1, u thoria bylo pozorováno jediné stabilné oxidační číslo +IV, a to v roztoku i v pevném stavu. Důležitými sloučeninami thoria jsou oxid thoričitý a halogenidy. Oxid thoričitý má vlastnosti žáruvzdorného materiálu. Struktura oxidu odpovídá struktuře fluoritu s koordinačním číslem thoria 8. Koordinace číslo 8 se uplatňuje i u halogenidů. Známé jsou soli oxokyselin (běžný je $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ s koordinačním číslem thoria 11 a bidentátně vázanými dusičnanovými anionty) a komplexní anionty (např. oxalátokomplexy či *b*-diketonáty).

Uran se izoluje ze *smolince* (v podstatě U_3O_8), ale v tuně horniny je ho většinou méně než 2 kg. Typický technologický postup je založen na loužení rudy kyselinou sírovou za přídavku oxidačních činidel. Během tohoto procesu vznikají sulfátokomplexy uranylu(VI), tj. částice UO_2^{2+} . Tyto sulfátokomplexy se koncentrují na aniontových měničích iontů, ze kterých jsou následně eluovány kyselinou dusičnou. Vzniklý dusičnan uranylu $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ je čištěn extrakcí tributylfosfátem. Čistý dusičnan se žháním při 300 °C převádí na oxid uraničitý, rozpouští se v kyselině fluorovodíkové a vzniklý fluorid se redukuje hořčíkem na uran, tak jak je naznačeno v následujícím schématu.



Uran obsahuje 0,7 % ^{235}U a 99,3 % izotopu ^{238}U . Izotop ^{235}U se snadněji štěpí než izotop ^{238}U a obohacený uran, který obsahuje více izotopu ^{235}U než odpovídá přírodnímu zastoupení se používá jako jaderné palivo ve většině jaderných elektráren. Od izotopu ^{238}U se odděluje např. difuzí plynného UF_6 (teplota sublimace 57 °C, t. t. 64 °C).

Chemické vlastnosti uranu jsou mnohem rozmanitější než thoria, protože uran může tvořit stabilní sloučeniny v oxidačních stavech +III až +VI. Tato stálost oxidačních stavů je typická pro halogenidy. U nich se projevuje ještě další rys, a to je pokles koordinačního čísla se vzrůstem oxidačního čísla, což je v souladu se snižujícím se poloměrem iontu. Např. v pevném stavu má uran v UCl_3 koordinační číslo 9, v UCl_4 8 a pro oxidační čísla V a VI v molekulárních chloridech U_2Cl_{10} a UCl_6 má koordinační číslo 6. Nejdůležitější oxid je UO_3 , který se rozpouští v kyselinách za vzniku uranylového kationtu UO_2^{2+} . Příslušné sloučeniny, jako jsou dusičnany, sírany atp., mají komplexní charakter a jsou žlutě zbarveny v důsledku přenosu náboje v iontu uranylu. Částice UO_2^{2+} má lineární tvar a analogické oxo-kationty tvoří také další aktinoidy, jako jsou Np, Pu a Am. Důležitou sloučeninou uranu, která má význam při separaci uranu od dalších kovů, je nitrátokomplex $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ znázorněný na obr. 28-1.



Obr. 28-1 Struktura $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Uvedený způsob koordinace ligandů v jedné rovině, která je kolmá na osu uranylu, je běžný i pro další komplexy. Příkladem může být částice $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$.

Plutonium se v přírodě nachází jen ve stopách. Veškerý prvek se proto získává přepracováním vyhořelého jaderného paliva, které v zásadě spočívá v rozpouštění palivových prutů v HNO_3 , extrakci většiny U, Pu a dalších aktinoidů a následné separaci na základě odlišného redoxního chování, popřípadě

pomocí iontoměničů. Použití má Pu zejména ve vojenství (^{239}Pu), významné je též ^{238}Pu (α -zářič) jako zdroj tepla v termočláncích kardiostimulátorů a kosmických sond. Chemie plutonia je značně komplikovaná. Silná radioaktivita (pracuje se téměř výhradně s ^{239}Pu , $t_{1/2} = 24\,100$ let) a výrazný sklon k disproportionaci způsobují, že původně čistý roztok např. soli Pu^{IV} v krátké době obsahuje plutonium ve všech jeho běžných oxidačních stavech (+III až +VI), o produktech radiolýzy nemluvě. Nejdůležitějšími sloučeninami plutonia jsou PuO_2 , PuF_6 a aniontové fluorokomplexy, a dále soli plutonylu PuO_2^{2+} a některé komplexy Pu^{IV} .

29. Titan, zirkonium, hafnium

Titan, zirkonium a hafnium jsou stříbrolesklé kovy s relativně vysokými teplotami tání. Elektronová konfigurace valenční sféry je $ns^2(n-1)d^2$ a s touto konfigurací souvisí zřetelná snaha dosáhnout ve svých sloučeninách maximálního oxidačního čísla +IV. Ostatní oxidační stavy uvedených prvků mají jen okrajový význam a jejich sloučeniny v oxidačním čísle +III se vyznačují silnými redukčními účinky. Oxidační čísla jsou spolu s atomovými a fyzikálními vlastnostmi uvedeny v tab. 29-1.

Tab. 29-1 Atomové a fyzikální vlastnosti titanu, zirkonu a hafnia

Prvek	X	$I(1) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	r^{4+} / pm	t. t. / °C	t. v. / °C	oxidační číslo		
Ti	1,5	658	60,5	1 670	3 290	+II	+III	+VI
Zr	1,4	670	72	1 860	4 200	+II	+III	+VI
Hf	1,3	530	71	2 300	4 450		+III	+VI

Z tabulky 29-1 je patrné, že hodnoty elektronegativit a ionizačních energií ve skupině klesají a to odpovídá vzrůstu elektropozitivního charakteru prvků. Při porovnání uvedených hodnot s hodnotami v tab. 26-1 pro skandium, yttrium a lanthan je patrný jejich růst v periodě a pokles elektropozitivního charakteru. Tento trend je analogický jako v hlavních skupinách. Iontové poloměry pro oxidační číslo +IV, které jsou také uvedeny v tab. 29-1, ukazují na jejich blízké hodnoty pro zirkonium a hafnium v důsledku lanthanoidové kontrakce. Tato podobnost iontových poloměrů odpovídá také velké chemické podobnosti zirkonia a hafnia. Teploty tání a teploty varu prvků odpovídají obecným zákonitostem, které jsou ukázány na obr. 24-2.

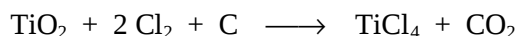
Titan, zirkonium i hafnium se slučují s řadou elektronegativních prvků. Charakteristická je reakce s uhlíkem při vysoké teplotě za tvorby velice stabilních a chemicky nereaktivních karbidů MC. Reaktivita uvedených prvků je značně závislá na velikosti částic. Pokud jsou kovy v podobě malých částic, jako jsou piliny nebo jemné hoblíny, jsou velice reaktivní. Snadno reagují s kyslíkem za tvorby

oxidů typu MO_2 . Za uvedených podmínek je zirkonium samozápalné. Titan hoří i v dusíku za tvorby TiN . Reverzibilně reagují s vodíkem za tvorby intersticiálních hydridů. Kompaktní kovy jsou na druhé straně nereaktivní, což je způsobeno vrstvičkou oxidu na povrchu kovu. Kovy se nerozpouštějí v roztocích alkalických hydroxidů ani za horka. Za studena nereagují ani s minerálními kyselinami. Až za horka se rozpouští titan, který je z uvedených kovů nejreaktivnější, v kyselině chlorovodíkové podle rovnice:

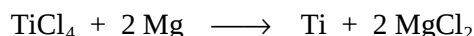


Zirkonium a hafnium reagují s minerálními kyselinami velmi neochotně i za horka. Na rozdíl od titanu vznikají při reakcích oxo-kationty zirkonyl ZrO^{2+} nebo hafnyl HfO^{2+} . Rozpouštění kovů v kyselinách usnadňuje přítomnost iontů F^- , které vytváří s ionty uvedených kovů příslušné fluorokomplexy. Nejlépe se rozpouštějí ve směsi HNO_3 a HF .

Titan patří k prvkům s vysokým zastoupením v přírodě (0,65 %), je však značně rozptýlen. Pro jeho výrobu a další využití se používají dva minerály, *ilmenit* FeTiO_3 a *rutil* TiO_2 . Titan je lehký kov (57 % hustoty oceli), s vysokou teplotou tání, s velkou odolností vůči povětrnostním vlivům a s dobrými mechanickými vlastnostmi. Tyto vlastnosti se dají dále zlepšit ve slitinách s malým obsahem hliníku nebo cínu. Jeho hlavní použití je v leteckém průmyslu a při výrobě vesmírných lodí. Výroba kovu však nemůže být založena na redukci uhlíkem, vzhledem k tvorbě karbidu titanu. Proto se používá tzv. *Krollova metoda*, při které je rutil nebo ilmenit zahříván s uhlíkem v proudu chloru při teplotě 900°C .



Za této teploty je TiCl_4 plynný. Po ochlazení TiCl_4 zkondenzuje a čistí se destilací. Kovový titan se získává z chloridu redukcí hořčíkem nebo sodíkem v argonové atmosféře při teplotě okolo 1000°C .

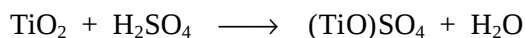


Ze sloučenin titanu má největší význam oxid titaničitý, který se používá jako titanová běloba.

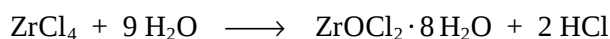
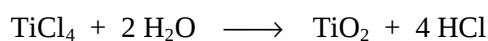
Zirkonium je v přírodě poměrně značně zastoupeno (0,016 %), více než většina přechodných kovů, jako jsou např. nikl nebo měď. Mezi jeho hlavní minerály patří *zirkon* ZrSiO_4 a *baddeleyit* ZrO_2 . Zpracování rud a výroba kovu jsou založeny na stejném principu jako u titanu. Použití zirkonia však není tak rozsáhlé. Používá se především jako přísada do slitinových ocelí a slouží k potahování tyčí z oxidu uraničitého používaných ve vodou chlazených jaderných reaktorech. Pro tento účel musí být od zirkonia odstraněny i stopy hafnia, vzhledem k tomu, že hafnium má vysoký aktivní průřez pro zachyt neutronů, což při jaderných reakcích vadí.

Hafnium má v přírodě jen velmi malé zastoupení. Nenachází se v přírodě samostatně, doprovází v minerálech zirkonium, což odpovídá značné chemické podobnosti obou prvků. Uvedená podobnost obou prvků vyplývá z lanthanoidové kontrakce uvedené v kapitole 24. Výroba hafnia je většinou součástí výroby zirkonia. Jeho použití je omezené, spolu se zirkoniem jako přísady zlepšují supravodivé vlastnosti niobu při nízkých teplotách.

Typickým oxidačním číslem uvedených prvků je oxidační číslo +IV. V tomto vysokém oxidačním stupni nemohou tvořit příslušné kationty. Proto v silně kyselém prostředí vytváří oxokationty, jako jsou titanyl TiO^{2+} , zirkonyl ZrO^{2+} nebo hafnyl HfO^{2+} . Příkladem může být rozpouštění oxidu titaničitého v kyselině sírově.



Nejdůležitější sloučeniny v jejich typickém oxidačním čísle +IV jsou halogenidy a oxidy. Fluoridy jsou bílé krystalické látky a u ostatních je možné pozorovat přechod v závislosti na kovu od kapalin (TiCl_4) k pevným látkám (ZrCl_4), které však mají nižší teplotu tání než látky typicky iontové. To odpovídá vzrůstu kovalentního charakteru vazby při přechodu od fluoridu k ostatním halogenidům. Kovalentnímu charakteru vazby odpovídá i jejich snadná hydrolyza. Chlorid titaničitý se hydrolyzuje za vzniku oxidu titaničitého, chlorid zirkoničitý a hafničitý za vzniku chloridu zirkonylu nebo hafnylu.

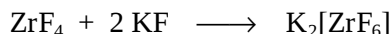


V případě hydrolyzy ZrCl_4 krystalizuje z roztoku $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, který má tetragonální strukturu obsahující tetramerní ionty $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$.

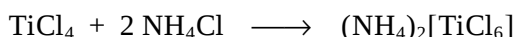
Výroba chloridu titaničitého je součástí výroby titanu. Fluorid se připravuje z chloridu reakcí s fluorovodíkem.



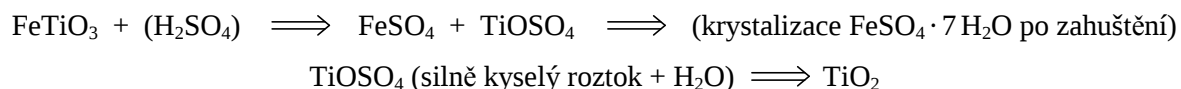
Halogenidy zirkoničité a hafničité se připravují obdobnými způsoby. Všechny halogenidy titanu, zirkonia a hafnia se chovají jako Lewisovy kyseliny. Snadno reagují s halogenidy za tvorby komplexních sloučenin.



Zvláštností hexafluorozirkoničitanů je jejich struktura, která je polymerní a skládá se z jednotek ZrF_6 vzniklých sdílením aniontů F^- . Poměrně snadno vznikají i další komplexy, jako je např. málo rozpustný hexachlorotitaničitan amonný.



Oxid titaničitý TiO_2 a oxid zirkoničitý ZrO_2 jsou bílé pigmenty. První se vyrábí z ilmenitu převedením na síran a následnou hydrolyzou.



Oxid titaničitý je znám ve třech krystalických formách, tetragonální **rutil** a **anatas** a orthorombický **brookit**. Jako bílý pigment se používá rutil nebo anatas. Oxid zirkoničitý má teplotu tání okolo 2700 °C a slouží k výrobě bílých smaltů a také se používá jako žáruvzdorný materiál. Jeho výroba vychází ze zirkonu, který se taví s hydroxidem sodným, přidáním vody k tavenině za varu

a následném oddělení oxidu zirkoničitého od roztoku křemičitanu sodného. Titan také tvoří řadu podvojných oxidů, které jsou uvedeny v kap. 4.5.

Oxidy a halogenidy jsou také známy u titanu a zirkonia v oxidačním čísle +II. Uvedené látky jsou na vzduchu nestálé, chlorid titanatý TiCl_2 je na vzduchu samozápalný. Má redukční účinky a s vodou reaguje za uvolnění vodíku. U titanu je také významné oxidační číslo +III a ion Ti^{3+} . Vodné roztoky obsahující ion $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ jsou fialově zabarveny a používají se jako redukční činidla. Redukují Fe^{3+} na Fe^{2+} , chlorečnany a chloristany na chloridy a aromatické nitroderiváty na aminy. Na vzduchu se snadno oxidují, a proto musí být uchovávány v inertní atmosféře. V pevném stavu existují kamence, např. $\text{RbTi}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Sloučeniny Zr(III) a Hf(III) nemají iontový charakter a netvoří, pokud jsou rozpustné, hydratované ionty jako Ti^{3+} .

Vedle již zmíněných komplexů s halogenidy vytváří zejména titan řadu dalších komplexních sloučenin. Významné jsou jeho sloučeniny, ve kterých dochází ke koordinaci násobné vazby. Vznik a chování těchto sloučenin daly základy k využití chloridu titaničitého jako katalyzátoru při polymerizaci ethenu (viz kap. 41).

30. Vanad, niob, tantal

Vanad, niob a tantal jsou typické přechodné kovy s relativně vysokými teplotami tání. Elektronová konfigurace valenční sféry je $ns^2(n-1)d^3$ a tato konfigurace souvisí s maximálním oxidačním číslem +V, které je také nejstálějším oxidačním číslem tantalu a niobu. Oxidační čísla jsou spolu s atomovými a fyzikálními vlastnostmi uvedeny v tab. 30.1.

Tab. 30-1 Atomové a fyzikální vlastnosti vanadu, niobu a tantalu

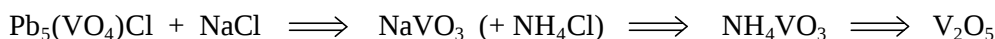
Prvek	X	$I(1) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	r^{5+} / pm	t. t. / °C	t. v. / °C	oxidační číslo			
V	1,6	651	54	1920	3350	+II	+III	+IV	+V
Nb	1,6	654	64	2470	4580			+IV	+V
Ta	1,5	675	64	2980	5530			+IV	+V

Hodnoty elektronegativit a prvních ionizačních energií ve skupině, které jsou uvedeny v tab. 30-1, jsou charakteristické pro přechodné kovy. I když na hodnotách elektronegativity není patrný obvyklý růst ve skupině, při porovnání s údaji v tab. 28-1 a 29-1 odpovídají obecným zákonitostem v periodě. Iontové poloměry niobu a tantalu jsou stejné a tomu odpovídá značná chemická podobnost obou prvků. Hodnoty teplot tání a teplot varu také stoupají ve skupině i v periodě podle očekávaného trendu. Vanad se vyznačuje značnou rozmanitostí oxidačních čísel. Vedle oxidačních čísel uvedených v tab. 30-1

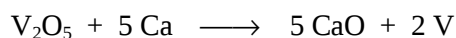
mohou uvedené prvky v komplexních sloučeninách s elektroneutrálními ligandy, jako jsou karbonyl nebo bipyridin, nabývat také oxidačních čísel od $-I$ do $+I$. Stabilita vyšších oxidačních čísel ve skupině stoupá a u niobu a tantalu je nejvyšší oxidační číslo také oxidační číslo nejstálější.

Uvedené kovy reagují s většinou nekovů až za zvýšené teploty a tvoří řadu produktů převážně nestechiometrické nebo intersticiální povahy. Povrch kovů je pokryt kompaktní vrstvou oxidů a díky této vrstvě se uvedené kovy vyznačují vysokou odolností vůči korozi. Tato odolnost vůči korozi je zvlášť typická pro tantal. Uvedené kovy jsou rezistentní vůči roztaveným alkalickým hydroxidům a za chladu vůči minerálním kyselinám. Vanad a niob se rozpouštějí v kyselinách až za horka. Tantal je rozpustný pouze v kyselině fluorovodíkové a v oleu za tepla. Dobře se rozpouští ve směsi HF/HNO_3 .

Zastoupení **vanadu** v přírodě je obdobné jako zastoupení dalších přechodných kovů, jako je např. zinek. Vyskytuje se ve více než šedesáti minerálech, ale jen některé se využívají. Jsou to především *karnotit* $\text{K}(\text{UO}_2)\text{VO}_4$ a *vanadinit* $\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{VO}_4)_3$, které se zpracovávají. Karnotit je také zdrojem uranu. Výroba vychází především z vanadinitu, který se nejdříve praží s chloridem sodným nebo uhličitánem sodným. Při tomto pochodu vzniká vanadičnan sodný, který je na rozdíl od chloridu olovnatého dobře rozpustný ve studené vodě. Po oddělení vyloučeného chloridu olovnatého se na roztok vanadičnanu sodného působí chloridem amonným, přičemž se z roztoku vyloučí málo rozpustný vanadičnan amonný, který se izoluje a při teplotě okolo 450°C se převádí na oxid vanadičný.

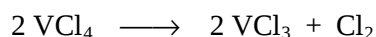


Kov se z oxidu získává po redukci vápníkem.

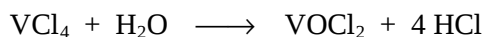


Největší použití vanadu je pro výrobu ocelí, ve kterých váže uhlík za vzniku V_4C_3 . Z ekonomických důvodů se však do ocelí přidává ve formě slitiny „*ferovanad*“, která se vyrábí aluminotermicky za přítomnosti železa.

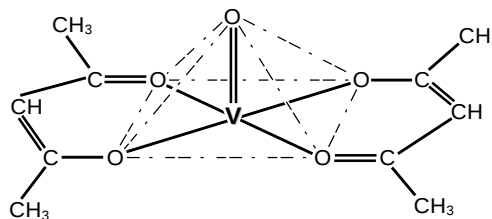
Vanad tvoří několik karbonylů od krajně nestálého $\text{K}_3[\text{V}(\text{CO})_5]$ (oxidační číslo vanadu je $-III$) k poměrně stálému aniontu $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ (oxidační číslo vanadu je $-I$). Uvedený typ karbonylu tvoří také niob a tantal. Oxidační číslo $+I$, které bylo pozorováno např. v $[\text{V}(\text{bipy})_3]^+$, je stabilizováno, podobně jako karbonyly, odčerpáváním elektronové hustoty z kovu do protivazebných p -orbitalů ligandu. Oxidační číslo $+II$ již dává vzniknout sloučeninám iontu $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, který je přítomen v pevném stavu v podvojných síranech. Sloučeniny vanadnaté mají modrofialovou barvu a vyznačují se silnými redukčními účinky. Stálější jsou soli vanadité, jako jsou síran, kamence nebo halogenidy. Bezvodý bromid nebo jodid jsou červenofialové krystalické látky a lze je připravit přímou syntézou z prvků. Z vodných roztoků se halogenidy vylučují, podobně jako sírany nebo kamence, ve formě hydrátů, obsahující kation $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ a vyznačují se zelenou barvou. Také řada komplexních aniontů, jako jsou $[\text{V}(\text{CN})_6]^{3-}$ nebo $[\text{V}(\text{ox})_3]^{3-}$ obsahují V(III) . Halogenidy vanadičité jsou nestálé a rozkládají se.



Přechod na oxidační číslo +IV je spojen se vzrůstem kovalentnosti vazeb vanad – halogen. Chlorid vanadičitý je červenohnědá kapalina, která se při styku s vodou ihned hydrolyzuje za vzniku chloridu vanadylu.



Vanadyl VO^{2+} je mimořádně stálý oxo-kation, který tvoří intenzivně modře zabarvené soli, jako je např. síran, nebo komplexní sloučeniny, jejichž příkladem je komplex bis(acetylacetonáto)-oxovanadičitý neboli acetylacetonát vanadylu.

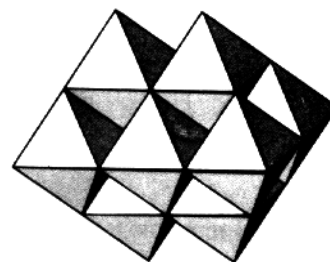


Obr. 30-1 Struktura $[\text{VO}(\text{acac})_2]$.

Pro vanad v oxidačním čísle +V je charakteristický oxid vanadičný V_2O_5 , vanadičnany a tvorba **izopolyaniontů**. Ta vychází z jednoduchých aniontů VO_4^{3-} (tzv. *orthovanadičnan*) a VO_3^- (tzv. *metavanadičnan*), které již v neutrální oblasti pH kondenzují za vzniku polyvanadičnanů. Rozpouštěním oxidu vanadičného v roztocích alkalických hydroxidů při $\text{pH} > 12$ vznikají tetraoxovanadičnany, které krystalizují jako jsou hydráty (např. $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$). Po přidání amonné soli k roztoku alkalického vanadičnanu vysrážíme málo rozpustný trioxovanadičnan amonný NH_4VO_3 .

Varem v 10% roztoku kyseliny octové ve vodě přechází NH_4VO_3 na zlatě zabarvený $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$.

Struktura uvedeného aniontu se skládá ze tří tetraedrů spojených vrcholy. Jako příklad polytetraoxovanadičnanu lze uvést oranžový, krystalický dekavanadičnan $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$. Struktura tetraoxovanadičnanů se skládá z různě propojených oktaedrů VO_6 , tak jak je pro anion $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ znázorněno na obr. 30-2.



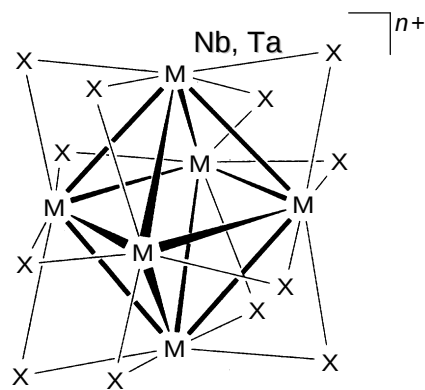
Obr. 30-2 Struktura aniontu $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ tvořeného deseti oktaedry VO_6 (dva jsou zakryty).

Uvedené polyvanadičnany jsou jedny z mnoha existujících polyvanadičnanů, které byly pozorovány. Při pH asi 2 se z roztoku vylučuje V_2O_5 , který se při dalším snížení pH rozpouští na žlutý až oranžový roztok, který obsahuje oxokationy VO_2^+ .

Niob a **tantal** se v přírodě vyskytují v podobě minerálů *kolumbitu* a *tantalitu*. Jedná se o niobičnan a tantaličnan s proměnlivým zastoupením železa a manganu. Jejich zastoupení v přírodě odpovídá zastoupení ostatních prvků 5. a 6. periody ($10^{-4} - 10^{-5} \%$). Oba kovy se používají především pro výrobu speciálních ocelí. Slitina niobu a cínu o složení Nb_3Sn je dobrým supravodivým materiálem.

Pro niob a tantal je charakteristické oxidační číslo +V. Pentahalogenidy vznikají přímou syntézou prvků. V plynném stavu jsou monomerní, ale v pevném stavu jsou sestaveny z jednotek M_2X_{10} . Zahříváním pentahalogenidů v atmosféře kyslíku lze získat halogenidy-oxidy, jako jsou $\text{NbCl}_3(\text{O})$, $\text{NbBr}_3(\text{O})$ nebo $\text{TaBr}_3(\text{O})$. Pentahalogenidy je možné redukovat vodíkem nebo termálně rozkládat

na sloučeniny s kovem v oxidačním čísle +II, +III nebo +IV. Uvedená nízká oxidační čísla niobu a tantalu jsou zcela formální a jsou zapříčiněna vazbou kov–kov. Příkladem mohou být soli o složení $\text{Nb}_6\text{Cl}_{15} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ nebo $\text{Ta}_6\text{Cl}_{16} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Struktura uvedených látek je obdobná a jejím základem je komplexní částice $[\text{M}_6\text{Cl}_{12}]^{n+}$, která se skládá z oktaedru atomů kovu a nad každou z 12 hran tohoto oktaedru je umístěn jeden halogen (obr. 30-3). Komplexní částice se liší nábojem, neboť obsahují paramagnetický ion $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}]^{3+}$, nebo diamagnetický $[\text{Ta}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$.



Obr. 30-3 Komplexní částice $[\text{M}_6\text{Cl}_{12}]^{n+}$.

Oxid niobičný Nb_2O_5 a oxid tantaličný Ta_2O_5 tvoří příslušné anionty až při reakci s alkalickým hydroxidem nebo uhličitánem v tavenině. Loužením taveniny a následující krystalizací při pH roztoku vyšším než 11 byly připraveny soli polyaniontů typu $\text{K}_8\text{M}_6\text{O}_{19} \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$. Při nižším pH byly izolovány špatně definované látky proměnlivého složení. Většinu niobičnanů a tantaličnanů nerozpustných ve vodě lze považovat za smíšené oxidy. Sloučeniny typu KMO_3 vykazují strukturu perovskitu a proto je **nelze** považovat za niobičnany a tantaličnany.

31. Chrom, molybden, wolfram

Elektronová konfigurace základního stavu chromu a molybdenu $ns^1(n-1)d^5$ je odlišná od konfigurace wolframu $6s^2 5d^4$. Tato odlišnost se však neprojevuje v obecných trendech a vzájemné podobnosti prvků ve skupině. I v této skupině se chrom odlišuje svými chemickými vlastnostmi od molybdenu a wolframu. Tuto odlišnost dokumentují i nejdůležitější atomové a fyzikální vlastnosti, které jsou spolu s přehledem oxidačních čísel uvedeny v tab. 31-1

Tab. 31-1 Atomové a fyzikální vlastnosti chromu, molybdenu a wolframu

Prvek	X	$I(1) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	r^{6+} / pm	t. t. / °C	t. v. / °C	oxidační číslo				
Cr	1,6	653	44	1 900	2 690	+II	+III	+IV	+V	+VI
Mo	1,8	692	59	1 620	4 650	+II		+IV	+V	+VI
W	1,7	770	60	3 380	5 500			+IV	+V	+VI

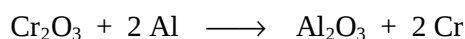
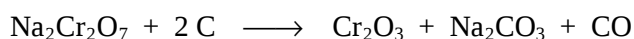
Z tabulky 31-1 je patrný vzrůst ionizačních energií ve skupině. Podobně jako ve skupině vanadu, hodnoty elektronegativit i v této skupině jsou si blízké. Iontové poloměry molybdenu

a wolframu jsou prakticky stejné a odlišují se od iontového poloměru chromu. Rozdíly mezi prvním a dalšími členy skupiny jsou obdobné jako u předcházejících skupin. Hodnoty teplot tání a teplot varu jsou pro VI. vedlejší skupinu nejvyšší v periodě. Přehled oxidačních čísel dokumentuje obvyklý pokles stálosti nižších oxidačních čísel se stoupajícím protonovým číslem ve skupině.

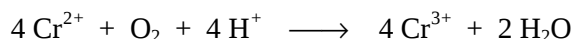
Chrom, molybden a wolfram nejsou příliš reaktivní a vyznačují se velkou stálostí na vzduchu. V neoxidujících minerálních kyselinách se rozpouští pouze chrom, odolává však zředěné kyselině sírové. Kyselina dusičná všechny tři kovy pasivuje. Všechny tři kovy snadno podléhají alkalickému oxidačnímu tavení, např. s KNO_3 , za vzniku aniontu MO_4^{2-} . Za zvýšené teploty reagují přímo s řadou nekovových prvků za vzniku binárních sloučenin, které mají často intersticiální charakter. S kyslíkem se slučují za červeného žáru za vzniku oxidů chromitého, molybdenového a wolframového. Rozdíl v oxidačních číslech kovů v uvedených oxidech je spojen s obecnou stálostí vyšších oxidačních čísel u přechodných prvků 5. a 6. periody. Podobně jako u vanadičnanů, niobičnanů a tantaličnanů i v této skupině můžeme pozorovat sklon k tvorbě polyaniontů, který je zvláště markantní u molybdenanů a wolframanů.

31.1 Chrom

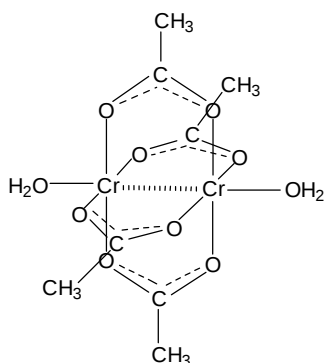
Chrom je v přírodě zastoupen podobně jako vanad nebo chlor (0,02 % v zemské kůře). Jedinou významnou rudou je *chromit* FeCr_2O_4 , který má strukturu spinelu. Jeho přímá redukce uhlíkem v elektrické peci vede ke slitině *ferochrom*, která se používá k výrobě nerezavějících ocelí s obsahem chromu 12 až 16 %. Čistý chrom se vyrábí elektrolyticky z roztoku síranu chromitého, který je připravován rozpouštěním ferochromu v roztoku kyseliny sírové. Jiný způsob výroby vychází z oxidace taveniny chromitu v NaOH vzdušným kyslíkem za vzniku chromanu. Ten se z vychladlé taveniny vylouží vodou a po zahuštění se získává dichroman sodný. V dalším kroku se dichroman redukuje uhlíkem a ze vzniklého oxidu chromitého se získává kov aluminotermicky.



Ve svých sloučeninách vystupuje chrom v oxidačních číslech –II až +VI. Nízkých oxidačních čísel –II až +I dosahuje pouze v koordinačních sloučeninách s ligandy, které vystupují jako *p*-akceptory, tj. s karbonylem (např. v $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$) nebo s bipyridinem (např. $[\text{Cr}(\text{bipy})_3]^+$). Ve vodném roztoku jsou za nepřístupu vzduchu stálé ionty chromnaté. Soli chromnaté se získávají redukcí solí chromitých nascentním vodíkem ve vodném roztoku. Při redukci lze pozorovat změnu barvy ze zelené na jasně modrou. Soli chromnaté krystalizují jako hydráty, nejsou však na vzduchu stálé a ihned se oxidují na soli chromité. Pentahydráty síranu chromnatého a síranu měďnatého jsou izostrukturní. Uvedených silných redukčních schopností iontů Cr^{2+} se využívá k odstraňování stop kyslíku z dusíku nebo jiného inertního plynu. Znečištěný plyn probublává okyseleným roztokem chloridu chromnatého, ve kterém je ponořen granulovaný zinek, přičemž dochází k oxidaci na ionty chromité:



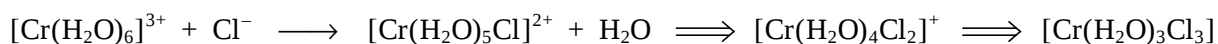
Ionty Cr^{3+} jsou zpětně redukovány nascentním vodíkem, který je uvolněn z reakce zinku s kyselinou. Na vzduchu stálý je pouze octan chromnatý. Jeho struktura je naznačena na obr. 31.1-1.



Obr. 31.1-1 Struktura octanu chromnatého.

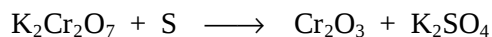
Jak je z obrázku 31.1-1 patrné, jedná se o typickou strukturu acetátových komplexů s můstkovou karboxylovou skupinou. Oproti běžným acetátovým komplexům je vzdálenost kov – kov kratší a odpovídá vzdálenosti vazebné. Existenci vazby $\text{Cr} - \text{Cr}$, která zvyšuje stálost uvedené sloučeniny, potvrzují také magnetické vlastnosti. Octan chromnatý je totiž diamagnetický, na rozdíl od ostatních sloučenin chromnatých, které jsou paramagnetické vzhledem ke konfiguraci valenční sféry $3d^4 4s^0$.

Oxidační číslo +III je nejstálější oxidační číslo chromu. Vyskytuje se v řadě běžných sloučenin, které krystalizují většinou jako hydráty. Substituční reakce v koordinační sféře Cr^{3+} probíhají velice pomalu, a tak i barva solí, která souvisí s koordinačním okolím iontu, je závislá na způsobu přípravy látky a na stupni hydratace. Koordinace chloridových iontů v bezvodém CrCl_3 , který se připravuje zahříváním oxidu chromitého v atmosféře CCl_4 , dává vzniknout červenofialové barvě. Na druhé straně při koordinaci molekul vody a vzniku oktaedrických kationtů $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ je barva fialová. Chlorid chromitý má uvedenou barvu ve zředěném roztoku. Substitucí molekul vody v koordinační sféře $\text{Cr}(\text{III})$ anionty chloridovými se barva mění z fialové na zelenou.



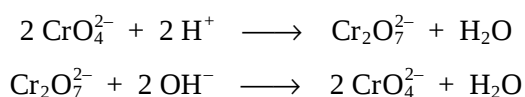
Uvedenou substituční reakci můžeme ovlivnit teplotou a koncentrací chloridových iontů. Se stoupající teplotou a koncentrací Cl^- se rovnováha reakce posunuje doprava (a do vyšších stupňů). Všechny tři hydrátové izomery $\text{CrX}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ je možné připravit v pevném stavu u chloridu. Příslušný hexahydrát bromidu byl pevném stavu připraven ve formě dvou a jodid pouze ve formě jednoho izomeru. Také u snad nejběžnější soli chromité, síranu, je patrný uvedený trend. Z vodných roztoků krystalizuje v podobě fialových krystalů $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Považením fialového roztoku síranu chromitého získáme několik hydrátů sulfátokomplexu chromitého, které mají barvu zelenou. Síran chromitý také vytváří podvojně fialové sírany typu *kamence* $\text{M}^1\text{Cr}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Po přidání alkalického hydroxidu k roztoku soli chromité se z roztoku vylučuje šedomodrá gelovitá sraženina hydratovaného oxidu chromitého, která se také považuje za hydroxid chromitý. Vzhledem ke gelovitému charakteru obsahuje sraženina velké množství adsorbovaných iontů, které se jen obtížně odstraňují. Hydroxid chromitý má amfoterní charakter a rozpouští se v nadbytku alkalického hydroxidu na hydroxochromitany. Čistý a bezvodý oxid chromitý je zelený a používá se jako pigment do olejových barev. Připravuje se tepelným rozkladem $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ nebo redukcí dichromanů na suché cestě:



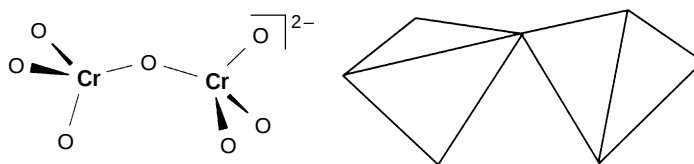


Oxidační číslo +IV se u chromu vyskytuje v hnědočerveném CrO_2 . Uvedený oxid chromičitý vzniká jako meziprodukt v průběhu rozkladu oxidu chromitého nebo chromového. Má strukturu rutilu a vyznačuje se elektrickou vodivostí, podobnou jako mají kovy a antiferomagnetickými vlastnostmi. Proto se používá k výrobě záznamových magnetických pásků a disket.

Oxidační číslo +VI chromu se vyskytuje pouze ve fluoridu, oxidu a v odvozených sloučeninách vzhledem k jeho stabilizaci silně elektronegativními atomy. Tmavě červený oxid chromový je anhydridem kyseliny chromové, která je známá především ve formě svých solí chromanů a dichromanů. Dichroman sodný $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ je technicky nejdůležitější sloučenina chromu. V laboratoři je však důležitější sůl draselná $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, protože není na rozdíl od soli sodné hygroscopická. Vznik chromanu z dichromanu a jeho zpětné převedení na chroman je děj acidobazický a reverzibilní, jak ukazují následující rovnice.

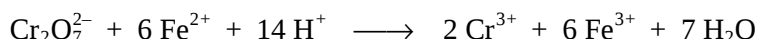


Reakce je doprovázena změnou barvy, chromanový anion je žlutý a dichromanový ion je oranžový. Struktura chromanového aniontu CrO_4^{2-} odpovídá tetraedru a při vzniku dichromanu dochází k propojení dvou tetraedrů, které následně mají společný vrchol (obr. 31.1-2).

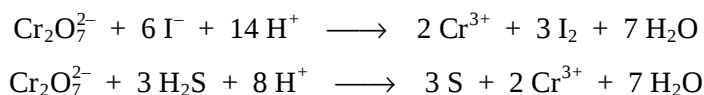


Obr. 31.1-2 Struktura dichromanu.

Chroman i dichroman se vyznačují oxidačními vlastnostmi. Oxidační schopnosti v kyselém prostředí jsou větší, vzhledem ke stabilizaci vyššího oxidačního čísla v alkalickém prostředí, a tak i dichroman je silnější oxidační činidlo. Snadno oxiduje ionty Fe^{2+} .



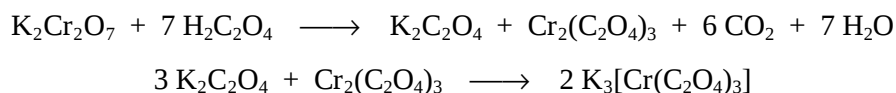
Tato reakce doznala využití v analytické chemii při stanovení železa. Oxiduje také řadu aniontů jako jsou jodid nebo sulfid.



Dichroman je schopen oxidovat také organické látky. Roztok dichromanu v kyselině sírové je znám jako *chromsírová směs* a používala se – před zjištěním karcinogenity sloučenin chromu(V) – k odmaštění chemického nádobí. Dalším příkladem je reakce s alkoholy, při které zelené zabarvení okyseleného dichromanu prokazuje přítomnost ethanolu. Uvedená reakce se využívá k orientační zkoušce na alkohol v dechu a okyselený roztok dichromanu je v testovací trubičce adsorbován na silikagel.

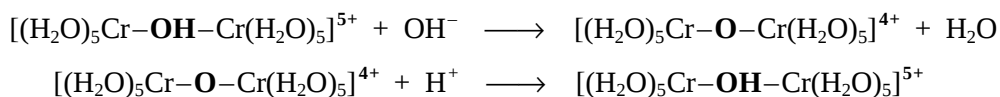
K charakteristickým vlastnostem chromanu patří reakce s peroxidem vodíku, které vedou podle podmínek k peroxidům chromu nebo až peroxochromanu. Uvedené sloučeniny jsou uvedeny v kap. 4.6.

Chromité komplexy (konfigurace d^3) tvoří s amoniakem jednu z nejpočetnějších skupin komplexních sloučenin vůbec. Ve všech případech se jedná o oktaedrické komplexy. Purpurové zabarvený chlorid pentaammin-chlorochromitý $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ se získá oxidací vodného roztoku chloridu chromnatého v přítomnosti amoniaku a chloridu amonného a následným rozkladem vzniklého chloridu *m*-hydroxo-bis(pentaamminchromitého) koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou. Působením koncentrovaného roztoku amoniaku za studena převedeme $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ na žlutý chlorid hexaamminchromitý $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Vedle uvedených sloučenin také existují chlorid tetraammindichlorochromitý $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ a komplex triammin-trichlorochromitý $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$. Běžné jsou kyanokomplexy a thiokyanátokomplexy chromu. Tzv. *Reinekeho sůl*, $\text{trans-NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ je monohydrát *trans*-diammin-tetrakis(thiokyanato)chromitanu amonného a připravuje se pomalým přidáváním dichromanu amonného do roztaveného thiokyanatanu amonného. Mezi důležité aniontové komplexy patří tris(oxaláto)chromitan draselný $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, který se připravuje reakcí kyseliny šťavelové a šťavelanu draselného s dichromanem draselným:



Kyselina šťavelová při reakci vystupuje také jako redukční činidlo. Anion tris(oxaláto)chromitanový má stejnou geometrii jako kation tris(ethylendiamin)chromitý, který je uveden na obr. 25.5-5, a také se vyznačuje optickou izomerií.

Chrom(III) velmi snadno tvoří vícejaderné hydroxokomplexy. Vysvětlení této skutečnosti vychází z acidobazického chování iontu $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, který v prvním kroku disociuje za vzniku částice $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$. Hodnota disociační konstanty uvedeného pochodu je $\text{p}K_A \approx 4$, to znamená, že je ion $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ stejně silná kyselina jako např. kyselina mravenčí. V druhém kroku dochází ke spojení uvedených částic za vzniku $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{5+}$. Tvorba hydroxo můstků je také charakteristická pro amminkomplexy. Reakcí chloridu chromnatého s amoniakem a chloridem amonným ve vodném roztoku a následující oxidací vzdušným kyslíkem vzniká již výše zmíněný červený chlorid *m*-hydroxo-bis(pentaamminchromitý), který se působením hydroxidu převádí na modrý chlorid *m*-oxo-bis(pentaamminchromitý). Reakce je reversibilní, a tak působením kyseliny opět vzniká červený chlorid *m*-hydroxo-bis(pentaamminchromitý).



Změna barvy při přechodu mezi *m*-hydroxo a *m*-oxo komplexem je dána změnou geometrie můstku. Hydroxo skupina vytváří můstek lomený, kdežto oxo- můstek je lineární. Lineární můstek usnadňuje spárování elektronů d obou centrálních atomů prostřednictvím vazby $d_\pi - p_\pi$. Změna spinového stavu centrálních atomů vyvolává také změnu absorpčního spektra.

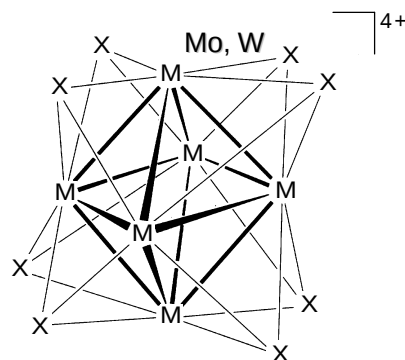
31.2 Molybden a wolfram

Oba prvky jsou v přírodě jen málo zastoupeny (10^{-4} %). Molybden se nachází především v *molybdenitu* MoS_2 , avšak jeho obsah je v těžené hornině velmi malý. Před vlastním metalurgickým zpracováním se musí koncentrovat, např. flotací. Pražením přechází sulfid na oxid molybdenový MoO_3 , který se čistí sublimací, nebo se převádí na molybdenan amonný. Čistý molybden se připravuje jeho redukcí vodíkem. Molybden tvoří významnou součást některých ocelí. Zmíněný sulfid molybdeničitý se také používá jako mazivo, zvláště tam, kde působí velké tlaky a teploty.

Pro výrobu wolframu slouží jako surovina *scheelit* CaWO_4 nebo *wolframit* $\text{FeWO}_4 \cdot \text{MnWO}_4$. Většina vyrobeného wolframu slouží k výrobě nástrojových ocelí (18 až 20 % W) a proto se většinou vyrábí pouze slitina *ferowolfram*. Čistý kov, který se používá pro výrobu žárovkových vláken, se získává působením kyseliny chlorovodíkové na scheelit, ze kterého se získává kyselina wolframová. Ta se čistí rozpuštěním v alkalickém roztoku a následným přesrážením kyselinou chlorovodíkovou. Čistá kyselina wolframová se sušením převádí na oxid a ten se redukuje za žaru vodíkem.

Nízká oxidační čísla molybdenu a wolframu jsou nestálá, a tak uvedené prvky netvoří příslušné kationty a následně soli. Vazba ve sloučeninách obou kovů je převážně kovalentní. Charakteristickým rysem jejich sloučenin je tendence tvořit větší jednotky, ať již klastrové sloučeniny s vazbou kov – kov nebo polyanionty. U uvedených sloučenin nalézáme často s necelisticí formální oxidační číslo.

Od molybdenu a wolframu s oxidačními čísly +II až +VI byla připravena celá řada halogenidů. Přímou reakcí prvků vznikají podle podmínek halogenidy typu MX_6 , MX_5 a MX_4 . Fluoridy typu MF_6 jsou silná oxidační činidla, podobně jako analogické stálejší chloridy se hydrolyzují vodou. Většina halogenidů typu MX_5 je nestálá a po zahřátí se rozkládá na MX_6 a MX_4 . Halogenidy MX_4 jsou poměrně stálé a rozkládají se až nad teplotou okolo 500 °C. Nižší halogenidy jsou klastrové sloučeniny, které obsahují oktaedr vzájemně vázaných atomů kovů. I když stechiometrie odpovídá vzorci MX_2 , ve skutečnosti se jedná o klastr $[\text{M}_6\text{X}_8]\text{X}_4$. Struktura kationtu $[\text{M}_6\text{X}_8]^{4+}$ je znázorněna na obrázku 31.2-1.



Obr. 31.2-1 Klastř $[\text{M}_6\text{X}_8]^{4+}$ s halogenidovými můstky umístěnými nad každou z oktaedrických ploch.

Obdobný klastr šesti atomů můžeme najít také v $[\text{W}_6\text{Cl}_{12}]\text{Cl}_6$, jehož stechiometrie odpovídá vzorci WCl_3 . Nižší halogenidy se připravují z halogenidů MX_6 redukcí (často i kovem), nebo jejich tepelným rozkladem.

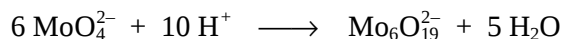
Spalováním kovu v atmosféře kyslíku za vysoké teploty získáme oxidy typu MO_3 . Uvedené oxidy jsou kyselinotvorné a rozpouštějí se v roztocích alkalických hydroxidů za vzniku molybdenanů a wolframanů. Působením minerálních kyselin lze z alkalických roztoků vyloučit hydratované oxidy,

žlutý $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ a bezbarvý $\text{WO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Struktura $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ je tvořena z vrstev oktaedrů MoO_6 se společnými hranami a odpovídá spíše uvedenému vzorci než předpokládané kyselině molybdenové. Redukcí obou oxidů vodíkem při teplotě pod 500°C získáme oxidy typu MO_2 , které mají deformovanou strukturu rutilu.

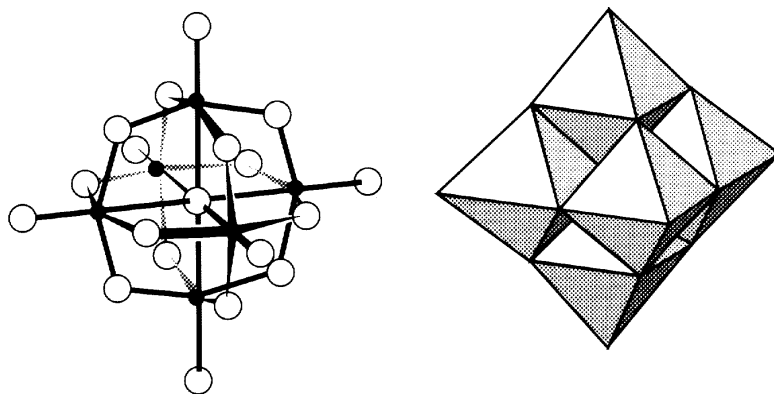
Rozpouštěním oxidů typu MO_3 v alkalických roztocích získáme podle podmínek molybdenany a wolframany různého složení. Např. z amoniakálního roztoku se vylučuje molybdenan amonný očekávaného složení $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, kdežto z neutrálních roztoků se vylučuje sůl o složení $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Z mírně kyselých roztoků se získají soli obsahující anionty $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$. Nejdůležitějšími částicemi obsaženými v roztocích wolframů jsou $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ a $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$.

Tyto anionty jsou příkladem **izopolyaniontů** a formální kyseliny, od kterých jsou odvozeny se nazývají **izopolykyseliny**. Vedle uvedených izopolykyselin tvoří molybdenany a wolframany (spolu s prvky jako jsou fosfor, arsen nebo křemík) tzv. **heteropolykyseliny**. Známým příkladem soli takové kyseliny je monohydrát fosfáto-dodekamolybdenanu triamonného $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Uvedená látka vzniká jako žlutá sraženina při smíchání roztoků molybdenanu amonného a kyseliny fosforečné. Reakce se využívá při stanovení fosforečnanů. Obdobným způsobem můžeme připravit soli dalších heteropolykyselin, jako jsou např. $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ nebo $\text{H}_3\text{AsMo}_{12}\text{O}_{40}$.

Mechanismus reakcí vedoucích k izopolykyselinám a heteropolykyselinám je obdobný jako u výše uvedených acidobazických rovnovážných reakcí mezi chromanem a dichromanem. Např. hexamolybdenan $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$, jehož struktura je znázorněna na obrázku 31.2-2, vzniká reakcí molybdenanu se silnou minerální kyselinou.



Během kondenzace aniontů MoO_4^{2-} na $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ se mění původní tetraedrické okolí molybdenu na oktaedrické a vzniklé oktaedry mají společnou hranu.



Obr. 31.2-2 Struktura $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$. Vlevo – spojení atomů molybdenu | atomy kyslíku | .
Vpravo – uspořádání spojených oktaedrů MoO_6 .

V případě, že se k okyselení roztoku molybdenanu nebo wolframanu použije slabá nebo středně silná kyselina s tetraedrickým okolím středového atomu, dojde ke kondenzaci molybdenanů a wolframanů na atomech kyslíku uvedené slabé kyseliny. Na každém vrcholu dojde ke kondenzaci několika molybdenanových či wolframanových skupin. Často se jedná o skupiny tři a proto stechiometrie uvedená např. pro $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ je u heteropolykyselin poměrně častá a uvedený vzorec je lépe formulovat jako $\text{H}_4[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$.

Pokud se oxid wolframový nebo molybdenový zahřívá ve vakuu spolu s příslušným práškovým kovem, lze připravit oxidy proměnlivého složení, které kolísá mezi oxidy typu MO_3 a MO_2 . Ve skutečnosti se nejedná o skutečné nestechiometrické oxidy, ale o fáze nebo jejich směsi, které obsahují různá stechiometrická složení, jako jsou $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$, Mo_8O_{23} , nebo Mo_4O_{11} . Také v těchto oxidech dochází k obdobnému propojení oktaedrů jako v izopolykyselinách.

Působením redukčního činidla (např. SO_2 nebo hydrazinu) na alkalický roztok molybdenanu nebo na suspenzi MoO_3 ve vodě nebo v kyselině dojde ke vzniku intenzivně modrých produktů, které se nazývají **molybdenové modři**. Složení uvedených produktů se pohybuje mezi dvěma krajními stechiometriemi, které odpovídají $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3$ a $\text{Mo}^{\text{V}}\text{O}(\text{OH})_3$. Intenzivní zabarvení souvisí s necelistvým oxidačním číslem molybdenu v uvedených produktech, ale uvedený jev nebyl dosud uspokojivě vysvětlen.

Redukcí wolframanů v červeném žáru vodíkem nebo působením alkalického kovu na oxid wolframový se získají intenzivně zabarvené a velmi inertní látky, které svým leskem připomínají bronz. Proto se tyto látky obecně nazývají **wolframové bronz**y. Složení uvedených látek odpovídá obecnému vzorci M_xWO_3 kde $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ nebo K a $x < 1$. Jejich barva závisí na složení. V případě sodíku se mění od zlatožluté ($x \approx 0,9$) přes oranžovou a různé odstíny červené až na modročernou ($x \approx 0,3$). Oxidační číslo wolframu se pohybuje mezi hodnotami +V a +VI. Jejich struktura je opět odvozena od oktaedrů WO_6 propojených vrcholy a v dutinách struktury jsou nestechiometricky umístěny ionty alkalického kovu. Obdobnou reakcí za zvýšeného tlaku lze připravit méně stálé **molybdenové bronz**y M_xMoO_3 . Uvedené látky vykazují podobnou elektrickou vodivost jako kovy. Elektrická vodivost je vysvětlována propojením energetických hladin t_{2g} jednotlivých atomů wolframu prostřednictvím p orbitalů kyslíku, čímž vzniká částečně zaplněný p^* orbital prostupující celý systém WO_3 . V případě, že $x < 0,3$, stává se z vodiče polovodič, což je doprovázeno strukturní distorzí a následnou lokalizací elektronů na hladinách t_{2g} jednotlivých atomů wolframu. Wolframové bronzy se používají jednak jako přísada do nátěrových hmot a také pro výrobu polovodičů.

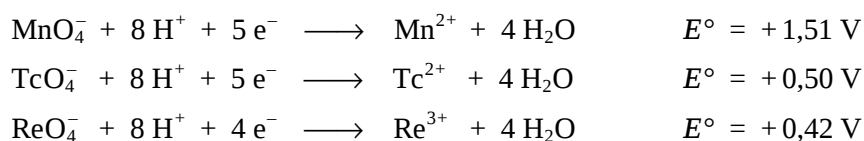
32. Mangan, technecium, rhenium

Elektronová konfigurace valenční sféry je $ns^2(n-1)d^5$ a z toho vyplývá maximální oxidační číslo ve skupině (+VII). Atomové a fyzikální vlastnosti těchto prvků jsou uvedeny v tab. 32-1.

Tab. 32-1 Atomové a fyzikální vlastnosti manganu, technecia a rhenia

Prvek	X	$I(1) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	r^{4+} / pm	t. t. / °C	t. v. / °C	oxidační číslo					
Mn	1,5	717	53	1 240	2 060	+II	+III	+IV	+V	+VI	+VII
Tc	1,9	703	64,5	2 200	4 570	+II		+IV	+V	+VI	+VII
Re	1,9	760	63	3 180	5 650		+III	+IV	+V	+VI	+VII

Na atomových vlastnostech manganu, technecia a rhenia můžeme pozorovat obvyklé zákonitosti popisující růst hodnot elektronegativity a ionizační energie ve skupině a blízkost poloměrů druhého a třetího prvku ve skupině. Podobně jako v předchozích skupinách, liší se první člen skupiny svými chemickými vlastnostmi od prvků, které pod ním ve skupině následují. Maximální oxidační číslo ve skupině je +VII a jeho stálost stoupá od manganu k rheniu. Uvedené změny ve stálosti oxidačního čísla +VII dokumentují změny standardního oxidačně redukčního potenciálu v kyselém prostředí:



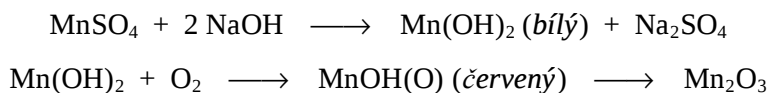
Hodnoty E° ukazují, že manganistan se chová v kyselém prostředí jako silné oxidační činidlo. Technecistany a rhenistany již jako oxidační činidla nepůsobí. V případě rhenistanů dochází k redukci pouze na Re(III). U manganu je nejstálější oxidační číslo +II. Je to dáno tím, že vzniklý ion Mn^{2+} je vysokospinový se symetrickou konfigurací d^5 . U rhenia se toto oxidační číslo nevyskytuje, což je také dáno schopností rhenia v oxidačním čísle +III utvářet vazby kov–kov a s tím související velmi stabilní klastrové sloučeniny. Nízká oxidační čísla uvedených kovů můžeme nalézt u komplexních sloučenin s elektroneutrálními ligandy, které odčerpávají elektronovou hustotu z valenčních orbitalů kovu. Příkladem mohou být karbonyly typů $[\text{M}(\text{CO})_5]^-$, $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ nebo $[\text{MCl}(\text{CO})_5]$, kde oxidační čísla kovu nabývají hodnot –I, 0 a +I.

Mangan je kov poměrně reaktivní. Snadno reaguje se zředěnými kyselinami za vývoje vodíku. Jemně rozptýlen dokonce rozkládá vodu za vývoje vodíku. S hydroxidy nereaguje. S nekovy reaguje až za zvýšené teploty, v kyslíku hoří na Mn_2O_3 , v chloru na MnCl_2 , ve fluoru na směs MnF_2 a MnF_3 a s dusíkem se slučuje na Mn_3N_2 . Slučuje se také přímo s B, C, Si, P, As a S. Technecium a rhenium jsou méně reaktivní. Rozpouštějí se pouze v oxidujících kyselinách, jako je kyselina dusičná, nebo v koncentrované kyselině sírové za horka, za vzniku kyseliny technecisté a rhenisté. S kyslíkem se slučují za vzniku oxidu M_2O_7 a s fluorem vytváří směsi $\text{TcF}_5 + \text{TcF}_6$ a $\text{ReF}_6 + \text{ReF}_7$.

32.1 Mangan

Mangan je po železu a titanu nejrozšířenější přechodný kov. V přírodě se nachází v řadě oxidických rud. Nejdůležitější je *pyrolusit (burel)* MnO_2 , ze kterého se vyrábí. Největší použití manganu je v ocelářství, protože váže přednostně síru a kyslík, které tak v podobě MnS a MnO přecházejí do strusky. Tím se zabraňuje vzniku FeS a bublin kyslíku v železe, které by zvyšovaly křehkost materiálu. Vzhledem k uvedenému použití se vyrábí především slitina manganu se železem tzv. *feromangan* (80 % Mn). Tato výroba je založena na redukci MnO_2 a Fe_2O_3 koksem v pecích za přítomnosti dolomitu, jehož úlohou je vázat SiO_2 z hlušiny ve formě strusky. Další užívaná slitina, zrcadlovinu, obsahuje pouze 20 % Mn a získává se obdobným způsobem. Čistý mangan se vyrábí elektrolýzou roztoku síranu.

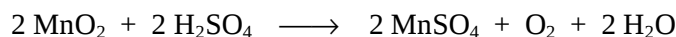
Oxidační číslo +II se vyskytuje v celé řadě binárních sloučenin, jako jsou oxid, sulfid, halogenidy a řady solí manganatých, jako jsou síran, dusičnan atp. Nejběžnější látkou je síran manganatý $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, který, jako většina manganatých solí, krystalizuje jako hydrát. Všechny soli odvozené od aniontů, které nemají koordinační schopnosti, jako jsou dusičnan nebo chloristan, obsahují kation $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, který je jedním z řady oktaedrických vysokospinových komplexů. Přechody mezi energetickými hladinami t_{2g} a e_g jsou pro konfiguraci d^5 spinově zakázány, jsou proto méně četné a sloučeniny jsou jen slabě růžově zabarveny. Uvedené zabarvení má také sulfid manganatý, který byl používán v malířství jako „plet’ová barva“. Soli manganaté jsou relativně stálé vůči oxidaci i redukci. Výjimku tvoří čerstvě vysrážený hydroxid manganatý, který se v alkalickém prostředí oxidačně vzdušným kyslíkem za vzniku hydroxidu-oxidu manganitého.



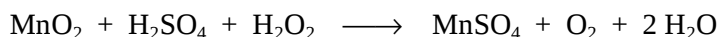
Po zahřátí přechází hydroxid-oxid na oxid manganitý. Oxid manganatý je bazický oxid a v nadbytku hydroxidu se nerozpouští. Většinou se připravuje tepelným rozkladem uhličitanu manganitého v inertní atmosféře. V případě, že by byl rozklad prováděn na vzduchu, docházelo by k přijímání nadbytečného kyslíku a vzniku nestechiometrických oxidů až do složení $\text{MnO}_{1,13}$. Oxid manganatý MnO má světle zelenou barvu a strukturu NaCl .

Sloučeniny manganu s oxidačním číslem +III projevují ve vodném roztoku silné oxidační účinky a výrazný sklon k disproportionaci na Mn^{IV} (vylučování MnO_2) a Mn^{2+} . Sloučeniny manganité jsou stálé, je-li ion Mn^{3+} stabilizován silně elektronegativními atomy, jako jsou kyslík nebo fluor. Dokladem toho je zmíněná rychlá oxidace $\text{Mn}(\text{OH})_2$ vzdušným kyslíkem na $\text{MnO}(\text{OH})$ nebo celá řada komplexních sloučenin s kyslíkovými donorovými atomy, jako jsou $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$, $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, nebo $\text{K}[\text{Mn}(\text{edta})]$. Oxidační číslo +III se pravděpodobně nevyskytuje v oxidu manganitém, který by se měl spíše formulovat jako $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_3$. Na druhé straně, nejstálější oxid manganu Mn_3O_4 , který vzniká zahříváním kteréhokoliv oxidu manganu nad 1000 °C, má strukturu spinelu $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{Mn}^{\text{III}})_2\text{O}_4$.

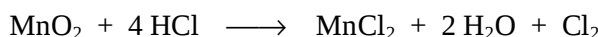
Oxidační číslo +IV je nejvyšší, ve kterém mangan tvoří několik komplexních sloučenin odvozených od aniontu $[\text{MnX}_6]^{2-}$, kde $\text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{CN}^-$. Nejdůležitější sloučeninou Mn^{IV} je oxid manganičitý MnO_2 , pro který se také používá název *burel* a má strukturu rutilu. Zahříváním nad $500\text{ }^\circ\text{C}$ přechází na Mn_2O_3 a nepatří tedy mezi nejstálější oxidy manganu. Oxid manganičitý se používá, vzhledem k jeho vlastnostem, jako oxidační činidlo. Působením horké kyseliny sírové se rozkládá za uvolnění kyslíku a vody.



V kyselém prostředí oxiduje peroxid vodíku na kyslík.

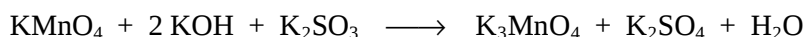


Silné oxidační účinky v kyselém prostředí jsou zřejmé i z oxidace chloridu na chlor.

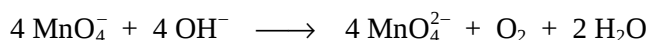


Reakce probíhá nejdříve za vzniku nestabilního MnCl_4 , který se ihned rozkládá za vzniku chloridu manganatého a chloru.

Oxidační čísla V a VI dávají vzniknout krajně nestálým a nedůležitým manganičnanům a mangananům. Světle modrý manganičnan draselný K_3MnO_4 se připravuje redukcí manganistanu drasného siřičitanem v roztoku KOH.



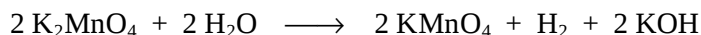
Manganany lze připravit dlouhodobým zahříváním manganistanu ve 20% hydroxidu.



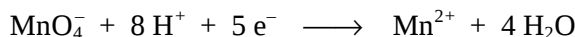
Během reakce se změní původní fialová barva manganistanu na tmavě zelenou barvu mangananu. Manganany jsou meziproduktem při výrobě manganistanu. Průmyslově se získávají tavením MnO_2 s hydroxidem draselným za přítomnosti dusičnanu draselného. Mimo silně alkalické prostředí jsou manganany v roztoku nestálé a ihned disproportionují.



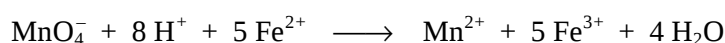
Nejdůležitější sloučeninou manganu v oxidačním čísle +VII je manganistan draselný, který se také vyrábí průmyslově elektrolytickou oxidací mangananu.



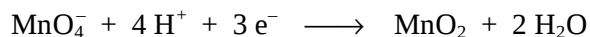
Jeho použití jako oxidačního činidla je velmi široké od chemie analytické přes průmyslovou výrobu např. kyseliny benzoové nebo sacharinu. V silně kyselém prostředí se manganistan redukuje až na ionty Mn^{2+} .



Příkladem jeho využití v analytické chemii může být oxidace iontů Fe^{2+} při stanovení železa.



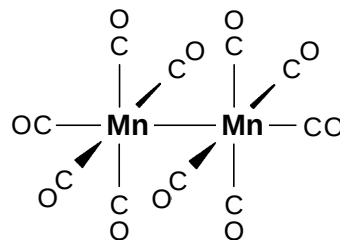
Od slabě kyselého prostředí až po prostředí alkalické dochází k redukci na oxid manganičitý, který se během reakce vylučuje jako hnědá sraženina.



Kyselina manganistá je silná kyselin, avšak při teplotě nad 0 °C je velmi nestálá a rozkládá se. Jako dihydrát $\text{HMnO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ byla připravena v pevném stavu působením kyseliny sírové na roztok manganistanu barnatého a následnou krystalizací po oddělení nerozpustného BaSO_4 . Její anhydrid, oxid manganistý Mn_2O_7 , je zelená kapalina (t. t. 5,9 °C), která vybuchuje již za mírně zvýšené teploty.

Mangan vytváří celou řadu koordinačních sloučenin.

Elektronová konfigurace manganu pro oxidační číslo 0 je $4s^2 3d^5$ a proto nemůže v souladu s 18-ti elektronovým pravidlem vytvářet jednoduché karbonyly. Redukcí MnO_2 (např. LiAlH_4) za zvýšeného tlaku v atmosféře CO vzniká $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$. Uvedený dekarbonyl dimanganu je zlatožlutá krystalická látka s teplotou tání 154 °C. Struktura $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ je znázorněna na obr. 32.1-1.



Obr. 32.1-1 Struktura $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$.

Jak je z obrázku 32.1-1 patrné, ve struktuře $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ karbonyly nevystupují jako můstkové, ale struktura je stabilizována pouze vazbou Mn–Mn. Z uvedeného karbonylu lze připravit celou řadu dalších, jako jsou např. $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ nebo $[\text{MnH}(\text{CO})_5]$.

Většinu komplexů vytváří mangan v oxidačních číslech +II a +III. S ligandy obsahující kyslíkové a dusíkové donorové atomy to jsou většinou vysokospinové oktaedrické komplexy. V případě oktaedrických komplexů manganitých můžeme často pozorovat *Jahnův-Tellerův efekt*, tj. prodloužení vazby podle jedné osy a přechod oktaedru na tetragonální bipyramidu. Vznik nízkospinových komplexů můžeme pozorovat pouze v případě koordinace kyanidu, tedy ligandu ležícího ve spektrochemické řadě zcela napravo. Nízkospinové komplexy manganaté (d^5) se, na rozdíl od vysokospinových, snadno oxidují na manganité (d^4). Např. u roztoku komplexního aniontu $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ již stáním na vzduchu můžeme pozorovat oxidaci na $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ na změně barvy z modrofialové na tmavě červenou.

32.2 Technecium a rhenium

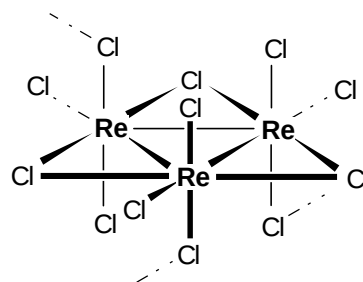
Technecium je známo v řadě radioaktivních izotopů s poměrně krátkým poločasem rozpadu. Izotop ^{99}Tc tvoří 6 % štěpných produktů uranu. Jaderný reaktor o výkonu 100 MW produkuje asi 2,5 g technecia denně. Bombardováním molybdenu deuterony o vysoké energii se připravuje izotop $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (poločas rozpadu 90 dní), který se používá v řadě lékařských radiologických vyšetřeních.

Rhenium se v přírodě nachází pouze v nepatrném množství a získává se z létavých prachů, které vznikají při pražení sulfidických rud molybdenu. Rhenium se přitom oxiduje na Re_2O_7 , který se převádí na NH_4ReO_4 . Jeho redukcí vodíkem se připravuje čistý kov. Využití rhenia je v oblasti bimetalických katalyzátorů Pt/Re používaných v některých technologiích.

Nízká oxidační čísla +II a +III nejsou v jednoduchých sloučeninách technecia a rhenia běžná. V oxidech a sulfidech nalézáme především oxidační čísla +IV a +VII. Černý oxid technecičitý TcO_2 je nejstálějším oxidem technecia, kdežto u rhenia je nejstálější žlutý krystalický oxid rhenistý Re_2O_7 . Rozpouštěním žlutě zabarveného Tc_2O_7 ve vodě získáme roztok kyseliny technecisté. Po zahuštění roztoku lze izolovat červené krystaly HTcO_4 . Technecistan draselný vyniká velkou tepelnou stálostí. Obdobně lze připravit kyselinu rhenistou. Rhenistany alkalických kovů jsou bezbarvé a s výjimkou NaReO_4 jsou málo rozpustné ve vodě, méně než analogické chloristany. Z roztoků kyseliny rhenisté se po přidání iontů těžkých kovů sráží pentaorhenistany $(\text{M}^{\text{II}})_3(\text{ReO}_5)_2$, i když v roztoku prokazatelně existují tetraedrické anionty ReO_4^- . Kyselina rhenistá nemá výrazných oxidačních účinků, je však schopna oxidovat bromidy na elementární brom, podobně jako kyselina sírová. Kyselina technecistá a rhenistá jsou, stejně jako kyselina manganistá, silnými kyselinami.

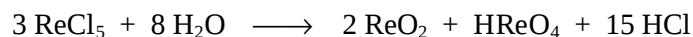
Velmi neobvyklá je chemie halogenidů. Technecium tvoří jediný tepelně stálý chlorid TcCl_4 . Je to červená krystalická látka, kterou lze připravit chlorací Tc_2O_7 tetrachlormethanem v uzavřené trubici při teplotě okolo 550 °C. Struktura TcCl_4 odpovídá oktaedru TcCl_6 se společnými hranami. Z fluoridů jsou známy TcF_5 a TcF_6 , které lze připravit reakcí z prvků.

Oxidační číslo +III má Re_3Cl_9 , který se připravuje zahříváním ReCl_5 v atmosféře dusíku. Jedná se o tmavě červenou pevnou látku, která má trimerní strukturu, jak je znázorněno na obrázku 32.2-1. Vzdálenost kov – kov v molekule Re_3Cl_9 je 249 pm, což odpovídá vazebné vzdálenosti. Atomy chloru jsou jednak můstkové a jednak terminální a vzdálenosti Re – Cl se pohybují od 230 pm pro můstkové až do 236 pm pro terminální. Obdobnou strukturu má také Re_3Br_9 .

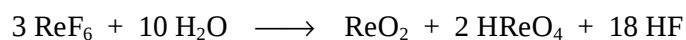


Obr. 32.2-1 Fragment struktury Re_3Cl_9 .

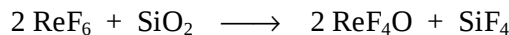
Dále jsou známy halogenidy s oxidačním číslem rhenia +IV, V, VI a VII. Redukcí HReO_4 příslušným halogenovodíkem získáme tetrahalogenidy ReX_4 . Z pentahalogenidů ReX_5 , kde $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$, je nejdůležitější chlorid. Vzniká jako hnědá pevná látka přímou reakcí prvků. Vodou se rozkládá za vzniku oxidu rheničitého a kyseliny rhenisté:



Reakcí rhenia a fluoru vzniká směs ReF_6 a ReF_7 . Fluorid rheniový se obdobně jako ReCl_5 rozkládá vodou:

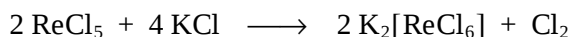


Reaguje též s oxidem křemičitým:

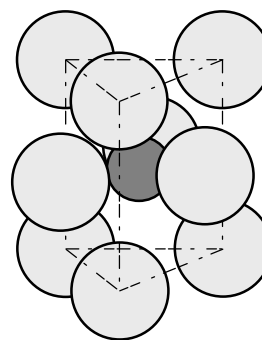


Uvedený tetrafluorid-oxid rheniový je jedním z řady smíšených fluorid-oxidů, které byly u rhenia nalezeny. Fluorid rhenistý je světle žlutá pevná látka, která se vodou hydrolyzuje na kyselinu rhenistou a fluorovodík.

Kromě jednoduchých halogenidů a halogenid-oxidů existuje celá řada komplexních halogenidů. Velké množství těchto komplexů obsahuje klastry s větším počtem atomů rhenia a silnou vazbou Re–Re. Oxidační číslo Re v těchto komplexech je +II a +III. Avšak typickými halogenokomplexy jsou anionty typu $[\text{ReX}_6]^{2-}$. Hexachlororheničitany lze získat oxidačně-redukční reakcí alkalického chloridu s chlo-
ridem rheničným.



Komplexy technecia a rhenia s oxidem uhelnatým jsou analogické již dříve uvedeným komplexům manganu. Významným rysem koordinační chemie technecia a rhenia je tvorba hydridokomplexů. Redukcí rhenistanu draselného draslíkem ve vodném roztoku ethylendiaminu byl připraven $\text{K}_2[\text{ReH}_9]$ v podobě bezbarvé diamagnetické látky. Struktura uvedeného komplexu je odvozena od trigonálního prizmatu se třemi atomy vodíku nad středy obdelníkových ploch (viz obr. 32.2-2).



Obr. 32.2-2 Prizmatická struktura aniontu $[\text{ReH}_9]^{2-}$.

33. Prvky VIII vedlejší skupiny

VIII. vedlejší skupina zahrnuje devět prvků, sestavených do tří řad po třech. Tyto vodorovné řady se nazývají *triády*. Jen těžko bychom v této skupině hledali obdobné vztahy a podobnosti jako u předcházejících skupin. První triáda se nazývá **triáda železa** a svými vlastnostmi se odlišuje od dvou dalších triád, které se souborně nazývají **platinové kovy**. Platinové kovy se dále dělí na **lehké** – ruthenium, rhodium a palladium, a na **těžké** – osmium, iridium a platina. Uvedené rozdělení vychází z průměrné hustoty uvažovaných kovů, které činí v případě lehkých platinových kovů okolo $12 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ a v případě těžkých platinových kovů okolo $22 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Prvky triády železa se rozpouští v neoxidujících kyselinách za vývoje vodíku, tvoří aquaionty s nábojem +2 nebo +3 a obecně se chovají jako reaktivní kovy. Platinové kovy, na druhé straně, jsou většinou vůči kyselinám nereaktivní a charakteristickým rysem jejich sloučenin je kovalentní vazba a vyšší oxidační čísla. Vzájemná podobnost prvků první triády je také malá. Spíše zde můžeme pozorovat podobnost k sousedním skupinám, jak je naznačeno v tabulce 33-1.

Tab. 33-1 Prvky triád s naznačenou podobností k sousedním skupinám

VII.		VIII.		I.
Mn	← Fe	Co	Ni →	Cu
Tc	Ru	Rh	Pd →	Ag
Re	Os	Ir	Pt →	Au

Vedle podobnosti železa k manganu je zde naznačena podobnost niklu k mědi, která je větší než ke kobaltu nebo k palladiu. Také na palladiu a platině můžeme pozorovat určitou podobnost ke stříbru a zlatu. Přesto u všech devíti prvků existuje určitý vztah, který je zřejmý z následujících příkladů:

- 1) **Fe, Ru, Os** tvoří anionty typu MO_4^{2-} , karbonyly typu $\text{M}(\text{CO})_5$ a velmi stálé komplexní ionty s kyanidy typu $[\text{M}(\text{CN})_6]^{4-}$ a s bipyridinem a fenanthrolinem typu $[\text{M}(\text{bipy})_3]^{2+}$.
- 2) **Co, Rh, Ir** tvoří dimerní karbonyly typu $\text{M}_2(\text{CO})_8$ a velmi stálé komplexy s kyanidy $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ a oxaláty $[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$.
- 3) **Ni, Pd, Pt** tvoří velmi stálé kyanokomplexy $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ a neutrální komplexy s oximy, z nichž nejznámější je dimethylglyoxim.

34. Triáda železa

Železo, kobalt a nikl svými vlastnostmi a reaktivitou připomínají chrom a mangan. Tato podobnost je největší mezi manganem a železem. Slučují se při vyšší teplotě s kyslíkem, halogeny, sírou, borem, uhlíkem, křemíkem a fosforem. Železo a nikl se rozpouští v neoxidujících kyselinách za vývoje vodíku. U kobaltu tato reakce probíhá jen zvolna. Kyselina dusičná povrch kovů pasivuje. Železo se snadno oxiduje vlhkým vzduchem za vzniku vrstvy oxidu, která se velmi snadno odlupuje. Kobalt a nikl jsou vůči korozi odolné a nikl se také používá k ochraně železných materiálů vůči korozi. Konfigurace valenční sféry je od $4s^2 3d^6$ pro železo do $4s^2 3d^8$ pro nikl. Atomové a fyzikální vlastnosti prvků jsou uvedeny v tab. 34-1.

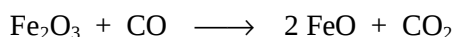
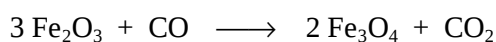
Tab. 34-1 Atomové a fyzikální vlastnosti železa, kobaltu a niklu

Prvek	X	$I(1) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	r^{2+} / pm	t. t. / °C	t. v. / °C	oxidační číslo		
Fe	1,8	762	76	1535	2750	+II	+III	+VI
Co	1,8	758	74	1495	1960	+II	+III	+IV
Ni	1,8	736	72	1455	2920	+II	+III	+IV

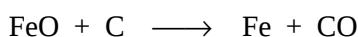
Jak je z tabulky 34-1 patrné, hodnoty elektronegativit jsou stejné a hodnoty ionizačních energií si jsou velmi podobné. Na iontových poloměrech, které jsou uvedeny pro oxidační číslo +II je patrný pokles v důsledku slabé kontrakce způsobené *d*-orbitaly. Stálost oxidačních čísel se v triádě mění. Oxidační číslo +II u železa je stále pouze v kyselém prostředí a v případě koordinačních sloučenin s elektroneutrálními ligandy, jako je bipyridin. V neutrálním prostředí se soli železnaté snadno oxidují na soli železité, které jsou mnohem stálější. U kobaltu je stále oxidační číslo +II a oxidační číslo +III je stále pouze v nízkospinových koordinačních sloučeninách. Nikl má stále pouze oxidační číslo +II. Oxidační čísla +VI u železa, +IV u kobaltu a +III a +IV u niklu jsou stálá pouze v případě stabilizace silně elektronegativními atomy, jako jsou kyslík v případě K_2FeO_4 nebo fluor ve fluorokomplexech v případě kobaltu a niklu.

34.1 Železo

Železo je nejrozšířenější přechodný kov. V přírodě se vyskytuje v řadě minerálů a rud. Největší význam mají *krevel (hematit)* Fe_2O_3 a *magnetovec (magnetit)* Fe_3O_4 , ze kterých se také vyrábí. Důležité jsou dále minerály *kyz železnatý (pyrit)* FeS_2 a *ocelek (siderit)* $FeCO_3$, které se však pro výrobu železa nepoužívají. Čisté železo se získává redukcí oxidů vodíkem. Pro průmyslovou výrobu železa se tento způsob nepoužívá; hutnická výroba je založena na redukcí oxidických rud koksem ve vysoké peci za přítomnosti vápence k odstranění křemičitanů, se kterými vytváří strusku. V chladnějších místech vysoké pece je redukčním činidlem CO a redukce probíhá postupně z Fe_2O_3 přes Fe_3O_4 na FeO, případně až na kov:

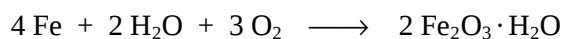


V nižší, teplejší části pece (1550 °C) dochází k redukcí uhlíkem na kov.



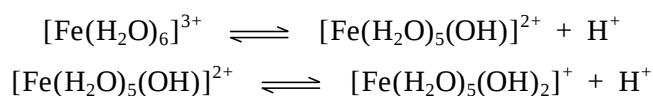
Největší část v rudě přítomného oxidu křemičitého se během výroby odstraní jako křemičitan vápenatý, ale zbytek se redukuje na křemík, jehož malá část se rozpouští v železe. Surové železo obvykle obsahuje 4 % uhlíku; 2,5 % křemíku; 2,5 % manganu; 1 % fosforu a asi 0,1 % síry. Výroba oceli je spojena především s odstraňováním těchto prvků ze surového železa. Ty se převádí kyslíkem na oxidy, oxid uhelnatý a uhlíčitý unikají a oxidy fosforu, křemíku a síry se přísadou vápna převádí do strusky. Ocel obsahuje 0,2 až 1,5 % uhlíku, který je vázán ve formě karbidů železa a manganu. Přísada dalších kovů, jako jsou chrom, vanad, molybden, nikl atp. mění vlastnosti oceli. Tyto slitiny se označují jako *legované oceli*.

Důležitou vlastností železa je jeho koroze. Koroze je složitý elektrochemický děj, při kterém dochází k tvorbě hydratovaného oxidu železitého. Celkový pochod vystihuje následující sumární rovnice:



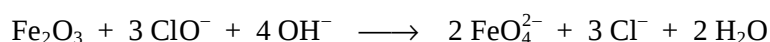
Železo tvoří celou řadu sloučenin v oxidačním čísle +II a +III. Běžné jsou soli s minerálními kyselinami, které krystalizují jako hydráty. Soli železnaté mají zelenou barvu v roztoku i v pevném stavu, v hydrátu je většinou přítomen kation $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Pouze v $\text{FeCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ je přítomna komplexní částice *trans*- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$. K běžným sloučeninám železnatým patří síran $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, také nazývaný *zelená skalice*. Sloučeniny železnaté se v neutrálním roztoku snadno oxidují na sloučeniny železité. Jako sůl železnatá se často používá tzv. *Mohrova sůl*, což je podvojný síran diamonnoželeznatý $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Po rozpuštění Mohrovy soli ve vodě dochází v důsledku hydrolyzy iontů NH_4^+ na NH_3 a H^+ k pufrování roztoku do kyselé oblasti pH a také k částečné tvorbě amminokomplexů se železem. Proto je její stálost v roztoku vyšší než u běžných solí železnatých. Po přidání alkalického hydroxidu k roztoku soli železnaté se vylučuje šedomodrý hydroxid železnatý $\text{Fe}(\text{OH})_2$, který se nerozpouští v nadbytku hydroxidu. Na vzduchu se rychle oxiduje na hydroxid železitý $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Hydroxid železnatý, stejně jako čerstvě vysrážený uhličitan železnatý, jsou stále pouze pod inertní atmosférou. Stálý je až oxid železnatý, který je většinou nestechiometrický a jeho složení spíše odpovídá vzorci $\text{Fe}_{0,95}\text{O}$.

Železo v oxidačním čísle +III tvoří soli s většinou aniontů. Výjimkou jsou anionty s redukčními schopnostmi, jako jsou jodidy. Soli železité krystalizují z roztoků jako hydráty, které obsahují kation $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Tento kation je také přítomný v kamencích $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, které mohou ionty železité také tvořit. Nejběžnější solí je síran železitý, u kterého bylo popsáno šest různých hydrátů. Hydráty solí železitých mají slabou světle růžovou nebo světle fialovou barvu v důsledku spinově zakázaných $d-d$ přechodů, vzhledem ke konfiguraci $3d^5$, stejně jako u iontů Mn^{2+} . Uvedenou barvu mají pouze látky v pevném stavu a v silně kyselých roztocích při $\text{pH} < 1$. Při vyšším pH začíná složitý hydrolytický proces, který je spojen s tvorbou hydroxokationtů:



Uvedené hydroxokomplexy mají velkou snahu se dále dimerizovat a následně polymerizovat. Všechny hydroxokomplexy železité se vyznačují velice silným absorpčním pásem přenosu náboje C.T. v blízké ultrafialové oblasti, který svou částí zasahuje do viditelné oblasti spektra a překrývá pásy spinově zakázaných $d-d$ přechodů. Z tohoto důvodu je barva řady sloučenin železitých žlutá až červená. Přidáme-li ke žlutým roztokům halogenidů železitých kyselinu fosforečnou, roztok se odbarví vznikajícími komplexy $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_3]^{6-}$ a $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)_3]^{3-}$. Fosforečnany mají k iontům železitým velkou afinitu, a proto je kyselina fosforečná součástí různých odrezovačů a fosforečnany součástí různých ochranných nátěrových hmot. Hydroxid železitý se vylučuje po přidání roztoku amoniaku k roztoku soli železité jako červenohnědá sraženina. V nadbytku amoniaku se hydroxid železitý nerozpouští, v malé míře se však rozpouští při použití alkalických hydroxidů za vzniku špatně definovaných železitanů.

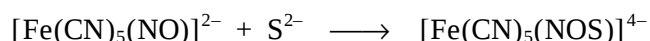
Oxidací suspenze hydratovaného oxidu železitého v roztoku alkalického hydroxidu chlorem nebo chlornanem se získají železany, soli s aniontem FeO_4^{2-} :



Karmínově červený BaFeO_4 má obdobnou strukturu jako BaSO_4 a BaCrO_4 . Ion FeO_4^{2-} je v roztocích alkalických hydroxidů stálý, v kyselém roztoku se však snadno rozkládá a je silnější oxidační činidlo než manganistan.

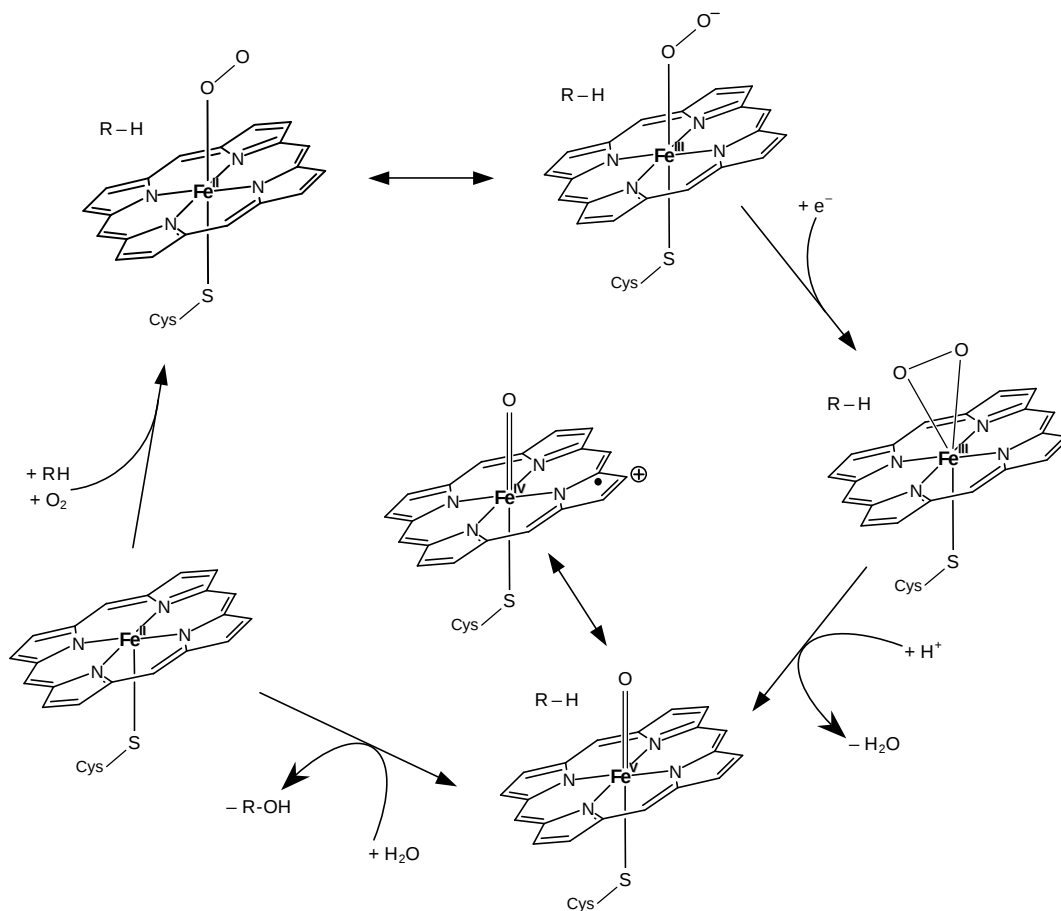
Chemie **koordinačních sloučenin železa** je velice rozsáhlá od sloučenin organometalických ke komplexům v biologických systémech. V souladu s 18-ti elektronovým pravidlem tvoří železo karbonyl $\text{Fe}(\text{CO})_5$ přímou reakcí práškového železa s oxidem uhelnatým za zvýšeného tlaku a teploty. Působením ultrafialového světla na roztok $\text{Fe}(\text{CO})_5$ v benzenu získáme nonakarbonyl $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$, který je jedním z mnoha dalších karbonylů železa, které byly připraveny. Ke sloučeninám s vazbou $\text{Fe}-\text{C}$ patří také chemie *ferrocenů* (kap. 25.16).

Železo s oxidačním číslem +II tvoří komplexní sloučeniny s nejrůznějšími ligandy, přičemž tyto komplexy jsou většinou méně stálé než komplexy železa +III. Na druhé straně železo +II projevuje větší sklon ke koordinaci dusíkových donorových atomů, a je proto znám $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, který Fe^{3+} nevytváří. Vedle velmi slabých halogenokomplexů typu $[\text{FeX}_4]^{2-}$, které jsou tetraedrické, je většina komplexů s donorovými atomy dusíku a kyslíku oktaedrická. K významným sloučeninám $\text{Fe}(\text{II})$ patří komplexní sloučeniny bipyridinem a fenanthrolinem $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ a $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$. Jedná se o nízkospinové komplexy (konfigurace d^6), které jsou červeně zabarveny v důsledku velmi intenzivního pásu přenosu náboje (C.T.) s maximem zasahujícího již do viditelné oblasti. Oxidací $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ získáme $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$, což je spojeno se změnou barvy z červené na modrou. Vzhledem k uvedenému barevnému přechodu se komplex fenanthrolinu se železem používá jako indikátor *ferroin* v analytické chemii. K nízkospinovým komplexům také patří hexakynoželeznatan draselný, tzv. *žlutá krevní sůl* $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Její příprava vychází z reakce KCN s roztokem síranu železnatého. Přidáním iontů Fe^{3+} k roztoku hexakynoželeznatanu vzniká modrá sraženina, tzv. *berlínská modř*. V aniontu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ lze snadno nahradit jednu kyano skupinu jinou skupinou nebo neutrální molekulou. Substituce nitrosylem NO^+ vede k aniontu pentakyno-nitrosylželeznatanovému $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$, tzv. *nitroprusidu*. Nitroprusid se používá k důkazu sulfidů vzhledem k červené barvě produktu reakce:



Charakteristickým rysem koordinační chemie železa s oxidačním číslem +III je přednost, kterou dává tento centrální ion kyslíkovým donorovým atomům před dusíkovými. Vedle zmíněných fosfátokomplexů je důležitý zelený tris(oxaláto)železitanový anion $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ a červený komplex tris(acetylacetonáto)železitý $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$. Oxidací roztoku $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, např. peroxidem vodíku, získáme hexakynoželezitan draselný $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, tzv. *červenou krevní sůl*. Reakcí hexakynoželezitanu s ionty Fe^{2+} vzniká modrá sraženina, tzv. *Thurnbullova modř*. Struktura Thurnbullovy modře a berlínské modře je stejná a odpovídá vzorci $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^-$. Intenzivní modré zabarvení je spojeno s pásy přenosu náboje mezi ionty Fe^{2+} a Fe^{3+} . Typická reakce pro ionty Fe^{3+} , která se využívá analyticky, je reakce s SCN^- , při které za nízkých koncentrací vzniká intenzivně červený roztok a při vyšších koncentracích se vylučuje sraženina stejné barvy. Složení roztoku a sraženiny neodpovídá jediné sloučenině. Můžeme zde identifikovat částice od $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SCN})]^{2+}$ až $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$, přičemž významné zastoupení odpovídá komplexu $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SCN})_3]$.

Koordinační sloučeniny železa mají řadu významných funkcí v biologických procesech. Zde si jako příklad uvedeme jeden z enzymů P-450, který se vyskytuje v některých mikroorganismech a je schopen oxidovat alkany ($R-H$) na alkoholy ($R-OH$). Uvedené mikroorganismy byly s úspěchem aplikovány při likvidaci zbytků ropných produktů po různých haváriích. Oxidační skupinou je zde skupina železa s navázaným kyslíkem – *ferryl*, který tvoří s porfyrinem komplex s nábojem +V. Vzniká reakcí enzymu P-450 se vzdušným kyslíkem. Jak je z obr. 34.1-1 patrné, je zde rovnováha oxidačních stavů $Fe(V)$ a $Fe(IV)$. V druhém případě je pátý kladný náboj na porfyrinovém skeletu. Uvedený příklad demonstruje vysoký oxidační účinek sloučenin železa v oxidačních stupních IV a V.

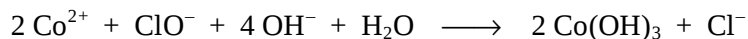


Obr. 34.1-1 Aktivní částice $Fe=O$ v cytochromu P-450.

Příklady některých běžných komplexních sloučenin a jejich funkcí jsou uvedeny v kapitole 39.

34.2 Kobalt

Zastoupení kobaltu v přírodě je obdobné jako u vanadu nebo chromu. Nachází se především ve formě sulfidických a arsenidových rud, jako jsou *smaltin* CoAs_2 nebo *kobaltin* CoAsS . Doprovází také nikl a měď a proto bývá jeho výroba spojována se zpracováním rud niklu a mědi. Typický způsob výroby kobaltu vychází z rozpouštění pražené rudy v kyselině sírové. Rozpuštěné železo se odstraňuje z roztoku srážením vápnem a kobalt se vyloučí působením chlornanu sodného.



Vzniklý tmavě hnědý Co(OH)_3 je hydratovaný oxid, který se odfiltruje a zahřátím přechází na černý bezvodý Co_3O_4 , který se vyznačuje spinelovou strukturou $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_2\text{O}_4$. Kobalt se z uvedeného oxidu získává redukcí uhlíkem. Kobalt se využívá k výrobě speciálních žárovevných slitin a při výrobě vysoce legovaných ocelí. Významná část se také využívá v různých sloučeninách, které tvoří pigmenty pro výrobu barev.

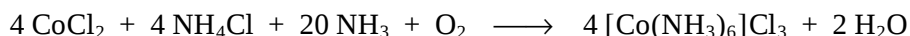
Nejběžnější oxidační čísla kobaltu jsou +II a +III. Ion $[\text{Co(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$ je nestálý a má silné oxidační účinky. Stálý je pouze ion $[\text{Co(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$ a s tím souvisí stálost kobaltnatých solí běžných kyselin jako hydrátů. Mezi nejběžnější patří $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ nebo analogický síran $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ či dusičnan $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Uvedené soli mají růžovou až červenou barvu. Dehydratace některých solí, jako je $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, je spojena se změnou barvy na intenzivní modrou. Této změně odpovídá přechod oktaedrického okolí kobaltu na tetraedrické. Obdobný přechod oktaedrického okolí na tetraedrické okolí je možné pozorovat při rozpouštění hydratovaných solí kobaltnatých v silně koncentrovaných roztocích chloridů. Z vodných roztoků solí kobaltnatých se alkalickým hydroxidem sráží růžový, postupně šednoucí, hydroxid kobaltnatý Co(OH)_2 . Dehydratací hydroxidu se získá oxid kobaltnatý. Hydroxid kobaltnatý je jen částečně rozpustný v nadbytku koncentrovaných roztoků alkalických hydroxidů za vzniku tmavě modrých roztoků $[\text{Co(OH)}_4]^{2-}$, ve zředěných roztocích je nerozpustný. Je však dobře rozpustný ve vodném roztoku amoniaku:



Jednoduché sloučeniny kobaltité jsou stálé jen ve sloučeninách se silně elektronegativními atomy. Vedle zmíněného oxidu Co_3O_4 je to především fluorid CoF_3 . Na druhé straně, oxidační číslo +III je velmi stálé v komplexních nízkospinových sloučeninách.

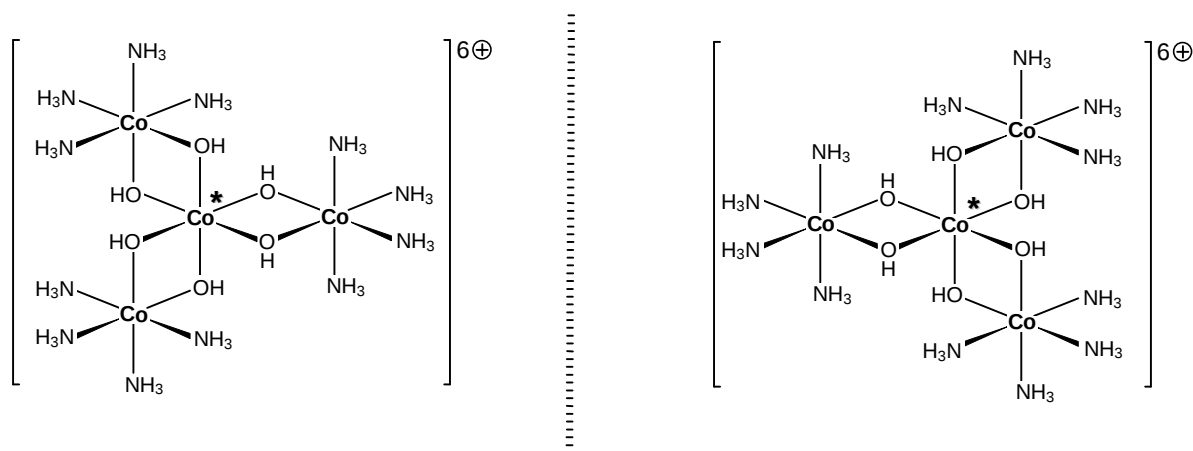
Komplexní sloučeniny Co^{2+} nejsou tak běžné jako komplexní sloučeniny Co^{3+} . Koordinační okolí Co^{2+} je většinou oktaedrické, pouze v případě velkých donorových atomů, jako je např. bromid, přechází toto okolí v tetraedrické. Komplexy, které tvoří ligandy z levé strany spektrochemické řady, jsou vysokospinové a jsou stálé vůči oxidaci vzdušným kyslíkem. Již při přechodu k ligandům s dusíkovými donorovými atomy přechází elektronová konfigurace na nízkospinovou a uvedené sloučeniny Co^{2+} jsou na vzduchu nestálé a oxidují se na nízkospinové komplexy kobaltité. Mezi typické komplexy kobaltnaté patří červený octan $\text{Co(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, který našel uplatnění jako součást katalyzátorů při oxidacích v organické chemii.

Kobalt v oxidačním čísle +III tvoří s ligandy obsahujícími donorový dusíkový atom neobvykle širokou paletu komplexů, z nichž mnohé sehrály důležitou roli v počátcích koordinační chemie. Vzhledem k již popsané pomalé rychlosti substitučních reakcí v koordinační sféře Co(III) (kap. 25.11) se při přípravě komplexních sloučenin kobaltitých vychází ze sloučenin kobaltnatých. Po přidání ligandu se vzniklý komplex Co(II) oxiduje např. peroxidem vodíku na komplex Co(III). V případě ligandů s dusíkovými donorovými atomy tato oxidace probíhá již vzdušným kyslíkem. Příkladem může být příprava chloridu hexaamminkobaltitého.



Pakliže se jako výchozí látka použije dusičnan na místo chloridu, získá se dusičnan pentaammin-nitrátokobaltitý. Změnou výchozích reakčních složek a podmínek lze připravit řadu komplexů obecných vzorců $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$ a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]\text{X}$, kde $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , NO_3^- atd. Okruh těchto sloučenin se dá ještě zvýšit záměnou X za jiné aniontové nebo elektroneutrální ligandy. Uvedených komplexů s amoniakem bylo připraveno velké množství a představují nejrozsáhlejší skupinu komplexů Co(III).

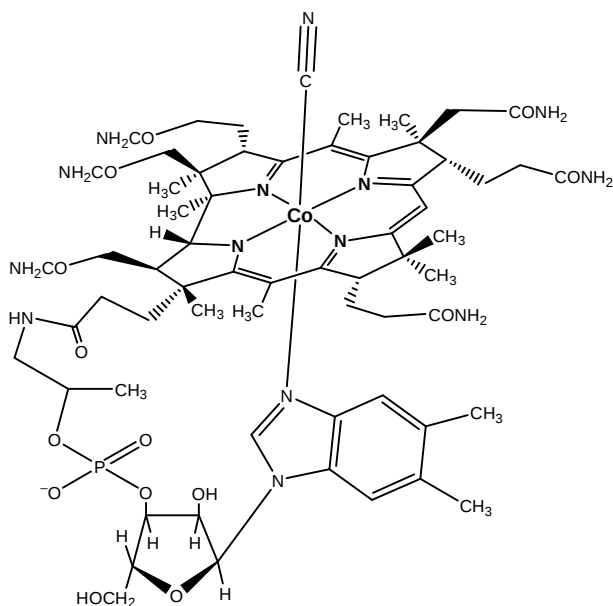
Vedle jednoduchých komplexů uvedených typů byla připravena celá řada komplexů vícejaderných. Např. působením roztoku alkalického hydroxidu na roztok síranu tetraammin-aqua-chlorokobaltitého $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{SO}_4$ za chladu se získá chirální vícejadený komplexní kation, který byl ve formě chloridu první čistě anorganickou sloučeninou, která byla rozštěpena na optické antipody (obr. 34.2-1).



Obr. 34.2-1 Příklad enantiomerních iontů vícejaderného komplexu.

Jiným N-donorovým ligandem, který tvoří mimořádně stálé komplexy, je anion NO_2^- . Jeho nejznámějším komplexem je oranžový hexanitrokobaltitan sodný $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, jehož vodný roztok se používá ke kvantitativnímu vysrážení iontů K^+ v podobě $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

Kobalt vázaný v corrinovém skeletu je součástí vitamínu či koenzymu B₁₂. Uvedený koenzym přenáší v organizmech alkyly nebo některé funkční skupiny, a uplatňuje se tak v biosyntéze, především při izomerizačních reakcích. Při přenosu alkyly vzniká slabá vazba uhlík–kobalt, která se při přiblížení substrátu zase snadno štěpí. Kobalt při těchto reakcích mění své oxidační číslo od I až po III. Ionty Co(II) a Co(III) jsou menší než odpovídající ionty železa a jejich koordinace porfyrinovým kruhem by byla nevýhodná. Corrin obsahuje o jednu spojující –CH₂– skupinu méně, dutina je menší a ion kobaltu je zde pevně vázán.



Obr. 34.2-2 Struktura kobalamínu.

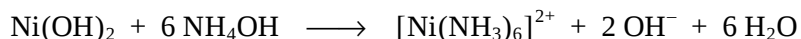
34.3 Nikl

Nikl se v přírodě vyskytuje podobně jako kobalt ve formě sulfidů a arsenidů, ale jeho zastoupení je asi 10× větší než kobaltu. Nejdůležitější ruda niklu je *pentlandit* (Fe,Ni)S, ze kterého se vyrábí. Při výrobě niklu se rudný koncentrát praží a následně taví s NaHSO₄ a koksem. Směs se rozdělí do dvou vrstev, přičemž spodní vrstva obsahuje taveninu NiS. Ten se sbírá a pražením se převádí na NiO. Čistý nikl se vyrábí *Mondovým způsobem*, založeným na reakci NiO s tzv. *vodním plynem*, tj. směsí vodíku a oxidu uhelnatého.



Nejdříve dochází k redukci na nikl, který při teplotě okolo 50 °C přechází na těkavý tetrakarbonyl niklu [Ni(CO)₄]. Ten se ze směsi oddestiluje a při teplotě 250 °C rozloží na nikl a CO, který se vrací do výroby.

V jednoduchých anorganických sloučeninách se nikl vyskytuje pouze v oxidačním čísle +II. Soli jsou většinou hydráty, které obsahují oktaedrický ion [Ni(H₂O)₆]²⁺. Příkladem může být dusičnan nikelnatý Ni(NO₃)₂·6H₂O, chlorid nikelnatý NiCl₂·6H₂O nebo síran nikelnatý NiSO₄·7H₂O. Uvedené soli, pokud jsou hydratovány, mají zelenou barvu. Z vodných roztoků solí nikelnatých se alkalickým hydroxidem sráží zelený hydroxid nikelnatý Ni(OH)₂. Dehydratací hydroxidu se získá černý oxid nikelnatý. Hydroxid nikelnatý se v nadbytku roztoků alkalických hydroxidů nerozpouští. Podobně jako hydroxid kobaltnatý je však dobře rozpustný ve vodném roztoku amoniaku.

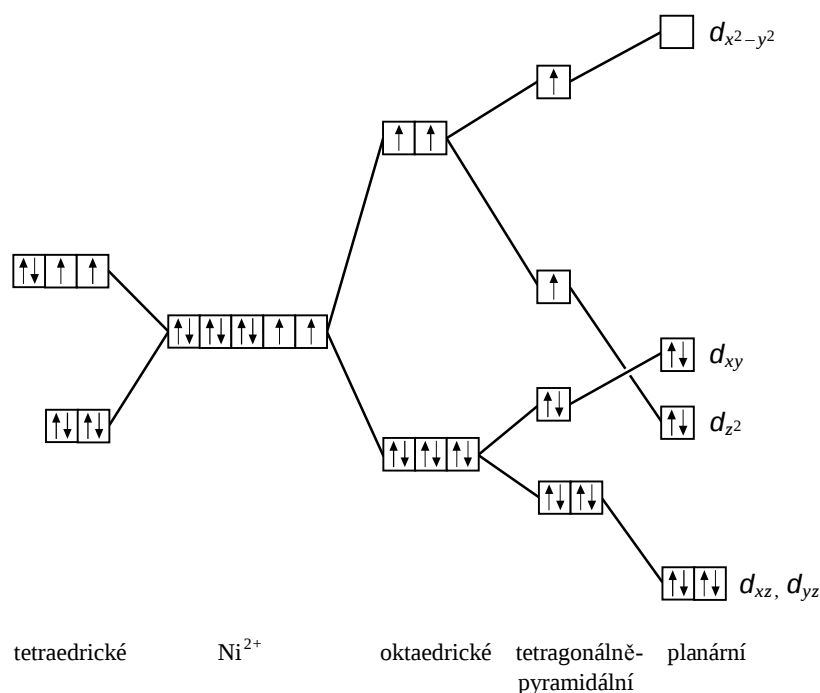


Substituce molekul vody molekulami amoniaku v koordinační sféře niklu je doprovázena změnou barvy ze zelené na modrou. Tato změna odpovídá většímu energetickému rozštěpu *d*-orbitalů v oktaedrickém poli dusíkových donorových atomů.

Bezvodé halogenidy se dají připravit přímou syntézou z prvků. Oxid nikelnatý v čisté formě se přímou syntézou připravit nedá. Vzniklý produkt je nestechiometrické povahy.

Nikl nabývá v **komplexních sloučeninách** oxidační čísla od 0 do +IV. Nízká oxidační čísla jsou spojena především s již zmíněným tetrakarbonylem niklu a dalšími karbonyly vytvářející klastrové sloučeniny, např. $[\text{Ni}_5(\text{CO})_{12}]^{2-}$. Oxidační číslo 0 můžeme pozorovat v komplexu $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, který lze získat redukcí $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ draslíkem v kapalném amoniaku. Naopak vysoká oxidační čísla niklu +III a +IV byla pozorována ve fluorokomplexech $\text{K}_3[\text{NiF}_6]$ a $\text{K}_2[\text{NiF}_6]$, které se připravují působením fluoru na směs NiCl_2 a KCl . Uvedené komplexy jeví silně oxidační účinky a rozkládají vodu za vzniku kyslíku.

Nejběžnějším oxidačním číslem niklu v komplexních sloučeninách je +II a tomu odpovídá konfigurace valenční sféry $3d^8$. V závislosti na ligandu vznikají různá koordinační okolí niklu. Podobně jako u Co^{2+} vznikají reakcí s nadbytkem halogenidů tetraedrické komplexy typu $[\text{NiX}_4]^{2-}$.



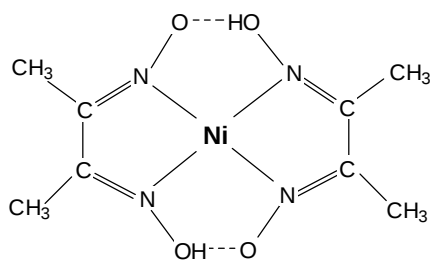
Obr. 34.3-1 Štěpení *d*-orbitalů iontu Ni^{2+} v krystalovém poli různé symetrie.

Jak je patrné z obr. 34.3-1, nedochází v tomto případě ke stabilizaci ligandovým polem (4 elektrony na vyšší a 4 elektrony na nižší energetické hladině), a proto jsou uvedené komplexy velmi slabé a jejich existence souvisí s velikostí halogenidových iontů. Nejběžnější okolí Ni(II) je uspořádání oktaedrické, které se vyskytuje ve velkém množství komplexních sloučenin s ligandy obsahující

donorové atomy kyslíku nebo dusíku. Uvedené látky jsou paramagnetické a jejich barevnost je způsobena $d-d$ přechody elektronů. Při přechodu od O-donorových ligandů k N-donorovým ligandům můžeme pozorovat změnu barvy od zelené k modré, která při uplatnění chelátového efektu mezi dusíkovými atomy přechází až do fialové. Tato změna barvy je v souladu se zvětšujícím se energetickým rozštěpením hladin t_{2g} a e_g , např. je patrná v řadě $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$.

Zvyšující se energetické rozštěpení d -orbitalů v oktaedrickém poli neumožňuje konfiguraci d^8 stabilizaci vznikem nízkospinového komplexu. Ani tetragonální distorze, charakteristická pro konfiguraci d^9 , neumožňuje stabilizaci elektronového systému, protože orbitály d_{z^2} a $d_{x^2-y^2}$ jsou obsazeny podle Hundova pravidla jedním elektronem (obr. 34.3-1). Elektronový systém je stabilizován až přechodem elektronu z orbitalu $d_{x^2-y^2}$ do energeticky níže položeného orbitalu d_{z^2} . Tento přechod dává vznik čtvercovému uspořádání koordinační sféry. Z tohoto důvodu mají komplexy Ni(II) s donorovými atomy z konce spektrochemické řady čtvercově planární okolí. Sloučeniny jsou diamagnetické a jejich intenzivní žlutá až červená barva je zapříčiněna C.T. přechodem v blízké ultrafialové oblasti.

K typickým komplexům Ni(II) se čtvercově planárním okolím patří $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ a komplex s dimethylglyoximem, který je znázorněn na obr. 34.3-2.



Obr. 34.3-2 Struktura komplexu bis(dimethylglyoximáto)nikelnatého.

Uvedené čtvercové uspořádání je charakteristické pro konfiguraci d^8 a vyskytuje se také v komplexech Pd(II), Pt(II) a dále Rh(I), Ir(I) a Au(III).

35. Platinové kovy

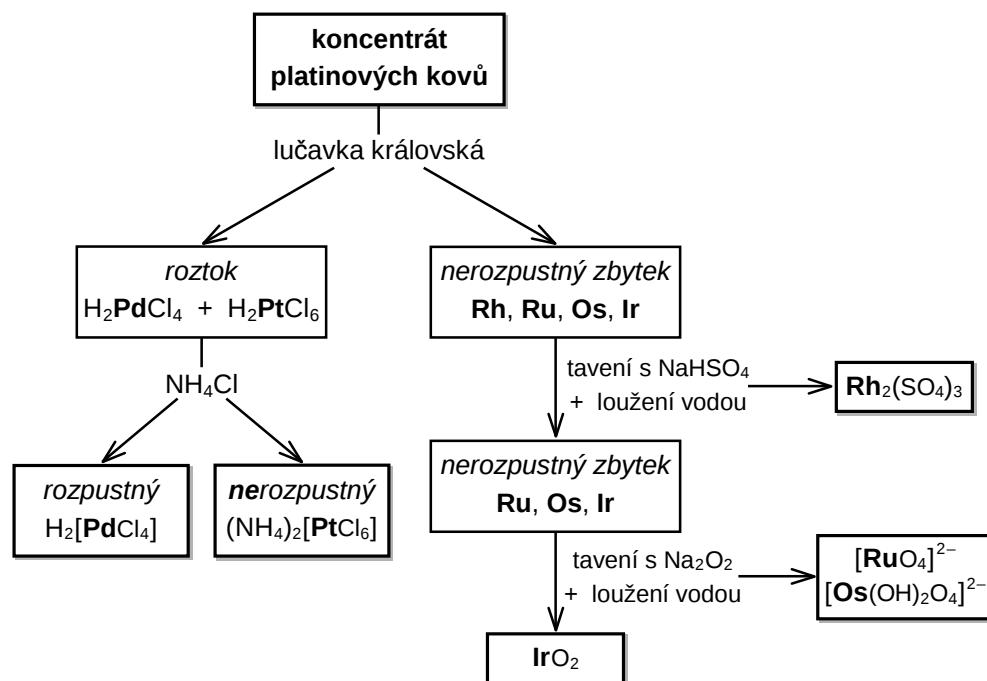
Vzájemná podobnost prvků stojících v triádách platinových kovů nad sebou je mnohem výraznější než podobnost mezi členy jednotlivých triád a prvky skupiny železa. Jak vyplývá z tab. 35-1, tato podobnost je dána především obdobnými oxidačními čísly jednotlivých prvků v jejich sloučeninách. Ruthenium a osmium dávají přednost vyšším oxidačním číslům, u osmia je to až +VIII. U rhodia a iridia je stabilní oxidační číslo +III a také +I. Palladium a platina vystupují ve sloučeninách v oxidačních číslech +II a +IV.

Tab. 35-1 Atomové a fyzikální vlastnosti platinových kovů

Prvek	X	$I(1) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	r^{2+} / pm	r^{4+} / pm	t. t. / °C	oxidační číslo		
Ru	2,2	720		68	2 282	+II	+III	+VI
Rh	2,2	720	86	66	1 960	+I	+III	
Pd	2,2	804	80			+II		+IV
Os	2,2	840		—	3 045			+VI +VIII
Ir	2,2	840		68	2 443	+I	+III	
Pt	2,2	870	80			+II		+IV

Zastoupení platinových kovů v přírodě je velmi malé. Všechny platinové kovy se nachází v přírodě ve směsích (slutinách). Jsou také obsaženy v rudách, z nichž nejdůležitější jsou *sperrylit* PtAs_2 a *cooperit* PtS . Platinu v uvedených rudách doprovází další platinové kovy. Některá ložiska NiS a CuS také obsahují platinové kovy s výjimkou osmia. Izolace a dělení kovů je poměrně obtížné a spočívá na rozpustnosti palladia a platiny v *lučavce královské* a následné rozdílné rozpustnosti jejich chlorokomplexů. Kovy nerozpustné v lučavce královské se na sloučeniny převádí oxidačním tavením. Velmi zjednodušené schema dělení platinových kovů je znázorněno na obr. 35-1.

Platinové kovy mají největší využití v katalýze a to od výroby kyseliny dusičné až k hydrogenacním katalyzátorům v organické technologii. Vzhledem ke své chemické inertnosti slouží zejména platina pro výrobu elektrod, kelímků a misek používaných v chemické laboratoři.



Obr. 35-1 Schéma dělení platinových kovů.

Platinové kovy jsou poměrně málo reaktivní. Z celé skupiny jediné palladium je rozpustné v kyselině dusičné a spolu s platinou se rozpouští i v lučavce královské. Ostatní kovy jsou vůči lučavce královské resistantní. Na sloučeniny se kovy převádí tavením, rhodium s NaHSO_4 , iridium a ruthenium oxidačním tavením v Na_2O_2 nebo KClO_3 . Vznikají většinou oxoanionty (RuO_4^{2-}), nebo oxidy rozpustné v lučavce královské (IrO_2). Platinové kovy mají výrazný sklon ke tvorbě komplexních sloučenin. Jedinými sloučeninami, které nemají charakter komplexů, jsou oxidy, sulfidy, selenidy, telluridy, fosfidy a některé ze síranů a halogenidů.

35.1 Ruthenium a osmium

Oba prvky vytváří řadu sloučenin v oxidačních číslech od +II do +VIII. Velmi snadno se slučují s fluorem a chlorem za vzniku příslušných halogenidů. Podle podmínek reakce lze připravit až heptafluoridy MF_7 a pentachloridy MCl_5 . Uvedené halogenidy mají tendenci se rozkládat za vzniku nižších halogenidů a uvolňovat halogen. Vodou se snadno hydrolyzují. Naproti tomu oba prvky odolávají účinkům kyselin a ruthenium se nerozpouští ani v lučavce královské, osmium poskytuje při této reakci oxid osmičelý OsO_4 . Oba kovy se rozpouští v taveninách alkalických peroxidů nebo solí odštěpující kyslík za vzniku ruthenanů RuO_4^{2-} nebo osmianů OsO_4^{2-} .

K jednoduchým sloučeninám patří již zmíněné halogenidy a oxidy. Oxid osmičelý je těkavý oxid (t. t. 40°C) a je oproti oxidu rutheničelému stálý. RuO_4 snadno oxiduje i kyselinu chlorovodíkovou. Stále jsou oxidy typu MO_2 , které vznikají zahříváním oxidů typu MO_4 . Oxid rutheničelý reaguje s alkalickým hydroxidem za vzniku ruthenistanů $\text{Ru}^{\text{VII}}\text{O}_4^-$, které jsou ve vodném roztoku nestálé, redukují se vodou za vzniku stálých oranžových ruthenanů $\text{Ru}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$. Oxid osmičelý se rozpouští ve vodném roztoku KOH za vzniku temně červeného „osmičelanu“ $\text{K}_2[\text{Os}^{\text{VIII}}(\text{OH})_2\text{O}_4]$, který se snadno redukuje na stálejší purpurově zabarvený „osmian“ $\text{K}_2[\text{Os}^{\text{VI}}(\text{OH})_4\text{O}_2]$.

Nízká oxidační čísla obou prvků jsou spojena se vznikem koordinačních sloučenin. Kation $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ podléhá snadné oxidaci na $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Důležitější jsou komplexy $\text{Ru}(\text{II})$ s ligandy obsahující dusíkový donorový atom, jako jsou amoniak, en, bipy, phen. Komplexní kation $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ podléhá snadno fotochemická exitaci. Při ní dochází k přenosu elektronu z d -orbitalů na centrálním atomu do p^* orbitalu ligandu, takže vzniká částice $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{bipy})_2(\text{bipy}^-)]^{2+}$. Řada podobných komplexů účinkem viditelného světla světélkuje.

Ruthenium(III) tvoří rozsáhlé řady halogenidových komplexů a smíšených aqua-chloro komplexů. Velmi neochotně tvoří vazbu $\text{Ru}(\text{II})-\text{C}$. Příslušný kyanokomplex nebyl zatím připraven. Na druhé straně se zde projevuje velká afinita k ligandům s dusíkovými donorovými atomy, která byla zmíněna u komplexů $\text{Ru}(\text{II})$.

35.2 Rhodium a iridium

Vlastnosti a reaktivita obou kovů je obdobná jako u předcházející dvojice. Nereagují s kyselinami, podléhají však oxidačnímu tavení. Také reagují s kyslíkem a halogeny za červeného žáru. Oba prvky tvoří jednoduchý kation $[M(H_2O)_6]^{3+}$, který se nachází v řadě sloučenin s oxoanionty jako je chloristan rhoditý $[Rh(H_2O)_6]ClO_4$ nebo kamence. Komplexní sloučeniny jsou nízkospinové (konfigurace d^6), diamagnetické a oktaedrické. V mnohém připomínají nízkospinové komplexy kobaltité.

U obou prvků se často setkáváme s oxidačním číslem +I, jehož existenci zajišťují *p*-akceptorové ligandy. Rhodium(I) snadno vytváří hydridové komplexy. Jako příklad lze uvést komplex chloro-tris(trifenylfosfin)rhodný $[Rh(PPh_3)_3Cl]$, který váže molekulu H_2 za vzniku $[RhCl(H_2)(PPh_3)_3]$. Uvedená sloučenina se využívá při homogenní katalýze hydrogenace olefinů (kap. 41-1).

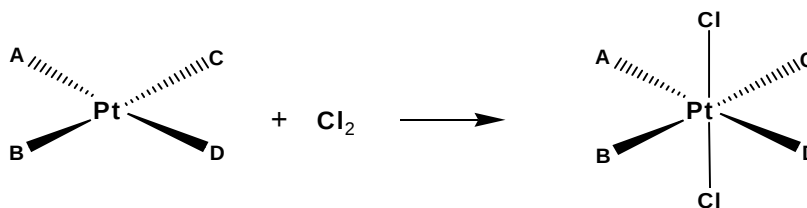
V oxidech a halogenidech můžeme vedle uvedených oxidačních čísel nalézt také sloučeniny s oxidačním číslem kovu +IV. Jako příklad lze uvést anion $[IrBr_6]^{2-}$.

35.3 Palladium a platina

Typická oxidační čísla u oba prvků jsou +II a +IV. Oba prvky obtížně koordinují molekuly vody a tudíž netvoří aquaionty. Ve vodném roztoku v silně kyselém prostředí vytváří aniontové komplexy, např. $[PdCl_4]^{2-}$ a v prostředí již mírně kyselém vytváří polymerní hydroxokomplexy, které se pomalu fotochemicky redukují na kovy. Tento pochod je doprovázen výrazným zhnědnutím až zčernáním roztoku v důsledku koloidně rozptýleného kovu. V koncentrovaných roztocích dochází k jeho vyloučení. Jednoduché sloučeniny, jako jsou halogenidy, jsou stále jen v pevném stavu, v různých polymerních strukturách, které zprostředkovávají halogenidové můstky. Nejběžnější sloučeniny jsou tetrachloroplatnatan draselný $K_2[PtCl_4]$ a tetrachloropalladnatan draselný $K_2[PdCl_4]$. V oxidačním čísle +IV vytváří platina na rozdíl od palladia stále chlorokomplexy a kyselina hexachloroplatičitá $H_2[PtCl_6]$ je nejběžnější sloučenina platiny.

Komplexy s centrálním atomem v oxidačním čísle +II mají konfiguraci d^8 . Jsou diamagnetické a obvykle mají čtvercově planární strukturu. Oba kovy v oxidačním čísle +II mají charakter měkkých kyselin a tvoří vazby s převažujícím kovalentním charakterem s donorovými atomy jako jsou fosfor, síra, arsen a chlor. Od komplexů platiny byla připravena celá řada různých izomerů, což souvisí s velmi malou rychlostí substituce v koordinační sféře. Příklad *cis*- a *trans*-izomerie je uveden na obr. 25.5-1 v kap. 25.5. Použití *cis*- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ jako protinádorového léčiva je diskutováno v kapitole 41.

Veškeré komplexy, které se podařilo charakterizovat a v nichž má platina či palladium oxidační číslo +IV, jsou oktaedrické, diamagnetické a nízkospinové. Komplexů palladičitých není mnoho a jsou mnohem méně stálé než komplexy platičité. Vedle zmíněné kyseliny hexachloroplatičité existují analogické komplexy i od dalších halogenů. Celá řada komplexů platičitých byla připravena tzv. *trans*-adici:



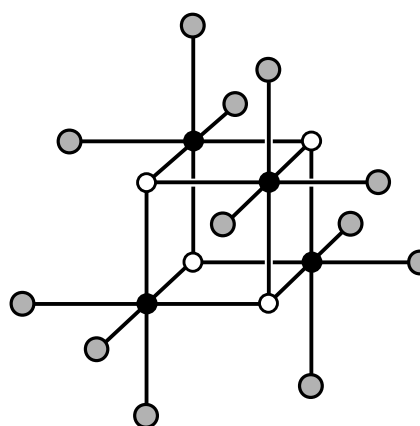
Při této reakci se uspořádání ligandů v equatorialní rovině nemění.

V řadě sloučenin existují atomy platiny v oxidačních číslech +II a zároveň +IV. Typickým příkladem takových sloučenin je červená sůl $\text{Pt}(\text{EtNH}_2)_4\text{Cl}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, jejíž struktura sestává z řetězců vytvořených střídáním oktaedrických a čtvercových komplexů Pt(IV) a Pt(II) vzájemně spojených atomy chloru, které tak tvoří můstky (obr. 35.3-2).

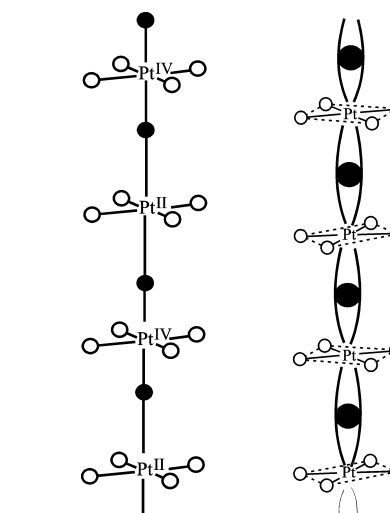
Uvedené sloučeniny s atomy platiny spojenými v řetězci vedou elektrický proud a jsou studovány jako jednorozměrné vodiče.

Vzhledem k charakteru palladia i platiny jako měkkých kyselin, tvoří oba prvky velké množství komplexních sloučenin, ve kterých vystupuje jako donorový atom uhlík. Na rozdíl od niklu netvoří oba prvky jednoduché karbonyly. Organické látky se mohou koordinovat dvojím způsobem:

- Koordinace prostřednictvím p -elektronů v násobné vazbě $\text{C}=\text{C}$ nebo v aromatickém systému. Příkladem může být *Zeisseho sůl*, kap. 25.15, obr. 25.15-1.
- Koordinace za tvorby s vazby $\text{M}-\text{C}$. Příkladem tohoto typu sloučenin může být komplex $[(\text{CH}_3)_3\text{PtCl}]_4$, který vzniká reakcí PtCl_4 s CH_3MgCl v benzenu. Základem struktury je krychle vytvořená ze čtyř atomů platiny, které jsou spojeny čtyřmi Cl můstky (obr. 35.3-2).



Obr. 35.3-2 Schematické znázornění struktury $[(\text{CH}_3)_3\text{PtCl}]_4$. Pt = I, Cl = i, $\text{C}(\text{CH}_3-)$ = ●.



Obr. 35.3-1 Propojení atomů platiny chloridovými můstky v $\text{Pt}(\text{EtNH}_2)_4\text{Cl}_3$ (vlevo) a řazení planárních jednotek $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$, znázorňující překryv orbitalů d_{z^2} (vpravo).

36. Měď, stříbro, zlato

Měď, stříbro a zlato jsou ušlechtilé kovy, odolné vůči korozi a tradičně používané jako mincovní kovy. Společným znakem je konfigurace valenčních elektronů $(n-1)d^{10}ns^1$. I když jsou d -orbitály zcela obsazeny, ovlivňují vazby v řadě sloučenin, a tak uvedené prvky vykazují charakteristické vlastnosti přechodných kovů. Na rozdíl od většiny přechodných kovů nevytváří sloučeniny v oxidačním čísle 0. Atomové a fyzikální vlastnosti jsou uvedeny v tab. 36-1.

Tab. 36-1 Atomové a fyzikální vlastnosti mědi, stříbra a zlata

Prvek	X	$I(1) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	r^+ / pm	t. t. / °C	t. v. / °C	oxidační číslo		
Cu	1,9	745	77	1083	2 570	+I	+II	+III
Ag	1,9	731	115	961	2 155	+I	+II	+III
Au	2,4	890	137	1064	2 808	+I		+III

Hodnoty elektronegativit uvedených prvků jsou poměrně vysoké a elektronegativita zlata je stejná jako elektronegativita selenu, nebo je blízká hodnotám pro jiné elektronegativní prvky, jako jsou síra nebo jod. Z toho je zřejmé, že zlato netvoří iontovou vazbu a v jeho sloučeninách převládá vazba kovalentní. Na druhé straně, hodnoty první ionizační energie mají obvyklý trend a odpovídají hodnotám, které byly nalezeny i pro jiné přechodné kovy. Hodnota třetí ionizační energie dokonce klesá od mědi ($3600 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) ke zlato ($2900 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Tomu odpovídají i uvedená oxidační čísla od +I do +III, která ukazují na zmíněné zapojení d -orbitalů do vazeb. Iontové poloměry jsou uvedeny pro oxidační číslo +I a stoupají ve skupině. Rozdílná velikost iontů stříbra a zlata, spolu se zmíněnou odlišností v elektronegativitě, souvisí s jejich menší vzájemnou podobností, než bychom očekávali z analogie ostatních skupin přechodných kovů. Charakteristická oxidační čísla uvedená v tabulce 36-1 jsou pro daný prvek vytištěná tučně. Oxidační číslo nula, nebo dokonce záporná oxidační čísla, nebyla ve sloučeninách uvedených prvků pozorována. Uvedené prvky tvoří jednoduché sloučeniny v oxidačním čísle +I. V těchto sloučeninách mají vazby kovů s prvky spíše kovalentní charakter. Tato skutečnost se projevuje malou rozpustností uvedeného typu látek ve vodě. Oxidační číslo +II je charakteristické pro měď, a sloučeniny Ag^{2+} jsou nestálé a vykazují silné oxidační vlastnosti. U zlata oxidační číslo +II není v literatuře běžně uváděné. Naproti tomu, pro zlato je charakteristické oxidační číslo +III a sloučeniny zlatité. V případě mědi a stříbra jsou jejich sloučeniny s oxidačním číslem +III velice nestálé a byly pozorovány většinou pouze u fluorokomplexů. Z uvedeného přehledu můžeme usuzovat na malou podobnost uvedených prvků ve skupině.

36.1 Měď

Měď se v přírodě vyskytuje hlavně ve formě minerálů *chalkopyritu* CuFeS_2 , *kupritu* Cu_2O a *malachitu* $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$. Rudy obsahující oxid se snadno redukuje koksem na kov. Uhličitany se nejdříve zahříváním převádí na oxid. Hlavní surovinou pro výrobu mědi je však *chalkopyrit*. Jeho zpracování se dělí na následující dílčí pochody:

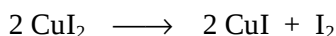
1. částečná oxidace $\text{CuFeS}_2 + \text{O}_2 \implies \text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS} + \text{SO}_2$
2. struskování železa $\text{Cu}_2\text{S} + \text{FeS} + \text{SiO}_2 \implies \text{FeSiO}_3 (\text{struska}) + \text{Cu}_2\text{S} (\text{tavenina})$
3. oxidace – redukce $\text{Cu}_2\text{S} + \text{O}_2 \implies \text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2$
 $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{S} (\text{tavení}) \implies \text{Cu} + \text{SO}_2$

Takto vyrobená měď se čistí elektrolyticky.

Sloučeniny mědi s oxidačním číslem +II jsou stálější než sloučeniny s oxidačním číslem +I. Proto Cu(I) nemůže vytvářet sloučeniny s oxidujícími anionty nebo skupinami, jako je dusičnan nebo i síran. Na druhé straně je známý siřičitan měďný. Ion Cu^+ ve vodném roztoku nestálý a snadno disproportionuje



Nejběžnější sloučeninou měďnou je oxid měďný, který má červenou barvu. S výjimkou fluoridu jsou známy všechny halogenidy měďné. Chlorid měďný se na vzduchu pomalu oxiduje. Jodid měďný je na druhé straně stálější než měďnatý vzhledem k samovolné reakci:



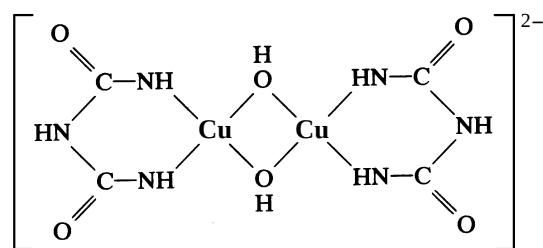
Uvedený rozdíl v chování jodidů je dán slabším oxidačním účinkem jodu, vyšší kovalentností vazby měď – halogen a také malou rozpustností jodidu měďného. Obdobně jako jodid se chová kyanid. V alkalickém prostředí se sloučeniny měďnaté redukují na oxid měďný působením i relativně slabých redukčních činidel, jako jsou např. aldehydy. Po přidání aldehydu k tzv. *Fehlingovu roztoku* (vodný roztok síranu měďnatého a vínanu draselného, který je před reakcí zalkalizován roztokem hydroxidu) a po mírnému zahřátí se z roztoku vylučuje Cu_2O . Vínan vytváří komplex s ionty Cu^{2+} a zabraňuje vylučování hydroxidu měďnatého z roztoku po jeho zalkalizování. Uvedená reakce je velmi citlivá a sloužila pro stanovení redukujících cukrů při klinických vyšetřeních.

Měď s oxidačním číslem +II vytváří velké množství různých sloučenin s běžnými i méně běžnými anionty. Soli jsou většinou hydráty, i když kation $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ byl v pevném stavu nalezen pouze v dusičnanu měďnatém. Dobře známý je síran měďnatý, tzv. *modrá skalice*, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, ve kterém se na ion Cu^{2+} váží čtyři molekuly vody v equatoriální rovině a v axiálních polohách jsou vázány atomy kyslíku z aniontů síranových. Sloučeniny měďnaté s koordinovanými molekulami vody a atomy kyslíku z aniontů jsou modré. V případě solí halogenidů jsou na ion Cu^{2+} přímo vázány i halogenidy a barva těchto sloučenin je zelená. Na druhé straně, při přidání amoniaku a vzniku ammin komplexů se modrá barva prohloubí a ztmavne. Uvedené změny jsou odrazem změn v rozštěpu

energetických hladin d -orbitalů vlivem změn v koordinační sféře. K důležitým sloučeninám patří také octan měďnatý $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, jehož struktura je obdobná struktuře octanu chromnatého (obr. 31.1-1), ale vzdálenost Cu–Cu je větší než vzdálenost vazebná. Po přidání roztoku hydroxidu k vodnému roztoku soli měďnaté dochází k vylučování světle modrého hydroxidu měďnatého, který je nerozpustný v nadbytku alkalického hydroxidu. Stáním hydroxid měďnatý pomalu a po zahřátí rychle tmavne a postupně přechází na černý oxid měďnatý CuO.

Elektronová konfigurace Cu(I) je d^{10} a odpovídající **komplexní sloučeniny** jsou proto diamagnetické a většinou bezbarvé. Koordinací číslo je 2 v chlorokomplexu $[\text{CuCl}_2]^-$ nebo 3 v $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$ v pevném stavu (viz obr. 25.2-1). Nejběžnější je však koordinační číslo 4 a okolí tetraedrické. Příkladem mohou být komplexní anion $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ nebo komplexní kation $[\text{Cu}(\text{py})_4]^+$.

Měď s oxidačním číslem +II má v komplexech koordinační číslo 4 a 6, popřípadě 5. S koordinačním číslem 4 tvoří např. halogenidové komplexy typu $[\text{CuX}_4]^{2-}$. V závislosti na kompenzujícím kationtu se struktura chloridového komplexu v pevném stavu mění od čtvercové po deformovaně tetraedrickou a barva od zelené po oranžovou. Komplexy Cu(II) s koordinačním číslem 6 nemají oktaedrické okolí centrálního atomu v důsledku *Jahnova-Tellerova efektu* (kap. 26.7). Uvedený efekt byl pozorován na velkém množství komplexů s dusíkovými a kyslíkovými donorovými ligandy a projevuje se přechodem oktaedru v tetragonální bipyramidu s prodloužením a s tím souvisejícím oslabením vazeb v axiálních polohách. Jako příklad obtížné koordinace v axiální poloze můžeme uvést rozpouštění hydroxidu měďnatého ve vodném roztoku amoniaku a následnou izolaci tetraamminměďnatých komplexů, jako je $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Vznik pentaamminměďnatých komplexů je spojen s rekrystalizací tetraamminměďnatých komplexů v koncentrovaném vodném amoniaku. Částice $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ se dají připravit až v kapalném amoniaku a na vzduchu se rychle rozkládají. Donorové atomy v axiálních polohách jsou často stabilizovány vznikem chelátů, což lze pozorovat např. při koordinaci aminokyselin. Ionty Cu^{2+} jsou schopny v neutrálním nebo slabě alkalickém prostředí substituovat atomy vodíku v amidických skupinách. Příkladem může být tzv. *biuretová zkouška*, při které reagují ionty Cu^{2+} s biuretem $\text{HN}(\text{CONH}_2)_2$ za vzniku komplexu, jehož struktura je znázorněna na obr. 36.1-1. Vznik komplexu je doprovázen charakteristickým fialovým zabarvením. Podobně reagují ionty Cu^{2+} s amidem v peptidické skupině $-\text{CO}-\text{NH}-$, takže se uvedená reakce používá k jednoduchému důkazu bílkovin.



Obr. 36.1-1 Komplex Cu^{2+} s biuretem.

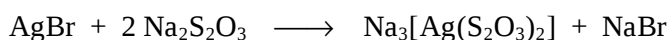
Sloučeniny Cu(III) podléhají velice snadno redukci a nepatří mezi běžné sloučeniny mědi. Ke stabilizaci uvedeného oxidačního čísla jsou potřeba ligandy se silně elektronegativními donorovými atomy. Proto je pochopitelné, že nejběžnější sloučenina měditá je $\text{K}_3[\text{CuF}_6]$. Jedná se o paramagnetický oktaedrický komplex (2 nepárové elektrony), který má světle zelenou barvu.

36.2 Stříbro

Stříbro se vyskytuje především jako *argenit* Ag_2S a *chlorargyrit* AgCl . Většina stříbra, které se vyrábí, je vedlejším produktem při zpracování neželezných kovů, jako jsou měď, olovo a zinek. V menší míře se stříbro vyrábí tzv. *kyanidovým způsobem*, nejvíce používaným pro získávání zlata.

Oxidační číslo +I je nejstálějším oxidačním číslem stříbra. Většina minerálních kyselin poskytuje soli stříbrné, z nichž nejdůležitější je dobře rozpustný dusičnan stříbrný, který se připravuje rozpouštěním stříbra v kyselině dusičné. Dobře rozpustný je také chloristan, naopak jen málo rozpustný je síran. Rozpustnost klesá u halogenidů od dobře rozpustného fluoridu AgF k nerozpustným AgCl , AgBr a AgI , což souvisí se změnou iontového charakteru vazby ve fluoridu k převažujícímu kovalentnímu charakteru v ostatních halogenidech. Přidáním roztoku alkalického hydroxidu k roztoku soli stříbrné vzniká ve vodě nerozpustný oxid stříbrný Ag_2O . Uvedený oxid stříbrný je nerozpustný v nadbytku alkalického hydroxidu a má vlastnosti silné báze.

Ionty stříbrné Ag^+ mají charakter měkkých Lewisových kyselin a proto při vzniku komplexních sloučenin preferují donorové atomy jako jsou dusík, síra, fosfor a arsen. Sraženina AgCl se poměrně snadno rozpouští ve vodném roztoku amoniaku za vzniku chloridu diamminstříbrného $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. Bromid nebo jodid se již v amoniaku nerozpouští vzhledem k hodnotám součinu rozpustností uvedených halogenidů v porovnání s hodnotou konstanty komplexity uvedeného kationtu diamminstříbrného. Rozpouští se však v roztocích kyanidu za vzniku aniontu dikyanostříbrnanového $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ nebo thiosíranu za vzniku aniontu bis(thiosulfáto)stříbrnanového.



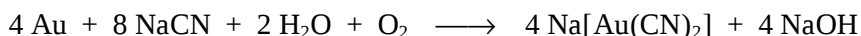
Uvedená reakce se využívá při vymývání halogenidů stříbra během ustalování filmů i fotografií v průběhu vyvolávacího procesu.

Vyšší oxidační čísla stříbra jsou většinou nestálá a jejich vznik je spojen s jejich stabilizací ligandovým polem a tedy i vznikem komplexních sloučenin. Sloučeniny Ag(II) jsou izoelektronové se sloučeninami měďnatými, jsou však nestálé a vyznačují se silnými oxidačními účinky. Sloučeniny stříbrnaté jsou silnější oxidační činidla než manganistan. Vodné roztoky Ag^{2+} jsou nestálé, protože oxidují vodu. Stále jsou komplexy s heterocyklickými aminy, např. $[\text{Ag}(\text{py})_4]^{2+}$. S ohledem na větší štěpení $4d$ -orbitalů než $3d$ -orbitalů má stříbro čtvercové okolí. Sloučeniny Ag(II) vznikají oxidací sloučenin stříbrných ozonem v silně kyselém prostředí. Působením peroxodisíranu na vysrážený Ag_2O vzniká černý oxid stechiometrického složení AgO . Vzhledem ke struktuře a vlastnostem odpovídá složení uvedeného oxidu vzorci $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$.

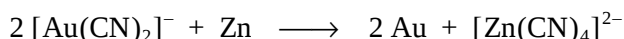
Sloučeniny Ag(III) jsou analogické sloučeninám měditým. Jejich stálost však ještě menší. Např. fluorací směsi AgNO_3 a KCl vzniká $\text{K}[\text{AgF}_4]$, který je velmi reaktivní, napadá sklo a na vzduchu dýmá.

36.3 Zlato

Zlato se vyskytuje v přírodě ryzí. V horninách, ze kterých se v současné době získává, je však většinou jemně rozptýleno, a tak se k jeho izolaci již nemohou použít staré postupy využívající vysoké hustoty zlata jako je rýžování. Hornina se vyluhuje vodným roztokem kyanidu sodného. Kyanidy výrazně snižují redoxní potenciál a zlato se oxiduje již vzdušným kyslíkem za vzniku dikyanozlatnanu.



Po oddělení se z roztoku dikyanozlatnanu sodného získává redukcí zinkem.



Stejný postup lze použít při získávání stříbra z jeho rud.

Zlato ve svých sloučeninách vystupuje v oxidačním čísle +I a +III. Jednoduché sloučeniny zlatné jsou vesměs velmi nestálé. Nebyla potvrzena existence solí oxokyselin nebo příslušného oxidu. Halogenidy zlatné jsou nestálé. Chlorid zlatný vzniká rozkladem chloridu zlatitého při teplotě 185 °C a nad touto teplotou se rozkládá.



Relativně stálý je nerozpustný kyanid zlatný. Stálejší jsou sloučeniny zlatité, i když oxosoli existují pouze v silně kyselých roztocích. Již ve slabě kyselých roztocích se hydrolyzují za vzniku hydratovaného oxidu zlatitého, který je rozpustný v roztocích alkalických hydroxidů za vzniku hydroxokomplexu $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$. Sušením hydratovaného oxidu lze připravit hnědý Au_2O_3 . S výjimkou jodidu jsou známy a relativně stálé halogenidy zlatité. Nejdůležitějším je chlorid zlatitý, který je výchozí sloučeninou pro přípravu řady dalších sloučenin zlata. Vzniká přímou syntézou z prvků. Jeho struktura je dimerní i v plynné fázi a okolí zlata je čtvercově planární.

Elektronová konfigurace $5d^8$ v případě Au(III) je stejná jako u Pt(II) a proto také zlato jeví značnou tendenci tvořit **čtvercově planární** komplexní sloučeniny. V těchto sloučeninách vystupují převážně ligandy s donorovými atomy síra, fosfor, arsen a halogeny. Je to dáno charakterem Au(III), které je velmi měkkou Lewisovou kyselinou. Tento měkký charakter je ještě výraznější než u stříbra. Reakcí chloridu zlatitého Au_2Cl_6 s vodným roztokem kyseliny chlorovodíkové lze získat žlutou kyselinu tetrachlorozlatitou v podobě tetrahydrátu $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$. Uvedená látka je nejběžnější sloučeninou zlata. Ve formě solí lze připravit zcela analogické komplexy ostatních halogenidů, kyanidů nebo thiokyanidů. Zajímavým komplexem je anion $[\text{Au}(\text{NO}_3)_4]^-$, ve kterém je dusičnan koordinován monodentátně. Tvorba uvedeného aniontu vysvětluje relativní stálost oxosolí zlatitých ve vodném roztoku v nadbytku kyseliny.

V komplexních sloučeninách dochází také ke stabilizaci oxidačních čísel nižších, především je to oxidační číslo +I. V těchto komplexech je koordinační číslo zlata 2 a molekuly jsou lineární. Příkladem může být anion dikyanozlatnanový $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$. Působením alkyl nebo aryl fosfinů obecného

vzorce PR_3 na roztok $[\text{AuCl}_4]^-$ v ethanolu dojde k redukci Au(III) na Au(I) a vzniku neutrálního komplexu $[\text{AuCl}(\text{PR}_3)]$. Redukcí vzniklého komplexu tetrahydridoboritanem sodným získáme podle podmínek a koordinovaného fosfinu celou řadu **klastrových sloučenin**, jejichž základem je klastr atomů zlata s vazbami $\text{Au}-\text{Au}$ a ke každému atomu zlata je koordinován pouze jeden ligand. Příkladem takové sloučeniny může být $[\text{Au}_8(\text{PPh}_3)_8]^{2+}$. Ve struktuře této sloučeniny je jeden centrální atom zlata obklopen sedmi dalšími atomy zlata, z nichž šest tvoří šestiúhelník ve tvaru židličky a sedmý atom zlata je ve vrcholu deformované šestiboké pyramidy. Oxidační čísla v těchto sloučeninách jsou nižší než +I.

37. Zinek, kadmium, rtuť

Elektronová konfigurace valenční sféry zinku, kadmia a rtuti je $ns^2(n-1)d^{10}$. Skutečností, že d i s slupka jsou zcela zaplněny se výrazně liší od předcházejících přechodných kovů. Oxidační čísla zinku a kadmia jsou omezena pouze na +II a u rtuti na +I a +II. Uvedené prvky, podobně jako ostatní přechodné kovy, vytváří komplexní sloučeniny, ale nemohou se vázat vazbou d_π a proto nekoordinují CO, NO a olefiny. Základní atomové a fyzikální vlastnosti jsou uvedeny v tab. 37-1.

Tab. 37-1 Atomové a fyzikální vlastnosti zinku, kadmia a rtuti

Prvek	X	$I(1) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	r^{2+} / pm	t. t. / °C	t. v. / °C	oxidační číslo	
Zn	1,6	906	74	420	907	+II	
Cd	1,7	867	97	321	765	+II	
Hg	1,9	1008	110	-39	357	+I	+II

Hodnoty elektronegativit a ionizačních energií u rtuti jsou poměrně vysoké a nasvědčují tomu, že uvedený prvek bude tvořit vazby s výrazným podílem kovalentnosti. Iontové poloměry kadmia a rtuti se výrazně liší a spolu s rozdíly elektronegativit a ionizačních energií odpovídají odlišným chemickým vlastnostem kadmia a rtuti. Oproti většině skupin přechodných kovů zde můžeme pozorovat větší podobnost prvního a druhého prvku ve skupině a jejich odlišnost od prvku třetího. Teploty tání a teploty varu jsou velmi nízké, rtuť je jediný kov kapalný za normálních podmínek. Oxidační číslo +II je typické pro uvedenou skupinu a vzhledem k uvedenému oxidačnímu číslu, které je charakteristické i pro druhou hlavní skupinu, můžeme pozorovat určitou podobnost uvedených prvků k beryliu, hořčíku a vápníku. Vedle uvedeného oxidačního čísla +II je u rtuti stálé oxidační číslo +I. Toto oxidační číslo je dáno vznikem biatomického iontu $(\text{Hg}-\text{Hg})^{2+}$, ve kterém jsou atomy vázány kovalentní vazbou.

Bazický charakter prvků a jejich oxidů stoupá obdobně jako v každé skupině. Zinek má, stejně jako jeho oxid, amfoterní charakter a rozpouští v neoxidujících kyselinách za vzniku solí zinečnatých a vodíku a v alkalických hydroxidech za vzniku hydroxokomplexů $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ a vodíku. Kadmium se podobně jako zinek rozpouští v neoxidujících kyselinách za vývoje vodíku. V hydroxidech se však kov nerozpouští, oxid kademnatý se obtížně rozpouští v koncentrovaných roztocích alkalických hydroxidů. Rtuť je ušlechtilý kov, rozpustný pouze v oxidujících kyselinách, jako je HNO_3 nebo koncentrovaná kyselina sírová za horka.

Vzhledem k tomu, že konfigurace d^{10} neumožňuje stabilizaci krystalovým polem, závisí stereochemie koordinačních sloučenin na velikosti a polarizačním působení iontů M^{2+} a na sterických požadavcích ligandů. Zinek upřednostňuje tetraedrické komplexy, u většího kadmia můžeme pozorovat komplexy tetraedrické i oktaedrické. U rtuti, i když je ještě větší, můžeme většinou pozorovat pouze tetraedrické komplexy. U uvedených prvků můžeme pozorovat značnou tendenci ke tvorbě kovalentních vazeb a organokovových sloučenin. Tato schopnost je největší u rtuti (viz kap. 40-1).

37.1 Zinek a kadmium

Zinek je v zemské kůře poměrně hojně zastoupen (0,02 %). Vyskytuje se hlavně jako sulfid zinečnatý, a to ve formě *sفالeritu* nebo *wurtzitu*, který je ale málo běžný. Sulfidické rudy jsou však silně znečištěny dalšími prvky, jako jsou především železo a kadmium. Většina výroby zinku vychází z rudy *smithonitu*, což je uhličitán zinečnatý. Pražením smithonitu se získává oxid zinečnatý, který se redukuje antracitem nebo koksem na kov při teplotě 1100 až 1200 °C. Při této teplotě je zinek plynný a tak jsou zinkové páry odváděny a po ochlazení kondenzují na kov. Zinek se také vyrábí elektrolyticky z vodného roztoku síranu zinečnatého. Zinek tvoří velice snadno slitiny, z nichž nejdůležitější je *mosaz*.

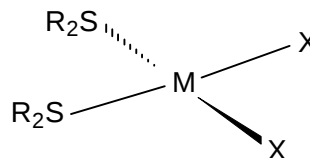
Kadmium je v přírodě vzácné. Jeho jediný minerál *greenokit* CdS se vyskytuje zcela ojediněle. Doprovází zinek v jeho rudách a také se ze zinečnatých rud získává. Jeho použití je poměrně omezené. Slouží především k výrobě nízkotavitelných slitin.

Zinečnaté a kademnaté soli oxokyselin jsou bezbarvé látky, které se svou rozpustností, stupněm hydratace a formou krystalů podobají sloučeninám hořečnatým. Struktury hydrátů také často obsahují oktaedrický kation $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Např. $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ je izomorfní s $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Liší se však tepelnou stálostí, která je v případě solí zinečnatých a kademnatých nižší. Odlišnou strukturu má síran kademnatý, který z vodného roztoku krystalizuje v podobě hydrátu $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ neboli $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Ve struktuře tohoto hydrátu se na centrální atom koordinují pouze dvě molekuly vody a čtyři atomy kyslíku síranových aniontů. Zbývající molekuly vody, které odpovídají poměru 2/3 molekuly vody na jeden ion Cd^{2+} , spojují síranové anionty a uvedený stechiometrický poměr vyplývá ze struktury sloučeniny.

Působením alkalických hydroxidů na roztoky solí se sráží příslušné hydroxidy $M(OH)_2$. Dehydratací hydroxidů lze připravit příslušné oxidy. Ty také vznikají při hoření kovů na vzduchu nebo tepelným rozkladem dusičnanů nebo uhličitánů. ZnO i CdO mají tendenci k tvorbě nestechiometrických fází, což se projevuje změnou barvy z bílé do žluté v případě ZnO a z bílé do žluto-zelené až hnědé v případě CdO. Hydroxid zinečnatý se snadno rozpouští v nadbytku hydroxidu za tvorby částice $[Zn(OH)_3(H_2O)]^-$. V pevném stavu však byly izolovány soli hydroxokomplexů obsahující anion $[Zn(OH)_4]^{2-}$. Rozpuštěním hydroxidu kademnatého v koncentrovaném roztoku hydroxidu sodného lze připravit $Na_2[Cd(OH)_4]$. Hydroxid kademnatý i zinečnatý jsou dobře rozpustné ve vodném roztoku amoniaku za vzniku částic $[M(NH_3)_6]^{2+}$.

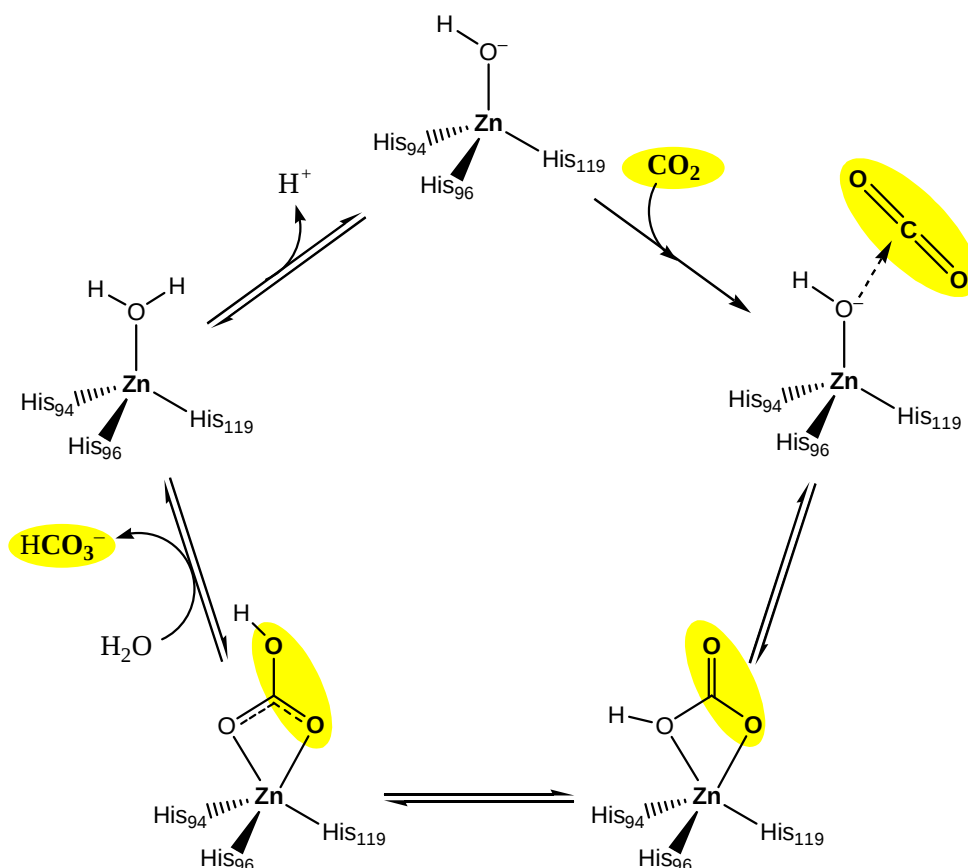
Kation Zn^{2+} je tvrdší Lewisova kyselina než Cd^{2+} a vytváří stabilní **komplexní sloučeniny** především s ligandy obsahující kyslíkové donorové atomy, jako jsou např. *b*-diketony. V tomto ohledu připomíná komplexotvorné vlastnosti iontů Mg^{2+} . Kadmium spíše inklinuje k ligandům obsahující donorové atomy jako jsou dusík, síra a fosfor. Koordinační číslo 6 se vyskytuje především v aqua nebo amminkomplexech, tj. v částicích $[M(H_2O)_6]^{2+}$ a $[M(NH_3)_6]^{2+}$. Pro oba ionty je však důležitější koordinací číslo 4 s tetraedrickým uspořádáním komplexů.

Typickými představiteli jsou halogenidové komplexy typu $[MX_4]^{2-}$. V souladu se změnou tvrdého a měkkého charakteru iontů, jsou u Zn^{2+} stálejší fluoridové a chloridové komplexy, a u Cd^{2+} komplexy bromidové a jodidové. Halogenidové ionty v komplexu lze substituovat elektroneutrálními organickými molekulami, obsahujícími síru nebo fosfor jako donorové atomy. Příklad je uveden na obr. 37.1-1.



Obr. 37.1-1 Příklad koordinace thioetherů.
M = Zn, Cd; (R = alkyl; X = halogen).

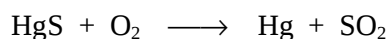
Zinek je také důležitým biogenním prvkem a vystupuje v centrech především hydrolytických enzymů. Je to dáno vlastnostmi jeho komplexů: snadná změna koordinacího čísla mezi 3 až 6 a tvorba hydroxokomplexů v neutrálním prostředí. To si můžeme ukázat na tvorbě hydrogenuhličitanu v organismu. V laboratoři se hydrogenuhličitan připravuje zavedením oxidu uhličitého do roztoku hydroxidu. V organismu tato reakce musí probíhat v neutrálním prostředí. V enzymu karbonato-anhydrasa je Zn(II) vázán na tři atomy dusíku třech molekul histidinu v bílkovině. Čtvrté koordinací místo snadno koordinuje vodu, která ihned odštěpuje H^+ a vzniká hydroxokomplex. Při reakci s CO_2 vzniká hydrogenuhličitan. Uvedený pochod je zřejmý z obrázku 37.1-2.



Obr. 37.1-2 Schéma tvorby hydrogenuhličitanu v aktivním centru karbonato anhydrasy.

37.2 Rtuť

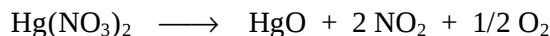
Rtuť je v přírodě také poměrně vzácná. Jedinou důležitou rudou je *rumělka* HgS, ze které se získává pražením rudného koncentráту za přítomnosti vzduchu při teplotě okolo 650 °C.



Rtuť při této teplotě téká a po ochlazení kondenzuje. Použití rtuti je velice rozmanité: v teploměrech, manometrech, difuzních čerpadlech, rtuťových výbojkách atp. Rtuť rozpouští kovy za vzniku slitin, které se nazývají *amalgamy*. V některých případech mohou mít tyto amalgámy povahu stechiometrických sloučenin, jako je např. Na₂Hg.

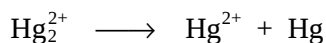
Sloučeniny rtuti jsou známy chemikům a alchymistům po dlouhou dobu a proto se u nich často používají historické názvy, z nichž některé jsou zde také uváděny. Rtuťnaté soli silných kyselin jsou bezbarvé stejně jako obdobné sloučeniny rtuťné. Rtuť v oxidačním čísle +II má značný sklon tvořit rozpustné bazické soli, které jsou většinou žluté až oranžové barvy. Většina rtuťnatých solí je dobře rozpustná ve vodě a soli jako např. dusičnan či chloristan jsou v roztoku plně disociovány.

Některé soli, jako kyanid rtuťnatý nebo chlorid rtuťnatý (*sublimát*), jsou také dobře rozpustné, ale jejich disociace ve vodném roztoku je malá. Tepelným rozkladem dusičnanu rtuťnatého vzniká červený oxid rtuťnatý.

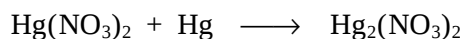


Srážením dusičnanu rtuťnatého hydroxidem sodným se získá oxid rtuťnatý (nikoliv hydroxid), který je nerozpustný v nadbytku hydroxidu. Srážený oxid rtuťnatý je žlutý. Rozdílné zabarvení sráženého HgO a oxidu získaného rozkladem je způsobeno velikostí částic. Rozdílné zabarvení sloučenin můžeme pozorovat také u sulfidů. Zaváděním sulfanu do roztoku solí rtuťnatých vzniká černá modifikace HgS s tetragonální strukturou. Působením alkalických polysulfidů nebo thiosíranu sodného na sloučeniny rtuťnaté vzniká červený HgS s hexagonální strukturou.

Sloučeniny rtuťné obsahují kation Hg_2^{2+} , který působením aniontů S^{2-} , OH^- , CN^- nebo amoniaku disproportionuje.

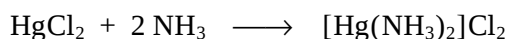


Proto také **nevzniká** příslušný sulfid, oxid/hydroxid, nebo kyanid rtuťný. Běžnou solí naopak je dusičnan rtuťný $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Sloučeniny rtuťné se často připravují redukcí sloučenin rtuťnatých elementární rtutí.

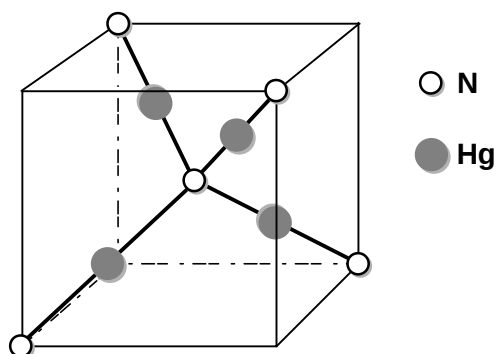


Proto je logické, že se roztoky solí rtuťných stabilizují kapkou rtuti, která je na dně zásobní láhve. Hojně používanou solí rtuťnou je také chlorid Hg_2Cl_2 (*kalomel*), který je však ve vodě jen velmi málo rozpustný.

Měkký charakter kovů jako Lewisových kyselin stoupá ve skupině se stoupajícím protonovým číslem. Proto i afinita k dusíku je u rtuti značná a rtuť vytváří s amoniakem celou řadu sloučenin. Reakcí chloridu rtuťnatého s plynným amoniakem vzniká chlorid diamminртуťnatý (*bílý tavitelný precipitát*):



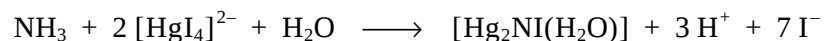
Ve struktuře chloridu diamminртуťnatého jsou odděleny ionty chloridové a komplexní kationty $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$. Reakce chloridu rtuťnatého se zředěným vodným roztokem amoniaku vede k amidu-chloridu rtuťnatému $[\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{Cl}]$ (*bílý netavitelný precipitát*). Struktura uvedené látky sestává z paralelních řetězců $(-\text{Hg}-\text{NH}_2-)_n$, které jsou odděleny chloridovými ionty. Působením vodného roztoku amoniaku na žlutý HgO se připravuje tzv. *Millonova báze* $[\text{Hg}_2\text{N}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$. Náhradou skupiny OH vznikají soli. Chlorid Millonovy báze $[\text{Hg}_2\text{NCl}(\text{H}_2\text{O})]$ můžeme také připravit zahříváním $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$. Struktura Millonovy báze a jejích solí představuje síť jednotek Hg_2N^+ , které jsou spojeny tak, že každý atom dusíku je tetraedricky obklopen čtyřmi atomy rtuti, tak jak je znázorněno na obrázku 37.2-1.



Obr. 37.2-1 Uspořádání sítě Hg_2N^+ v krystalové struktuře Millonovy báze.

Skupiny OH^- nebo jiné anionty jsou ve struktuře vázány iontově a molekuly vody vodíkovými vazbami nebo disperzními silami.

U rtuti můžeme pozorovat značnou tendenci k tvorbě komplexních sloučenin a vzhledem ke zmíněnému měkkému charakteru převládají komplexy, které obsahují dusík, síru, fosfor nebo jod jako donorové atomy. Koordinační číslo 6 je v komplexech Hg(II) velice řídké. Převládají koordinační čísla 4 a 2. Koordinační číslo 4 a tetraedrické okolí je typické pro halogenidové nebo kyanidové komplexy, jako je např. tetrajodortuťnatý draselný $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, známý také jako *Nesslerovo činidlo* a používaný k důkazu a stanovení amoniaku. Při této reakci vzniká jodid Millonovy báze $[\text{Hg}_2\text{NI}(\text{H}_2\text{O})]$ podle rovnice:



Velmi běžné jsou také tetraedrické komplexy se smíšenou koordinační sférou, které jsou pro zinek a kadmium znázorněny na obr. 37.1-1.

Vedle již zmíněného chloridu diamminртуťnatého $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ se koordinační číslo 2 vyskytuje v řadě sloučenin, které obsahují přímou vazbu rtuť–kov a strukturní jednotku $\text{M}-\text{Hg}-\text{M}$. Reakcí $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ se rtuť se získá $\text{HgCo}_2(\text{CO})_8$, ve kterém se rtuť vmezeří do vazby $\text{Co}-\text{Co}$ v původním oktakarbonylu dikobaltu.

Vybrané kapitoly z anorganické chemie

38. Úvod

Anorganická chemie se jako každý chemický obor stále rozvíjí a mezi jednotlivými chemickými i nechemickými obory vzniká celá řada dalších oborů či zaměření. Rozvoj jaderné fyziky vedl k syntéze nových prvků a ke studiu jejich chemických vlastností. Mezi chemií anorganickou a organickou vznikl nový obor organometalická chemie. Aplikace poznatků chemie koordinační na biologické systémy vedla k oboru, který se nazývá bioanorganická chemie. Poznatky koordinační chemie doznaly rozsáhlého využití v průmyslu v oblasti chemické katalýzy. Potřeba nových materiálů podnítila vznik oboru chemie pevné fáze, jehož poznatky se využívají při výrobách různých čidel, laserů a v technologiích, které jsou spojeny s výrobou počítačů a dalších materiálů pro elektroniku. Příklady uvedených oborů jsou uvedeny v následujících kapitolách.

39. Supertěžké prvky (*SHE – SuperHeavy Elements*)

Jádra prvků za bismutem jsou nestálá a rozpadají se různou rychlostí na jádra stabilní. Pouze uran a thorium se rozpadají pomalu, jsou v přírodě poměrně hojné (viz kapitolu 28) a k jejich objevu také došlo relativně brzy (U 1789, Th 1829). Po přelomové události konce 19. století – objevu radioaktivity – byla do periodické tabulky v krátké době doplněna celá řada radioaktivních prvků, které vyplnily většinu volných míst mezi bismutem a uranem.

Bouřlivý rozvoj fyziky i chemie v prvních desetiletích 20. století umožnil realizaci odvěkého alchymistického snu – transmutace. Prvním umělým prvkem se stalo technecium, jímž byla zaplněna mezera mezi molybdenem a rutheniem; ambice jaderných fyziků a chemiků však mířily dál – k přípravě prvků těžších než uran, tzv. *transuranů*. Ve vědecké komunitě panoval názor, že některá jádra s větším počtem protonů a neutronů, než je běžné u prvků nacházejících se v přírodě, mohou být stabilní. To vedlo k teoretické předpovědi existence tzv. *ostrova stability*, což je hypotetická skupina jader s počtem protonů okolo 114 a počtem neutronů okolo 184. Tyto předpovědi byly provedeny na základě korekce klasického – kapkového – modelu jádra kvantově-mechanickými představami o jaderné struktuře. Protony a neutrony jsou, stejně jako elektrony, fermiony se spinem $\pm 1/2$. Jádro tedy lze, podobně jako elektronový obal, popsat hladinovým modelem; zaplnění příslušných podslupek neutrony a protony pak vede ke zvýšené jaderné stabilitě (stejně jako zaplnění elektronové valenční vrstvy vede

ke zvýšení chemické inertnosti v případě vzácných plynů). Počty neutronů n^0 a protonů p^+ odpovídající zaplněným jaderným hladinám se označují jako *magická čísla*; jádra s počty obou nukleonů odpovídající *magickým číslům* se pak označují jako *dvojmagická*. Takovéto „dvojmagické“ nuklidy jsou mimořádně stálé a patří mezi ně např. ${}^4\text{He}$, ${}^{12}\text{C}$, ${}^{16}\text{O}$ či ${}^{208}\text{Pb}$. Výsledky různých výpočetních modelů dávají pro oblasti supertěžkých prvků různá magická čísla; většina výpočtů však relativně stabilní nuklidy předpokládá u neutronově bohatých jader prvků se $Z = 114$ až 120 .

Během šedesátých, sedmdesátých a osmdesátých let však došlo ke značnému vystřízlivění; spekulace o chemických vlastnostech prvků do $Z = 188$ a zaplňování exotických orbitalů $5g$ či $8s$ byly vystřídány namáhavým hledáním řešení technických obtíží spojených s přípravou mnohem lehčích (stále však supertěžkých) jader. Závažnou komplikací je například výběr a příprava vhodných reakčních partnerů, neboť výsledná jádra musejí mít velký poměr počtu neutronů ku počtu protonů, což vynucuje použití vzácných neutronově bohatých terčů i projektilů. Rovněž výtěžky cílových jader prudce klesají až k obtížně představitelným hodnotám (nezřídka jeden detekovaný atom za týden). K tomu musíme připočítat ještě nalezení vhodné techniky výzkumu vlastností připravených jader.

Mezi lety 1982 a 1984 byly s rostoucími obtížemi připraveny prvky Bh, Mt a Hs (reakcí jader Pb a Bi se středně těžkými projektily) a v letech 1994–1996 prvky Ds, Rg (poslední zatím uznány komisí IUPAC a pojmenovaný) a 112. Nyní úsilí o přípravu nejtěžších prvků o $Z > 111$ pokračuje, ohlášeny jsou t.č. objevy všech prvků 113–118 (eka-radon) vyjma prvku 117, výsledky stále čekají na kritické zhodnocení.

Pro transaktinoidy se používá jako název buď jméno doporučené komisí IUPAC nebo název systematický, utvořený pomocí univerzální sady číslovkových kořenů a přípony -ium (un-tri-sept-ium např. odpovídá prvku $Z = 137$). Jako symbol prvku pak slouží buď značka podle doporučeného názvu, značka odvozená z názvu systematického, nebo jen jeho protonové číslo (např. izotop rutherfordia 261 lze zapsat jako ${}^{261}\text{Rf}$, ${}^{261}\text{Unq}$ či ${}^{261}104$). Přehled názvů je uveden v tab. 39-1.

Podle periodického zákona lze předpokládat u homologických prvků podobnost chemického chování. V případě těžkých jader však již do úvahy musíme zahrnout tzv. *relativistické efekty* způsobené vysokými rychlostmi pohybu elektronů kolem velmi těžkých jader. (V kvantově-mechanických modelech místo klasické Schrödingerovy rovnice musíme použít relativistickou rovnici Diracovu.) Tyto relativistické efekty se projevují již u prvků 6. periody a u aktinoidů a jejich vliv roste s druhou mocninou protonového čísla Z . Projevem relativistických efektů je stabilizace orbitalů s a též destabilizace a štěpení orbitalů p , d a f . Z toho je zřejmé, že takový jev má značný vliv na chemické i fyzikální vlastnosti atomů, jako jsou ionizační energie, elektronová afinita a potažmo elektronegativita, stabilita oxidačních čísel či spektroskopické a termochemické veličiny, a v mnoha případech by jejich zanedbání vedlo k předpovědi opačného trendu ve sledovaných vlastnostech.

Pro výzkum chemie prvků s krátkými poločasy rozpadu (řádově jednotky až desítky sekund) a nízkými výtěžky přípravy (maximálně stovky až tisíce atomů během dlouhých časových intervalů) byly vyvinuty speciální metody práce.

Tab. 39-1 Názvy supertěžkých prvků

Z	Název a symbol				Poznámka
	systematické		nové		
104	unnilquadium	Unq	Rutherfordium	Rf	dříve Kurčatovium Ku
105	unnilpentium	Unp	Dubnium	Db	též Hahnium Ha
106	unnilhexium	Unh	Seaborgium	Sg	jediný prvek pojmenovaný po tehdy žijící osobě
107	unnilseptium	Uns	Bohrium	Bh	
108	unniloctium	Uno	Hassium	Hs	nejtěžší dosud chemicky studovaný prvek
109	unnilnennium	Une	Meitnerium	Mt	
110	ununilium	Uun	Darmstadtium	Ds	
111	unununium	Uuu	Roentgenium	Rg	
112	ununbium	Uub	—	—	
113	ununtrium	Uut	—	—	Objevy ohlášeny (kromě 117), nepotvrzeny.
—	—	—	—	—	
118	ununoctium	Uuo			

Po syntéze jádra je nutno jej co nejrychleji dopravit mimo vlastní reakční prostor, provést rychlou chemickou reakci a separaci a připravit vzorek vhodný k měření rozpadových charakteristik. Při přípravě samotného prvku za účelem jeho identifikace se využívají mj. separátory založené na principu hmotnostního spektrometru, které jsou schopny rozdělit částice podle poměru hmotnost/náboj, a poté speciální detektory umožňující sledovat radioaktivní rozpad zachyceného atomu. Celý proces přitom musí být rychlý, selektivní, opakovatelný, automatizovatelný a vyhodnotitelný. Těmto náročným požadavkům vyhovují iontoměničová separace, extrakce, plynová a kapalinová chromatografie, termochromatografie a některé další metody, kterými se měří termodynamické charakteristiky vhodných sloučenin. Pro srovnání je stejný experiment paralelně nebo sériově prováděn s lehčími homology či jinými prvky a výsledky jsou vyhodnoceny. V úvahu přicházejí zejména studie halogenidů, halogenid-oxidů, oxidů a výzkum koordinačních sloučenin v roztoku.

Chemické studie byly zatím provedeny na prvcích až po $_{108}\text{Hs}$, při jejich vyhodnocení jsme však odkázáni jen na podobnosti a predikce na základě získaných termodynamických údajů. Zdá se, že $_{104}\text{Rf}$ a $_{105}\text{Db}$ se chovají podobně jako Zr, Hf a Th, resp. Nb, Ta a Pa. Seaborgium jeví spíše podobnost s chováním Mo a W než s U. Bylo provedeno také studium těkavosti chloridů-oxidů $_{107}\text{Bh}$ ve srovnání s analogickými sloučeninami Tc a Re. Srovnávacím experimentem bylo dále ukázáno, že $_{108}\text{Hs}$ tvoří těkavý oxid (pravděpodobně HsO_4) podobně jako Os a že tento oxid reaguje s NaOH pravděpodobně za vzniku hassičelanu $\text{Na}_2[\text{HsO}_4(\text{OH})_2]$. Přímé důkazy o totožnosti jednotlivých sloučenin (spektroskopie) k dispozici nejsou, přesto mají takové experimenty ve spojení s teoretickými předpověďmi velký význam.

Jako příklad si uvedeme první studii těkavosti chloridu ${}_{104}\text{Rf}$ založené na diametrálně odlišném chování AnCl_3 (netěkavé) a očekávaných homologů Ti, Zr a Hf (těkavé MCl_4). Produkty reakce ${}^{242}\text{Pu}({}^{22}\text{Ne}; 4n){}^{260}\text{Rf}$ byly během zlomku sekundy nachlorovány plynným NbCl_5 či ZrCl_4 a poté chromatograficky odděleny ve čtyřmetrové křemenné trubici při 250–300 °C, která ústila do detektoru spontánního štěpení (druh jaderného rozpadu). Je nutno poznamenat, že reakcí ${}^{242}\text{Pu}$ s ${}^{22}\text{Ne}$ nevzniká žádný prvek o $Z > 104$ a zároveň žádný prvek o $Z < 104$ podléhající spontánnímu štěpení netvoří těkavý chlorid. V případě nahrazení části křemenné trubice kapilárou z KCl nebyly pozorovány žádné rozpady přiřaditelné Rf. Lze z toho usoudit, že Rf tvoří těkavý chlorid (pravděpodobně RfCl_4), který reaguje s KCl za vzniku netěkavé sloučeniny (pravděpodobně K_2RfCl_6).

40. Organometalická chemie

Organická chemie se zabývá především sloučeninami uhlíku, vodíku a kyslíku, které mohou dále obsahovat další elektronegativní prvky, např. halogeny, dusík, síru atp. Vedle uvedených organických sloučenin existuje velké množství látek, ve kterých je uhlík vázán na kov nebo polokov. Uvedené látky a jejich reakce se zařazují do chemie organometalické, někdy nazývané také *organoprvková*, aby se zvýšil důraz na prvky s nekovovým charakterem, jako jsou křemík nebo fosfor.

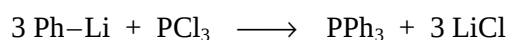
Organometalické (organoprvkové) sloučeniny se rozdělují do dvou skupin. Prvou skupinu tvoří prvky hlavních skupin a skupina zinku, druhou pak ostatní přechodné kovy, u kterých se (na rozdíl od prvků hlavních skupin) významným způsobem uplatňuje koordinace p elektronů a zpětná donace d elektronů z orbitalů kovu do protivazebných p^* orbitalů ligandu.

40.1 Prvky hlavních skupin

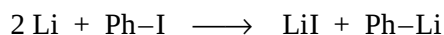
Organometalické sloučeniny prvků hlavních skupin se v mnohém podobají odpovídajícím hydridům. Je to dáno blízkostí hodnot elektronegativit mezi uhlíkem a vodíkem. Podobně jako v hydridech alkalických kovů, převažuje iontový charakter vazby také v obdobných jejich alkyl či aryl sloučeninách. Uvedené sloučeniny jsou nestálé a velmi reaktivní. Se stoupající elektronegativitou prvků se mění iontový charakter vazby v kovalentní a stoupá stálost sloučenin. Kovalentní charakter vazby můžeme najít u sloučenin 4. a 5. hlavní skupiny. Uvedený trend je patrný u následující reakce:



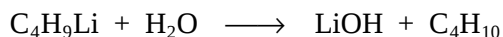
kde $\text{M} = \text{Li}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Zn}$; $\text{E} = \text{Si}, \text{B}, \text{As}, \text{P}$ a $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$. Uvedená reakce také slouží při přípravě celé řady organoprvkových sloučenin. Příkladem může být příprava trifenylofosfinu.



Nejstálejšími organometalickými sloučeninami **alkalických kovů** jsou sloučeniny lithné. Sloučeniny ostatních alkalických kovů jsou, podobně jako hydridy, na vzduchu nestálé a samozápalné. Nejběžnější způsob jejich přípravy vychází z reakce alkalického kovu s alkylhalogenidem.

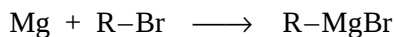


Alkyl a aryl sloučeniny alkalických kovů prudce reagují s vodou.



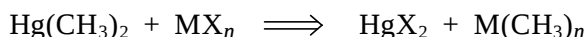
Jejich hlavní použití je v organické syntéze. Nejběžnější sloučeninou je butyllithium nebo fenyllithium.

Organokovové sloučeniny **kovů 2. hlavní skupiny** jsou známé především u beryllia a hořčíku. Oba prvky tvoří polymerní methyl derivát, svou strukturou analogický oběma hydridům. Polymerní struktura uvedených látek je dána vznikem třířadové vazby. Nejznámější řadou sloučenin této skupiny prvků jsou tzv. **Grignardova činidla**. Jedná se o alkylmagnesiumhalogenidy, které vznikají reakcí alkylhalogenidu s hořčíkem v etheru.

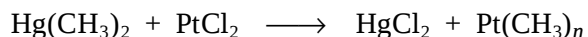


Alkylmagnesiumhalogenidy se používají v organické chemii jako alkylační činidla. Organokovové sloučeniny vápníku, stroncia a barya jsou velmi nestálé vzhledem k silně elektropozitivnímu charakteru uvedených prvků.

Prvky skupiny zinku mají zcela zaplněnou slupku **d**, která se nepodílí na vazbě s organickými sloučeninami. Proto se organokovové sloučeniny **zinku, kadmia a rtuti** zařazují ke kovům s konfigurací valenční sféry s^2 . Obecným rysem uvedených třech kovů je tvorba lineárních molekul, jako jsou dimethylzinek $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$, dimethylkadmium $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ a dimethylrtuť $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$. Uvedené látky nejsou asociovány v pevné fázi a ani v roztoku a tedy nedochází k tvorbě alkylových můstků jako v případě výše uvedeného dialkylberyllia nebo dialkylmagnesia. Dimethylrtuť je bezbarvá, velmi toxická kapalina s bodem varu blízkým bodu varu vody. S vodou se také mísí. Vzniká také v hydrosféře působením různých mikroorganismů z nerozpustných sulfidů či oxidů rtuťnatých, které jsou produkty rozpadu organortuťnatých fungicidů. Reakce mezi dimethylrtutí a halogenidy kovů je důležitá v koncepci měkkých a tvrdých kyselin a bazí.

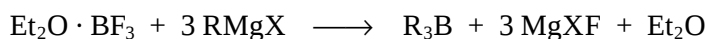


Uvedená reakce probíhá, jestliže kov M tvoří s uhlíkem silnější kovalentní vazbu než rtuť. Z tohoto pohledu měkké kyseliny jako Pt(II) vytěsňují rtuť z dimethylrtuti a tvrdé nikoliv.



Z prvků **3. hlavní skupiny** tvoří bor rozsáhlou skupinu sloučenin s vodíkem, tj. boranů. Podle analogie mezi hydridy prvků hlavních skupin a jejich organokovovými sloučeninami je přirozené, že velmi bohatou chemii organokovových (prvkových) sloučenin nalezneme právě u boru. Vedle rozsáhlé skupiny karboranů, která byla uvedena v kapitole 19.3, bor poskytuje značné množství různých sloučenin odvozených od jednoduchých hydridů. Jsou to látky na vzduchu nestálé a většinou

samozápalné. Nejjednodušší typ BR_3 se připravuje reakcí Grignardova činidla s etherátem fluoridu boritého.

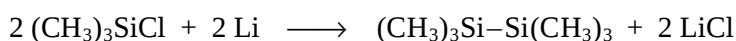


Alkylem nebo arylem mohou být pomyslně nahrazeny i atomy vodíku v tetrahydridoboritanovém aniontu. Takovéto sloučeniny jsou obecně stálejší než jednoduché trialkyl(aryl)borany, například tetrafenylboritan sodný NaBPh_4 sráží z vodných roztoků ionty draselné. Podobně jako od BH_3 můžeme odvodit řadu sloučenin také od diboranu.

Bor také tvoří nenasycené heterocyklické rovinné sloučeniny, borol (boracyklopentadien), borinin (boracyklohexadien) a borepin (boracykloheptatrien). V analogii ke karboxylovým kyselinám existují alkyl- či arylboronové kyseliny obecného vzorce $\text{R}-\text{B}(\text{OH})_2$. Uvedené kyseliny se připravují např. reakcí esterů kyseliny borité $\text{B}(\text{OR})_3$ s Grignardovým činidlem RMgX .

Také od ostatních prvků 3. hlavní skupiny můžeme připravit celou řadu trialkyl či arylderivátů. Podobně jako u hydridů je trialkylaluminium polymerní a obdobné sloučeniny ostatních prvků ve skupině monomerní.

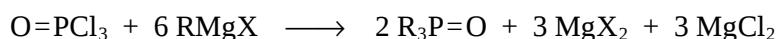
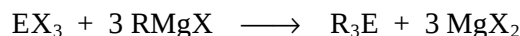
Prvky **4. hlavní skupiny** křemík, germanium, cín a olovo jsou ve skupině s uhlíkem a jejich schopnost tvořit různé organometalické sloučeniny je značná. Křemík se uhlíku z uvedených prvků podobá nejvíce a chemie jeho organoprvkových sloučenin je nejrozsáhlejší – většinou je uváděna samostatně jako organosilikonová chemie. Uvedené prvky vystupují obvykle v oxidačním čísle +IV a jejich organoprvkové sloučeniny mají obecný vzorec $\text{R}_{4-n}\text{EX}_n$ ($0 \leq n \leq 3$), ve kterém R je alkyl nebo aryl a X je jednovazná skupina, jako je vodík, halogen či pseudohalogen, alkoxy, dialkylamino, alkylthio nebo také přechodný kov vázaný v karbonylu, např. $-\text{Mn}(\text{CO})_5$. Vazba $\text{Si}-\text{C}$ je slabší ($250-335 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) než vazba $\text{C}-\text{C}$ vzhledem k její slabé polaritě Si^+-C^- , která umožňuje snadnější nukleofilní atak na křemíku a elektrofilní atak na uhlíku. Vyšší reaktivitu organosilikonových sloučenin také způsobuje zapojení *d* orbitalů křemíku do reakčního mechanismu (kap. 16.3). Nejsnáze se získávají methylderiváty typu $(\text{CH}_3)_n\text{SiCl}_{4-n}$, které vznikají reakcí chlormethanu s křemíkem při teplotě 300°C a za katalýzy mědi (kap. 16.5). Jejich hydrolyzou se vyrábí siloxany, slouží však také pro přípravu derivátů jako je např. hexamethyldisilan.



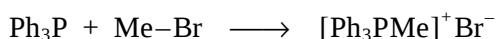
Změnou reakčních podmínek můžeme připravit celou řadu dalších obdobných silanů. Sloučeniny organogermaničité jsou analogické sloučeninám organokřemičitým. U cínu, jehož kovalentní poloměr je větší než u zmíněných prvků, můžeme ve sloučeninách pozorovat vyšší koordinační čísla než 4. Dimethyl-difluorstannan $(\text{CH}_3)_2\text{SnF}_2$ má polymerní strukturu a koordinační číslo je 6. Ostatní halogenidy jsou větší a poskytují pouze monomerní $(\text{CH}_3)_2\text{SnX}_2$. Uvedené dialkyldihalogenstannany reagují s vodou za vzniku oktaedrického kationtu $\text{R}_2\text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$. Podobně lze získat sloučeniny, ve kterých je na cín koordinován anion, např. karboxylát nebo dialkylfosfinát. Tyto sloučeniny mají oligomerní strukturu. Chemii křemíku může také připomínat řada sloučenin s vazbou $\text{Sn}-\text{Sn}$. Olovo již takové množství organokovových sloučenin netvoří. Nejznámější je tetraethylolovo, které snadno odštěpuje volné

ethylové radikály. Tato vlastnost souvisí s jeho použitím jako antidektonační přísady do benzínu, kde zlepšuje spalování a snižuje klepavost motoru.

Reakcí halogenidů typu EX_3 nebo oxohalogenidů EX_3O ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ a Bi) s Grignardovým činidlem získáme širokou paletu organoprvkových sloučenin **prvků 5. hlavní skupiny**.

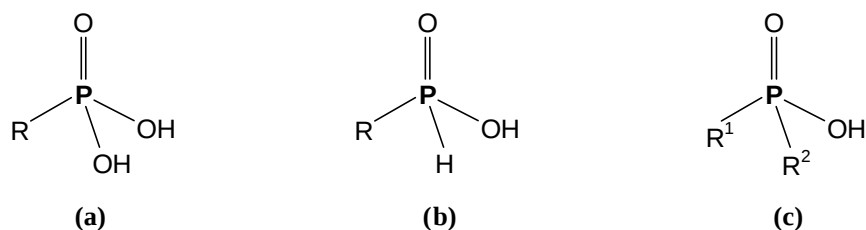


Nejběžnější sloučeniny uvedeného typu jsou trialkylfosfiny R_3P . Trimethylfosfin je na vzduchu nestálý, samozápalný. Se stoupajícím objemem alkylu nebo arylu stoupá stálost fosfinů. Trifenylfosfin je stálá látka, která se vyrábí průmyslově. Je významným ligandem v komplexech platinových kovů, které se využívají v homogenní katalýze. Oxidací trifenylfosfinu peroxidem vodíku získáme trifenylfosfinoxid, podobně jako výše uvedenou reakcí oxidu-chloridu fosforečného s Grignardovým činidlem. Důležitým rysem trialkylderivátů uvedených prvků je tvorba kvarterních kationtů, které jsou analogické kationtu fosfonia PH_4^+ .



Fosfor také tvoří s uhlíkem sloučeniny s násobnou vazbou, tzv. alkylidenfosforany $\text{R}_3\text{P}=\text{CR}'_2$. Od difosfanu odvozujeme sloučeniny typu $\text{R}_2\text{P}-\text{PR}_2$. Uvedený typ je znám i u ostatních prvků ve skupině.

Nižší oxokyseliny fosforu, tj. kyselina fosforečná a kyselina fosforitá, obsahují vazby $\text{P}-\text{H}$. Náhradou atomu vodíku alkylem získáme kyseliny fosfinové nebo fosfonové (obr. 40-1).



Obr. 40-1 Kyseliny alkylfosfonová (a), alkylfosfinová (b) a dialkylfosfinová (c).

Pakliže bude v alkylu R vázána aminová skupina, získáme aminoalkylfosfonové nebo fosfinové kyseliny. Některé jejich deriváty byly pozorovány v živých organizmech.

40.2 Přechodné kovy

Do skupiny organometalických sloučenin přechodných kovů jsou zařazovány sloučeniny se s nebo p vazbou mezi atomem uhlíku a přechodným kovem. Do této skupiny však nejsou zahrnuty sloučeniny s koordinujícím se kyanidem nebo jeho derivátem. Na druhé straně, spíše než do koordinační chemie, jsou do ní řazeny již v kap. 25.14 a 25.15 uvedené karbonyly, sandwichové komplexy a analogické sloučeniny. Tak jako i mezi jinými obory zde není definovaných hranic a oblasti koordinační chemie a organometalické chemie se do značné míry překrývají.

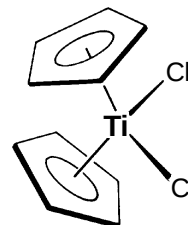
Způsob koordinace atomů uhlíku na přechodný kov byl na příkladech karbonylů a ethenu vyložen v kap. 25.14. V této kapitole bylo také vyloženo 18-ti elektronové pravidlo vysvětlující stechiometrii většiny sloučenin s vazbou kov – uhlík. Uvedené pravidlo nemůže platit pro čtvercově planární komplexy kationtů s konfigurací d^8 Rh(I), Ir(I), Pd(II), Pt(II) a Au(III). Někdy se pro uvedené kovy nahrazuje tzv. **16-ti elektronovým pravidlem**. Vysvětlení stability komplexů s konfigurací d^8 vychází z diagramu, který je uveden na obrázku 34.3-1 pro ion nikelnatý Ni^{2+} . Energetický rozdíl mezi orbitaly $d_{x^2-y^2}$ a d_{z^2} je u zmíněných prvků s konfigurací $4d^8$ a $5d^8$ ještě větší než u iontu Ni^{2+} , a proto orbital $d_{x^2-y^2}$ zůstává vakantní.

Při koordinaci sloučenin prostřednictvím p vazeb nevystupuje uhlík jako donorový atom. Proto se u organometalických sloučenin zavádí pojem **hapticitu** h (z řeckého *haptein* – vázati se), což je počet atomů uhlíku jednoho ligandu ve vazebné vzdálenosti k centrálnímu atomu. Methyl se váže monohapto (h^1), ethen v *Zeiseho soli* dihapto (h^2) a cyklopentadienyl ve *ferrocenu* pentahapto (h^5).

Ochota tvořit organometalické sloučeniny je u přechodných kovů různá a souvisí s jejich rozdělením na měkké a tvrdé Lewisovy kyseliny. Měkké kyseliny tvoří vazbu s převážně kovalentním charakterem, a proto organometalické sloučeniny snadno vznikají a jsou stálější než u tvrdých kyselin s převažujícím iontovým charakterem vazby.

Prvky **skandium**, **yttrium** a **lanthan** tvoří ionty M^{3+} patřící do skupiny tvrdých kyselin. Jejich sloučeniny MR_3 jsou na vzduchu krajně nestálé, snadno se oxidují i hydrolyzují. Určitou výjimku tvoří cyklopentadienyl $[M(C_5H_5)_3]$, které jsou stálé. I u těchto sloučenin převládá iontový charakter vazby mezi centrálním atomem a anionty $C_5H_5^-$.

Organometalické sloučeniny **titanu**, **zirkonia** a **hafnia** připomínají sloučeniny skupiny skandia. Tetraalkylderiváty MR_4 jsou velmi nestálé a $Ti(CH_3)_4$ se rozkládá již nad teplotou $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Naproti tomu jsou stále sloučeniny s koordinovaným cyklopentadienylem. Reakcí MCl_4 s NaC_5H_5 získáme sloučeniny jejichž struktura v pevném stavu je znázorněna na obr. 40-2.



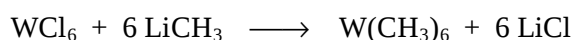
Obr. 40-2 Molekulová struktura $[Ti(h^5-C_5H_5)_2Cl_2]$.

Jak je z obr. 40-2 patrné, dva cyklopentadienylové kruhy jsou koordinovány vazbami p a atomy chloru vazbami s . Nahrazením atomů chloru jinými skupinami, např. karbonylem, aminem atp., získáme řadu dalších stálých derivátů. Organometalické sloučeniny titanu mají velký význam v katalýze (kap. 41).

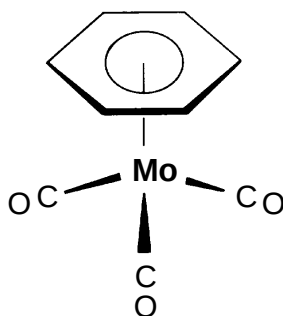
Také v organometalické chemii **vanadu**, **niobu** a **tantalů** jsou důležité sloučeniny s cyklopentadienylem a dále karbonyly zmíněné již v kapitole 30. Od niobu a tantalu jsou známy sloučeniny typu $[M(h^5-C_5H_5)_2Cl_2]$, které jsou zcela analogické sloučenině s titanem znázorněné na obrázku 40-2. Vanad tvoří dále sloučeniny $[V(h^5-C_5H_5)_2Cl]$ a $[V(h^5-C_5H_5)_2]$. Poslední uvedená látka „*vanadocen*“ je na rozdíl od analogického ferrocenu krajně nestálá (lichý počet elektronů). Niob a tantal jednoduché sloučeniny bis(cyklopentadienylového) typu netvoří. Pakliže uvedenou stechiometrii najdeme, jedná

se o dimerní struktury, ve kterých se jeden cyklopentadienylový kruh váže k jednomu centrálnímu atomu *p* (pentahapticky) a ke druhému *s* (monohapticky).

Karbonyly **chromu**, **molybdenu** a **wolframu** $M(\text{CO})_6$ jsou stálé krystalické látky. Přípravují se reakcí oxidu uhelnatého s bezvodými halogenidy uvedených kovů. Vedle uvedených sloučenin existují vícejaderné karbonyly nebo sloučeniny typu $[M(\text{CO})_{6-x}\text{L}_x]$, kde $L = \text{NO}, \text{NH}_3, \text{CN}^-, \text{bipy}, \text{butadien}$ atp. Sloučeniny se *s* vazbou $M-\text{C}$ jsou v této skupině dostupnější než ve skupinách předcházejících. Tmavě červený krystalický $\text{W}(\text{CH}_3)_6$ se připravuje reakcí chloridu wolframového s methyllithiem.



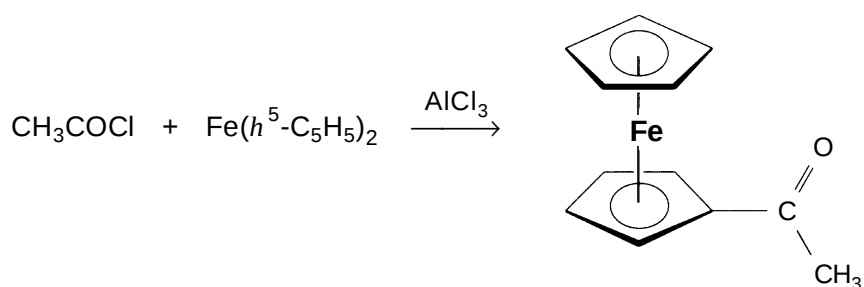
Ale i tato látka je na vzduchu nestálá a vybuchuje. Stálejší než alkyl deriváty jsou *metalloceny*, i když jednoduchý $[M(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ je znám pouze u chromu. Vzniká reakcí hexakarbonylu chromu s ferrocenem. *Chromocen* má k dispozici pouze 16 valenčních elektronů a je tudíž reaktivnější a méně stálý než ferrocen. Hexakarbonyly molybdenu a wolframu poskytují při reakci s ferrocenem pouze sloučeniny typu $[M(h^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$, ve kterých má kov oxidační číslo +I a dosahuje 18-ti elektronové konfigurace prostřednictvím vazby kov–kov (obr. 40-3). Stálejší než metalloceny jsou sendwichevé sloučeniny uvedených kovů s areny, např. s benzenem $[M(h^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2]$.



Obr. 40-3 Struktura $[\text{Mo}(h^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]$.

Podobně jako v předcházejících skupinách, i ve skupině **manganu**, **technecia** a **rhenia**, zaujímají významné místo karbonyly a cyklopentadienyly. Karbonyly již byly uvedeny v kapitole 32. Z jednoduchých metallocenů je znám pouze *manganocen* $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$, který je na vzduchu nestálý, vyznačuje se však antiferomagnetickými vlastnostmi. Uvedené prvky se liší v ochotě tvořit *s* vazbu $M-\text{C}$ a ve stabilitě sloučenin. Mangan tvoří vazbu $\text{Mn}-\text{C}$ velmi neochotně a případné sloučeniny jsou krajně nestálé, podobně jako v případě chromu, vanadu a titanu. Na druhé straně rhenium tvoří velice početnou a rozmanitou řadu sloučenin s vazbou $\text{Re}-\text{C}$. Nejjednodušší sloučeninou je $\text{Re}(\text{CH}_3)_6$. Stabilitu sloučenin zvyšují atomy kyslíku vázané na rhenium. Například $\text{Re}^{\text{VI}}\text{O}(\text{CH}_3)_4$ snáší zahřívání až do teploty 200 °C. Řadu organometalických sloučenin rhenia můžeme odvodit od Re_3Cl_9 , jehož struktura je znázorněná na obr. 32.2-1. Postupnou náhradou atomů chloru můžeme získat klastrové sloučeniny typu $\text{Re}_3\text{Cl}_3\text{R}_3$ nebo až Re_3R_9 .

Kovy první triády **železo**, **kobalt** a **nikl** tvoří s vazby s uhlíkem velmi neochotně a doposud nebyly připraveny jednoduché sloučeniny, které by obsahovaly pouze s vazby kov – alkyl. Na druhé straně existuje velké množství karbonylů a sloučenin s *p* koordinovanými donorovými sloučeninami. Karbonyly uvedených prvků jsou mimořádně stálé a jsou uvedeny v kap. 34. Nejznámější příklad sloučeniny s koordinovaným systémem *p* vazeb je ferrocen; popis vazebních poměrů spolu se strukturou molekuly je uveden na jiném místě (kap. 25.15). **Ferrocen** je stálá látka, jak na vzduchu, tak i v roztoku. Je špatně rozpustný ve vodě, dobře v ethanolu. Vázané cyklopentadienylové kruhy ve ferrocenu se vyznačují aromatickým charakterem. Ferrocen odolává katalytické hydrogenaci a nepodléhá reakcím typickým pro konjugované dieny. Podobně jako benzen podléhá Friedelově-Craftsově acylaci a alkylním reakcím. Je možné jej oxidovat na ferriciniový kation $[\text{Fe}(h^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+$.



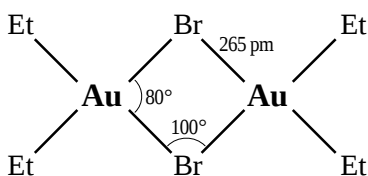
Přímá nitrace nebo halogenace však možná není, vzhledem ke zmíněné oxidaci na ferriciniový kation. Kromě samotného ferrocenu byla připravena řada sloučenin obsahujících cyklopentadienylové kruhy i karbonyly současně. Např. reakcí $\text{Fe}(\text{CO})_5$ s dicyklopentadienylem v autoklávu při teplotě 135 °C se získá dimerní $[\text{Fe}(h^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_2$ s vazbou Fe–Fe. **Kobaltocen** $[\text{Co}(h^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ má o jeden elektron více než ferrocen a je paramagnetický, na vzduchu se snadno oxiduje na kation kobalticenia $[\text{Co}(h^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+$, který je stálý a odolný i vůči působení koncentrované HNO_3 . Reaktivitou cyklopentadienylových kruhů připomíná ferrocen. Analogický **nikelocen** $[\text{Ni}(h^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ svými vlastnostmi a reaktivitou připomíná ferrocen a kobaltocen.

I když hodnoty elektronegativit **platinových kovů** jsou přibližně stejné (tab. 35-1), jednotlivé kovy se liší ve stálosti a typech vytvářených organokovových sloučenin. **Ruthenium** a **osmium** netvoří jednoduché sloučeniny se s vazbou. K jejich stabilizaci je zapotřebí koordinace ligandů s *p* vazbami nebo karbonyly. Jako příklad lze uvést $\text{RuR}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)$. Oba prvky se vyznačují schopností tvořit vazby kov – kov a následně klastrové sloučeniny. To se projevuje v široké paletě různých karbonylů, které oba prvky tvoří vedle základní stechiometrie $\text{M}(\text{CO})_5$. Jako příklad lze uvést $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, jehož struktura vychází ze tří atomů osmia tvořících rovnostranný trojúhelník a každý atom dále váže čtyři karbonyly.

Organometalické sloučeniny **rhodia** a **iridia** v mnohém připomínají sloučeniny ruthenia a osmia. Vzhledem k lichému počtu elektronů ve valenční sféře netvoří jednoduché karbonyly, ale tvoří velké množství karbonylů s vazbou kov – kov, jako je např. $\text{M}_6(\text{CO})_{16}$. Předcházející dvojici se podobají také v tom, že u nich nenajdeme jednoduché sloučeniny se s vazbou kov – uhlík. Rhodium má velkou afinitu k vodíku, takže existuje řada rhodiových klastrů obsahující vazbu Rh–H, jako je např. $[\text{Rh}_{13}\text{H}_3(\text{CO})_{24}]^{2-}$. Uvedené sloučeniny mají velký význam pro homogenní katalýzu.

Palladium a **platina** netvoří jednoduchý tetrakarbonyl jako nikl; vazba M–CO musí být v komplexu stabilizována dalšími ligandy, např. halogeny v $[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{CO})_2]$. Redukcí $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ alkalickým kovem v atmosféře CO vznikají také vícejaderné klastrové karbonyly, např. $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]^{2-}$. Oba kovy koordinují alkeny (h^2). Typickým příkladem je *Zeisseho sůl* uvedená v kapitole 25.15. Platina jako jediný z platinových kovů vytváří řadu organometalických sloučenin se s vazbou Pt–C. Příklady jsou uvedeny v kapitole 35.

Chemie organometalických sloučenin **mědi**, **stříbra** a **zlata** není tak bohatá, jak by se mohlo očekávat. To je zvláště zarážející u zlata, které má největší elektronegativitu z přechodných kovů. Žádný z prvků netvoří jednoduché karbonyly. Měď i zlato poskytují halogeno-karbonyly $[\text{MCl}(\text{CO})]$, které vznikají reakcí chloridu s oxidem uhelnatým. Na rozdíl od $[\text{AuCl}(\text{CO})]$ je $[\text{CuCl}(\text{CO})]$ stálý a vzniká kvantitativně při probublávání CO roztokem CuCl v konc. HCl. Sloučeniny Cu(I) a Ag(I) s koordinovanými alkeny a s vazbou vázanými alkyly jsou většinou nestálé a obdobné sloučeniny zlata nebyly připraveny. Zlato však poskytuje řadu sloučenin v oxidačním čísle +III. Relativně stálé jsou dialkylhalogenidy AuR_2X , zvláště když $\text{X} = \text{Br}$. Sloučeniny jsou planární a vytváří dimerní až polymerní struktury, jak je uvedeno na obr. 40-4.

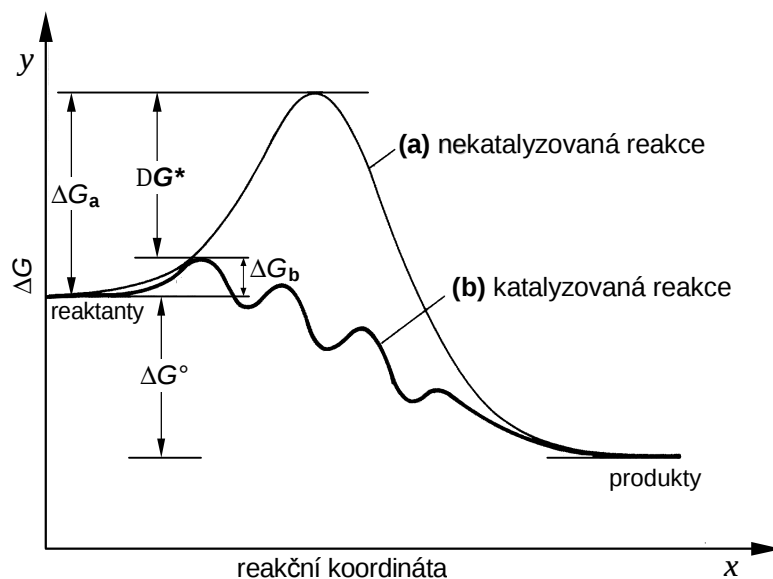


Obr. 40-4 Struktura dimeru $\text{Au}(\text{Et})_2\text{Br}$.

41. Katalýza

Katalýza je chemický proces, při kterém nějaká látka, tzv. **katalyzátor**, zvyšuje rychlost chemické reakce. Uzavřený sled pochodů, které vyjadřují chemické reakce mezi substrátem a katalyzátorem vedoucí ke kýženým reakčním produktům a k chemicky změněnému katalyzátoru, a následné pochody při kterých se katalyzátor regeneruje a opět přijímá substráty k chemické reakci, se nazývá **katalytický cyklus**. Při vysvětlování a popisu mechanismu katalytického cyklu se využívá znalostí z koordinační a organokovové chemie. Z termodynamického pohledu katalyzátor snižuje aktivační energii reakce. Uvedené snížení energie dokumentuje graf na obr. 41-1, ve kterém je na ose y vynesena změna Gibbsovy energie; osa x je reakční koordináta.

Katalyzátor a reakční složky mohou být buď ve stejné fázi, pak mluvíme o **homogenní** katalýze, nebo naopak v odlišné fázi, a pak mluvíme o katalýze **heterogenní**. V dalším textu jsou uvedeny příklady několika katalytických procesů.



Obr. 41-1 Závislost ΔG na průběhu reakce. ΔG^* odpovídá snížení Gibbsovy energie reakce při použití katalyzátoru.

41.1 Homogenní katalýza

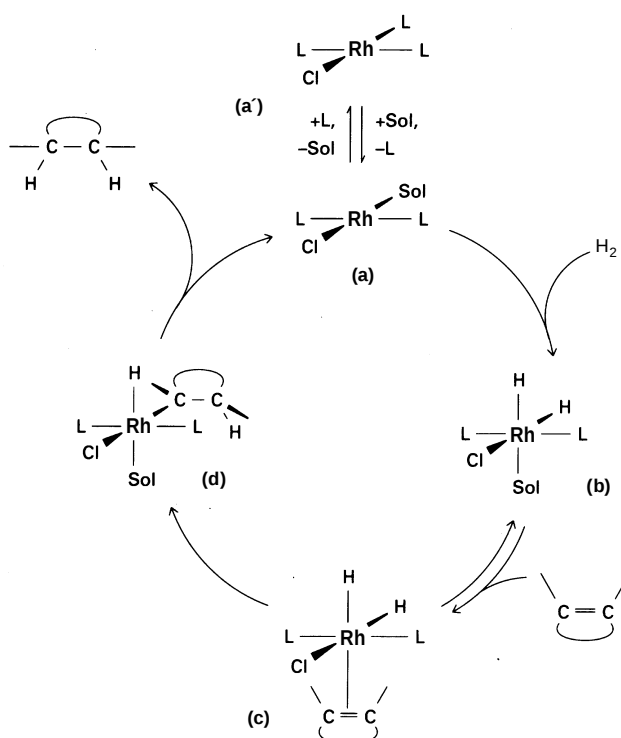
Homogenní katalýza probíhá většinou v kapalně fázi. Reakční složky i katalyzátor jsou rozpuštěny v inertním rozpouštědle nebo jedna z reakčních složek je sama rozpouštědlem. Nevýhodou homogenní katalýzy je obtížné oddělování katalyzátoru z reakční směsi a tedy možná kontaminace produktu. Výhodou je její účinnost a často i vysoká selektivita. Z velkého množství používaných katalytických procesů bylo vybráno několik příkladů, které představují důležité technologické postupy: hydrogenace, hydroformylace, oxidace a polymerace.

Hydrogenace a hydroformylace – Wilkinsonův katalyzátor

Jako *Wilkinsonův katalyzátor* se označuje komplex $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$. Při hydrogenaci se využívá schopností Rh(I) vytvářet s elementárním vodíkem hydrido-komplexy a také koordinovat alkeny prostřednictvím π vazby. Katalytický cyklus schematicky znázorněný na obr. 41-2 pro hydrogenaci cykloalkenu je jedním z nejvíce prostudovaných.

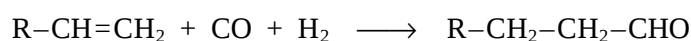
Konfigurace valenční sféry Rh(I) je $4d^8$ a komplex $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ má, podobně jako analogické komplexy niklu(II), planární strukturu, což odpovídá hybridizaci sp^2d . Jeden orbital p je vakantní a umožňuje přístup další částice a případnou substituci ligandu, nebo stejně jako u niklu, přechod na oktaedrické okolí. Substituce jednoho trifenylofosfinového ligandu rozpouštědlem je úvodní reakcí před vlastním katalytickým cyklem. První krok je doprovázen vznikem hydrido-komplexu za oxidace Rh(I) na Rh(III) a změnou na koordinačního čísla ze 4 na 6. V uvedeném komplexu má vodík oxidační číslo $-I$. Ve druhém kroku dochází k substituci koordinovaného rozpouštědla, nejčastěji benzenu,

cykloalkenem. Dále probíhají přesmyky v rámci koordinační sféry a oba hydridové atomy se váží na alken, což je doprovázeno přechodem od p vazby na s vazbu po přesmyku jednoho atomu vodíku a následným uvolněním alkanu po přesmyku druhého atomu vodíku.



Obr. 41-2 Katalytický cyklus hydrogenace cykloalkenu s použitím Wilkinsonova katalyzátoru.

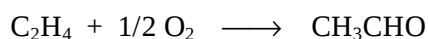
Obdobný komplex $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ se používá při hydroformylaci,



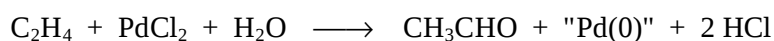
přičemž katalytický cyklus je obdobný jako u hydrogenačního procesu. Analogickým komplexem je také *Vaskův komplex* $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ katalyzující oxidační procesy.

Oxidace alkenů – Wackerův proces

Wackerův proces byl původně používán pro výrobu acetaldehydu oxidací ethenu.

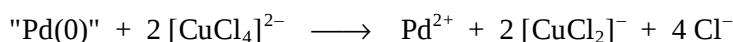


I když se uvedená reakce v současné době průmyslově využívá pouze okrajově, je dobrým ilustračním příkladem. Jednu část katalytického cyklu můžeme popsat rovnicí:

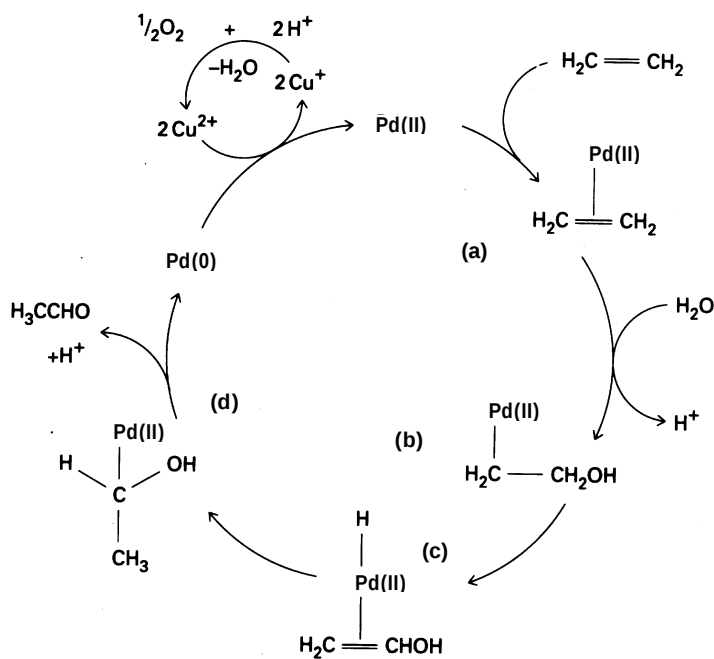


Oxidace ethenu je doprovázena redukcí katalyzátoru PdCl_2 na komplexní sloučeninu, ve které má palladium oxidační číslo 0. O charakteru tohoto komplexu není mnoho známo. Zpětná oxidace na chlorid

palladnatý kyslíkem je katalyzovaná přidávkou chloridu měďnatého, který v nadbytku chloridů tvoří komplex $[\text{CuCl}_4]^{2-}$. Regeneraci katalyzátoru můžeme vyjádřit rovnicemi:



Celý katalytický cyklus je znázorněn na obr. 41-3.



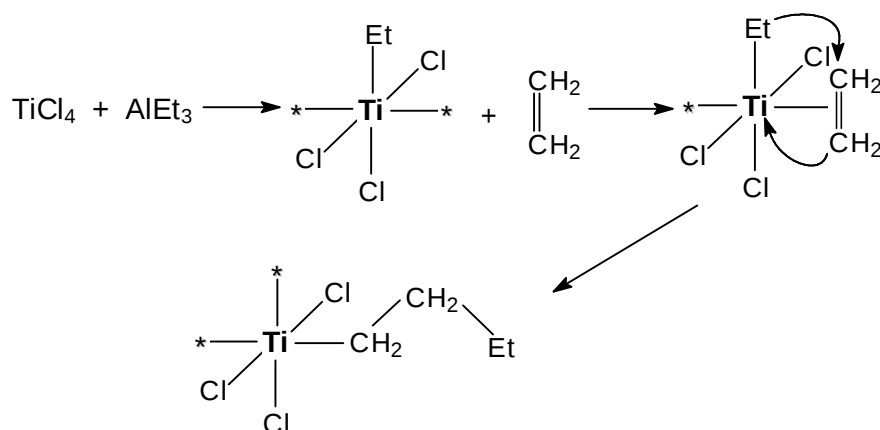
Obr. 41-3 Mechanismus oxidace ethenu na acetaldehyd při Wackerově procesu.

Z obrázku 41-3 je patrné, že v prvním kroku dochází ke koordinaci ethenu na Pd(II) prostřednictvím p -vazby (a). Hydrolýzou tohoto komplexu vzniká alkohol a p -vazba se přesmykuje na s -vazbu (b). V následných krocích (c) a (d) dochází k přenosu atomu vodíku přes hydrido-komplex. Vzniklý acetaldehyd se uvolňuje kyselinou (d) a komplex Pd(0) se oxiduje Cu(II) podle výše uvedených reakcí.

Polymerace alkenů – Zieglerův - Nattův katalyzátor

Polymerace ethenu probíhá za vysoké teploty a tlaku. Ziegler a Natta zjistili, že za přítomnosti směsi TiCl_4 a AlEt_3 uvedená reakce probíhá již za normálních podmínek. Modifikací uvedených katalyzátorů lze získat stereoregulované polymery téměř od všech alkenů typu $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$. Princip polymerace vysvětlují pochody na obr. 41-4.

Jak je z obrázku 41-4 patrné, reakcí TiCl_4 a AlEt_3 vzniká nerozpustný TiCl_3Et , na který se prostřednictvím p -vazby koordinuje alken. Uvedená p -vazba je nestálá, dochází k přesmyku a k inserci alkenu mezi atom titanu a již vázaný alkyl. Uvedený děj se stále opakuje. Vzhledem k tomu, že vzniklý TiCl_3Et je nerozpustný v daném prostředí, nejedná se ve skutečnosti o homogenní katalýzu.



Obr. 41-4 Mechanismus polymerizace ethenu s použitím Zieglerova-Nattova katalyzátoru.
(Hvězdička * označuje neobsazená koordinační místa.)

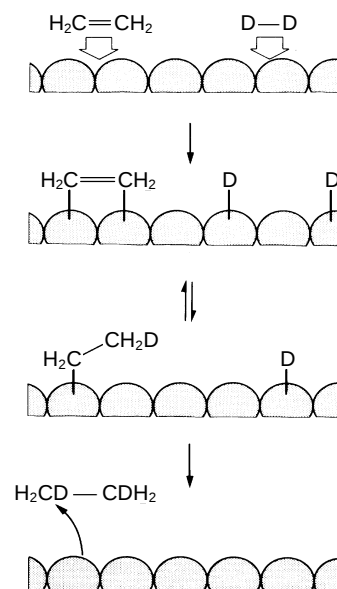
41.2 Heterogenní katalýza

Při heterogenní katalýze je katalyzátor většinou ve fázi pevné (kov, oxidy kovů, zeolity atp.) a reakční složky jsou ve fázi plynné nebo kapalné. Ke zvýšení účinnosti je katalyzátor jemně rozptýlen na nějakém nosiči, aby se docílilo velkého povrchu. Typickým příkladem uvedeného typu je katalyzátor používaný v automobilech. Jedná se ponejvíce o jemně rozptýlenou platinu a další složky, které katalyzují oxidaci CO na CO₂, nezreagovaných uhlovodíků na CO₂ a H₂O a redukci oxidů dusíku na elementární dusík. Jako typické příklady heterogenní katalýzy jsou dále uvedeny hydrogenace a syntéza amoniaku.

Hydrogenace

Hydrogenace olefinů elementárním vodíkem na povrchu niklu je známa již od počátku minulého století. Princip je znázorněn na obr. 41-5.

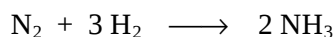
Pro lepší názornost je ve schématu jako hydrogenační činidlo použito deuterium. V prvním kroku dochází k sorpci ethenu i deuteria na povrchu kovu. Vazba v molekule vodíku nebo deuteria je relativně slabá a sorpce je spojena s disociací molekuly na atomy. Sorbované částice mohou po povrchu migrovat a v případě, že se atom deuteria dostane do blízkosti sorbované molekuly ethenu, dochází k reakci.



Obr. 41-5 Znázornění pochodů probíhajících na povrchu kovu při hydrogenaci ethenu deuteriem.

Syntéza amoniaku

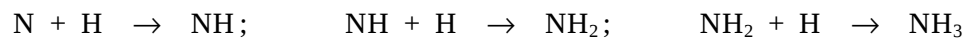
Velká inertnost dusíku, která je dána vysokou energií vazby $\text{N}\equiv\text{N}$, způsobuje že reakce



bez použití katalyzátoru neprobíhá. Katalyzátorem je kovové železo, které je na povrchu pokryto vrstvou oxidu dopovaného oxidem hlinitým a draselnými solemi. V prvním kroku dochází k disociativní sorpci.



Podtržené symboly vyjadřují sorpci prvku na povrchu katalyzátoru. V dalších krocích dochází k postupným reakcím jednotlivých atomů na povrchu za vzniku amoniaku.



Posledním krokem je uvolnění molekuly amoniaku z povrchu katalyzátoru.

42. Bioanorganická chemie

Živá příroda je složena z celé řady složitých organických molekul, jako jsou bílkoviny, polysacharidy, lipidy atd., které vytváří další složitější struktury. Proto také uhlík, vodík, kyslík a dusík tvoří většinu hmoty živých organismů. U člověka je to asi 87 hmotnostních %. Vedle uvedených prvků se v organismech nachází další prvky, jako jsou vápník, fosfor, sodík, draslík, hořčík a chlor a prvky tzv. *stopové*, jejichž obsah je velmi malý. V tabulce 42-1 je uveden přibližný obsah jednotlivých prvků v lidském těle.

Tab. 42-1 Přibližný obsah prvků v lidském těle o hmotnosti 70 kg

Obsah hlavních prvků		Obsah stopových prvků	
kyslík	44,0 kg	železo	5 g
uhlík	12,6 kg	křemík	3 g
vodík	6,6 kg	zinek	1,75 g
dusík	1,8 kg	rubidium	360 mg
vápník	1,7 kg	měď	280 mg
fosfor	680 g	stroncium	280 mg
draslík	250 g	brom	140 mg
chlor	115 g	cín	140 mg
síra	100 g	mangan	70 mg
sodík	70 g	jod	70 mg
hořčík	42 g	hliník	35 mg

Vedle uvedených prvků lidské tělo obsahuje další prvky, jako jsou molybden, bor, kobalt, chrom, nikl, selen, lithium a vanad jejichž obsah se pohybuje od 10 do 2 mg na výše uvedenou hmotnost 70 kg. U většiny těchto prvků je známa jejich úloha v organismu a jejich zastoupení v těle je nezbytné.

Vysoký obsah vápníku a fosforu je způsobem vysokým zastoupením fosforečnanu vápenatého v kostech. Kyselina fosforečná také spojuje jednotlivé nukleotidy v nukleových kyselinách a změny koncentrace vápníku vně a uvnitř buňky řídí svalový pohyb. Koncentrace nepřechodných kovů v organismu je poměrně vysoká a jejich funkce je rozmanitá. Ionty sodné, draselné a chloridové vytváří iontový charakter tělních tekutin a jejich koncentrační gradient ovlivňuje transportní děje přes buněčné membrány.

I když zastoupení přechodných kovů v organismu je poměrně nízké, mají důležitou úlohu. Okolo 30 % objevených enzymů (katalyzátorů biologických pochodů) obsahuje kov; tyto enzymy se nazývají *metaloenzymy*. Jsou důležité při oxidačně-redukčních procesech (oxidázy a oxygenázy), při hydrolytických štěpeních (hydrolázy) a při procesech spojených s přeskupením vazeb uhlík – uhlík (syntetázy a izomerázy). Železo (u většiny živočichů) a měď (u členovců a měkkýšů), které jsou vázány v bílkovinách, mají nezastupitelnou funkci jako přenašeče kyslíku.

I když studium struktury a katalytického působení metaloenzymů spadá do oblasti biochemie, je úloha kovů a změn koordinační sféry také v zájmu chemie anorganické. I velmi stručný přehled nej-důležitějších metaloproteinů a metaloenzymů by přesahoval rámec této kapitoly a také by od čtenáře vyžadoval znalost biochemie. Z tohoto důvodu jsou v následujících příkladech uvedeny jen některé pochody spojené s úlohou železa v organismu.

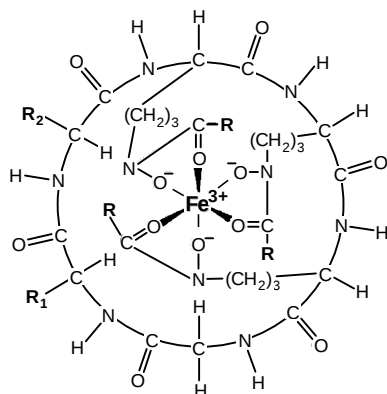
42.1 Metabolismus železa

Jak již bylo uvedeno v kap. 34.1, oxidační číslo +II je u železa v neutrálním prostředí poměrně málo stálé a ionty železnaté se samovolně oxidují vzdušným kyslíkem na železité. Soli železité podléhají již ve slabě kyselém prostředí hydrolýze a v neutrálním prostředí se vylučuje málo rozpustný hydroxid železitý. Z tohoto důvodu je železo metabolizováno především ve formě Fe^{3+} a k potlačení hydrolýzy je nezbytné tyto ionty vázat ve formě komplexů. Metabolismus železa můžeme rozdělit do tří pochodů:

- zachycení železa a jeho transport do krve
- transport železa v organismu
- uchování zásobního železa v organismu.

Železo se do organismu dostává v různé podobě v potravě nebo ve vodě. Aby se zabránilo uvedené hydrolýze, je potřeba ionty železité, které se při metabolismu uvolňují, vázat v komplexech. Jako ligandy vystupují různé, často cyklické, polydentátní látky s kyslíkovými donorovými atomy. Tyto látky se nazývají **siderofory** z řeckého *siderophore* – nosič železa. Tyto siderofory se vyskytují

především u nižších organismů. Příklad jednoho sideroforu na bázi cyklického peptidu je zobrazen na obrázku 42-1.



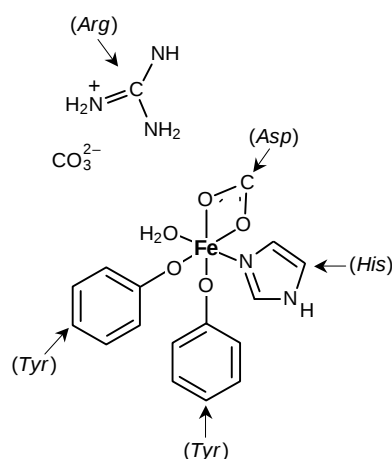
Obr. 42-1 Ferrichrom.

Po zachycení iontů Fe^{3+} siderofory přechází vzniklé komplexy přes střevní membrány do krve. Zde jsou zachyceny proteinem, který se nazývá **transferrin**. Jedná se o středně velký glykoprotein s M_r okolo 80 000. Obdobné glykoproteiny byly nalezeny v mléce (laktoferrin) nebo ve vejcích (ovotransferrin). Rentgenovou strukturní analýzou byly zjištěny struktury laktoferrinu a králíčího serotransferrinu. Koordinační okolí železa je znázorněno na obr. 42-2.

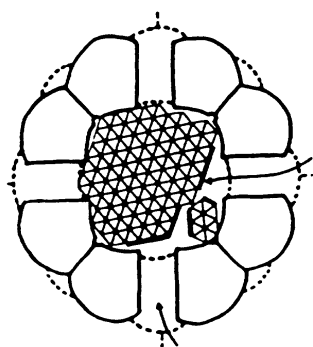
Ion Fe^{3+} je Lewisova tvrdá kyselina a tak při koordinaci převažují kyslíkové atomy donorových skupin tyrosinu, asparaginu a vody. Pouze jedno koordinační místo je obsazeno dusíkovým atomem histidinu. Uhličitanový anion ve struktuře transferrinu zahrnutý v obr. 42-2 nemusí být na železo přímo vázán, ale jeho přítomnost výrazně zvyšuje pevnost vazeb mezi kovem a ligandem a má významnou roli při uvolnění železa v buňce. Podobně pevnost vazeb ovlivňuje terminální arginin.

Pouze část železa, které je v organismu obsaženo, se přímo podílí na biochemických pochodech. Většina je ho uložena v buněčných seskupeních v játrech, slezině a v kostním morku. Bílkovina, ve které se železo ukládá, se nazývá **ferritin**. Podrobně byl studován ferritin izolovaný ze sleziny koně. Tento ferritin je složen ze 24 bílkovinových jednotek tak, že tvoří dutinu o průměru 6 000 až 8 000 pm, vhodnou pro depozici železa. Na obr. 42-3 je znázorněn průřez ferritinem.

O tom, že uvedený komplex je velmi pevný svědčí jeho poměrně vysoká konstanta stability ($\log b \approx 30$). Jak je z obrázku 42-1 patrné, k Fe^{3+} jsou koordinovány tři anionty hydroxamových kyselin. Uvedené skupiny mají k železu velkou afinitu. Komplexní anion je obalen organickou látkou, takže je náboj iontu rozprostřen na velkou molekulu, což snižuje jeho hydrofilní charakter a zvyšuje jeho charakter hydrofobní. Hydrofobní charakter je dále zvýšen přítomností vazeb C–H a také přítomností alkylů R, R_1 , R_2 . Hydrofobní charakter komplexní částice umožňuje přenos iontu přes lipofilní buněčnou membránu.



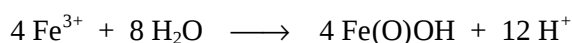
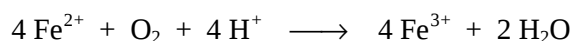
Obr. 42-2 Koordinační okolí železa v transferrinu. Zkratkami jsou označeny terminální aminokyseliny tyrosin, histidin, asparagin a arginin.



Obr. 42-3 Průřez ferritinem.

Jak je z obrázku 42-3 patrné, přístup železa do dutiny umožňují kanálky. Tyto kanálky mají díky terminálním molekulám leucinu hydrofobní povrch a jsou zde zakotvena běžná biologická redukční činidla, např. NADH (NikotinamidAdeninDinukleotid). Redukční činidlo nejprve zredukuje ionty Fe^{3+} na Fe^{2+} a tím sníží pevnost vazeb, kterými je železo vázáno, a tak železo uvolní (např. z transferrinu).

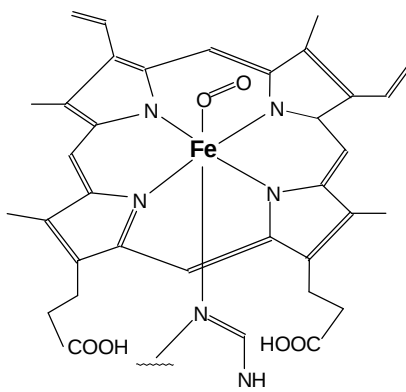
Uvnitř ferritinu je železo ukládáno v podobě drobných krystalků sloučeniny přibližného vzorce $[\{\text{Fe}(\text{O})\text{OH}\}_8\{\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3\}]$. Oxidační číslo železa je +III a vznik uvedeného krystalického hydroxo-hydrogenfosforečnanu železitého je spojen s oxidací.



K uvolnění železa z ferritinu je nutná redukce $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ a následující pochody jsou v opačném pořadí než depozice.

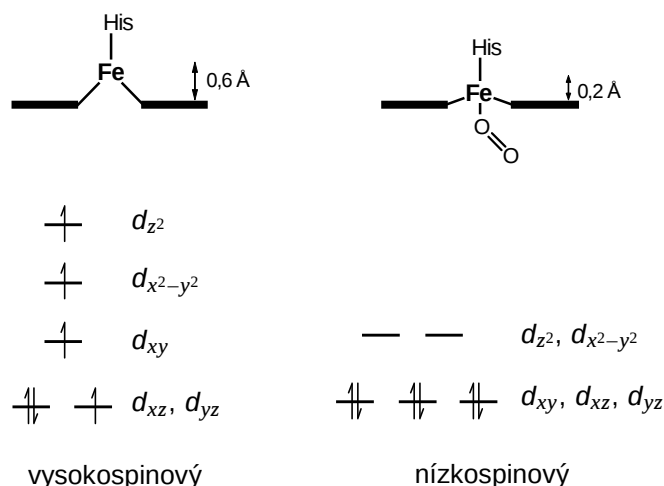
42.2 Transport kyslíku

Přenos kyslíku v organizmech je zprostředkován metaloproteiny. U vyšších živočichů jsou to hemoglobin a myoglobin. Oxidační stav železa je +II a jeho koordinační okolí je znázorněno na obr. 42-4.



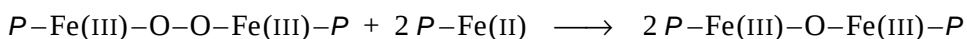
Obr. 42-4 Koordinační okolí železa v hemoglobinu.

Z obrázku 42-4 je zřejmé, že je železo ekvatoriálně koordinované čtyřmi atomy dusíku porfyriu. V jedné axiální poloze je koordinován atom dusíku histidinu a druhá axiální poloha je volná pro koordinaci molekuly kyslíku. Atom železa neleží přímo v rovině porfyriu a vzdálenost od této roviny se mění v důsledku zmíněné koordinace molekuly kyslíku, jak je naznačeno na obr. 42-5.

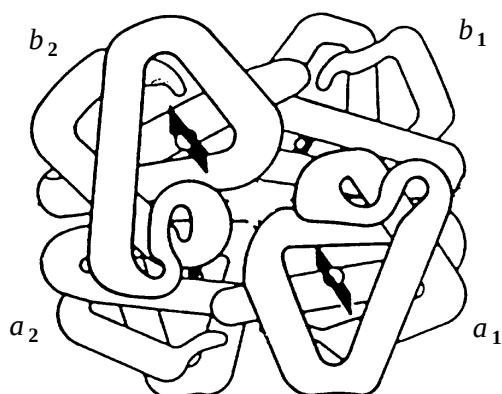


Obr. 42-5 Změny v koordinačním okolí a ve štěpení *d*-orbitalů železa vlivem koordinace molekuly kyslíku.

V důsledku koordinace molekuly kyslíku se koordinační okolí železa mění z tetragonálně pyramidálního na oktaedrické (deformované). Tomu odpovídá i změna ve štěpení *d*-orbitalů, která je také znázorněna na obrázku 42-5. Z obsazení *d*-orbitalů elektrony je zřejmé, že koordinací kyslíku dochází k přechodu vysokospinového komplexu na nízkospinový a oxidační číslo +II zůstává zachováno. Na druhé straně je známo, že kyslík v neutrálním prostředí snadno oxiduje ionty Fe^{2+} . Jestliže by byla oxidace kyslíkem provedena u samotného komplexu Fe^{2+} s porfyrinem (*P*) a histidinem ve vodném roztoku, došlo by k oxidaci na Fe^{3+} podle rovnice:



Vzniklý dvojjaderný komplex je ale mimořádně stálý a porfyrinový komplex by proto neplnil funkci transportu kyslíku. V hemoglobinu i v myoglobinu je však uvedené koordinační centrum zabudováno do velké bílkoviny. Struktura hemoglobinu je schematicky naznačena na obr. 42-6.



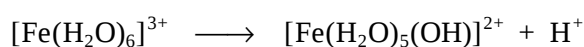
Obr. 42-6 Struktura hemoglobinu s vyznačenými polohami atomů Fe a porfyrinů a s označenými jednotkami *a* a *b*.

Porfyrinový komplex je umístěn v hydrofobní dutině, a proto nemůže dojít ke spojení dvou skupin vazbou –O–O– tak, jak je naznačeno ve výše uvedených rovnicích. Hydrofobní dutiny jsou také nepřístupné molekulám vody, které by mohly oxidaci také katalyzovat.

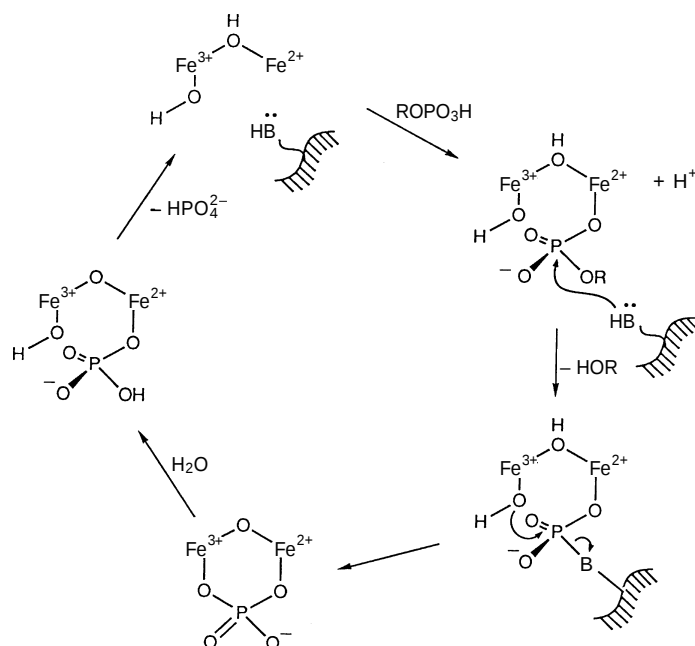
Komplexy železa s různě modifikovanými porfyriny jsou vázány v celé řadě dalších proteinů, které mají další uplatnění v organizmech, především při přenosu elektronů v dýchacím řetězci.

42.3 Hydrolázy

Aquaionty přechodných kovů mají schopnost odštěpovat H^+ ion a přecházet na hydroxo-komplex. Pro hydrolýzu iontů Fe^{3+}



je hodnota $pK \approx 2,2$. Ion železitý se tedy ve vodném roztoku chová jako kyselina a může katalyzovat hydrolytické reakce. Příkladem hydrolýzy může být hydrolýza esteru kyseliny fosforečné, která je katalyzována tzv. kyselou fosfatázou. Navržený mechanismus katalytického cyklu je znázorněn na obr. 42-7.

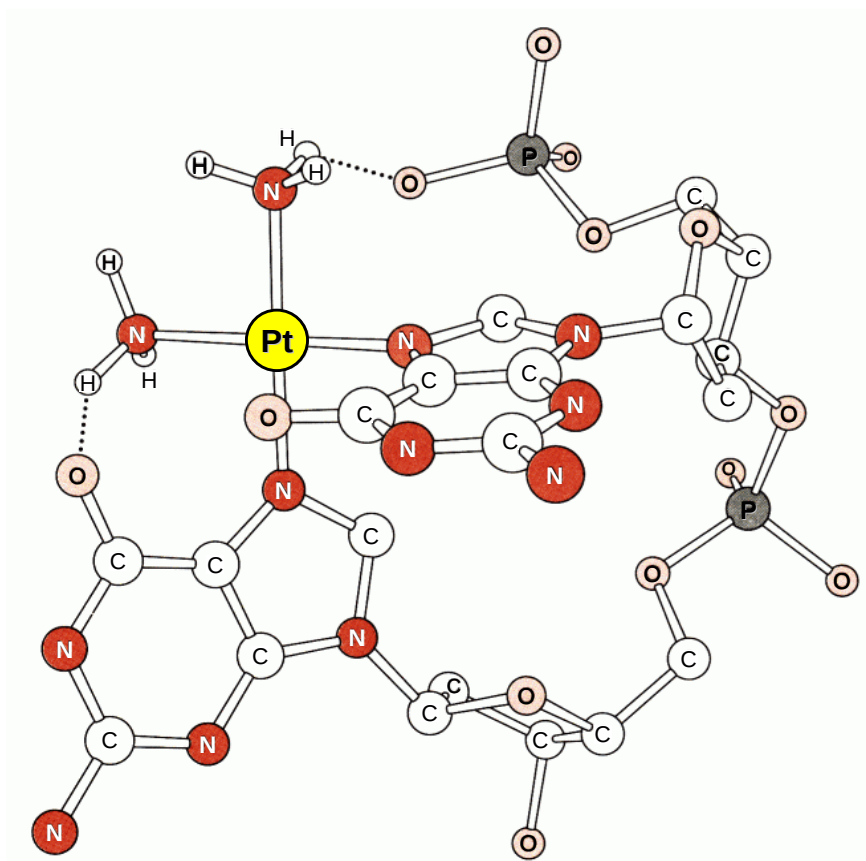


Obr. 42-7 Návrh mechanismu hydrolýzy esteru kyseliny fosforečné enzymem kyselá fosfatáza.

Jak je z obr. 42-7 patrné, můstkový hydroxo-komplex obsahující ionty Fe^{3+} a Fe^{2+} reaguje s monoesterem kyseliny fosforečné za odštěpení H^+ . V následném kroku dochází k reakci Lewisovy báze (např. skupiny –OH) vázané na proteinu s vakantním d -orbitalem fosforu. Následně dochází k odštěpení báze a vzniku šestičlenného cyklu, který se snadno hydrolyzuje vodou na původní hydroxo-komplex a hydrogenfosforečnanový anion.

42.4 Kovy v medicíně

Řada komplexních sloučenin přechodných kovů se používá jako léčiva v medicíně. Komplexy zlata se používaly k léčení revmatických chorob již v Číně před 2 500 lety. Nejznámějším příkladem je však použití komplexů platiny při léčbě některých nádorových onemocnění. Schopnost některých komplexů platiny potlačovat množení rakovinných buněk bylo pozorováno v roce 1969 Rosenbergem a od této doby bylo testováno velké množství sloučenin, z nichž komerčního využití doznaly pouze některé. Nejdůležitějším široce používaným léčivem je tzv. *cisplatina*, což je komplex *cis*-diammin-dichloroplatnatý $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, zobrazený na obrázku 25.5-1. Funkce cisplatiny jako léčiva vyplývá z chemických vlastností komplexu. Chloridové ionty jsou k platině vázány poměrně slabě a na rozdíl od molekul amoniaku v neutrálním prostředí disociují a jsou nahrazeny molekulami vody, popřípadě skupinami OH^- . Voda i skupiny OH^- mohou být substituovány dalšími atomy dusíku. K této reakci dochází především u molekul guaninu v nukleových kyselinách. Spojení dvou guaninových jednotek prostřednictvím komplexu je znázorněno na obr. 42-8. Uvedená vazba je velmi pevná a brání tak rozpojení a následné replikaci DNA.



Obr. 42-8 Hlavní produkt reakce *cis*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ se dvěma jednotkami guaninu v DNA.

43. Chemie pevných látek

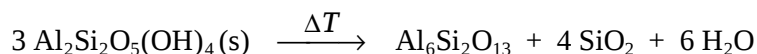
Výroba a využití materiálů procházely v historii neustálým rozvojem, staly se předmětem speciálních dovedností (odlívání kovů, sklářství apod.) a později výrazně přispěly i k rozvoji věd. Ve druhé polovině minulého století se problematika materiálového výzkumu stále více orientuje na komplexní studium složení, struktury, fyzikálně chemických vlastností a technologických aplikací čím dál širšího okruhu především pevných látek. Výraznou úlohu zde hrají i sloučeniny anorganického charakteru, z nichž lze zejména uvést:

- krystaly pro kvantové generátory světla (lasery), např. rubín, CaF_2 dopovaný atomy Sm
- polovodiče (GaAs, GaP, GaN...)
- pevné elektrolyty (iontové vodiče) a supravodiče – a to jak na bázi kovových tak i keramických materiálů
- magnetické materiály k výrobě paměťových prvků na bázi kovů a oxidů železa (ferity)
- anorganická dielektrika vykazující piezoelektrické a feroelektrické vlastnosti: látky s perovskitovou strukturou, SiO_2 , KH_2PO_4 , $(\text{HOOCCH}_2\text{NH}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (tzv. triglycinsulfát) apod.
- světlovody a optické vlnovody: speciální čistá skla na bázi SiO_2 , která vykazují minimální optické ztráty

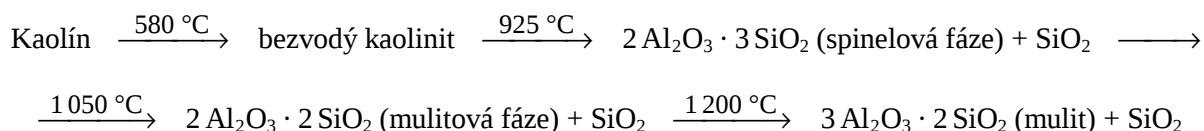
Z uvedeného výčtu je zřejmé, že anorganické materiály mají rozhodující význam v řadě technických odvětví, především v elektrotechnice a optice. Bližší charakterizace jednotlivých typů anorganických materiálů by pochopitelně překročila možnosti skript. Proto bude pozornost zaměřena pouze na vybrané oblasti, t.j. na porcelánovou keramiku, což je oblast, která má v Čechách tradici, a na velmi perspektivní látky typu pevných elektrolytů (iontových vodičů), supravodiče, dielektrika s významnými fyzikálními vlastnostmi a v poslední době velice studované nanočástice.

43.1 Porcelánová keramika

Hlavní surovinou pro výrobu porcelánu je *kaolin*. Název dostal podle lokality Kao-Ling v regionu Ťiang-Si v Číně. Patří do skupiny jílu a jeho hlavní složkou je *kaolinit* o složení $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Vzniká zvětráváním nebo hydrotermální přeměnou nerostů bohatých na hliník. Kaolinit má vrstevnatou strukturu, ve které se střídají vrstvy tetraedrů Si_2O_5 a oktaedrů $\text{Al}_2(\text{OH})_4$. Vypalováním vzniká *porcelán* – směs *mulitu* $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ (neboli $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) a *křemene* SiO_2 . Tento proces lze popsat následující sumární rovnicí:



Proces lze popsat sledem sledem reakcí, které probíhají při zvýšené teplotě:

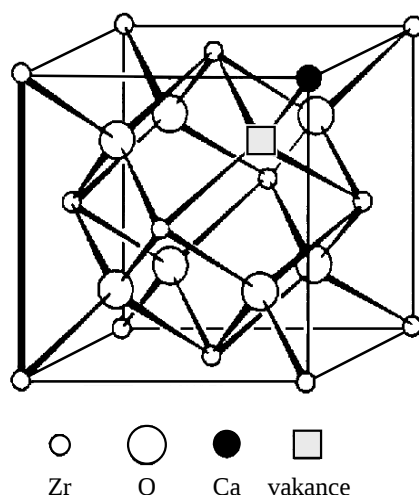


Se vzrůstající teplotou výpalu dochází k postupnému vylučování oxidu křemičitého (křemene) z krystalické struktury aluminosilikátu. Mulit se jako samostatný minerál nachází i ve volné přírodě a je znám svou vláknitou strukturou. Tato vláknitá struktura dodává porcelánu pevnost, zatímco oxid křemičitý dodává výslednému produktu tvrdost. Porcelán je tedy **kompozitním** (složeným) **materiálem**, který má více než tisíciletou tradici.

43.2 Pevné elektrolyty

Pevné elektrolyty jsou krystalické látky s vysokou elektrickou vodivostí založenou na rychlém pohybu iontů, které jsou nosičem náboje. Na rozdíl od elektronové vodivosti v kovech vzrůstá vodivost v pevných elektrolytech s rostoucí teplotou a dosahuje vodivosti roztavených solí. Zvýšení elektrické vodivosti pevných elektrolytů může být postupné, častěji však nastává skokem v důsledku strukturního fázového přechodu. Struktura pevného elektrolytu musí přitom obsahovat více uzlových míst, než je k dispozici iontů daného druhu pro jejich zaplnění. Tím vznikají ve struktuře souvislé cestičky z vakantních míst, po kterých se ionty transportují přeskoky.

Látky disponující těmito vlastnostmi se mohou uplatnit nejrůznějším způsobem, například pro monitorování úrovně kyslíku, dusíku, chloru, fluoru a sodíku v kapalinách a plynech, dále jako specifické dělicí membrány pro elektrolytickou separaci, při konstrukci nekonvenčních chemických zdrojů elektrické energie, spalovacích článků, baterií a akumulátorů.



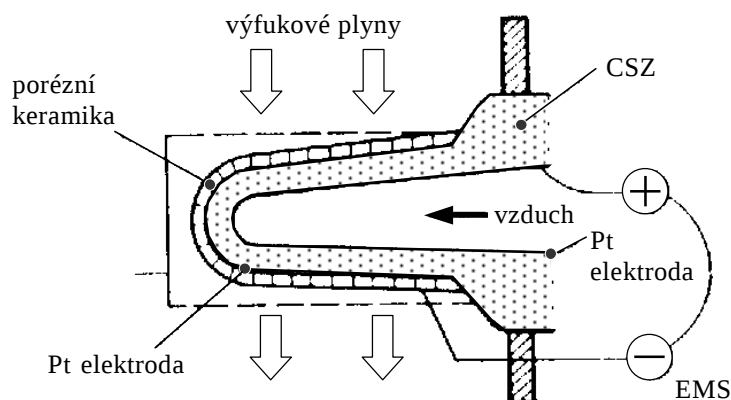
Obr. 43-1 Struktura ZrO_2 s atomy Zr částečně nahrazenými atomy Ca (vznik vakancí).

Příkladem pevného elektrolytu, ve kterém elektrickou vodivost zprostředkovává transport aniontů O^{2-} , jsou skelné materiály na bázi oxidu zirkoničitého. Tato látka vykazuje při zahřívání fázové přechody, při kterých vznikají nové vysokoteplotní modifikace:

jednoklonná modifikace $\xrightarrow{\sim 1\,000\,^{\circ}\text{C}}$ čtverečná modifikace $\xrightarrow{\sim 2\,370\,^{\circ}\text{C}}$ krychlová modifikace

Přídavkem CaO nebo MgO se krychlová modifikace oxidu zirkoničitého stabilizuje i při běžných teplotách. Krychlová modifikace ZrO_2 má uspořádání strukturního typu fluoritu, přičemž náhrada části atomů zirkonia atomy vápníku je v důsledku zachování elektroneutality spojena se vznikem vakancí na místech aniontů O^{2-} (viz obr. 43-1).

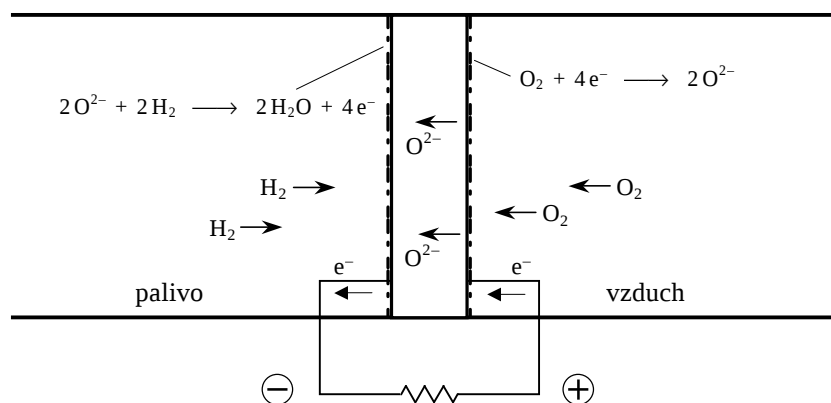
V praxi se nejčastěji využívá látka o složení $(ZrO_2)_{0,85} \cdot (CaO)_{0,15}$, v dalším textu označovaná jako **CSZ** (Calcium Stabilized Zirconia). Dnes je jejím nejrozšířenějším a nejpoužívanějším využitím regulace spalovacího poměru v automobilových motorech. Účinnost katalyzátorů automobilů, které snižují obsah škodlivých látek ve výfukových plynech, je maximální, pokud motor pracuje v úzké regulační oblasti směšovacího poměru palivo : vzduch = 1 : 15. Regulaci přitom umožňuje tzv. λ -sonda (obr. 43-2).



Obr. 43-2 Konstrukce λ -sondy pro automobilové výfuky.

Ta je vytvořena z CSZ vodiče aniontů O^{2-} , který pracuje při teplotě $300\,^{\circ}\text{C}$. Vnější plocha sondy je umístěna ve výfukových plynech, zatímco vnitřní část je v normálním ovzduší. V důsledku rozdílu koncentrace iontů O^{2-} vzniká za využití vhodně upravených platینových elektrod v sondě signál, který je měřítkem podílu kyslíku ve výfukových plynech. Na základě tohoto signálu řídicí jednotka motoru přesně reguluje spalovací poměry tak, aby odpovídaly optimální hodnotě.

V současné době vyvolává velký zájem další perspektivní možnost využití CSZ jako součásti palivových článků. V těchto zařízeních je plynné palivo (např. H_2) plynule přiváděno do soustavy, kde je oxidováno a uvolněná energie je přímo převáděna v energii elektrickou (viz obr. 43-3).



Obr. 43-3 Palivový článek pro spalování vodíku.

Výhodou palivových článků na bázi CSZ je skutečnost, že nevyžadují drahé materiály (například Pt elektrody) a jejich provoz nevede ke vzniku škodlivých látek. Selektivitu CSZ lze na druhé straně s výhodou využít k získávání vodíku jako zdroje čisté energie. K tomu například firma General Electric Co. využívá zařízení založené na procesu reverzním k palivovému článku.

Jinou skupinu pevných elektrolytů zajímavou především z teoretického hlediska tvoří protonové vodiče. Přenos protonů, který má velmi významnou úlohu například v biologických procesech, je v těchto látkách většinou spojen s přítomností vodíkových vazeb, jejichž počet musí být větší než počet vhodných protonů. Vlastní mechanismus přenosu protonů však dosud není zcela objasněn. Poslední výsledky však nasvědčují tomu, že v protonových vodičích, například typu hydrogensolí, dochází při přenosu protonu k výrazným dynamickým změnám v uspořádání stavebních částic. V jejich důsledku se vibračními a rotačními pohyby aniontů vytvářejí mezi nimi na přechodnou dobu velmi krátké vodíkové vazby (~ 245 pm), které přenos protonu umožní. Z možností praktického využití lze u protonových vodičů uvést elektrolýzu vodní páry k získávání vodíku nebo uplatnění jako vodíkové senzory.

43.3 Vysokoteplotní supravodiče

Supravodiče jsou látky, u kterých dochází pod kritickou teplotou T_c k náhlému poklesu elektrického odporu na nulovou hodnotu. Základní představa nízkoteplotní supravodivosti je přitom založena na existenci dvojice elektronů s opačnými spiny, tzv. *Cooperova páru*, který daleko snáze zprostředkovává přenos náboje pevnými látkami než samotné elektrony (viz I. díl, kap. 3.5.5).

Objev supravodivosti je spojen se zkvalitněním helia, které se poprvé podařilo uskutečnit v roce 1908. Tím byla otevřena cesta k velmi nízkým teplotám a již v roce 1911 byl pozorován pokles odporu rtuti při teplotě 4,2 K na neměřitelně malou hodnotu. Význam tohoto objevu si vědci na celém světě rychle uvědomili, a proto je na přípravu a výzkum materiálů se supravodivými vlastnostmi vynakládáno dodnes velké úsilí. Jako dobré supravodiče byly nalezeny některé kovy, které jsou nemagnetické a v normálním

stavu jsou špatné vodiče, například Pb a Nb (viz tab. 43-1), zatímco dobré vodiče Ag, Au, Pt a Cu supravodivé nejsou. Nejvyšší kritické teploty u kovových materiálů bylo dosaženo u intermetalické sloučeniny Nb₃Ge, která přechází do supravodivého stavu při teplotě 23,2 K. Supravodivost byla postupně nalezena u celé řady slitin, intermetalických sloučenin, polovodičů a polymerů. Výrazný rozvoj nastal po nalezení supravodivosti u polymerní anorganické sloučeniny polythiazylu (SN)_x, která neobsahuje žádný kovový prvek. Od roku 1986, kdy byla u sloučeniny La_(5-x)Ba_xCu₅O_{5(3-y)} (x může být 1 nebo 0,75; $y > 0$) popsána supravodivost při teplotě 30 K, se začíná mluvit o vysokoteplotní supravodivosti. V krátké době se pak podařilo dosáhnout další významné mety ve fyzice nízkých teplot – supravodivosti při teplotě kapalného dusíku. U systému obsahujícího smíšené oxidy Y–Ba–Cu byl pozorován supravodivý přechod již nad 90 K. Jako supravodivá fáze byla v tomto systému identifikována sloučenina YBa₂Cu₃O₇, též označovaná podle poměru atomů ve sloučenině „123“. Tato látka má strukturu odvozenou od *perovskitu* (viz obr. 4.6-1). Látka je složena z periodicky se opakujících vrstev obsahujících atomy O a Ba, atomy O a Y, a atomy O a Cu. Této představě plně obsazené struktury odpovídá složení YBa₂Cu₃O₉. Ve skutečnosti je ve sloučenině deficit atomů kyslíku a skutečnému složení nejbližší odpovídá vzorec YBa₂Cu₃O₇ a průměrné oxidační číslo mědi je +2,33. Látka tedy obsahuje kationty Cu²⁺ a Cu³⁺.

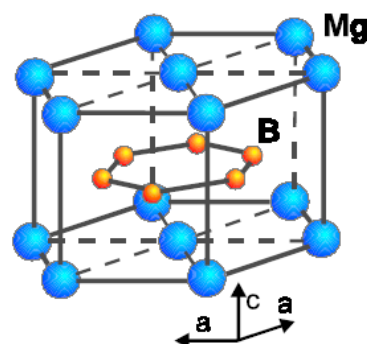
Dnes studované skupiny supravodičů na bázi oxidů mědi dále obsahují například bismut, thallium nebo rtuť. Nejvyšší teplota přechodu do supravodivého stavu byla zatím dosažena u látek na bázi rtuti (Hg_{0,8}Tl_{0,2}Ba₂Ca₂Cu₃O_{8,33} – 138 K), při vysokých tlacích byl pozorován přechod dokonce při teplotě 165 K. Práce hovořící o supravodivých přechodech při ještě vyšších teplotách, dokonce při teplotách pokojových, se dosud nepodařilo reprodukovat a pokles odporu při těchto vysokých teplotách je přičítán přítomnosti nestabilních fází nebo nepatrnému množství fáze s vysokou teplotou přechodu do stavu supravodivého. Teploty přechodu do supravodivého stavu některých supravodičů jsou uvedeny v tabulce 43-1.

Většímu praktickému využití klasických kovových supravodičů brání nutnost jejich chlazení kapalným heliem. To vyžaduje nákladné a složité kryotechnické zařízení. Novým keramickým oxidovým supravodičům, kterým k chlazení postačuje levný kapalný dusík, se předpovídá široké využití v nejrůznějších oblastech. Mezi nejperspektivnější patří elektronika a výpočetní technika, efektivní výroba a uchovávání energie a její bezztrátový přenos, zdokonalení přístrojové techniky pro fyzikální a lékařské účely, zvýšení výkonu elektromotorů, transformátorů, magnetických separátorů a v neposlední řadě i zdokonalení vojenské techniky. Zatím však k masovému rozšíření keramických supravodičů nedošlo, protože tyto materiály trpí nedostatky všech keramických materiálů jako je nedostatečná mechanická odolnost (křehkost) a porosita materiálu, která snižuje kritickou proudovou hustotu (maximální proudová hustota, při které je ještě materiál v supravodivém stavu). Dalším výrazným nedostatkem, který zabraňuje masovému rozšíření, je, že materiál obsahuje buď vzácnou zeminu (např. Y), jejíž cena na trhu je příliš vysoká, nebo obsahuje toxický těžký kov (např. Tl, Hg), jehož širšímu použití dnes brání mezinárodní legislativa. Z tohoto důvodu v komerčním využívání stále převládá používání supravodivých kovových sloučenin na bázi niobu.

Tab. 43-1 Příklady supravodivých materiálů s uvedením teploty přechodu do supravodivého stavu T_c

Prvek	T_c / K	Sloučenina	T_c / K
Zn	0,88	Nb ₃ Ge	23,2
Cd	0,56	Nb ₃ Sn	18,0
Hg	4,2	LiTiO ₂	13
Pb	7,19	K _{0,4} Ba _{0,6} BiO ₃	29,8
Nb	9,50	YBa ₂ Cu ₃ O ₇	95
		Tl ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	128

Určitá naděje pro náhradu stávajících supravodivých slitin niobu se objevila v roce 2001, kdy byla objevena supravodivost u boridu hořčíku MgB₂ s kritickou teplotu 39 K. Je tvořen lehkými, netoxickými, v přírodě hojně obsaženými prvky Mg a B. Struktura tohoto boridu je uvedena na obr. 43-4. Je tvořena střídajícími se vrstvami hořčíku a boru, které mají šesterečnou symetrii a připomínají strukturu grafitu.



Obr. 43-4 Struktura MgB₂.

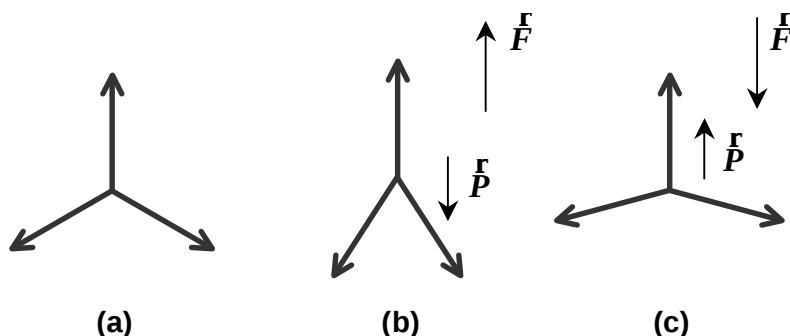
43.4 Anorganická dielektrika

Dielektrika lze charakterizovat jako látky, které nevedou elektrický proud. Jsou tedy izolátory a z hlediska pásové teorie pevných látek (viz I. díl, kap. 3.5.1) jde o látky, jež mají nejvyšší valenční energetický pás zcela zaplněn elektrony. Šířka pásu zakázaných energií nedovoluje přeskok elektronů do pásu vodivostního. Elektrické pole E , mechanické působení nebo změna teploty jsou však u těchto látek schopny vyvolat změnu polohy elektrických nábojů (elektronů, iontů), či způsobit natočení elektrických dipólů u polárních dielektrik. V důsledku toho pak pozorujeme vznik makroskopického dipólového momentu v důsledku polarizace na molekulární úrovni.

Z polárních dielektrik mají význam tři skupiny látek, lišící se charakteristickými vlastnostmi:

Piezoelektrika jsou všechny dielektrické krystaly, které do polarizovaného stavu přecházejí vlivem mechanického působení nebo naopak při působení vnějšího elektrického pole dochází k jejich deformaci. Předpokládejme, že krystal piezoelektrika má dipólový moment, který je v nezátíženém stavu složen ze tří stejných vektorů, vzájemně svírajících úhel 120°. Celkový dipólový moment krystalu bude v tomto případě roven nule (obr. 43-5a). Při zatížení krystalu tahem nebo tlakem silou F (obr. 43-5b,c) ve směru rovnoběžném vůči jedné ze tří složek vektoru vznikne dipólový moment, látka se polarizuje a mezi polarizovanými náboji opačných stran krystalu vzniká elektrické pole. Piezoelektrický efekt

nemohou vykazovat krystaly, které přísluší grupám se středem symetrie. Tento efekt je tedy možný pouze u 20 z celkového počtu 230 prostorových grup, které charakterizují vnitřní symetrii krystalů. Nejstarším známým a v mnoha směrech dosud nepřekonaným materiálem s piezoelektrickými vlastnostmi je křemen. Jeho trigonální α modifikace je tvořena ze vzájemně propojených tetraedrů SiO_4 , které jsou uspořádány ve šroubovicích. Takové útvary nemají střed symetrie a proto vykazují piezoepekt. Pro využití piezoelektrického jevu se v současné době využívají mimo křemene i další sloučeniny, například LiNbO_3 , LiTaO_3 , $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, minerál *berlinit* AlPO_4 a celá řada dalších feroelektrických a antiferoelektrických látek.



Obr. 43-5 Vznik dipólového momentu $\vec{P}$ v piezoelektrických krystalech:

a) krystal v nezátženém stavu ($\vec{F}$ a $\vec{P} = 0$) b) působení tahové síly $\vec{F}$ ($\vec{P} \neq 0$), c) působení tlakové síly $\vec{F}$ ($\vec{P} \neq 0$).

Piezoelektrické látky se používají především jako elektromechanické měniče pro různé účely, např. jako generátory ultrazvuku pro navigaci pod vodou, v ultrazvukové defektoskopii, pro ultrazvukové vrtačky a zařízení pro čištění povrchů. Snad nejznámější uplatnění těchto látek však můžeme nalézt v mikrofonech a gramofonových přenoskách a zapalovačích. Další aplikace je ve zpozdřovacích linkách, které piezoelektricky transformují elektrický signál na signál akustický. Ten prochází rychlostí zvuku kolem piezoelektrické tyčky a na opačném konci se mění na (zpožděný) signál elektrický.

Pyroelektrika jsou všechny látky s trvalou polarizací, která se mění se změnou teploty. Jsou proto s výhodou využívány k převodu změny teploty na elektrický signál. Aby krystal byl trvale polarizován, musí vykazovat alespoň jeden směr bez středu souměrnosti, t.j. nejméně jednu polární osu. Tím je pyroelektrický jev omezen pouze na 10 bodových grup, které se nazývají polární bodové grupy. Významný pyroelektrický efekt byl pozorován především u *turmalínu*, sloučenin na bázi PbZrO_3 a také u síranu triglycinia, tzv. triglycinsulfátu. Pyroelektrika se využívají především pro konstrukci detektorů záření v tepelných zobrazovacích kamerách nebo spektrometrii.

Feroelektrika jsou zvláštní skupinou pyroelektrik, u nichž lze trvale měnit směr polarizace vnějším elektrickým polem. Polarizace těchto látek však při překročení tzv. *Curieovy teploty* většinou mizí. Feroelektrické krystaly dělíme do dvou skupin:

1) krystaly, u kterých dochází k polarizaci v důsledku vzájemného posunutí iontů vůči sobě, jak je tomu u struktur perovskitového typu, např. u BaTiO_3 , KNbO_3 a KTaO_3 ;

2) krystaly, u kterých dochází k polarizaci změnou uspořádání částic, například protonů ve vodíkových vazbách sloučenin typu hydrogensolí. Při vyšších teplotách jsou v těchto látkách protony v tzv. neuspořádaných polohách (neobsazují pevné polohy v blízkosti jednoho atomu kyslíku vodíkové vazby, ale v důsledku kvantově mechanického efektu tzv. *tunelového přechodu* se s určitou pravděpodobností vyskytují poblíž obou krajních atomů vodíkové vazby. Objevují se tedy na místech, která odpovídají dvěma nejnižším bodům na dvouminimové křivce potenciální energie vodíkové vazby – viz I. díl, kap. 3.8.2). Po ochlazení obsazují ve vodíkové vazbě uspořádané polohy. Tím dochází ke změnám struktury a krystaly získávají symetrii, která umožňuje feroelektrické vlastnosti. Jako příklad feroelektrických látek s vodíkovými vazbami lze uvést KH_2PO_4 , $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{IO}_{10}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$ a *Rochellskou sůl*, $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

Feroelektrika mají mnoho praktických aplikací. Mohou sloužit jako miniaturní keramické kondenzátory a jejich elektrooptické vlastnosti umožňují modulovat a odklánět laserové paprsky. Navíc všechny feroelektrické a paraelektrické krystaly vykazují i piezoelektrický efekt.

43.5 Nanokrystalické materiály

V předešlé kapitole se materiály rozdělovaly podle jejich funkcionality na elektronické, magnetické a optické, iontové a supravodivé, keramické atd. Pakliže zmenšujeme částice, měníme vlastnosti sloučenin nebo z nich vytvořených materiálů. Předpona **nano-** se běžně používá ke klasifikaci látek na základě velikostí částic a jako horní hranice velikosti nanočástic se obecně přijímá hodnota 100 nm. Nanočástice vytváří především kovy, jejich oxidy a sulfidy a také některé nekovy, příkladem mohou být také nanotuby uhlíku. Tvorba nanočástic z atomů zahrnuje zejména dva procesy: tvorba zárodků o různé velikosti a interakce mezi vytvořenými částicemi za vzniku nanostruktur. Prakticky všechny metody nanosyntézy produkují nanočástice v nerovnovážném metastabilním stavu. Na jednu stranu tato skutečnost komplikuje jejich studium a možnost aplikací v nanotechnologiích za účelem vývoje stabilních přístrojů, ale na druhou stranu nerovnovážný stav umožňuje provádět nové neobvyklé chemické reakce, které lze dopředu stěží předpovědět. Podle velikosti lze dále nanočástice dělit následujícím způsobem:

Tab. 43-2 Klasifikace částic podle jejich velikosti

	<i>Oblast I</i>	<i>Oblast II</i>	<i>Oblast III</i>	<i>Oblast IV</i>
Typ částice	molekulární klastry	částicové klastry	mikrokrystaly	objemové (bulk) částice
Počet atomů	$N \sim 10$	$10^2 < N < 10^3$	$10^3 < N < 10^4$	$N > 10^5$
Poměr povrch/objem	nelze rozlišit	~ 1	< 1	< 1

Nanočástice o velikosti menší než 10 nm představují systém s přebytkem energie a s vysokou chemickou reaktivitou. Částice o velikosti kolem 1 nm nepotřebují prakticky žádnou aktivační energii k tomu, aby agregovaly ve větší celky (nanočástice) nebo aby reagovaly s ostatními chemickými sloučeninami, čímž vznikají látky s novými vlastnostmi. Reaktivita těchto částic má svůj původ ve vazebně nevysycených povrchových atomech a atomech ležících těsně pod povrchem. Reaktivita a chemická aktivita logicky klesá s jejich velikostí od molekulárních klastrů k mikrokrystálům a významně se liší od odpovídajících makročástic. Pro pochopení a hrubou analýzu vlastností závislých na velikosti částic se musí provést porovnání reaktivity objemových vzorků, nanočástic a klastrů dané látky. Pomyslná dělící čára velikostí se liší prvek od prvku a musí se proto určovat zvlášť pro každý specifický případ.

Zmíněná odlišná energie systému má také termodynamické důsledky, například se projevuje snížením teploty tání nanočástic. Velikost, která určuje reaktivitu částic, je rovněž zdrojem takových jevů, jako je posun teploty fázových přeměn, zvýšení rozpustnosti a posun chemické rovnováhy. Také reakční kinetika v systémech s nanočásticemi, které mají omezené geometrické rozměry, se liší od klasické kinetiky, protože ta ignoruje koncentrační fluktuace reagujících částic.

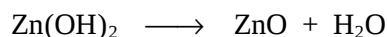
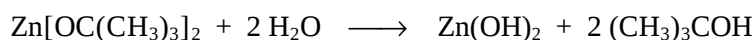
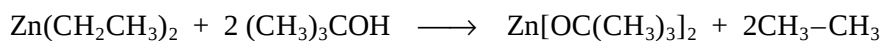
Chemické a fyzikální vlastnosti nanočástic tvořených z jednotlivých atomů vykazují periodickou změnu v závislosti na počtu atomů v částici na jejím tvaru a typu uspořádání atomů. Byly učiněny pokusy sestavit podle elektronových a geometrických vlastností kovových klastrů a nanočástic tabulku analogickou s periodickou tabulkou prvků. Bylo dokázáno na příkladu sodíkových atomů, že částice Na_2 , Na_8 a Na_{18} vykazují nejmenší reaktivitu podobně jako prvky s uzavřenou valenční slupkou jako jsou He, Ne, Kr atd. Částice Na_3 , Na_9 a Na_{19} mají vlastnosti jako atomy Na a na druhé straně, částice jako Na_7 a Na_{17} vykazují reaktivitu podobnou radikálům halogenů. Vysvětlení těchto rozdílných vlastností a reaktivity v závislosti na počtu atomů v částici je v relaci z celkovým počtem elektronů ve valenčních slupkách a s obecným trendem v elektronové výstavbě atomů. Tato závislost na elektronové struktuře, která byla prokázána u malých klastrů, umožňuje očekávat nové chemické jevy při reakcích těchto látek.

Pro přípravu nanočástic se používají dva základní postupy – mletí krystalických materiálů a vylučování nanočástic z roztoku. Jako příklad kovových nanočástic může sloužit příprava zlata a stříbra. Tyto nanočástice se obvykle připravují reakcemi roztoků zlatitých a stříbrných solí s mírně redukujícími činidly (např. s tetrahydridoboritany, kyselinou fosforovou nebo s formaldehydem). Vyloučené nanočástice zůstávají v roztoku a tvoří tzv. **koloidní roztok**.

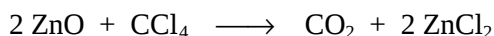
Koloidní soustavy patří mezi systémy, kde je látka o submikronové velikosti částic dispergovaná v jiné látce, zpravidla v kapalně fázi. Systému pevné látky v kapalině se říká sol. Na povrchu částic koloidu vzniká elektrická dvojvrstva, která rozhoduje, zda zůstane látka dispergovaná a bude tvořit stabilní sol nebo se vysráží (koaguluje) z roztoku. Stabilita solů se zvyšuje pomocí amfifilních látek, zvaných také surfaktanty nebo detergenty. Z názvu amfifilní vyplývá jejich afinita jak k polárnímu, tak k nepolárnímu prostředí. Jejich struktura se obvykle vyznačuje dlouhým alifatickým řetězcem, na kterém je připojena hydrofilní skupina. Tyto skupiny mohou být aniontové, např. COO^- , SO_3^- , apod.

nebo kationtové, např. kvarterní amoniové soli $R-N(CH_3)_3^+$ nebo také elektroneutrální jako jsou alkoholy nebo ethery. Podle náboje na povrchu nanočástice je zvolen i druh surfaktantu, který tak částice obalí a v roztoku vytváří tzv. *micely* (z řeckého „*mica*“ – malý drobek, špetka). Takto vzniklý obal následně brání přímému kontaktu nanočástic a jejich agregaci.

Využití nanomateriálů je rozsáhlé a stále roste. Jako jeden z mnoha příkladů jejich chemického využití je uveden nanokrystalický oxid zinečnatý. Vyrábí se podle následujících rovnic:



Výsledný oxid zinečnatý obsahuje krystalické nanočástice o velikostí 3–5 nm se specifickým povrchem okolo $120 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Tento nanooxid zinečnatý se používá pro likvidaci tetrachlormethanu podle následující reakce:



Reakce probíhá při 250 °C. Pro srovnání – při použití makrokrystalického ZnO, reakce za těchto podmínek prakticky neprobíhá.

44. Použitá a doporučená literatura:

1. Shriver D. F., Atkins P. W., Langford C. H.: Inorganic Chemistry. Oxford University Press, Oxford 1994.
2. Klikorka J., Hájek B., Votinský J.: Obecná a anorganická chemie, SNTL, Praha 1985.
3. Liptrop G. F.: Modern Inorganic Chemistry. Collins Educational, London 1992.
4. Cotton F. A., Wilkinson G., Gaus P. L.: Basic Inorganic Chemistry, John Wiley and Sons, New York 1987.
5. Greenwood N. N., Earnshaw A.: Chemistry of the Elements, second edition, Elsevier Science, Oxford 2002.
6. Greenwood N. N., Earnshaw A.: Chemie prvků I. a II. Informatorium, Praha 1993.
7. Heslop R. B., Jones K.: Anorganická chemie, SNTL, Praha 1982.
8. Cowan J. A.: Inorganic Biochemistry, VCH Publishers, Inc. 1993.
9. Kosuge K.: Chemistry of Non-stoichiometric Compounds, Oxford University Press, Oxford, 1995
10. Kolektiv autorů: Nové materiály, Ediční středisko VŠCHT, Praha, 1991
11. Březina B., Glogar P.: Feroelektrika, Academia, Praha, 1973