

MASARYKOVA UNIVERZITA

Fakulta přírodovědecká

Anorganická chemie I

Jiří Příhoda

Obsah:

1	Úvod do anorganické chemie
2	Vodík a jeho sloučeniny
3	Alkalické kovy
4	2. skupina PSE a Be, Mg, alkalické zeminy
6	3. skupina PSE a bor
7	Hliník
8	4. skupina PSE a uhlík
9	Křemík
10	5. skupina PSE a dusík
11	Fosfor
12	6. skupina PSE a kyslík
13	Síra
14	7. skupina PSE – halogeny
15	8. skupina PSE – vzácné plyny

Brno 2012

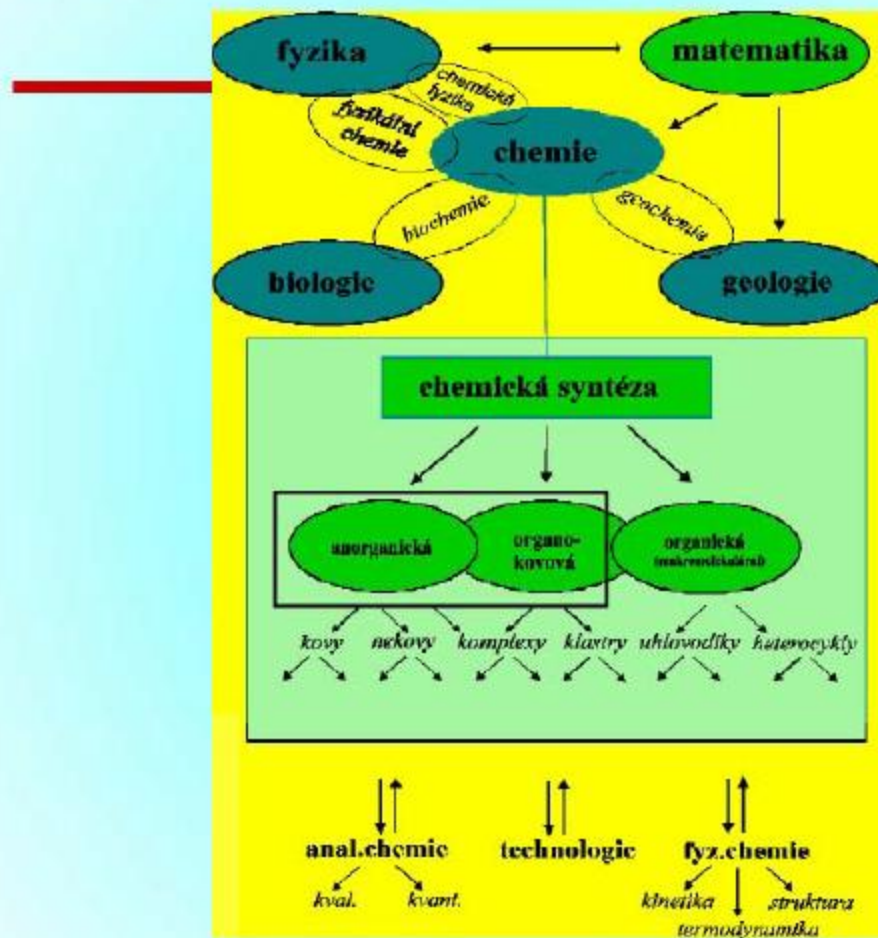
Anorganická chemie I

Určeno pro studenty:

**odborné chemie ve všech bakalářských oborech
biochemie a aplikované chemie
učitelských kombinací s chemií**

Přednášející: prof. RNDr. Jiří Příhoda, CSc.

Zařazení chemie do systému přírodních věd



Vznik prvků ve vesmíru

- Velký třesk cca před 13 -14 miliardami let
- Hmoty byl soustředěna do tzv. prajádra o hustotě 10^{96} g.cm^3 a teplotě 10^{32} K

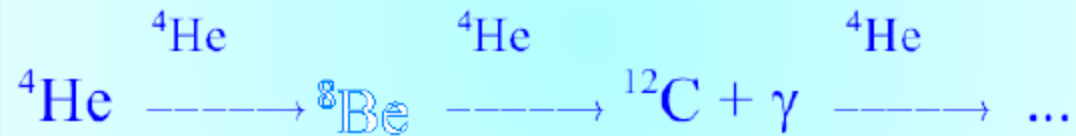
Čas po třesku	
1 s (10^{10} K)	vznik protonů, neutronů a elektronů
10-500 s	25 % hmoty se přeměnilo na ^4He a $10^{-3} \% \text{ } ^2\text{H}$
2 hodiny	89 at. % He, 11 at. % H
nyní	88,6 at. % He, 11,3 at. % H

Ostatní prvky ve vesmíru vznikly nukleogenezi

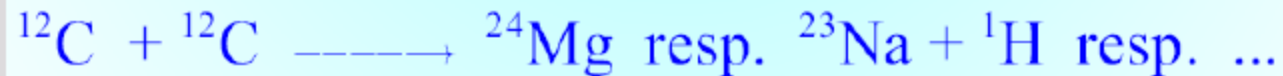
Vodíkové hoření



Heliové hoření

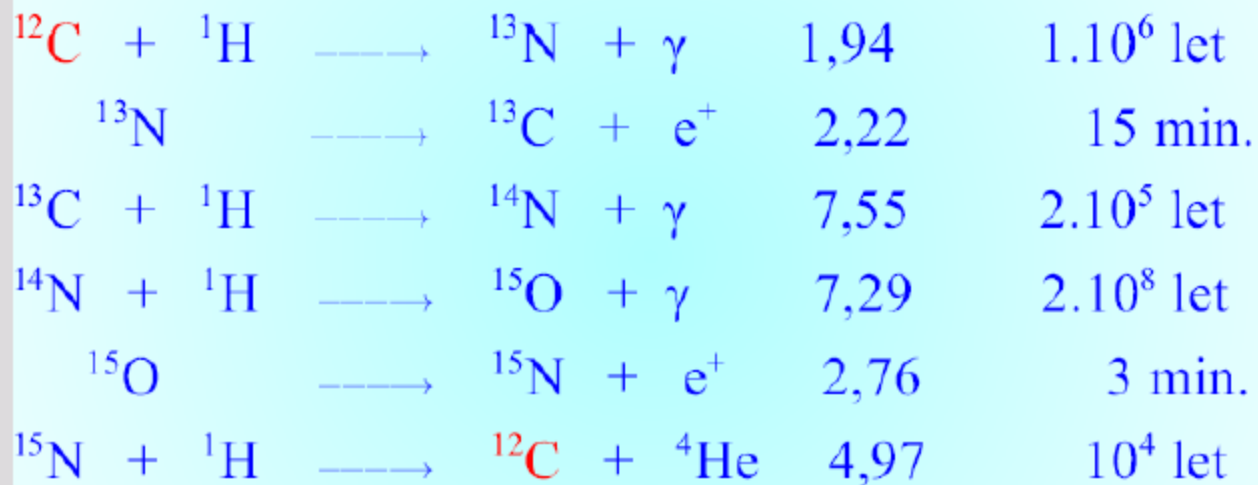


Uhlíkové hoření



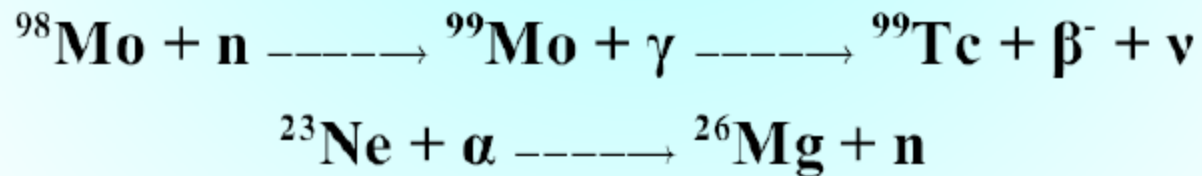
Katalytický CNO cyklus

Jde s cyklus jaderných reakcí, vedoucích k izotopům lehčích prvků



Vznik těžších prvků je záležitostí následných
jaderných reakcí,
nejčastěji jde o záchyt neutronu

Např.



Přibližné relativní zastoupení nejrozšířenějších prvků ve vesmíru (počet atomů připadající na jeden atom křemíku)

1.	VODÍK	40000	8.	HOŘČÍK	0,9
2.	HELIUM	3100	9.	ŽELEZO	0,6
3.	KYSLÍK	22	10.	SÍRA	0,4
4.	NEON	9	11.	ARGON	0,15
5.	DUSÍK	7	12.	HLINÍK	0,1
6.	UHLÍK	3,5	13.	VÁPŇÍK	0.05
7.	KŘEMÍK	1	14.	SODÍK	0,04

**Přibližné zastoupení nejrozšířenějších prvků
v přírodě a v zemské kůře**

	Prvek	% v přírodě	% v zemské kůře
1	O	49,5	46,6
2	Si	25,8	27,7
3	Al	7,6	8,1
4	Fe	4,7	5,0
5	Ca	3,4	3,6
6	Na	2,6	2,8
7	K	2,4	2,6
8	Mg	2,0	2,1

Dlouhá forma periodické tabulky

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H 1,01																	2 He 4,003
2	3 Li 6,94	4 Be 9,01											5 B 10,81	6 C 12,01	7 N 14,01	8 O 15,999	9 F 18,998	10 Ne 20,18
3	11 Na 22,99	12 Mg 24,31											13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,97	16 S 32,06	17 Cl 35,45	18 Ar 39,95
4	19 K 39,10	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,90	23 V 50,94	24 Cr 51,996	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,93	28 Ni 58,71	29 Cu 63,55	30 Zn 65,37	31 Ga 69,72	32 Ge 72,59	33 As 74,99	34 Se 78,96	35 Br 79,90	36 Kr 83,80
5	37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,91	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,94	43 Tc (98)	44 Ru 101,07	45 Rh 102,91	46 Pd 106,40	47 Ag 107,87	48 Cd 112,41	49 In 114,82	50 Sn 118,69	51 Sb 121,76	52 Te 127,60	53 I 126,90	54 Xe 131,30
6	55 Cs 132,91	56 Ba 137,33	57 La 138,91	72 Hf 178,49	73 Ta 180,95	74 W 183,85	75 Re 186,21	76 Os 190,20	77 Ir 192,22	78 Pt 195,09	79 Au 196,97	80 Hg 200,59	81 Tl 204,37	82 Pb 207,19	83 Bi 208,98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
7	87 Fr 223	88 Ra 226,03	89 Ac 227,03	104 Rf (251)	105 Db (252)	106 Sg (256)	107 Bh (262)	108 Hs (265)	109 Mt (268)	(110)	(111)	(112)	(113)	(114)	(115)	(116)	(117)	(118)
	s-blok		d-blok										p-blok					

Lanthanoidy (4f)	58 Ce 140,12	59 Pr 140,91	60 Nd 144,24	61 Pm (145)	62 Sm 150,35	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,92	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93	68 Er 167,26	69 Tm 168,93	70 Yb 173,04	71 Lu 174,97	f-blok
Aktinoidy (5f)	90 Th 232,04	91 Pa (231)	92 U 238,03	93 Np (237)	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (261)	102 No (264)	103 Lr (267)	

104 rutherfordium 106 seaborgium 108 hassium
105 dubnium 107 bohrium 109 meitnerium

Krátká forma periodické tabulky

SKUPINA	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII									
Periódá	(10)																
1	1H 1,00794 2,1 -258,2 -252,9							2He 4,0026 -273,15 -273,15									
2	3Li 6,941 1,3 -90,5 -1317	4Be 9,0122 1,5 1380 2007	5B 10,811 2,0 3360 2330	6C 12,011 2,3 3130 4300	7N 14,007 3,0 -210 -170,3	8O 15,999 3,5 -270,4 -182,7	9F 18,998 4,0 -263 -107	10Ne 20,179 4,0 -248,4 -248,06									
3	11Na 22,990 6,1 98 883	12Mg 24,305 1,2 100 1183	13Al 26,982 1,5 940 347	14Si 28,086 1,4 1120 3100	15P 30,974 1,4 44,5 340,4	16S 32,065 1,6 119 444	17Cl 35,453 1,8 -101 34	18Ar 39,948 2,0 -185,8 -185,8									
4	19K 39,098 6,3 41,7 168	20Ca 40,078 1,0 850 1482	21Sc 44,956 1,2 1539 2727	22Ti 47,88 1,1 1463 3260	23V 50,942 1,6 1891 3081	24Cr 51,996 1,6 1875 2159	25Mn 54,938 1,1 1244 2087	26Fe 55,845 1,0 1131 3305	27Co 58,933 1,0 1430 1405	28Ni 58,693 1,0 1455 2940							
	29Cu 63,546 1,1 1024 2345	30Zn 65,38 1,1 417,3 966	31Ga 69,723 1,4 30 3481	32Ge 72,63 1,3 130 3320	33As 74,922 1,6 6170 6100	34Se 78,96 1,4 117,4 488	35Br 79,904 1,8 -7 59	36Kr 83,8 1,0 -137,2 -132,9									
5	37Rb 85,47 6,1 38,8 480	38Sr 87,62 1,0 1300	39Y 88,906 1,2 1509 3200	40Zr 91,224 1,3 1352 3100	41Nb 92,906 1,6 248 1930	42Mo 95,94 1,8 340 3340	43Tc (98) 1,9 240	44Ru 101,07 1,2 285 -900	45Rh 102,905 1,2 1940 1800	46Pd 106,42 1,2 1550 1300							
	47Ag 107,868 6,1 166,3 2117	48Cd 112,411 1,2 326,7 745	49In 114,818 1,2 116,1 2071	50Sn 118,710 1,4 132 3170	51Sb 121,757 1,9 616,3 1440	52Te 127,60 1,5 610 890	53I 126,905 1,3 114 184	54Xe 131,29 1,0 -111,3 -108,10									
6	55Cs 132,905 6,3 28,6 505	56Ba 137,327 1,3 780 1520	57La 138,905 1,1 910 3469	58Ce 140,12 1,1 7130 1400	59Pr 140,908 1,5 799 6100	60Nd 144,242 1,2 1470 5940	61Pm (147) 1,5 1470	62Sm 150,36 1,5 1680 5900	63Eu 151,964 1,5 1680 5900	64Gd 157,25 1,4 2470 5300	65Tb 158,925 1,4 2470 5300	66Dy 162,50 1,4 2470 5300	67Ho 164,930 1,5 2470 5300	68Er 167,259 1,4 2470 5300	69Tm 168,930 1,5 2470 5300	70Yb 173,054 1,4 2470 5300	71Lu 174,967 1,5 2470 5300
	79Au 196,967 2,4 1562 2390	80Hg 200,59 1,9 -28,7 256,6	81Tl 204,387 1,3 301,4 1437	82Pb 207,2 1,3 127 1127	83Bi 208,980 1,9 271,3 1427	84Po (209) 2,0 212 952	85At (210) 2,2 (210) (810)	86Rn (222) 1,0 -71 -61									
7	87Fr (223) 6,7 (187)	88Ra (226) 6,1 180 1140	89Ac (227) 1,1 1020 3087	90Th (232) 1,3 1170 4100	91Pa (231) 1,3 1430	92U 238,029 1,7 1124 388											
Lantanoidy	57Ce 140,12 710 1418	58Pr 140,908 625 1527	59Nd 144,242 1024 3827	60Pm (147) 1060 3710	61Sm 147,07 1072 1950	62Eu 151,964 124 1430	63Gd 157,25 1312 3080	64Tb 158,925 1354 1407	65Dy 162,50 1407	66Ho 164,930 1465	67Er 167,259 1497 2184	68Tm 168,930 1540 1787	69Yb 173,054 1624 1787	70Lu 174,967 1624 1787			
	72Hf (217) 610	73Ta (217) 610	74W (214) 610	75Re (215) 610	76Os (223) 610	77Ir (223) 610	78Pt (228) 610	79Au (229) 610	80Hg (230) 610	81Tl (231) 610	82Pb (238) 610	83Bi (238) 610	84Po (242) 610	85At (242) 610	86Rn (222) 610		

Prvky nepřechodné a přechodné

- **Prvky nepřechodné** (prvky "hlavních" podskupin PS)
s- a p-prvky

Patří sem nekovy a kovy

- **Prvky přechodné** (prvky "vedlejších" podskupin PS)
d- a f- prvky

Jde jen o kovy

Mají ve volném nebo sloučeném stavu částečně zaplněné d-, resp. f- orbitaly

Triviální názvy některých skupin prvků

Prvky skupiny 1a Li, Na, K, Rb, Cs, Fr <i>alkalické kovy</i>	Prvky skupiny 2a Ca, Sr, Ba <i>kovy alkalických zemin^{o)}</i>	Prvky skupiny 6a O, S, Se, Te, Po <i>chalkogeny</i>
Prvky skupiny 7a F, Cl, Br, I, At <i>halogeny</i>	Prvky skupiny 0 He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn <i>vzácné plyny</i>	
Prvky skupiny 8		
<i>triáda železa</i> (Fe, Co, Ni)	<i>lehké kovy platinové</i> (Ru, Rh, Pd)	<i>těžké kovy platinové</i> (Os, Ir, Pt)
Vnitřně přechodné prvky		
Prvky 57 až 71 <i>lanthanoidy</i>	Prvky 90 až 103 <i>aktinoidy</i>	(Z > 92) transurany (Z = 92 – 95) uranoidy (Z= 96 – 103) curoidy

Pro prvky 3a, 4a, 5a skupiny se nevžil název *triely, tetrely, pentely*.

Uměle připravené prvky

- Pm
- At
- Transurany (Np ?)

Struktura Země a výskyt prvků

1500 K liquace

zemské jádro: sulfidy Fe a Ni (12.5 %)	$\text{Fe}_{25}\text{Ni}_2\text{Co}_{0.1}\text{S}_3$	31.5 %
plášť jádra: oxidy těžších kovů, silikáty		68.1 %
zemská kůra:		0.4 %

krystalizace

1. fáze: oxidy kovů, křemičitany, diamanty
2. fáze: oxid křemičitý, křemičitany, sírany a fluoridy (většina magmatu)
3. fáze: (pegmatitová) žilné nerosty (dnešní rudy)

Pneumatolytické procesy: voda a těkavé látky v plynné fázi

Hydrotermálními procesy: krystalizace z vodných roztoků $t < 374^\circ\text{C}$

Sekundární přeměny - zvětrávání, katastrofické procesy

Struktura Země a složení jednotlivých vrstev

- **Atmosféra:** N_2 (cca 78 obj.%) a O_2 (21 obj.%). Zbytek tvoří Ar (0,9 %), CO_2 , vzácné plyny, CH_4 , H_2O a aerosolové částice.
- **Hydrosféra:** sladká a mořská voda (asi 6 % hmotnosti zemské kůry). Kromě **vodíku** a **kyslíku** ve formě vody (téměř 97 %) obsahuje rozpuštěné soli, zejména **NaCl** (skoro 3 %), **Mg** (0,1 %) a menší množství **S**, **Ca** a **K** ve formě rozpustných solí. Hydrosféra je cenným zdrojem řady surovin.
- **Zemská kůra:** povrchová vrstva naší planety do dosahu hlubinných vrtů (max. cca 20 km). Má rozhodující význam pro těžbu většiny surovin chemického průmyslu (kovové rudy, uhlí, ropa, zemní plyn). Je tvořena převážně křemičitanovými horninami, takže nejvíce zastoupenými prvky jsou **kyslík** a **křemík**.

Biogenní prvky

(vyskytují se v živých organismech)

- Uhlík (18 %) – koloběh uhlíku
- Kyslík (70 %) – koloběh vody
- Vodík (10 %) - dtto
- Dusík (0,3 %)

Další prvky vyskytující se v živých organismech:

Ca (0,5 %) K (0,3 %)

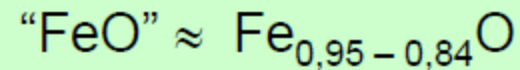
Mg, P, S, Cl, Na, Fe (setiny %)

Cu, V, aj. ve stopových množstvích pro správnou funkci enzymů

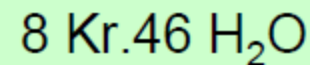
Složení sloučenin

- Sloučeniny se stálým složením (vyhovují zákonu o stálých a násobných poměrech slučovacích – daltonidy

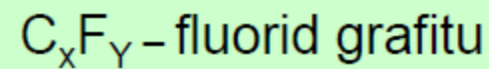
- Sloučeniny s proměnlivým složením – bertholidy



- Intersticiální sloučeniny – klathráty



- Interkalátové sloučeniny



Výklad chemie prvků

- Zařazení prvku do PS, skupinové trendy
- Historie objevu, jiné historické zajímavosti, výskyt prvku v přírodě
- Důležité fyzikální a základní chemické vlastnosti
- Vazebné schopnosti a reaktivita prvku
- Příprava, výroba a použití
- Chemie sloučenin probíraného prvku

Týká se prvků

Viewing: Atomic weight

1	1 H 1.0079																	2 He 4.0026
2	3 Li 6.941	4 Be 9.0122										5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.18	
3	11 Na 22.99	12 Mg 24.305										13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.066	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948	
4	19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.88	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.847	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723	32 Ge 72.61	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.8
5	37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc 97.907	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.29
6	55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	58 Hf 178.49	59 Ta 180.95	60 W 183.84	61 Re 186.21	62 Os 190.23	63 Ir 192.22	64 Pt 195.08	65 Au 196.97	66 Hg 200.59	67 Tl 204.38	68 Pb 207.2	69 Bi 208.98	70 Po (209)	71 At (210)	72 Rn (222)
7	87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227)	90 Rf (261.1)	91 Ha (262.1)	92 Sg (263.1)	93 Ns (264.1)	94 Hs (265.1)	95 Mt (266)	96 Unn (267)	97 Unu (268)							

Studijní literatura:

- **J. Gažo a kol. všeobecná a anorganická chémie, ,SNTL 1974 a další vydání**
- **J. Klikorka, B. Hájek, J. Votinský: Obecná a anorganická chemie, SNTL 1985**
- **F.A. Cotton, G. Wilkinson: Anorganická chemie , Academia Praha a další vydání**
- **Greenwood, NN, Earnshaw, A.: Chemistry of the elements, Butterworth Heinemann, 1997**
- **české vydání, Chemie prvků I, II, Praha 1993**
- **Toužín, Jiří - Stručný přehled chemie prvků, Skripta MU Brno 2006**

Vodík

Výskyt:

89 % vesmír;

0,88 % Země (tj. 15,4 at. %),

Zemská kůra 0,15 %

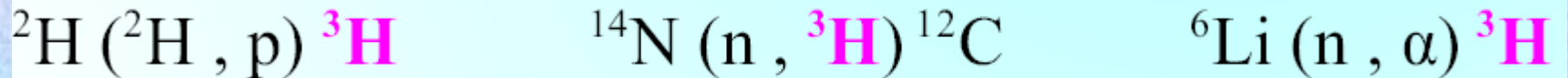
Izotop	H	D	T
	99,844 %	0,0156 %	
atomová hmotnost	1,007825	2,014102	3,016049
jaderná stabilita	stabilní	stabilní	$T_{1/2}=12,35$ let
teplota tání C	-259,193	-254,65	-252,53
teplota varu C	-252,76	-249,48	-248,11
disociační teplo [kJ/mol]	435,88	443,35	446,9

Pozn.: ${}^2\text{H} \equiv \text{D}$; ${}^3\text{H} \equiv \text{T}$

Deuterium a tritium

Deuterium se získává elektrolýzou vody

Jaderné reakce vedoucí ke vzniku **tritia**



používá se k výrobě
tritia

Skladování plynného tritia: ve formě **UT₃**

Jeho tepelný rozklad při 400 °C vede k uvolnění plynného tritia



Izotopový efekt

Izotopový efekt se vyskytuje u sloučenin, kde došlo k náhradě izotopu prvku izotopem jiné hmotnosti – změna hmotnosti částice pak má vliv na fyzikální vlastnosti sloučeniny.

Právě u vodíku jsou izotopové efekty nejvýraznější.

Střední kinetická energie molekul plynu	těžší molekuly se pohybují pomaleji
Rychlost chemických reakcí	reakce s těžšími izotopy probíhají jinou rychlostí
Vibrace chemické vazby	změna vlnočtu vibrace v molekulových spektrech
Teplota tání	lehká voda 0 °C, těžká voda 3.82 °C
Rychlost difuze	dělení izotopů uranu 235 + 238 (Grahamův zákon)

Značení sloučenin deuteriem nebo tritiem

Značení sloučenin těžšími izotopy vodíku (specifické či nespecifické) vede ke vzniku sloučenin, které umožňuje sledovat osud tohoto izotopu v reakcích či nejrůznějších procesech a poznat tak jejich mechanismus.

Provádí se nejčastěji stykem dané sloučeniny se sloučeninou, která obsahuje těžší izotop vodíku – **izotopická výměna**.

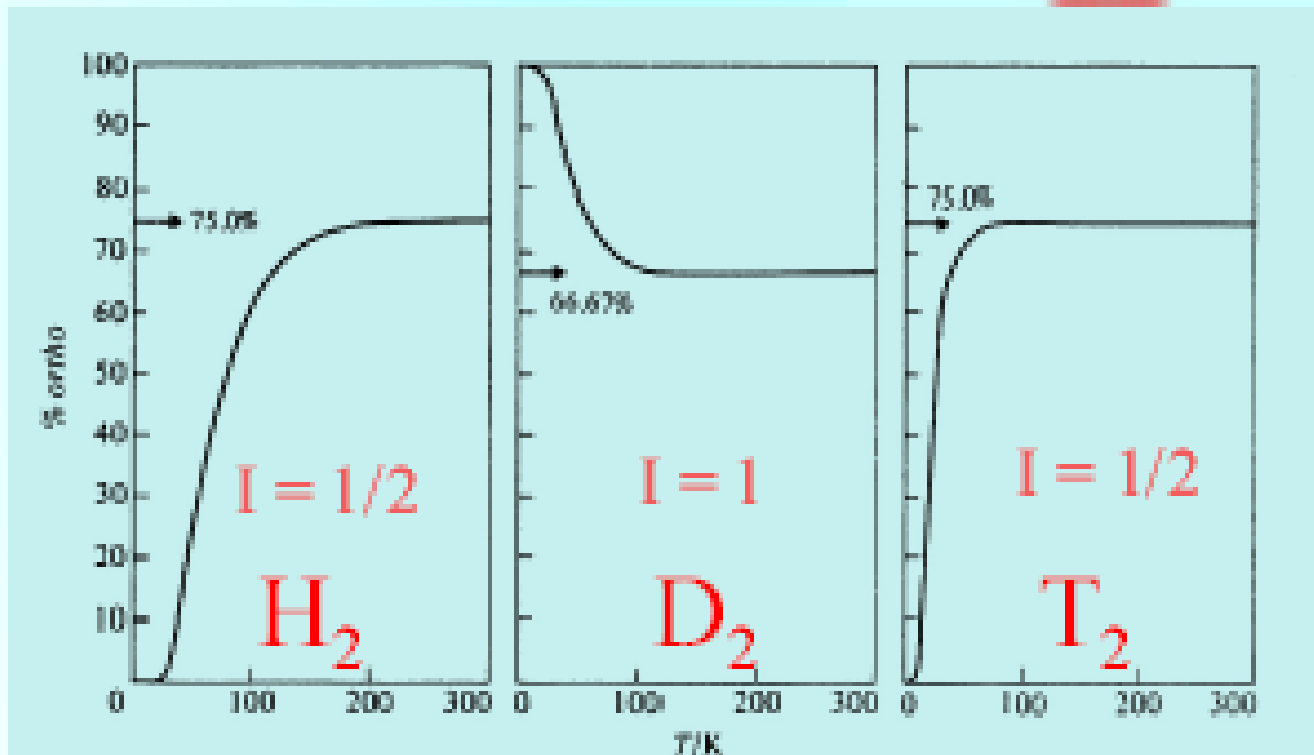
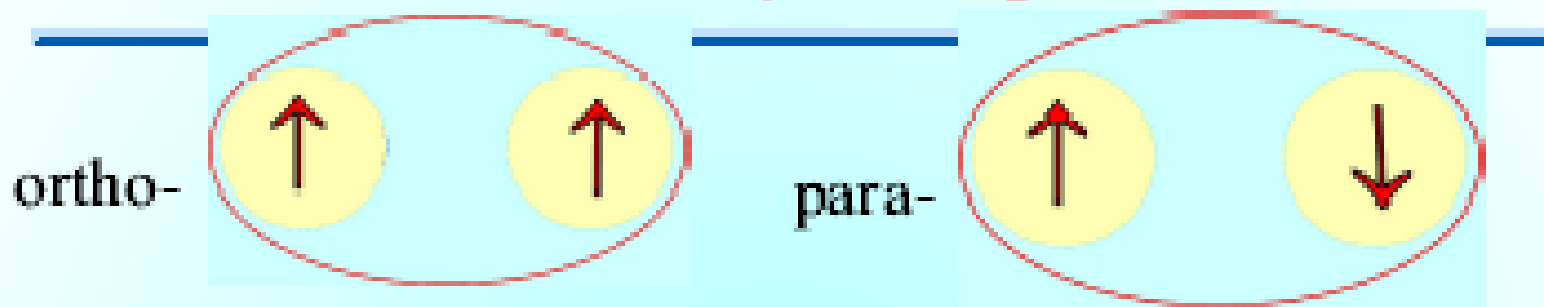
Toto značení bývá často nespecifické.



Specifické značení (izotop vodíku se u organické sloučeniny s více atomy vodíku nachází na žádaném místě)

⇒ vyžaduje speciální a cílené syntetické přístupy.

Jaderné izomery izotopů vodíku

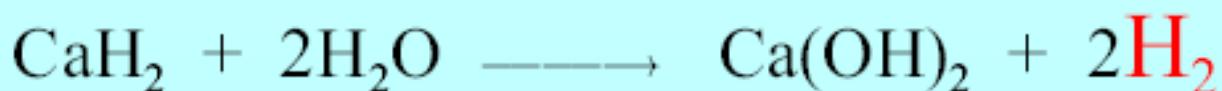
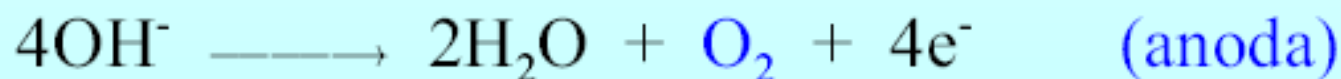
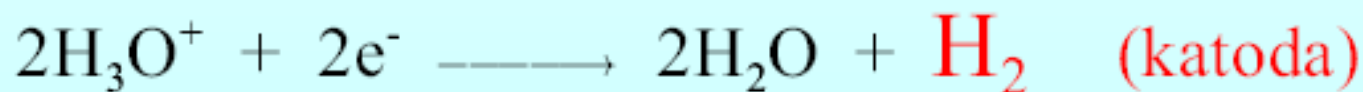
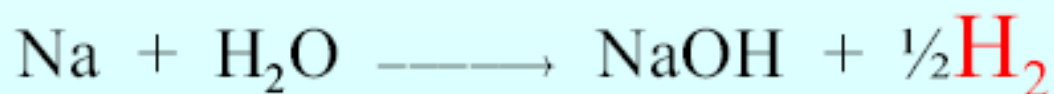


Pozn. Přeměna ortho → para je mírně exotermická ⇒ problémy s uskladněním kapalného vodíku

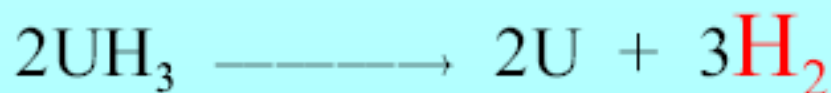
Příprava vodíku



"in statu nascendi"

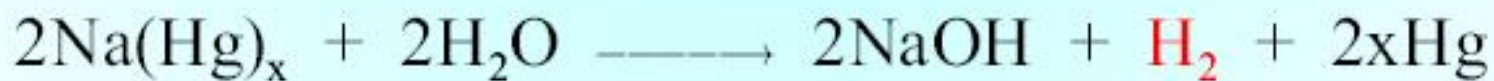
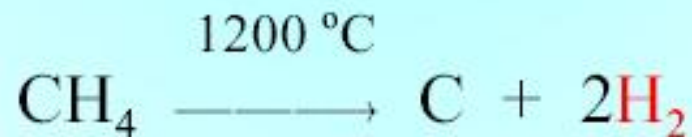
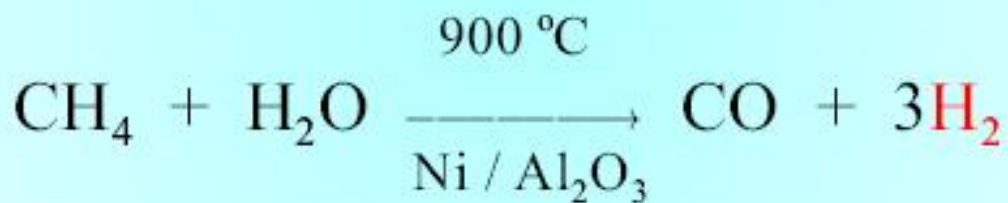
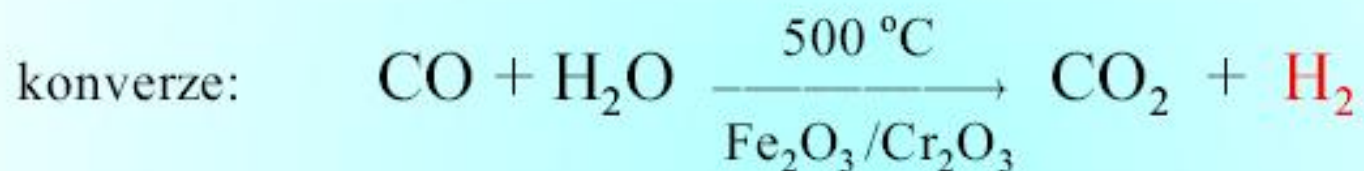
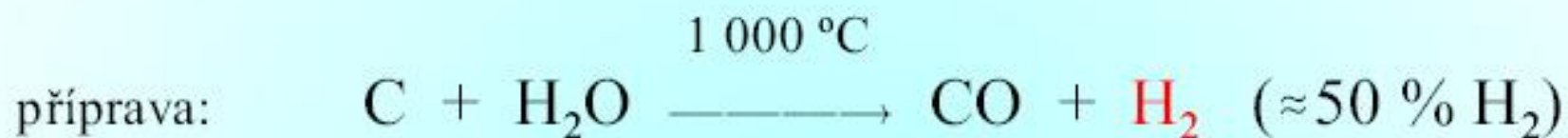


300 °C



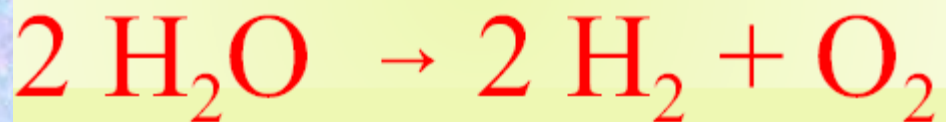
Výroba vodíku

vodní plyn



(rozklad sodíkového amalgámu při výrobě hydroxidu sodného)

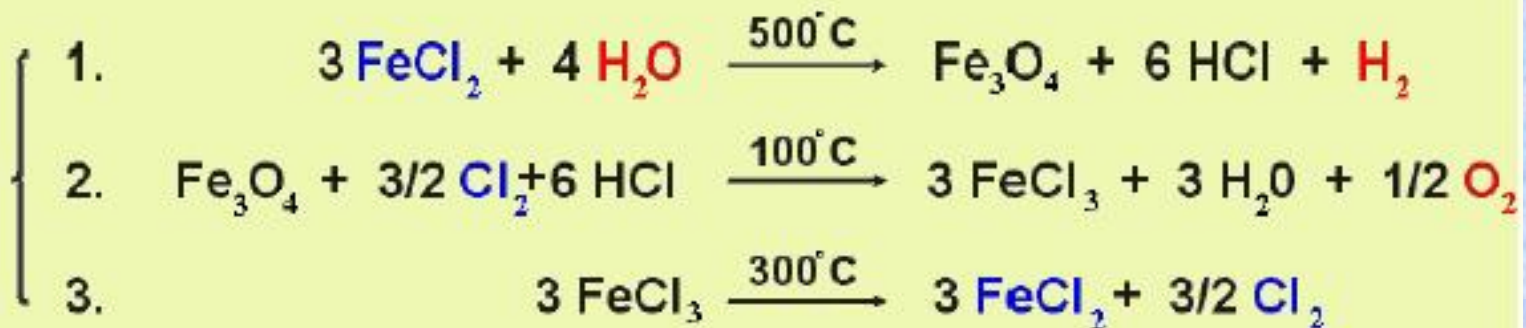
Chemický (neektrolytický) rozklad vody na její komponenty jako potenciální zdroj vodíku



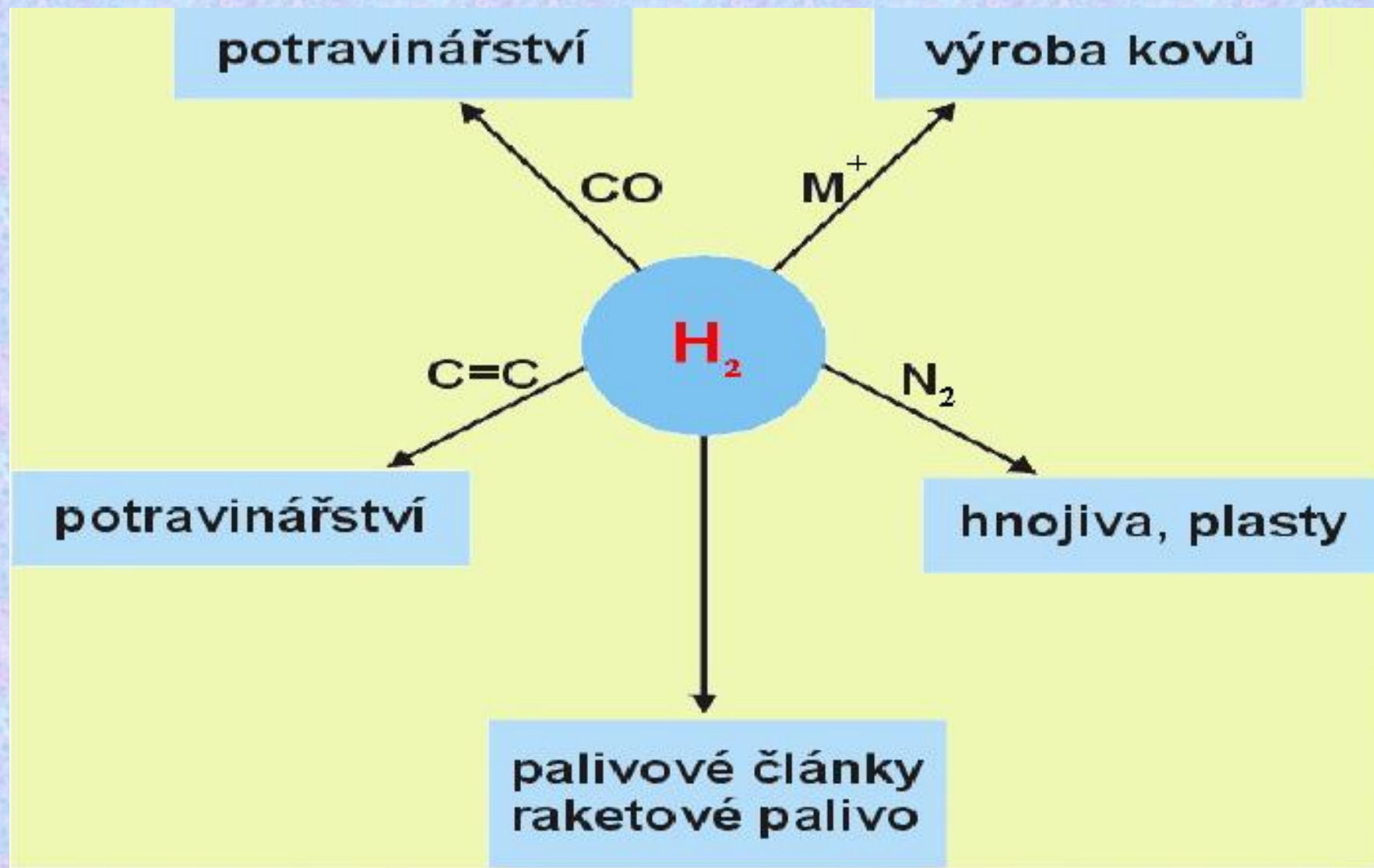
Posloupnost 1



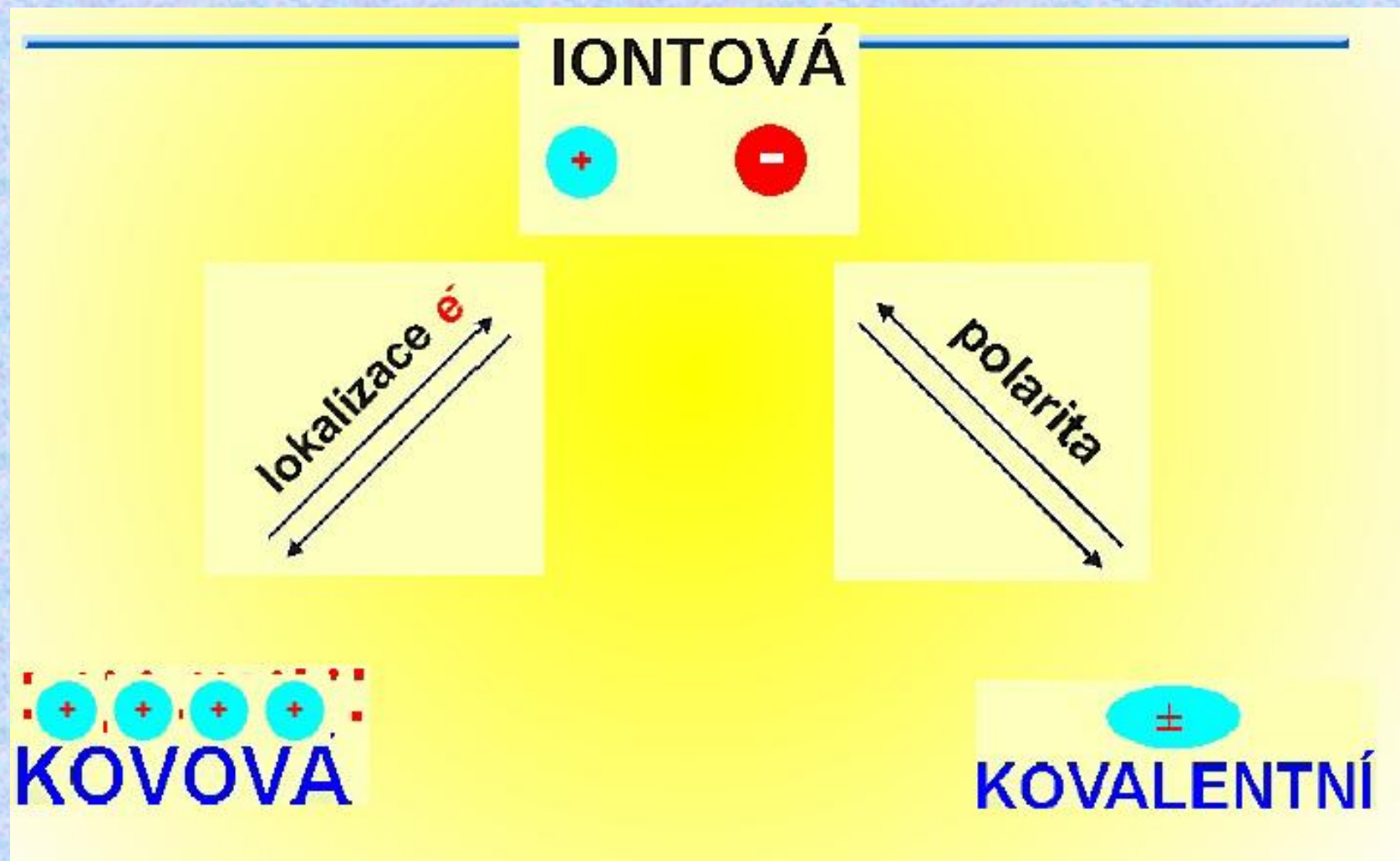
Posloupnost 2



Použití vodíku

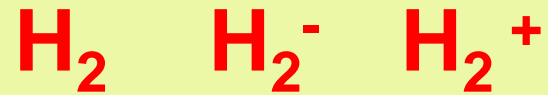


Vztah mezi vazbou iontovou, kovovou a kovalentní



Vazebné možnosti vodíku

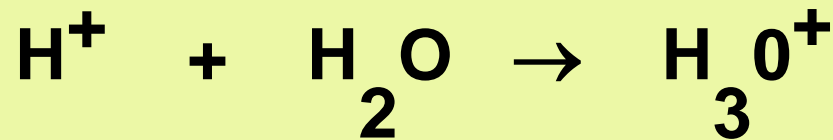
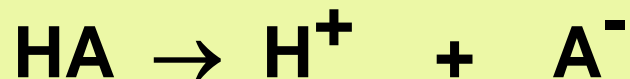
a) Tvorba molekulárních částic:



b) Tvorba atomových částic:

($1,5 \cdot 10^{-3}$ pm, pro srovnání běžné rozměry atomů jsou 50 - 220 pm)

H⁺ např. jako důsledek disociace kyselin, je velmi reaktivní a zpravidla hledá partnera pro stabilizaci



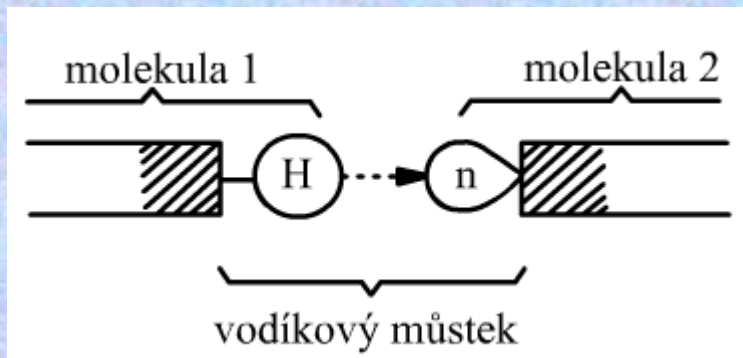
H⁻ vyskytuje se v procesu disociace iontových hydridů v tavenině, např. NaH

Vazebné možnosti vodíku

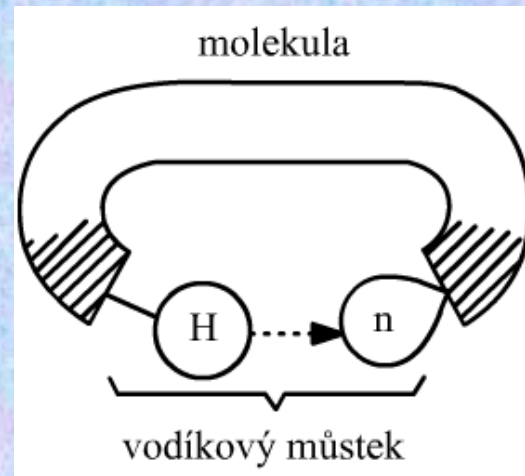
c) Tvorba vodíkových můstků:



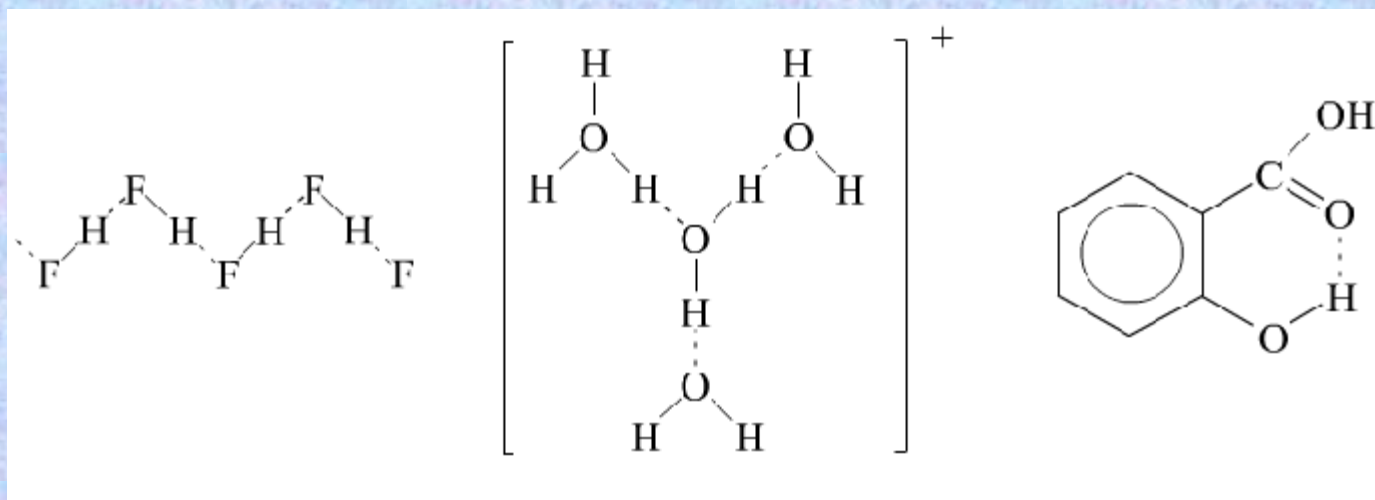
mají energii 10 – 60 kJ.mol⁻¹



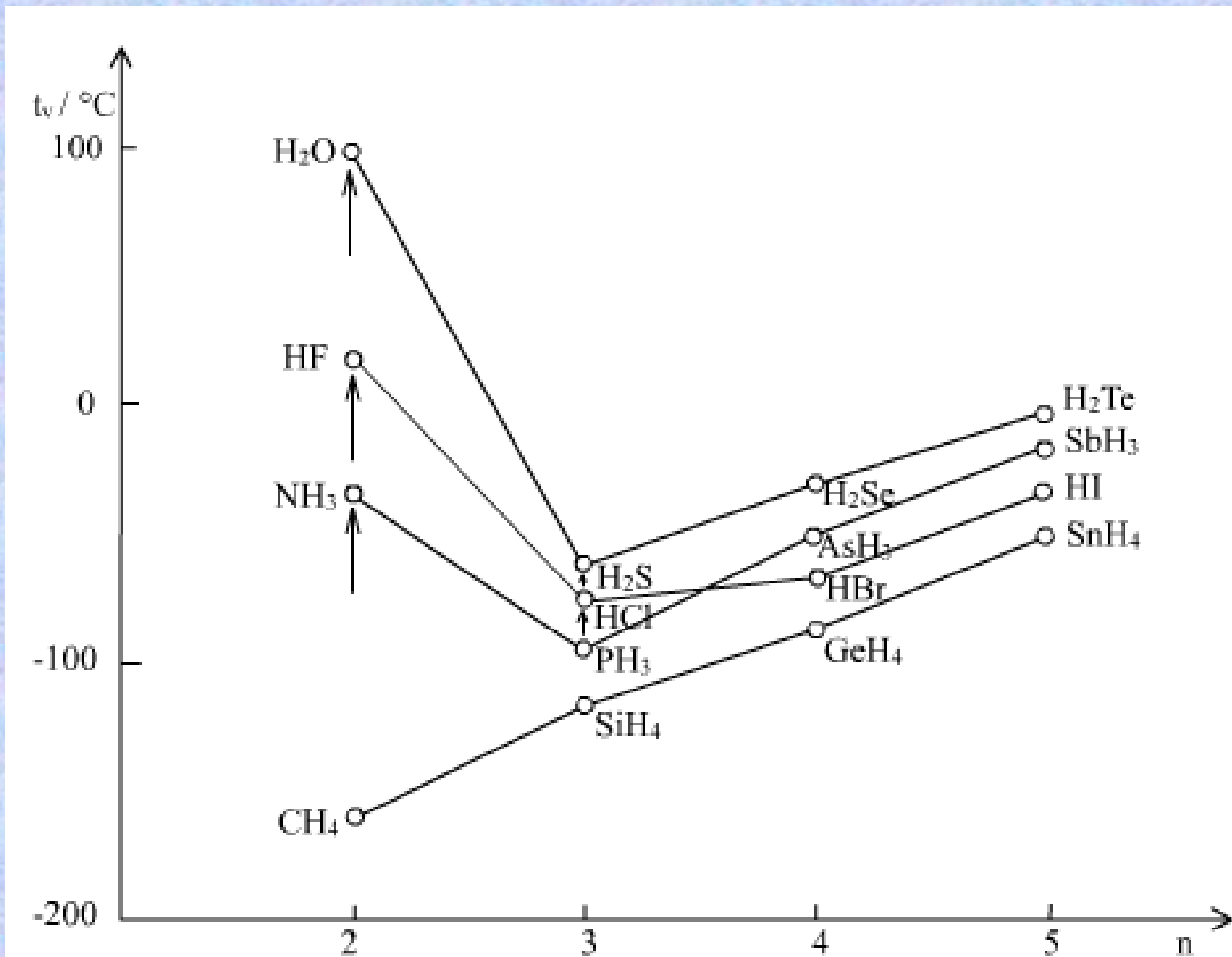
intermolekulární



intramolekulární



Teplota varu některých binárních sloučenin vodíku jako důsledek existence vodíkových můstků



Reaktivita vodíku

a) Redukční vlastnosti (typické)



b) Oxidační vlastnosti (iontové hydridy)



Binární sloučeniny vodíku (hydridy)

Iontové - 1., 2. a 3. skupina, LnH_2 ($\text{Ln}^{\text{III}}\text{H}_2\text{e}^-$)

Přechodné - 4. a 5. skupina, LnH_3

Kovové - Cr, Ni, Pd, ... (tuhé roztoky)

Kovalentní

Molekulové H_2O , NH_3 ,

Polymerní Be, Mg, 12. a 13. skupina

Iontové hydridy - výrazné redukční vlastnosti (podobně jako samotný sodík)



Alkalické kovy, ns¹

Lithium, sodík, draslík, rubidium, cesium, francium

- Alkalické kovy jsou stříbřité kovy, na čerstvém řezu lesklé, pouze cesium má zlatožlutý odstín.
- Je nutno uchovávat v inertní atmosféře, nebo v petroleji.
- Všechny prvky této skupiny jsou silně **elektropozitivní**
- **cesium je nejelektropozitivnější prvek** (nepočítáme-li radioaktivní francium).

Některé vlastnosti alkalických kovů

Prvek	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
atomové číslo	3	11	19	37	55	87
hustota	0,534	0,968	0,856	1,532	1,90	?
teplota tání C	180,5	97,8	63,2	39,0	28,5	27
teplota varu C	1347	881,4	765,5	688	705	667
kovový poloměr (pm)	152	186	227	248	265	?
iontový poloměr (pro k.č. 6, pm)	76	102	138	152	167	180
I. ionizační energie (eV)	5,390	5,138	4,339	4,176	3,893	4,0
II. ionizační energie (eV)	75,62	47,29	31,81	27,36	23,4	?
elektronegativita (Allred-Rochow)	0,97	1,01	0,91	0,89	0,86	0,86

Výskyt v minerálech

Li

lepidolit $\text{K}_2\text{Li}_3\text{Al}_4\text{Si}_7\text{O}_{21}(\text{OH},\text{F})_3$
spodumen $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$

Na



K

halit NaCl

trona $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

kryolit Na_3AlF_6

chilský ledek NaNO_3

karnalit $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

kainit $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

sylvín KCl

Rb

lepidolit

Cs

pollucit $\text{Cs}_4\text{Al}_4\text{Si}_9\text{O}_{26} \cdot \text{H}_2\text{O}$

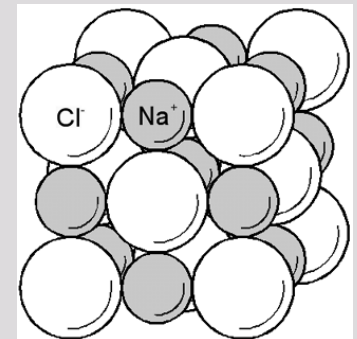
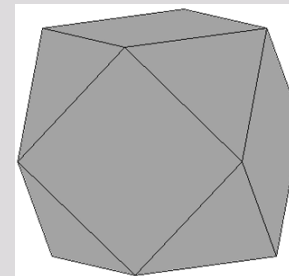
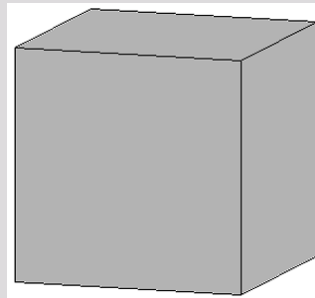


(jezero Bernic, Manitoba)

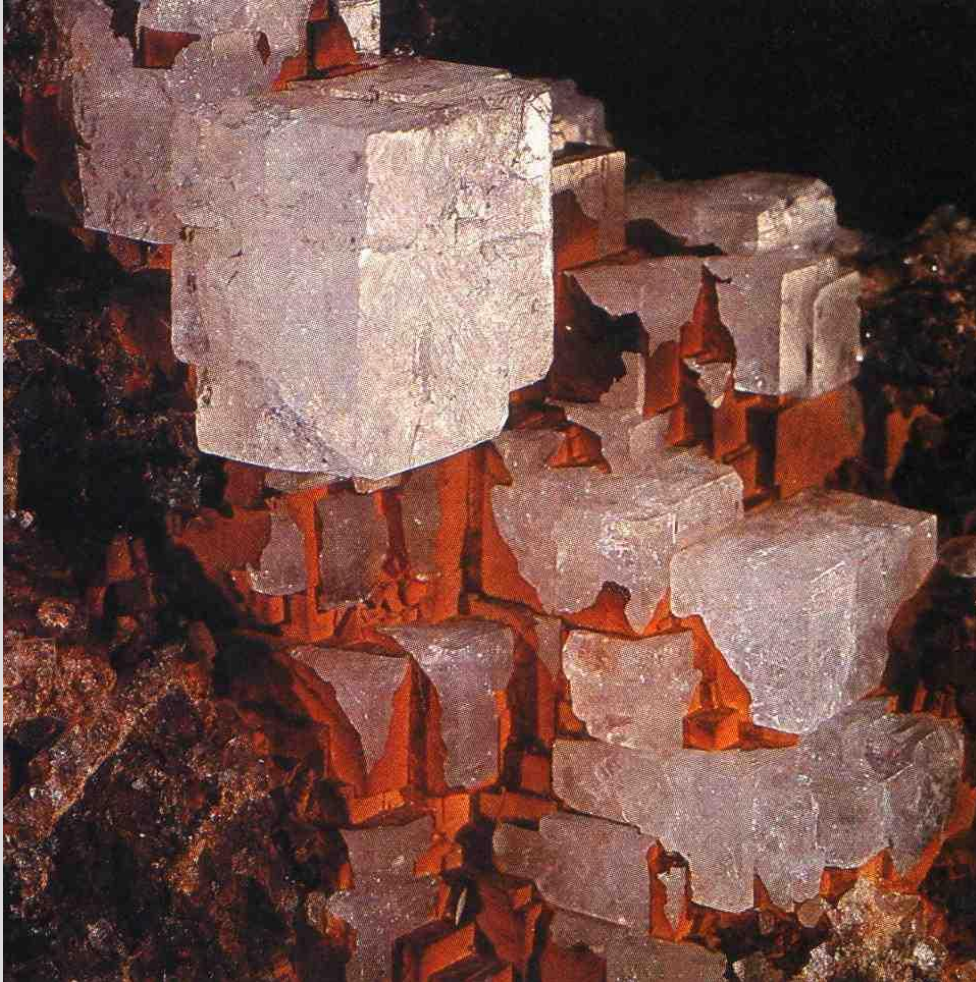
Fr

HALIT

- **Chemické zloženie:** NaCl
- **Tvrdosť:** 2
- **Vryp:** biely
- **Farba:** biela, do šeda, do ružova, modrastá, fialová, oranžová
- **Priehľadnosť:** priehľadná až priesvitná
- **Lesk:** sklený, mastný
- **Štiepaťnosť:** dokonalá
- **Lom:** lastúrnatý
- **Kryštalografická sústava:** kubická
- **Výskyt:** Solivar pri Prešove, Zbudza
- **Spríevodné minerály:** sylvín, sadrovec, polyhalit, anhydrit, karnalit, kieserit
- **Podobné minerály:** fluorit – má vyššiu tvrdosť a je nerozpustný vo vode; sylvín – má nepríjemnú horkú chuť
- **Testy:** Plameň farbí intenzívne žltá, má slanú chuť. Je rozpustný v studenej vode a po odparení tvorí lodičkovité stupňovité kryštály. Je mastný na dotyk. Ak obsahuje nečistoty, môže fluoreskovať.
- **Použitie:** v potravinárskom a v chemickom priemysle
- **Zaujímavosti:** Je zrejme 1. ťaženým nerastom od doby železnej. Poľské ložisko Wieliczka pri Krakove a tri obdobné v Rakúsku sú dnes turisticky mimoriadne atraktívne múzeá v podzemí.



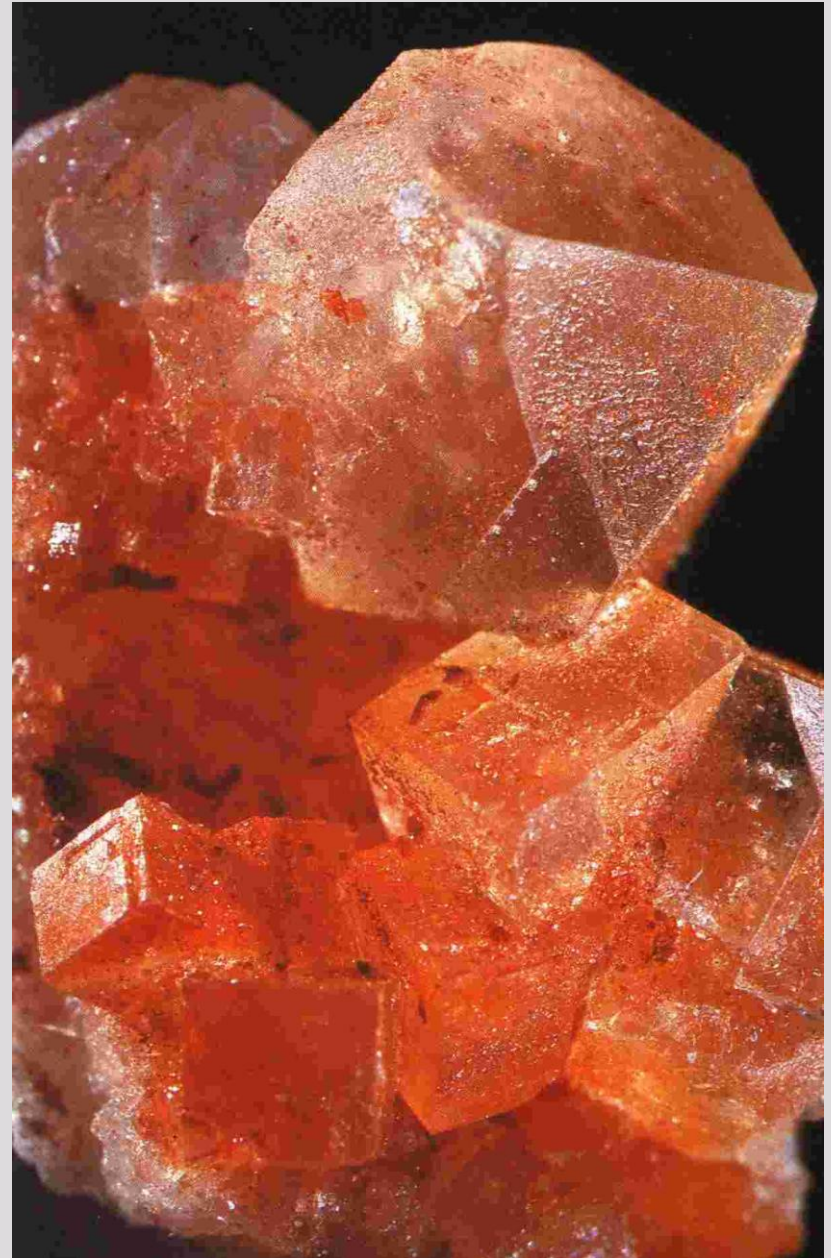
KRYOLIT



- **Chemické zloženie:** Na_3AlF_6
- **Tvrdosť:** 2,5 - 3
- **Vryp:** biely
- **Farba:** bezfarebná, biela, žltkastá, hnedá, fialová, čierna
- **Priehľadnosť:** priehľadná až priesvitná
- **Lesk:** sklený až perleťový, mastný
- **Štiepaťnosť:** dobrá
- **Lom:** nerovný
- **Kryštalografická sústava:** monoklinická
- **Výskyt:** Grónsko, Ural, Colorado
- **Sprievodné minerály:** siderit, fluorit, topás, galenit, pyrit, kremeň
- **Podobné minerály:** fluorit (má inú štiepaťnosť), topás (je tvrdší ako kryolit)
- **Testy:** Ľahko sa taví na bezfarebné sklo, je rozpustný v H_2SO_4 , čiastočne aj v HCl .
- **Použitie:** na zníženie bodu tavenia, pri výrobe hliníka elektrolýzou
- **Zaujímavosti:** Už v ohni zápalky sa stráca jeho zakalenie (prechod od kubickej modifikácie). Patrí k tzv. **geologickým termometrom**.

SYLVÍN

- **Chemické zloženie:** KCl
- **Tvrdosť:** 2
- **Vryp:** biely
- **Farba:** biela, do žltá, červenkastá, šedá, modrastá
- **Priehľadnosť:** priehľadná až priesvitná
- **Lesk:** sklený
- **Štiepatelnosť:** dokonalá
- **Lom:** lastúrnatý
- **Kryštalografická sústava:** kubická
- **Výskyt:** u nás sa nevyskytuje
- **Spríevodné minerály:** halit, kalcit, anhydrit
- **Podobné minerály:** halit – ale nie je horký
- **Testy:** Rozpúšťa sa v studenej vode a má horkú chuť.
- **Použitie:** na výrobu draselných hnojív pre poľnohospodárstvo, ako zdroj draslíka
- **Zaujímavosti:** Kryštály sylvínu musia byť chránené pred vzduchom, pretože sa v dôsledku prijímania vzdušnej vlhkosti rozpúšťajú.



Reaktivita alkalických kovů

Chemie je relativně jednoduchá a souvisí se snadným vznikem

ox. stavu **+ I**, výjimečně i **-I**

- tvorba především iontových sloučenin
- pouze u lithia se pozoruje častěji kovalentnější charakter vazeb
- chemie lithia se značně podobá chemii hořčíku (**diagonální podobnost**)

Li⁺ 76 pm Mg²⁺ 72 pm Na⁺ 102 pm

- tvorba komplexů není typická, nejznámější jsou komplexy s makrocyclickými ligandy (crowny)
- existence **Na⁻** je možná v komplexech v podobě makrobicyklických kryptátů

např. **[Na(krypt)]⁺Na⁻**

(vznikají reakcí kovového Na v přítomnosti aminu a makrocyclického ligandu a tvoří krystaly, kde centrální atom je uzavřen do trojrozměrné klece z donorových atomů makrocyclického ligandu)

Typické reakce alkalických kovů

- reakce s většinou prvků probíhají přímo
- na vzduchu se kovy pokrývají vrstvičkou oxidačních produktů – oxidy, peroxidy, hyperoxidy, hydroxidy, uhličitany alkalických kovů

Redukční účinky alkalických kovů

Reakce s vodou



Reakce nekovových halogenidů

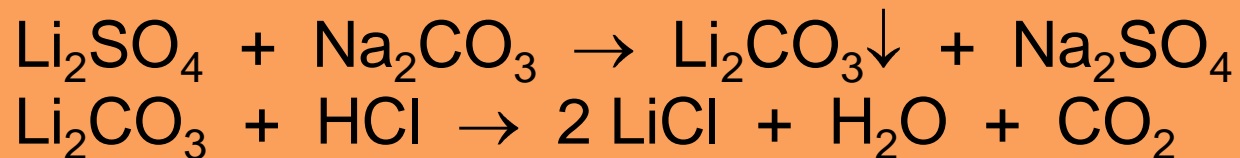


Výroba lithia

Lithium: elektrolýza taveniny **LiCl** (55 %) a **KCl** (45 %) při teplotě 450 °C

Výroba LiCl

- vyžíhaný spodumen se extrahuje konc. kyselinou sírovou a síran lithný se převede na chlorid lithný



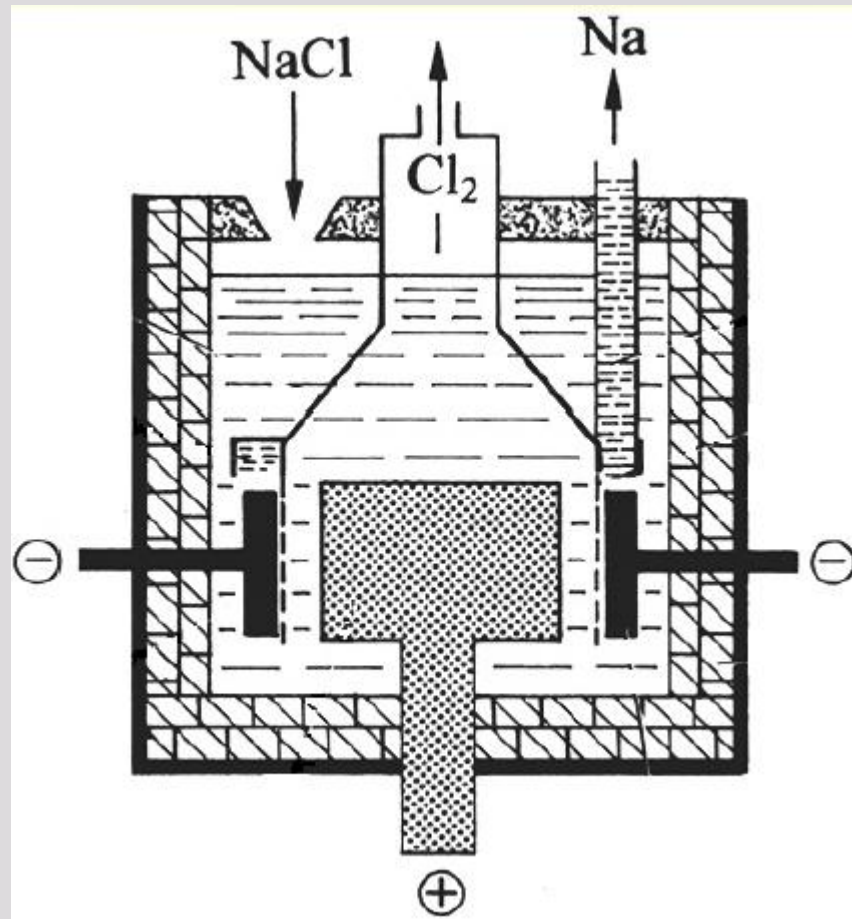
- spodumen se žihá s vápencem a louží se pak vodou ... LiOH, který se s HCl převede na chlorid lithný

Li má **nejnižší hustotu vůbec**

jeho slitiny s hořčíkem a hliníkem (např. tzv. LA141 o složení 14 % Li, 1 % Al a 85 % Mg) slouží jako **konstrukční materiál v kosmické technice.**

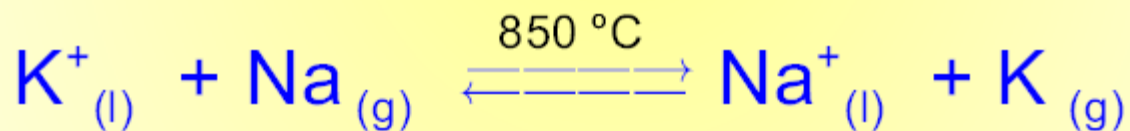
Výroba sodíku

Sodík: elektrolýza taveniny $\text{NaCl} / \text{CaCl}_2$ (4:6) při teplotě $580\text{ }^\circ\text{C}$
(samotný NaCl taje při $808\text{ }^\circ\text{C}$)

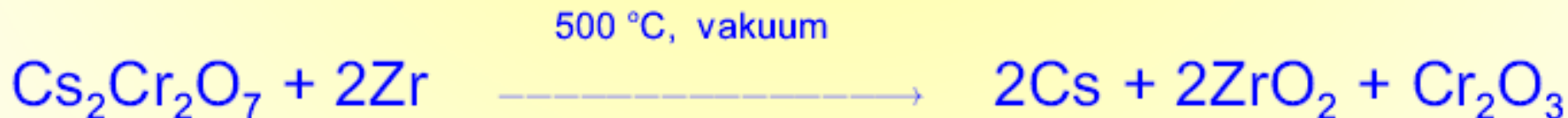


Výroba ostatních alkalických kovů

Draslík: elektrolýza KCl , redukce taveniny **KCl** sodíkem

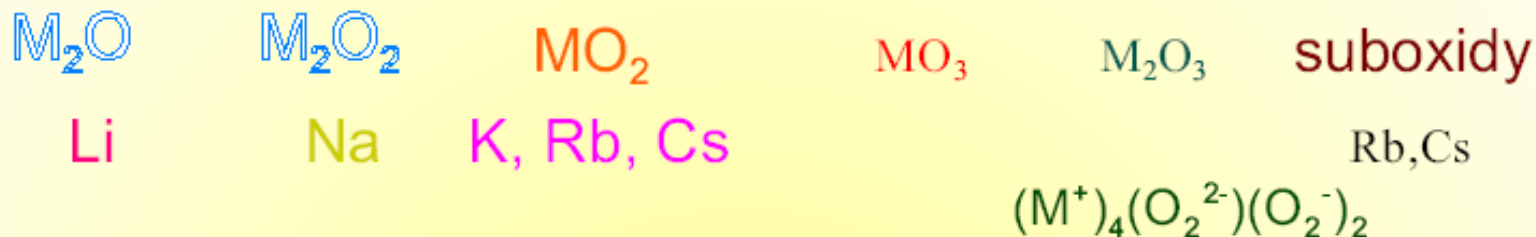


Cesium: redukce taveniny **dichromanu cesného** zirkoniem

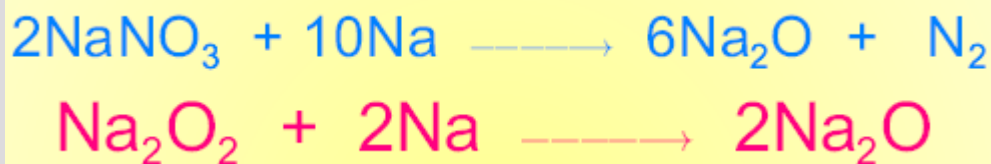


Sloučeniny alkalických kovů s kyslíkem

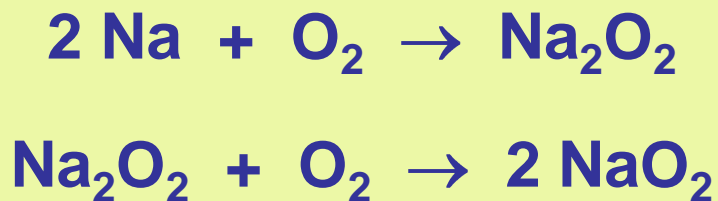
Alkalické kovy tvoří s kyslíkem: oxidy (O^{2-}), peroxidy (O_2^{2-}), hyperoxidy (O_2^-), příp. suboxidy



Výroba Na_2O



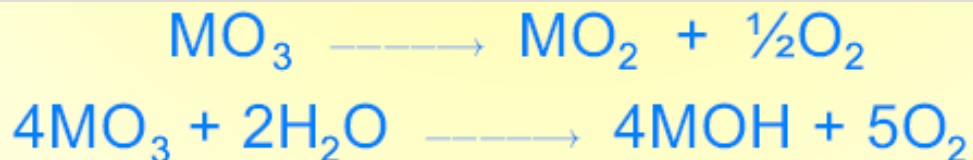
Výroba peroxidu
a hyperoxidu sodného



Vznik ozonidů

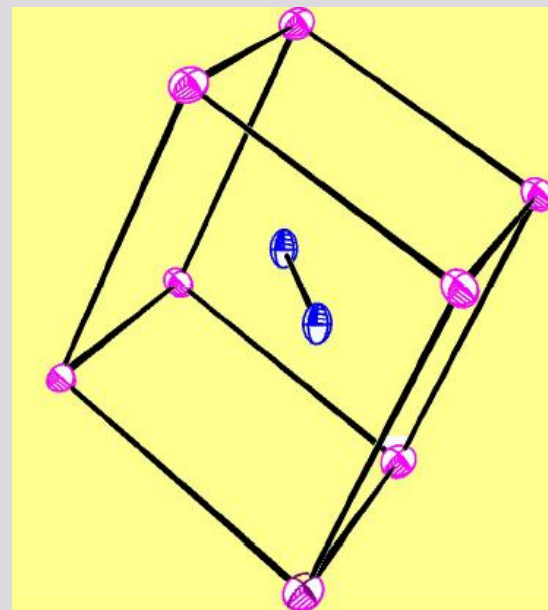
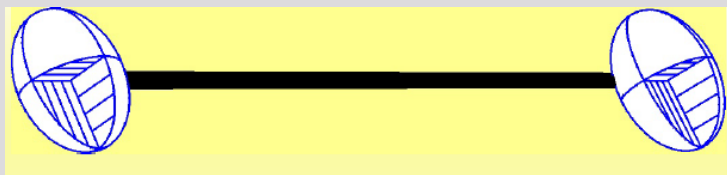


Reakce ozonidů

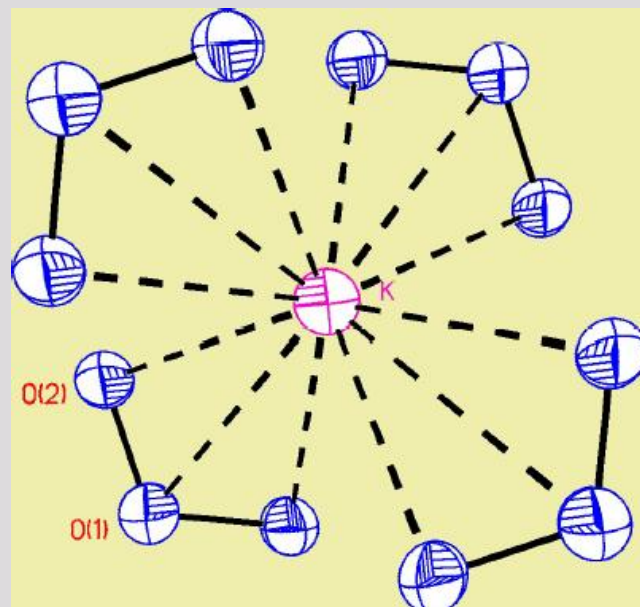
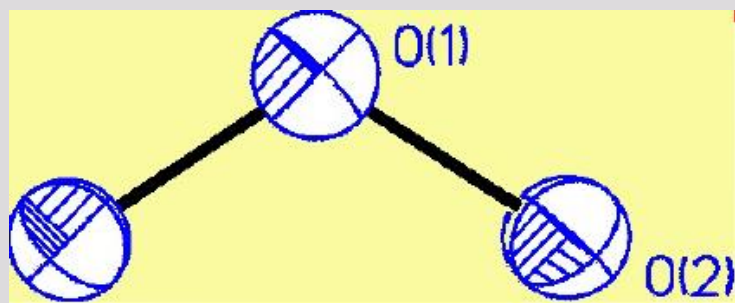


Struktury některých kyslíkatých sloučenin

Hyperoxid KO_2



Ozonid KO_3

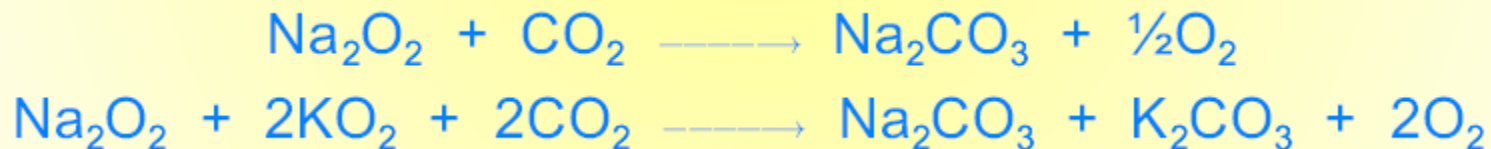


Praktické aplikace kyslíkatých sloučenin sodíku

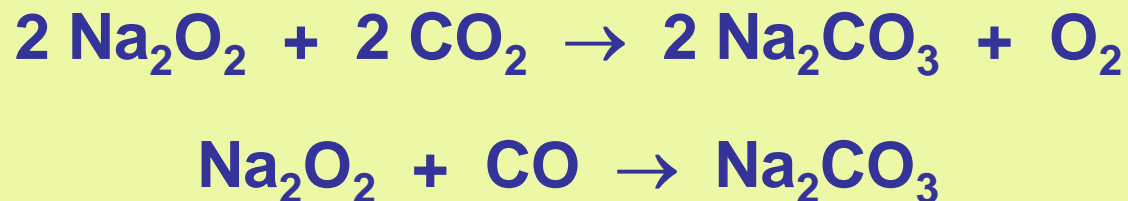
Reakce peroxidu sodíku s vodou vede k přípravě peroxidu vodíku



Reakce peroxidu sodíku s CO_2 vede k přípravě uhličitanů alkalických kovů



Reakce peroxidu sodíku s CO a s CO_2 jsou využívány v **dýchacích přístrojích** (hasiči, ponorky, kosmické lodě):



Sloučeniny alkalických kovů se sírou

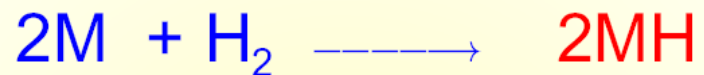
Na_2S	KHS	M_2S_x	Li	Na	K, Rb, Cs
			$x = 2$	5	6

Sulfidy alkalických kovů jsou :

- ❖ rozpustné ve vodě
- ❖ krystalují s mnoha molekulami vody
- ❖ podléhají hydrolýze

Hydridy alkalických kovů

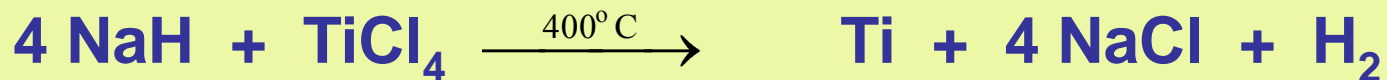
Vznikají přímou syntézou
(nejstálejší je LiH)



Redukční účinky:



Reakce LiH je živá, s NaH a dalšími až explozivní



Výroba mravenčanu sodného



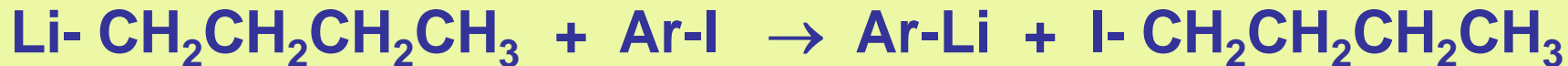
Tvorba komplexních hydridů (význam v organické syntéze)



Karbidy alkalických kovů a organokovové sloučeniny

Příprava acetylidů $M + C_2H_2 \longrightarrow M_2C_2$ u Li existuje i $LiHC_2$

Příprava alkyl a aryl lithia (používají se alkylacím a arylacím)



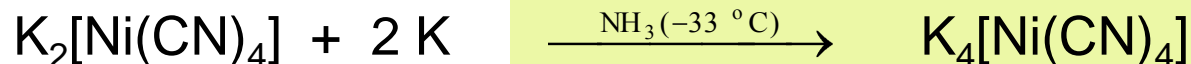
- reakční rozpouštědla jsou **petrolether, cyklohexan, benzen, diethylether**
- jsou velice citlivé na vodu a vzdušnou vlhkost, ale i na vzdušný kyslík a oxid uhličitý.
- pracuje se s nimi výhradně v **inertní atmosféře**.

Sloučeniny alkalických kovů s dusíkem

Lithium tvoří s dusíkem přímou reakcí Li_3N a Li_2NH

Roztoky alkalických kovů v kapalném amoniaku:

- vznikají rozpuštěním alkalického kovu v kapalném amoniaku jako **intenzivně modré roztoky**
- mají velmi silné redukční účinky a jsou mnohostrannými redukčními činidly, použitelnými v mnoha případech, kdy jiné prostředky selhávají



- z barvy, magnetických a elektrických vlastností lze usoudit na přítomnost **solvatovaných elektronů**, které jsou obklopeny dvěma až třemi molekulami amoniaku
- roztoky nejsou příliš stálé a přecházejí na amidy



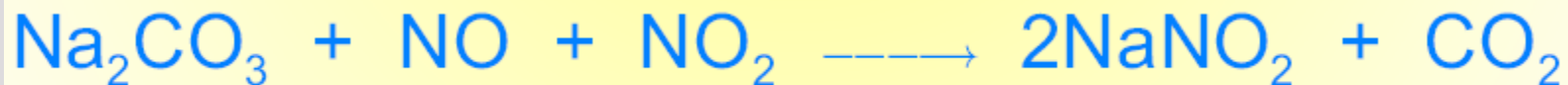
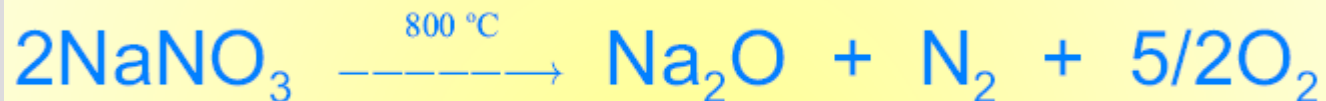
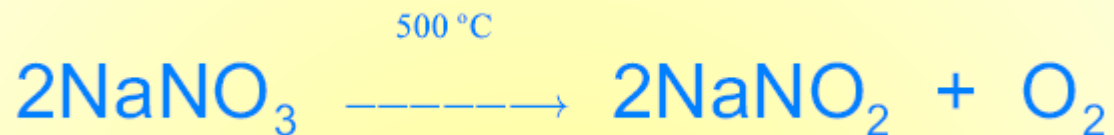
Pozn.: Podobné roztoky vznikají i při rozpouštění alkalických kovů v aminech, polyetherech apod.

Soli alkalických kovů

Obecné vlastnosti:

- kationty jsou bezbarvé
- chemické vlastnosti solí alkalických kovů jsou ve velké většině dány charakterem **centrálního atomu aniontové složky (tedy i jejich barva)**
- vznikají nejčastěji **neutralizací** příslušných kyselin a odpovídajícími hydroxidy alkalických kovů
- většina těchto solí je **dobře rozpustná ve vodě**, kde se chovají jako silné elektrolyty
- soli slabých kyselin jsou částečně hydrolyzovány
- analyticky využitelné málo rozpustné **soli sodné** jsou pouze hexahydroxoantimoničnan sodný $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ a octan sodno-zinečnato-uranylový $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- **ostatní ionty alkalických kovů** je možno srážet jako **chloristany**, **hexanitrokobaltitany**, **tetrafenylboritany**, případně **hexachloroplaticitany**.

Dusičnany alkalických kovů



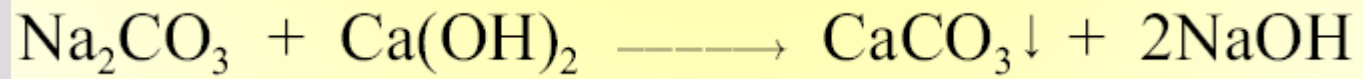
Halogenidy alkalických kovů

Existují všechny

Technicky důležité sloučeniny alkalických kovů

Hydroxid sodný

a) Výroba NaOH kaustifikací sody – dnes je zastaralá



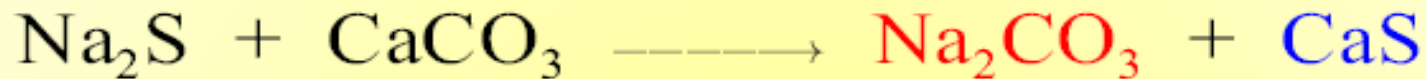
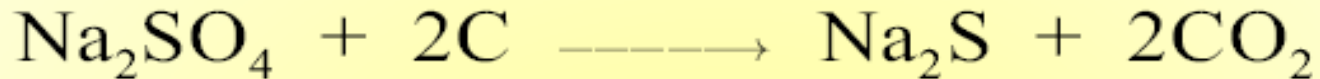
b) Výroba NaOH elektrolýzou solanky (až 70 % roztok NaCl ve vodě)

Metoda difragmová

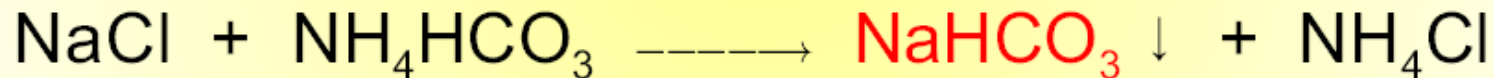
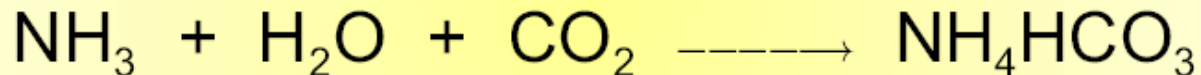
Metoda amalgámová

Technicky důležité sloučeniny alkalických kovů

Soda (Le Blancův způsob)



Soda (Solvayův způsob) ze solanky

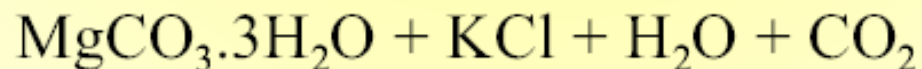


NaHCO_3 se termicky rozkládá (kalcinuje) na Na_2CO_3

Pozn: k salmiaku se přidá $\text{Ca}(\text{OH})_2$ uvolněný NH_3 se zavede zpět do výroby.
⇒ Jediným odpadem je CaCl_2 – slouží jako součást posypového materiálu silnic.

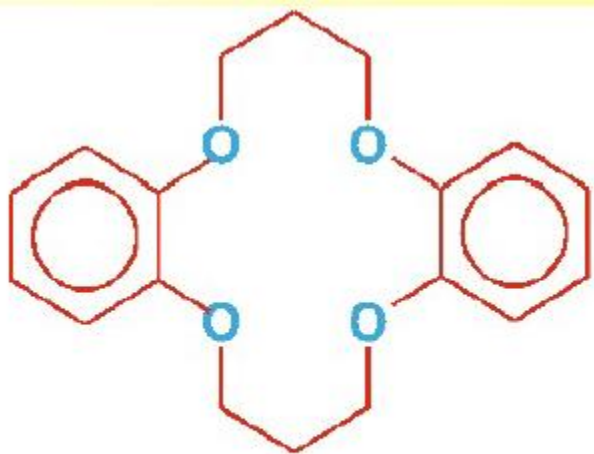
Technicky důležité sloučeniny alkalických kovů

Potaš (Engelova metoda)

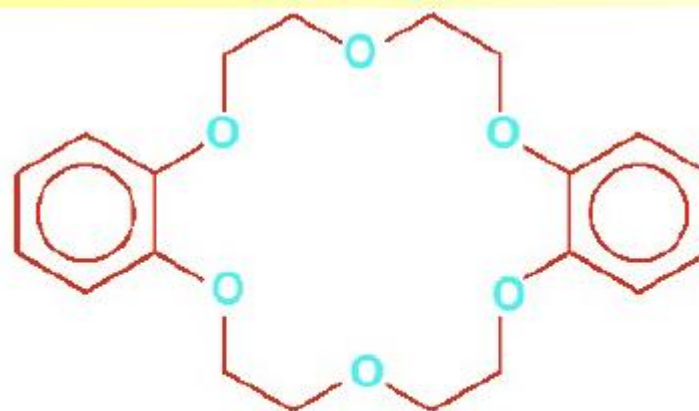


Komplexy alkalických kovů s makrocyclickými ligandy

Crown-ethery

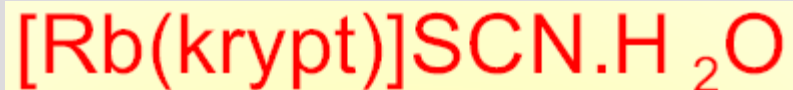


Dibenzo-14-crown-4

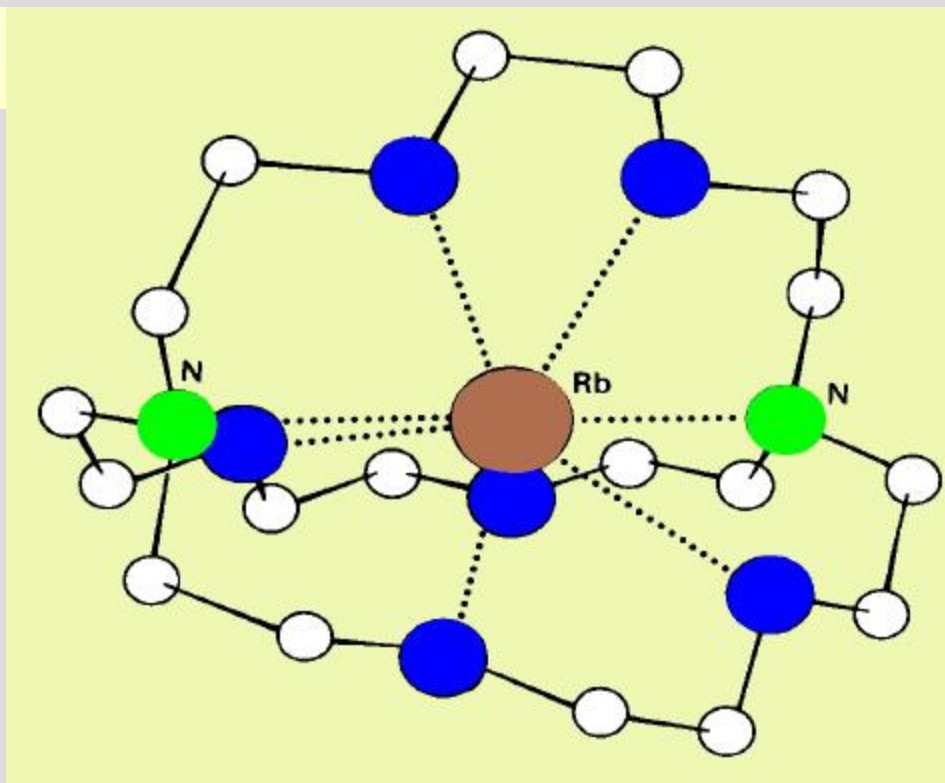
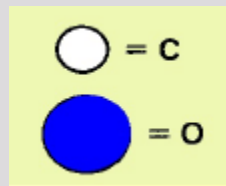
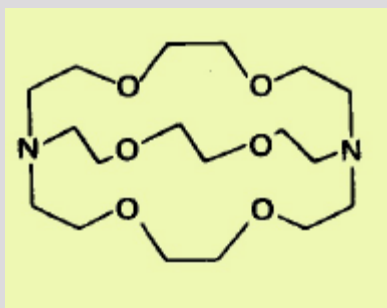


Dibenzo-18-crown-6

Komplexy alkalických kovů s makrocyclickými ligandy (kryptandy)



A)



B)



natrid (resp. sodid)

2. skupina PS, ns^2

Beryllium, hořčík, vápník, stroncium, baryum, (radium)



Kovy alkalických zemin

- **typické kovy**
- **chemie Be a Mg se poněkud liší od chemie alkalických zemin**
- **Be tvoří řadu sloučenin s kovalentní vazbou**
- **elektropozitivita ve skupině roste směrem dolů**
- **typický oxidační stupeň $II+$**

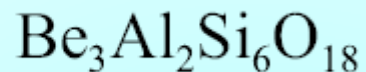
Některé vlastnosti prvků 2. skupiny PS

Prvek	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
atomové číslo	4	12	20	38	56	88
hustota (g/cm ³)	1,848	1,738	1,55	2,63	3,62	5,5
teplota tání C	1287	649	839	768	727	700
teplota varu C	2500	1105	1494	1381	(1850)	(1700)
kovový poloměr [pm]	112	160	197	215	222	?
I. ionizační energie [eV]	9,32	4,64	6,11	5,69	5,21	5,28
II. ionizační energie[eV]	18,21	15,03	11,87	10,98	9,95	10,10
elektronegativita (Allred-Rochow)	1,47	1,20	1,04	0,99	0,97	0,97

Beryllium

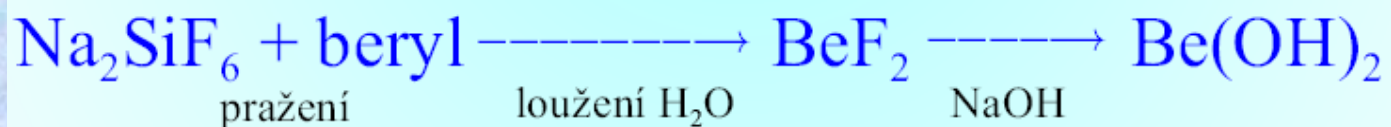
Výskyt beryllia:

Beryl



smaragd 2 % Cr

Výroba beryllia:


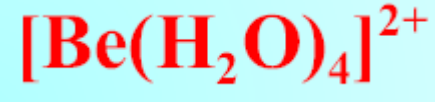


(Ize použít i kryolit Na_3AlF_6)

Přímé reakce beryllia:

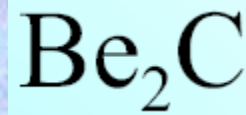


Vlastnosti beryllia

- t. t. 1300 °C
- Chemie Be se podobá chemii Al – **diagonální podobnost**
- S vodou reaguje neochotně (pokrývá se vrstvičkou tvorby špatně rozpustného hydroxidu na povrchu)
- Rozpouští se v kyselinách za vzniku H₂, ve vodných roztocích neexistuje,  ale pouze v podobě hydratovaných iontů 
- V konc. HNO₃ se pasivuje
- Rozpouští se a roztocích alkalických hydroxidů – **je amfoterní**
- V přítomnosti ligandů tvoří ochotně tetraedrické komplexy – **SP³ (T_d)**
- **Rozpustné sloučeniny beryllia jsou jedovaté !!**

Sloučeniny beryllia

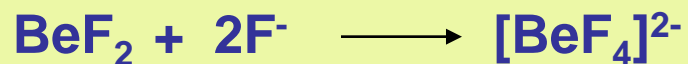
Jednoduché sloučeniny beryllia:



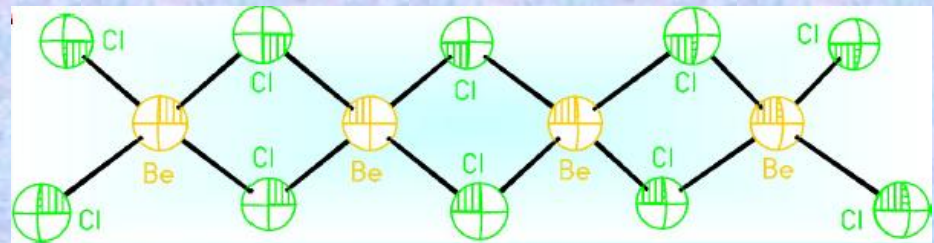
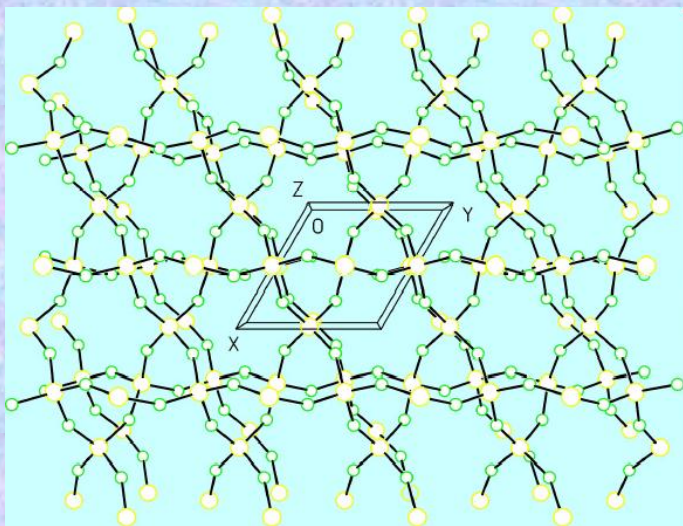
b.t. 2570 °C

Mohsova stupnice tvrdosti 9

Halogenidy beryllia

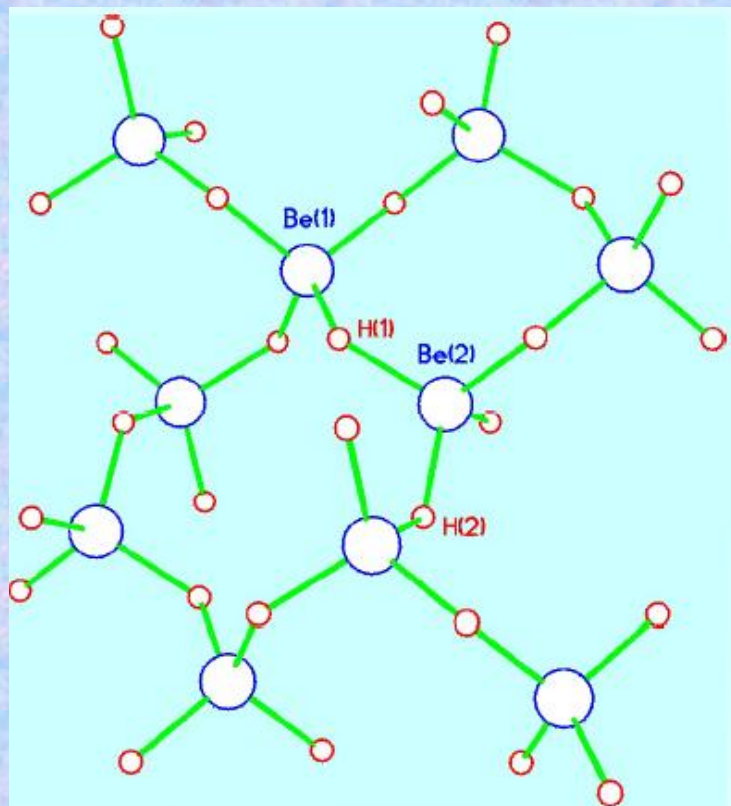


Ostatní halogenidy se připravují
přímou syntézou nebo reakcí se
suchým HHal



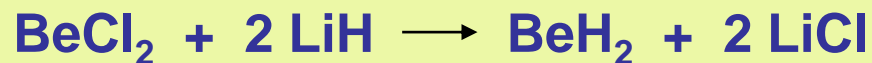
Sloučeniny beryllia

Hydrid beryllnatý

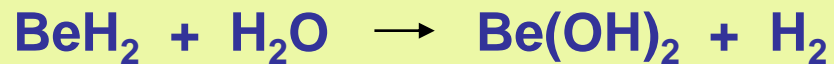


vysoce polymerní

Příprava: (nelze připravit přímou syntézou)



Hydrolýza:



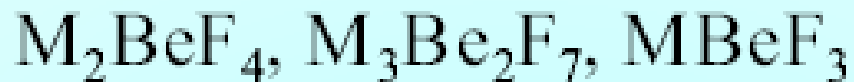
Solvolýza: zde konkrétně methanolýza



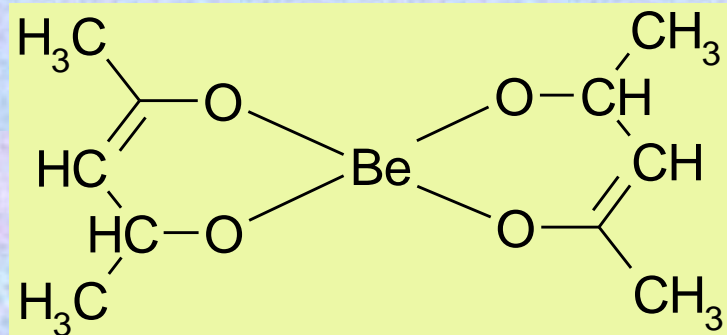
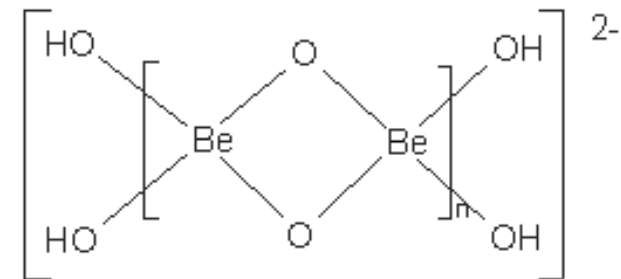
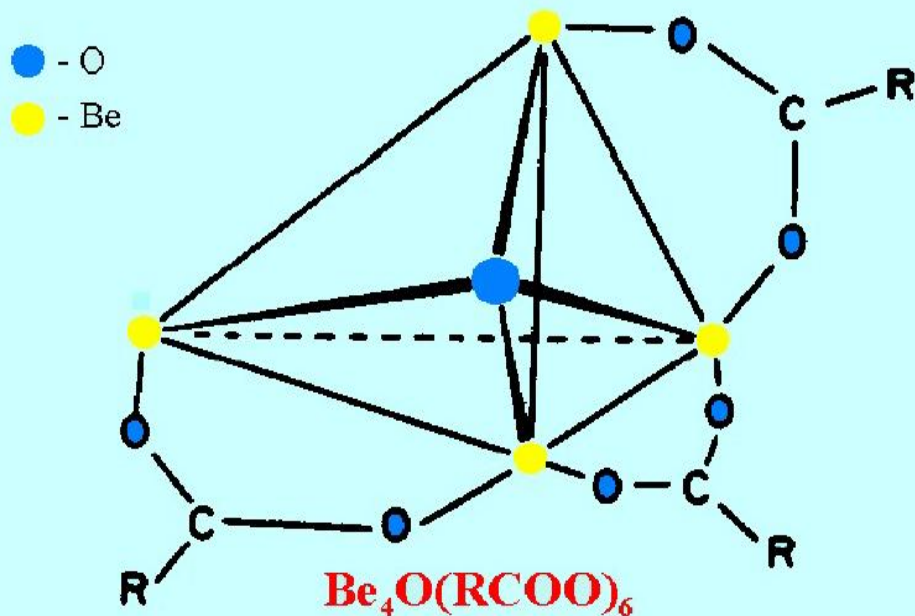
Komplexní sloučeniny beryllia

Ve vodě sloučeniny beryllnaté pomalu hydrolyzují: $\Rightarrow [\text{Be}(\text{OH})]_n^{n+}$

Komplexní fluoridy:



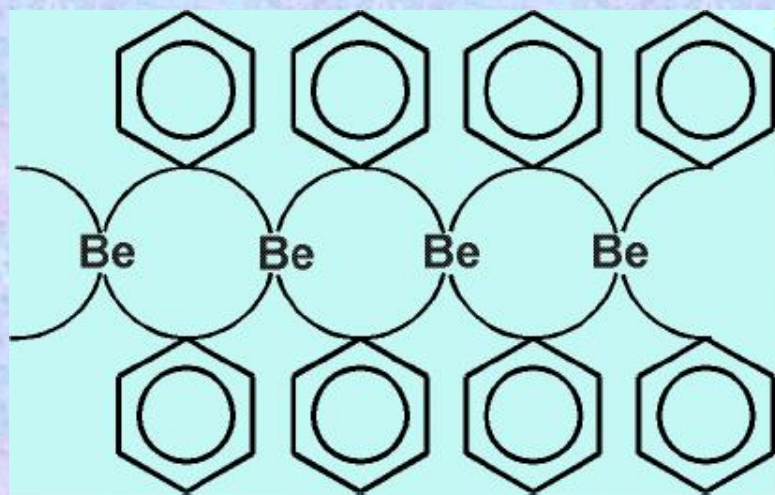
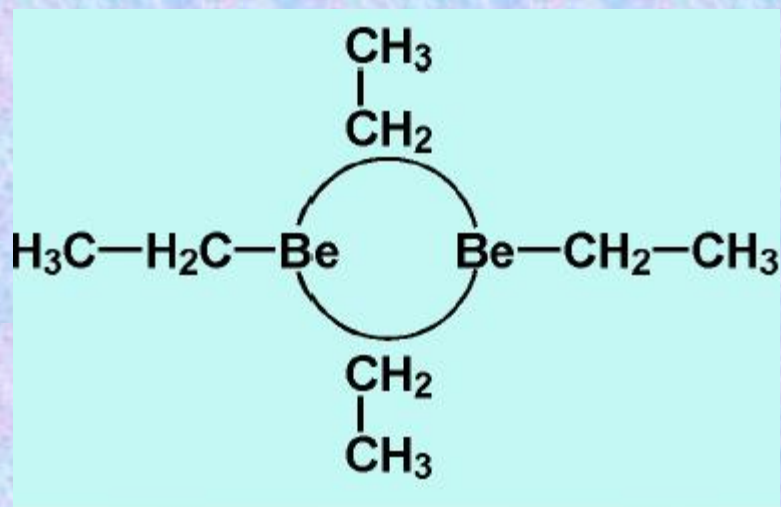
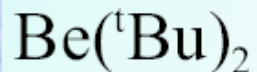
Další komplexy:



acetylacetonát beryllnatý

Organokovové sloučeniny beryllia

(přímá vazba Be – C)



$[\text{Fe}^{\text{II}}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$
bis(cyklopentadienyl)železnatý komplex



$[\text{Be}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$

sendvičový typ komplexu

Použití beryllia a jeho sloučenin

➤ Okénka rtg. a GM trubic – málo absorbuje záření

➤ Berylliové bronzy, např. **Be/Cu**

➤ Výroba tritia ${}^9_4\text{Be} + {}^2_1\text{H} \text{ -----} > 2 {}^4_2\text{He} + {}^3_1\text{H}$

➤ Neutronnový zdroj ${}^{241}\text{Am} / \text{Be}$

Hořčík

Výskyt hořčíku:

2.76 %

v mořské vodě \approx 0.13 %

dolomit $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$

magnezit MgCO_3

brucit $\text{Mg}(\text{OH})_2$

kainit $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

periklas MgO

epsomit $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

epsomit

karnalit

olivín

mastek (talek)

azbestu

spinel (polodrahokam)

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$

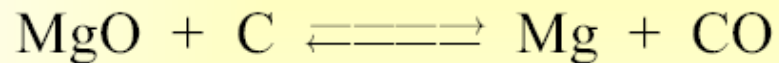
$(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$

$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

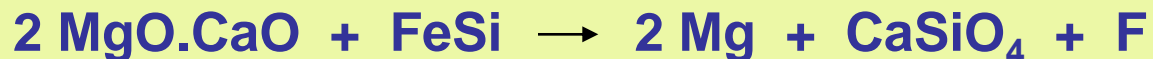
$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

MgAl_2O_4

Výroba hořčíku:



300 000 tun/rok



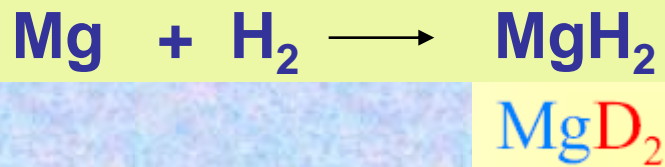
ferrosilicium

elektrolýza taveniny MgCl_2

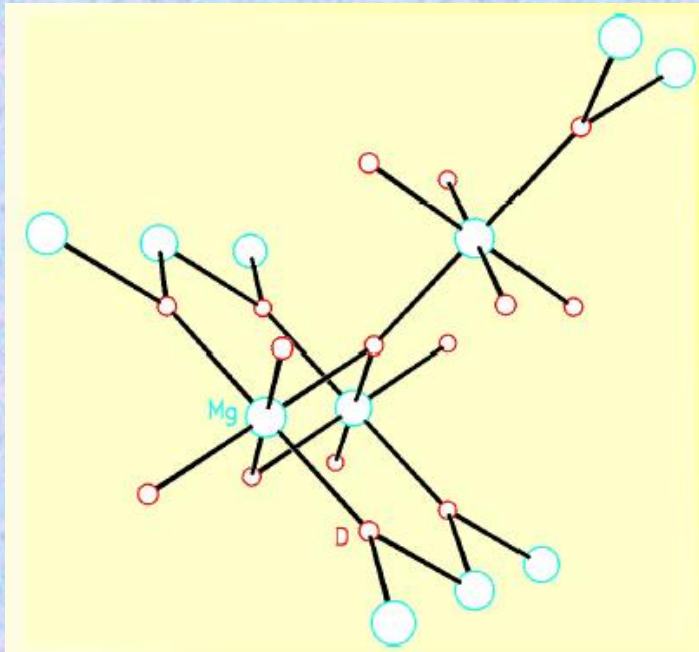
Vlastnosti hořčíku

- Tvorba Mg^{2+}
- S vodou reaguje neochotně (pokrývá se vrstvičkou tvorby špatně rozpustného hydroxidu na povrchu)
- Rozpouští se v kyselinách za vzniku H_2 , ve vodných roztocích existuje v podobě v podobě hydratovaných iontů
- Nerozpouští se roztocích alkalických hydroxidů – **není amfoterní**
- Hoří i ve vodních parách (nelze hasit vodou)

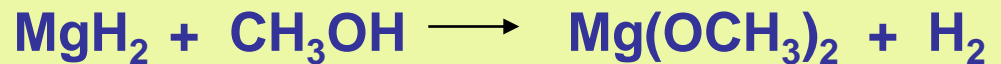
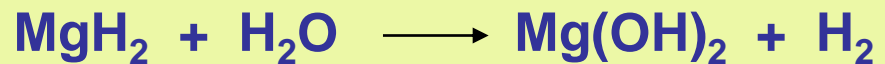
Hydrid hořečnatý



Přímá syntéza za tlaku 20 MPa
a katalýzy MgI_2

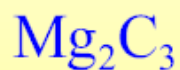


Reakce s vodou a alkoholy:
(analogicky jako u Be)

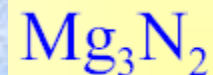


Ostatní binární sloučeniny hořčíku

Karbidy:



Nitrid:



Halogenidy:



bezvodé jsou méně stabilní jako beryllnatá analoga

F⁻ - špatně rozpustný



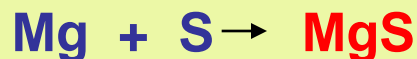
podstata tuhnutí tzv. Sorellova cementu směs žíhaného $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a konc. roztoku MgCl_2 – tuhne během několika hodin

Hydroxid:

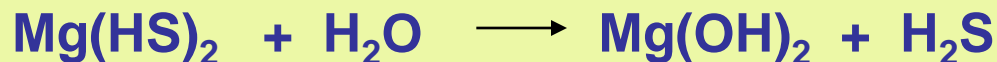
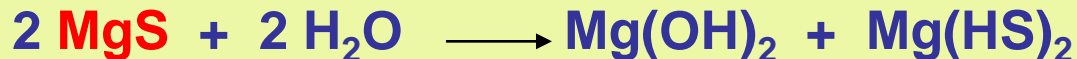


neamfoterní

Sulfid:



ve vodě hydrolyzuje



Významné soli hořčíku

Uhličitany:

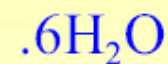
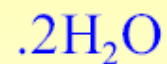


nerozpustné

Analyticky významná reakce pro gravimetrické stanovení fosforu:



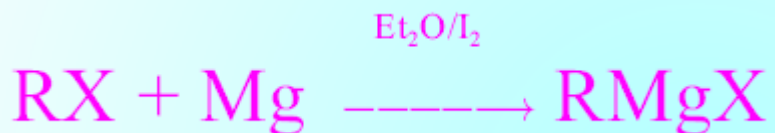
Chloristan hořečnatý
jako jedno z nejlepších
sušidel:



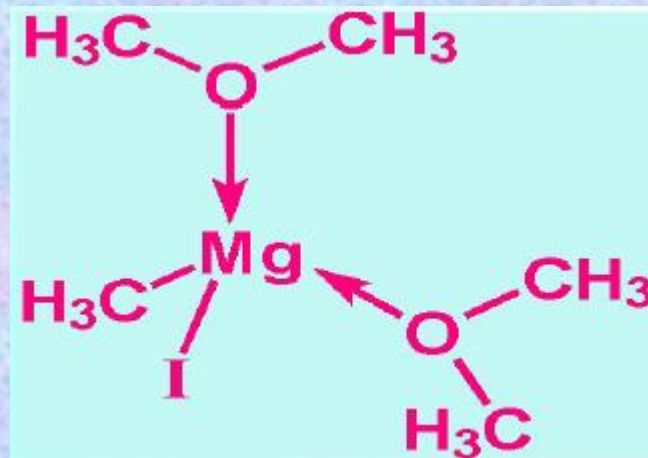
anhydron

Organokovové sloučeniny hořčíku

Grignardova činidla:

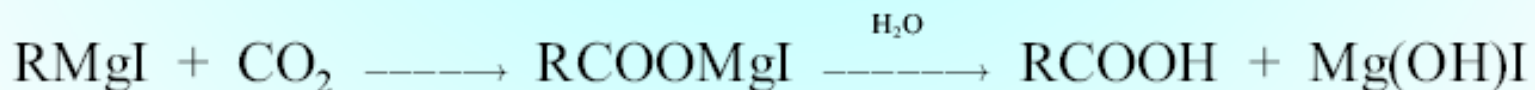
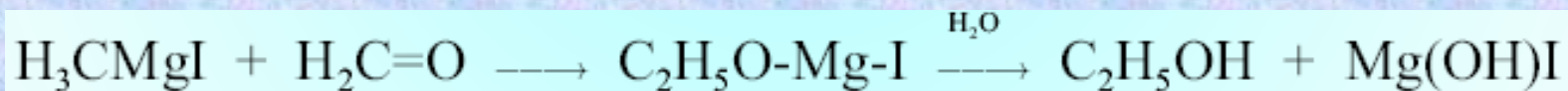
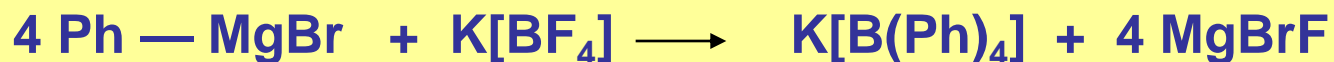
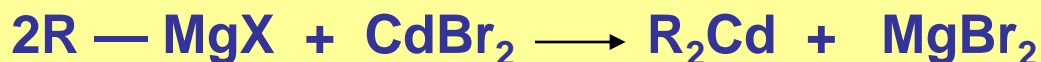
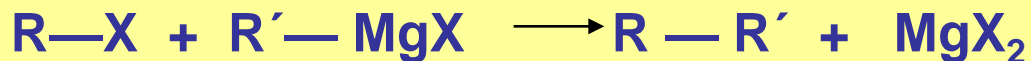


RX = alkyl- nebo arylhalogenid

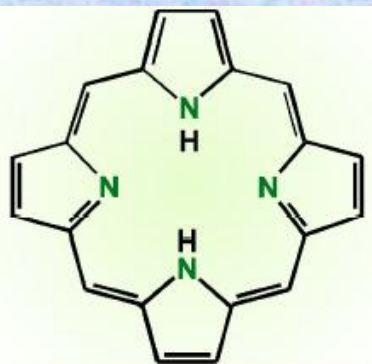


krystalují jako dietherát

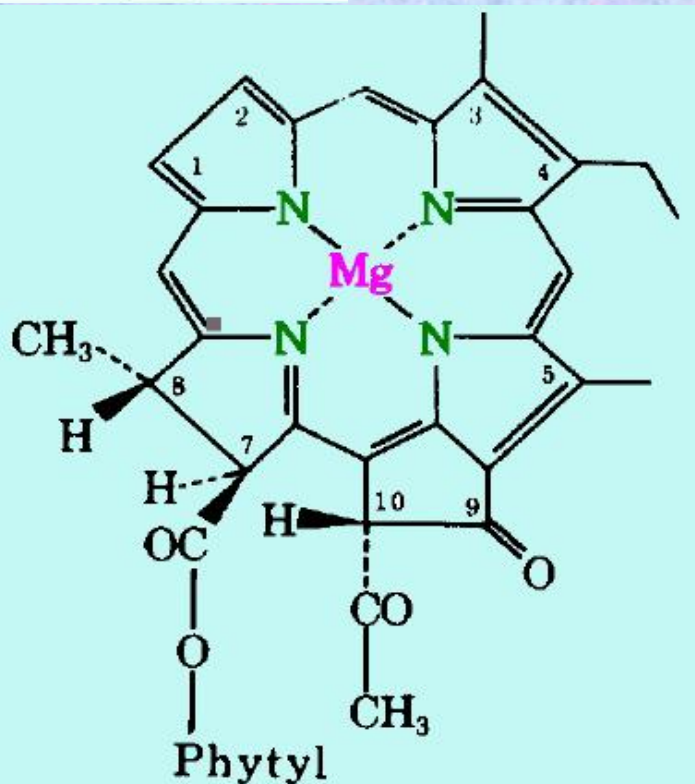
Používají se k alkyzacím nebo arylacím:



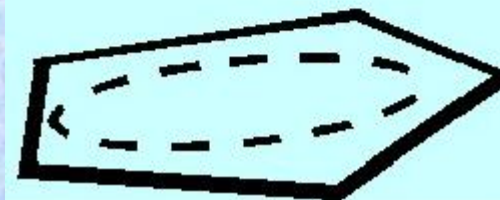
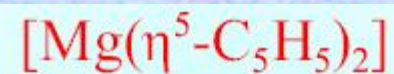
Významné komplexní sloučeniny hořčíku



Porfin



Chlorofyl



sendvičový komplex hořčíku
s cyklopentadienem

Použití hořčíku

- **Hořčík je technicky velmi důležitý kov, slitiny**
- **zejména ve slitinách jako konstrukční materiál zvláště v letectví, automobilovém průmyslu a v raketové technice.**
- **MgO jako pálená magnézie**
- **Grignardova činidla v organické syntéze**

Vápník, stroncium, baryum

Zdroje vápníku:

vápenec
(kalcit)

islandský vápenec CaCO_3 *mramor, křída, travertin*

sádrovec $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

anhydrit CaSO_4

kazivec CaF_2 **fluorit**

apatity $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ **X = F, OH**

Zdroje stroncia: *celestin* SrSO_4
stroncianit SrCO_3

Zdroje barya:

baryt BaSO_4
witherit BaCO_3

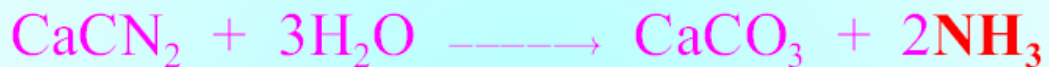
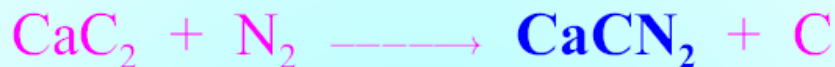
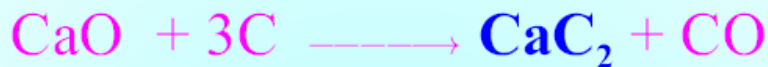
Výroba kovů alkalických zemin : elektrolýza tavenin chloridů

Pozn.: rozpustné sloučeniny barya jsou jedovaté

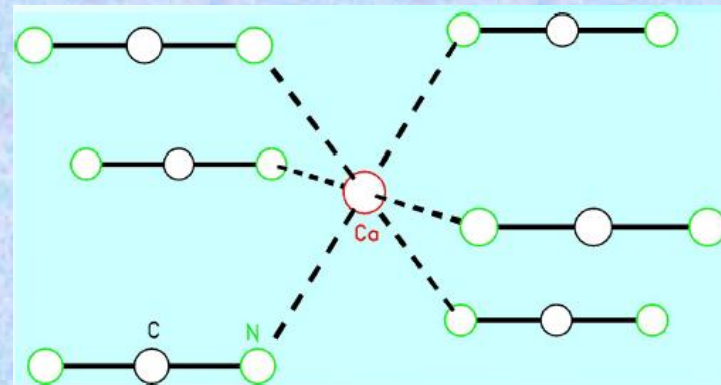
Sloučeniny kovů alkalických zemin

Hyridy MH_2 : přímá syntéza, reagují s vodou – pohodový zdroj vodíku

Karbid a kyanamid vápenatý:



slouží jako hnojivo

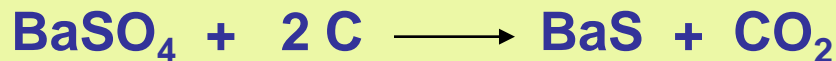


Nitridy:



výroba deuterovaného amoniaku

Sulfidy:



Sloučeniny kovů alkalických zemin

Oxidy: připravují se kalcinací (žíháním) uhličitánů při cca 900 °C

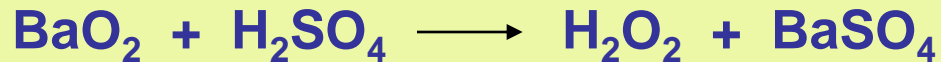


Hydroxidy: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca(OH)}_2$ hašení vápna, součást malty



slouží k získávání Mg z mořské vody

Peroxydy: $\text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CaO}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$



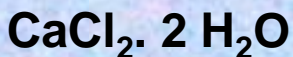
tato reakce dříve sloužila k výrobě H_2O_2

Sloučeniny kovů alkalických zemin

Fluoridy: obecně málo rozpustné

CaF_2 se používá pro výrobu fluoru elektrolýzou jeho taveniny

Chloridy:



CaCl_2 bezv. – používá se jako sušidlo (lze jej zahřátím regenerovat)

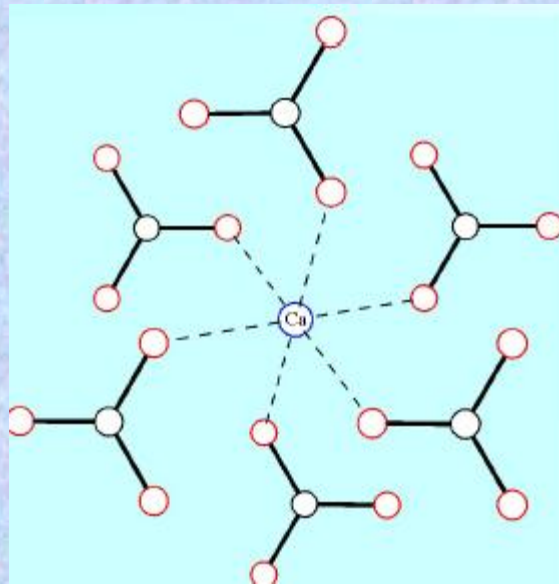
Všechny bezvodé halogenidy kovů alkalických zemin jsou rozpustné v řadě organických rozpouštědel (alkoholy, ethery aj.).

Dusičnan vápenatý (ledek vápenatý): slouží jako hnojivo

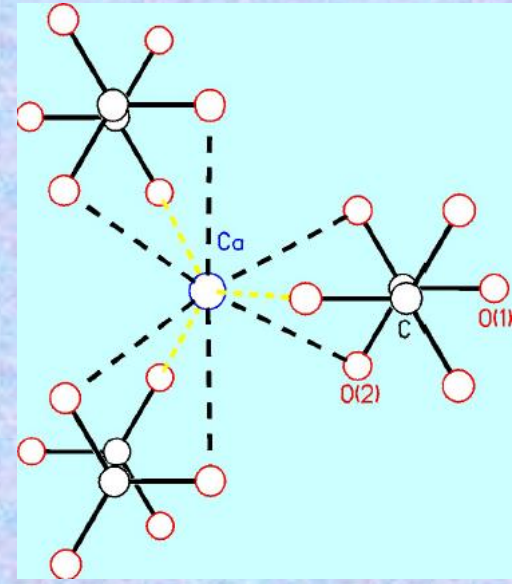
Soli kovů alkalických zemin

Uhličitan vápenatý: tvoří celá pohoří (vápenec , dolomit, křída)

Krystalické podoby :



kalcit



aragonit

Hydrogenuhličitan vápenatý $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$

je mj. také příčinou **přechodné tvrdosti** pitné vody, která se dá odstranit varem.

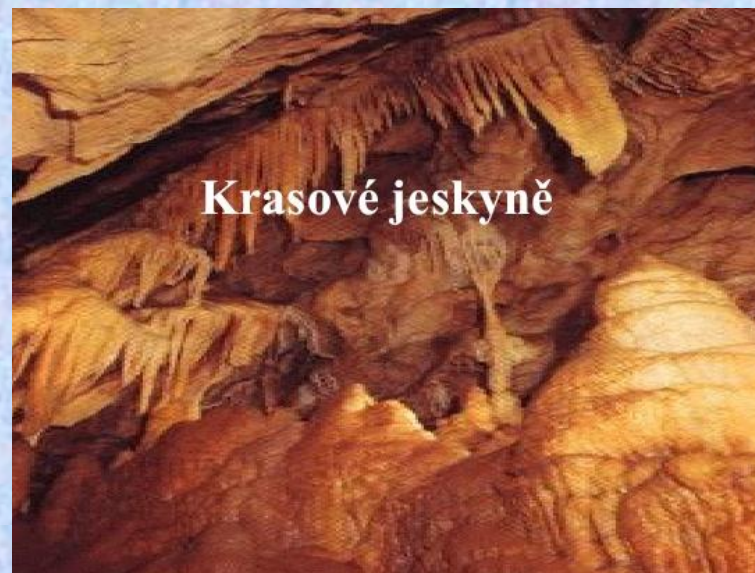
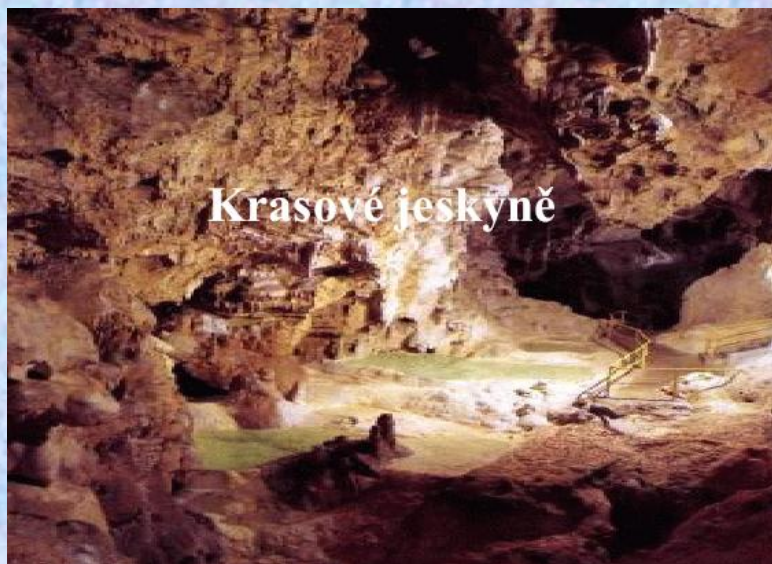
Komplexy kovů alkalických zemin

- Tvorba komplexů není typická.
- Jsou známy komplexy s vícedentátními ligandy s EDTA a s makrocyclickými ligandy

Krasový jev:



stalaktit
stalagmit
stalagnát



Kyslíkaté sloučeniny kovů alkalických zemin

Fosforečnany:

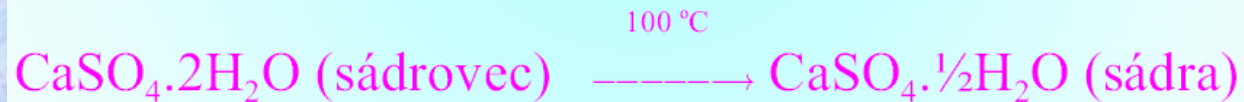


nerozpustný

rozpustný

Sírany: málo rozpustné sloučeniny

CaSO₄ – jeho přítomnost ve vodě způsobuje její trvalou tvrdost



Pozn.: Nedodržení režimu dehydratace vede ke vzniku bezvodého CaSO₄, který pak vede k tomu, že sádra netuhne.




BaSO₄ (baryt) – velmi nerozpustná sloučenina

(gravimetrické stanovení síranů nebo barya)

Používá se jako pigment a jako kontrastní látka při rtg. vyšetření trávicího traktu.

Tendence v rozpustnostech sloučenin kovů alkalických zemin

Málo rozpustné jsou: hydroxidy, sírany, oxaláty, uhličitany, chromany, fosforečnany, fluoridy

Hydroxidy		Sírany		Št'avelany oxaláty	
Be					
Mg					
Ca					
Sr					
Ba					

malá rozpustnost

růst

velká rozpustnost

3. skupina PS, ns^2np^1

Bor, hliník, gallium, indium, thallium

- B je nekov, Al, Ga, In a Tl jsou typické kovy
- chemie B je typická tvorbou boranů, tvoří řadu sloučenin s kovalentní vazbou
- sloučeniny ostatních prvků jsou vesměs iontové
- elektropozitivita ve skupině roste směrem dolů

Některé vlastnosti prvků 3. sk. PS

	B	Al	Ga	In	Tl
el. konfigurace	(He) 2s ² 2p ¹	(Ne) 3s ² 3p ¹	(Ar)3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	(Kr)4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	(Xe)5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹
elektronegativita	2,0	1,5	1,8	1,5	1,4
poloměr (pm)					
atomový	98	143	141	166	171
iontový M(III)	-	54	62	80	89
kovalentní	82	125	126	142	144
nejstálější oxidační čísla	III	III	I, III	I, III	I, III
teplota tání, C	3180	660	30	157	304
teplota varu, C	3650	2476	2400	2080	1457
hustota, g.cm ⁻³	2,35	2,70	5,90	7,31	11,85

Bor

Výskyt boru:

borax (tinkal) $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

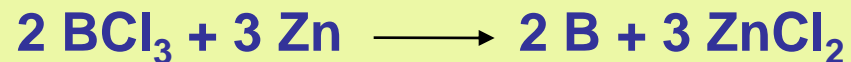
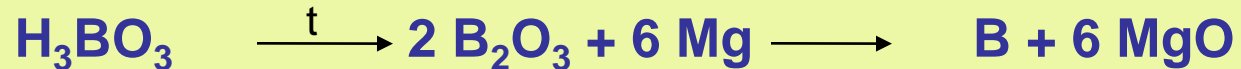
kernit $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

colemanit $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$

boracit $6\text{MgO} \cdot 8\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2$

sassolin H_3BO_3

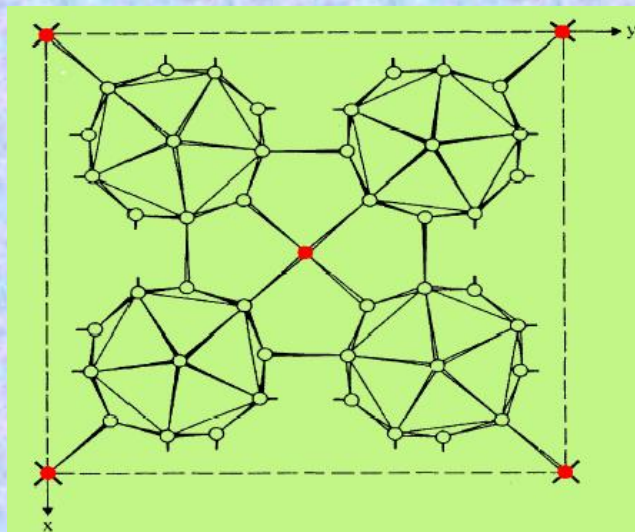
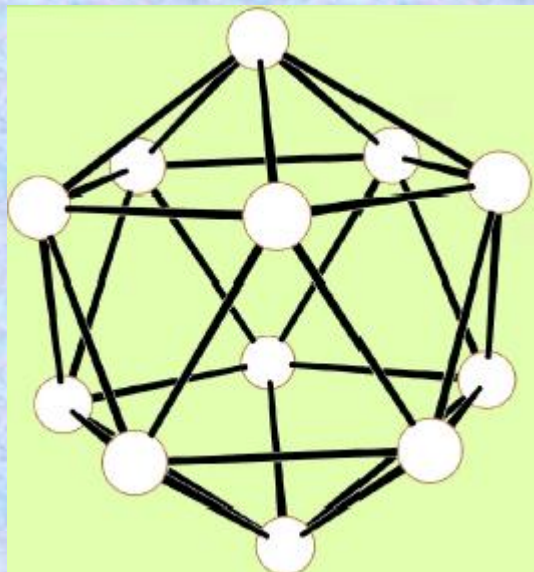
Výroba boru:



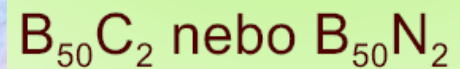
Vlastnosti boru

- ❖ chemie B se podobá chemii Si – **diagonální podobnost**
- ❖ je velmi tvrdý v Mohsově stupni tvrdosti má **č. 9 – 10**
- ❖ atom boru má k dispozici **čtyři vazebné orbitaly**, ale jen tři valenční elektrony \Rightarrow **B je typicky trojvazný**, snadno přijímá další elektronový pár, pak **je čtyřvazný**
- ❖ chemie boru je určena malým rozměrem jeho atomu a vysokými hodnotami ionizační energie i elektronegativity
- ❖ bor vytváří ohromné množství zajímavých sloučenin
- ❖ typická je tvorba vícestředových elektronově deficitních vazeb (**viz borany**)
- ❖ existence těchto vazeb vede k polovodivosti boru

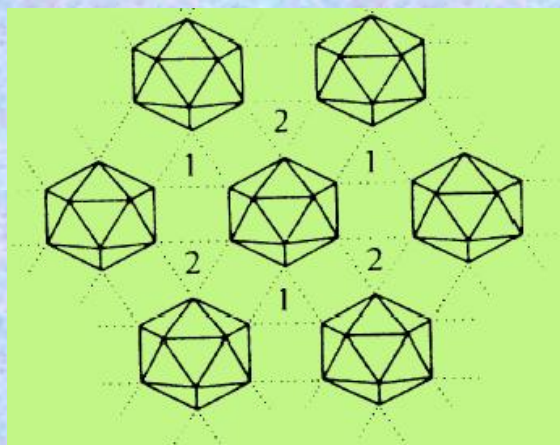
Elementární bor



“ α -tetragonální bor”



Ikosaedr (dvacetistěn) B_{12}



1 - B_{12} v horní vrstvě
2 - B_{12} ve spodní vrstvě

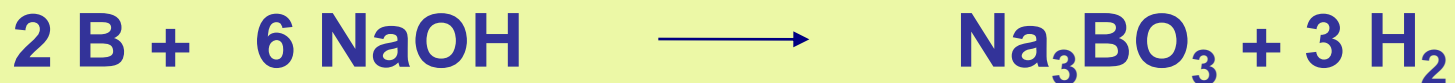
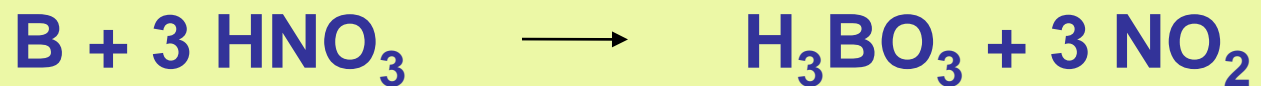
α -trigonální bor



Reaktivita boru

- ❖ krystalický bor je chemicky velmi málo reaktivní;
- ❖ v amorfním práškovém stavu se jeho reaktivita zvyšuje.
- ❖ za zvýšené teploty pak reaguje např. s kyslíkem, dusíkem, halogeny i sírou za vzniku B_2O_3 , BN , BX_3 a B_2S_3

Vroucí kyselina dusičná i roztavené louhy bor oxidují.

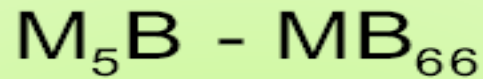


Použití elementárního boru

- Bor se používá jako přísada do některých slitin (moderátory v jaderné energetice)
- Existuje i vláknitá forma boru s wolframovým jádrem, používaná v kosmické technice.
- Výroba technicky užitečných sloučenin, např. **nitridy boru** jsou velmi tvrdé **a** mají význam při povrchové úpravě kovů

Sloučeniny boru

Boridy - binární, často i nestechiometrické sloučeniny boru s kovy



je jich známo více jako 200, velmi tvrdé materiály

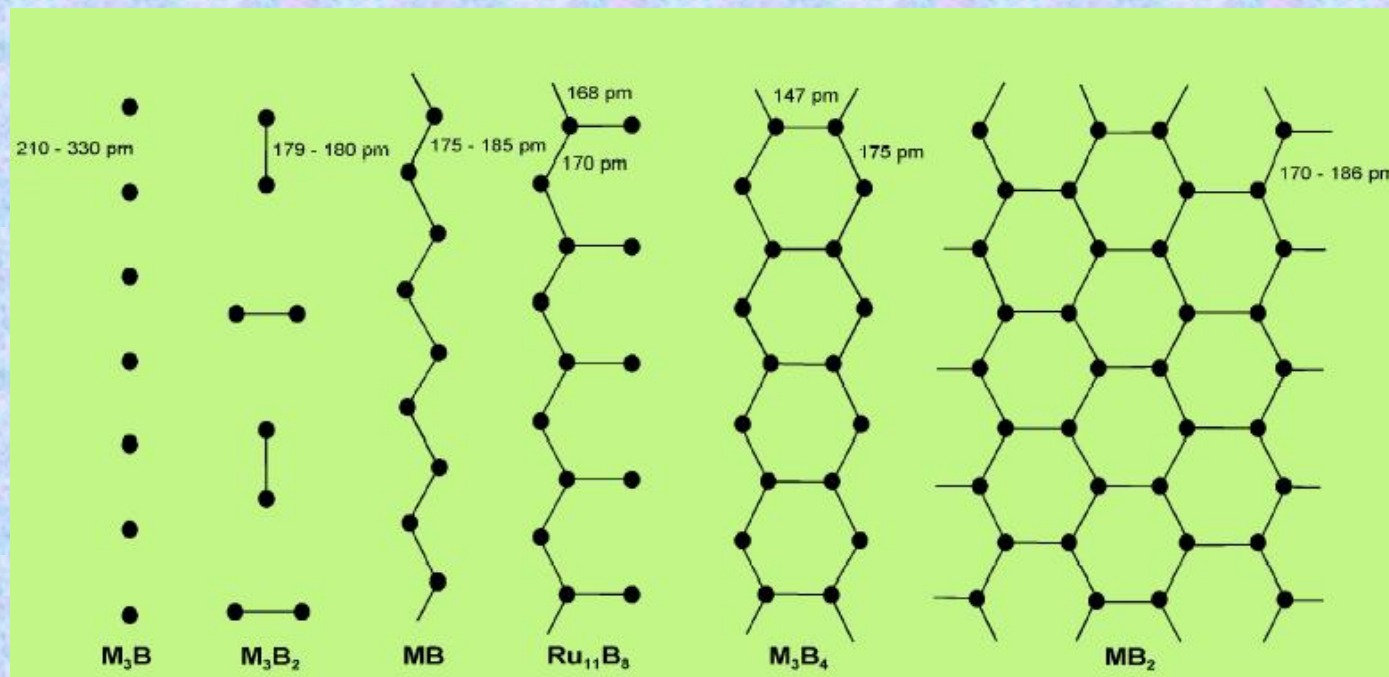


nejčastější způsob výroby (v elektrické peci)

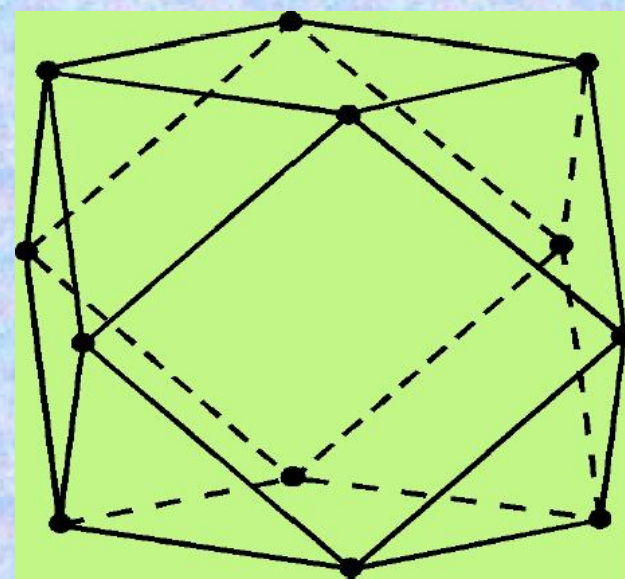
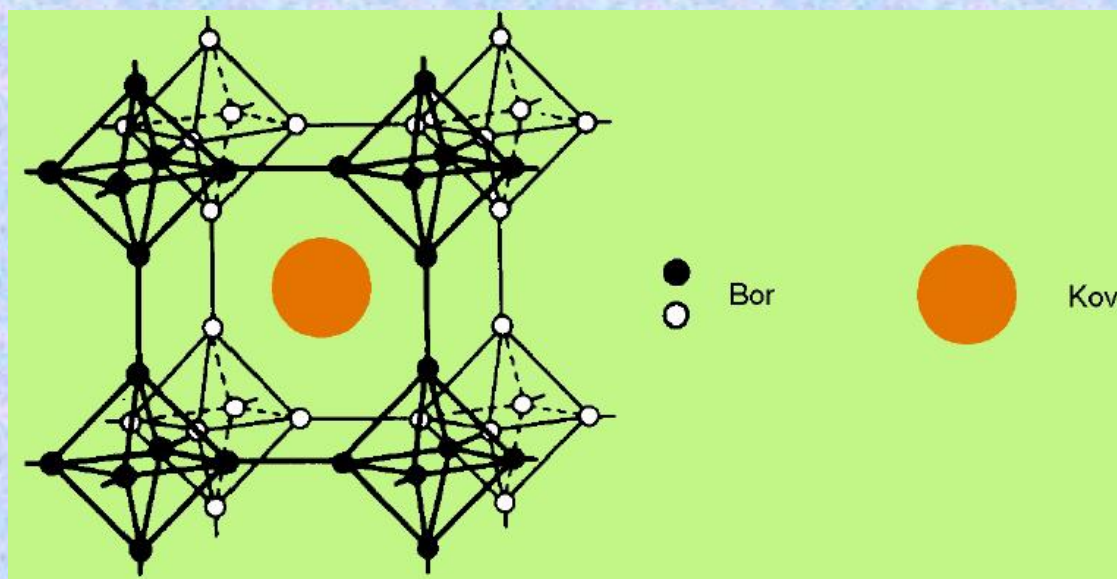
Využití boridů:

- ❖ brusné materiály
- ❖ extrémně namáhané materiály pro výrobu lopatek turbín, raketových trysek, apod.

Struktura boridů



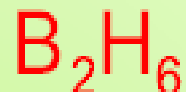
kubooktaedr



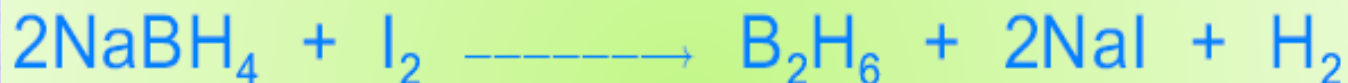
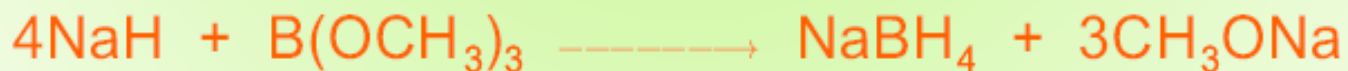
Binární sloučeniny boru - borany

Borany - velmi rozsáhlá skupina sloučenin boru s vodíkem

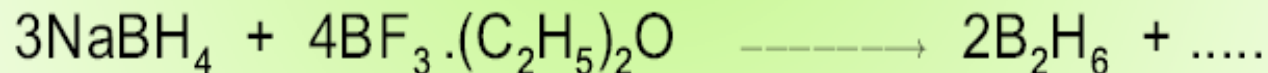
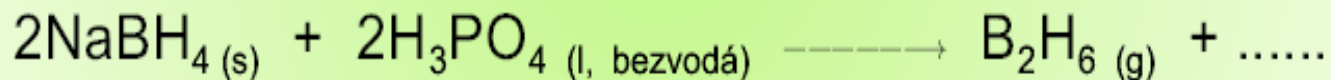
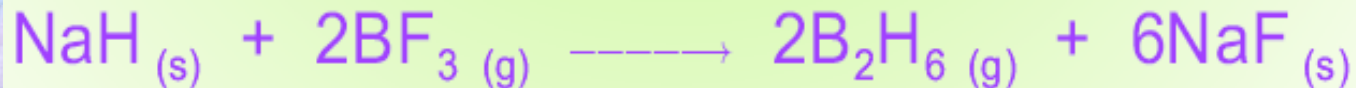
(W.N. Lipscomb – Nobelova cena 1976)



Příprava
a výroba

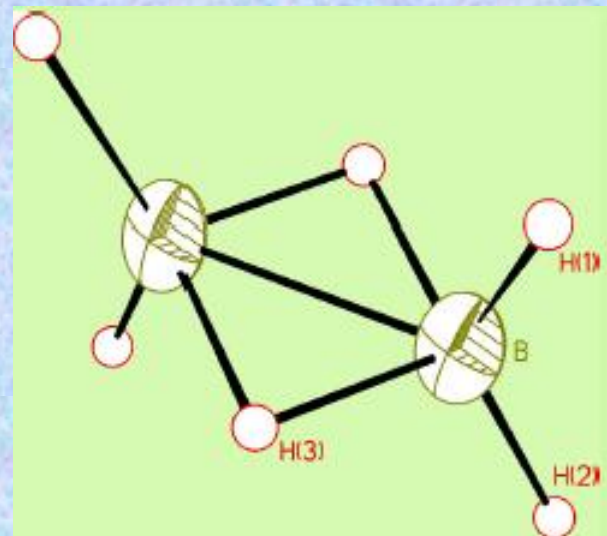
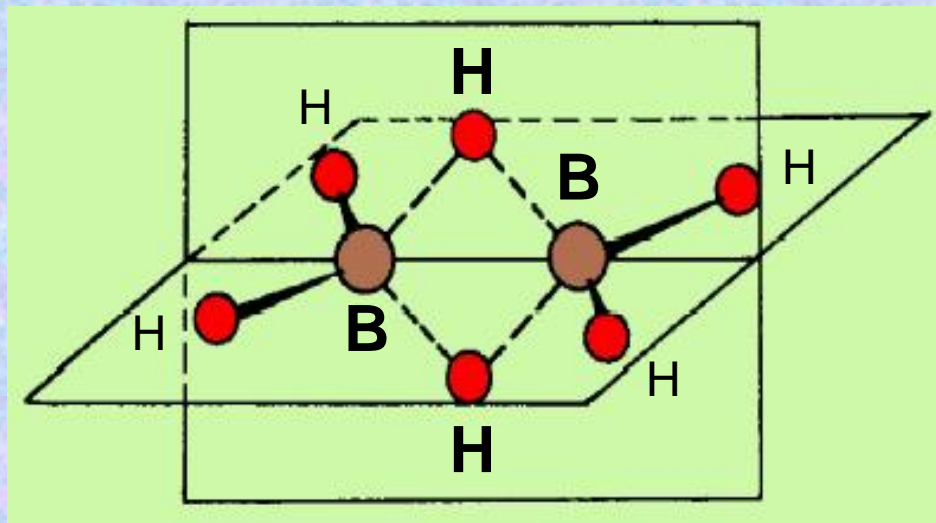


diglym - $CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$



Binární sloučeniny boru - borany

Diboran B_2H_6



vazba B-H-B - třístředová delokalizovaná elektronově deficitní vazba
(tři atomy jsou vázány nikoli čtyřmi, ale jen dvěma elektrony)

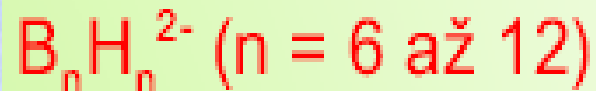
Reakce
diboranu



Binární sloučeniny boru - borany

Ostatní borany

(vedle vazeb B – H – B se v nich vyskytují i podobné vazby B – B – B)



closo-borany $B_n H_{n+2}$

(closo = klec)

nido-borany $B_n H_{n+4} \quad n/(n+1)$

(nidus = hnízdo)

arachno-borany $B_n H_{n+6} \quad n/(n+2)$

(arachne = pavučina)

hypho-borany $B_n H_{n+8} \quad n/(n+3)$

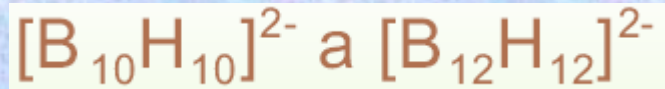
(hyphe = síť)

conjuncto-borany

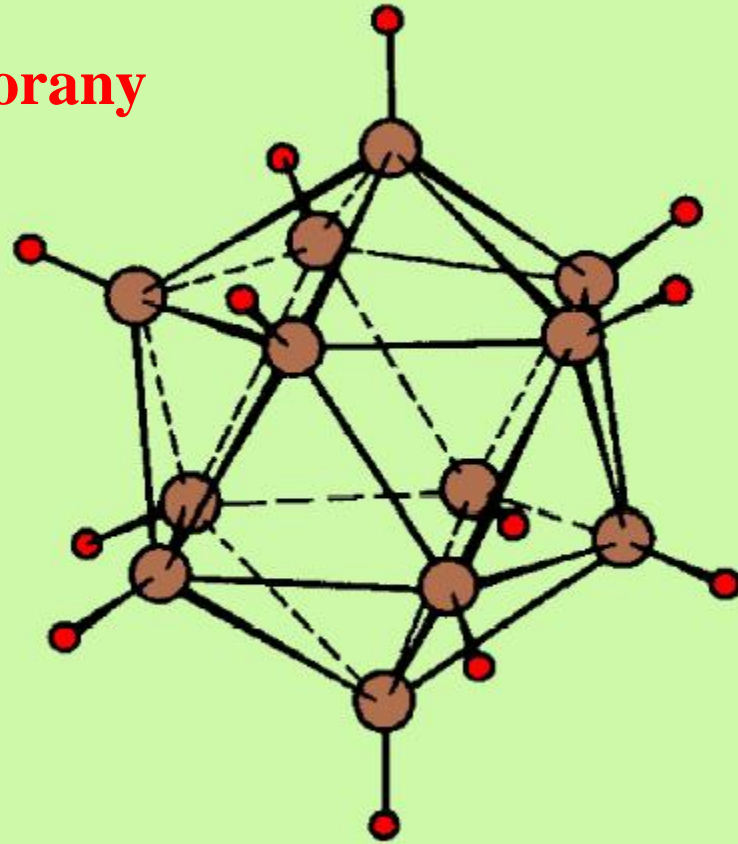
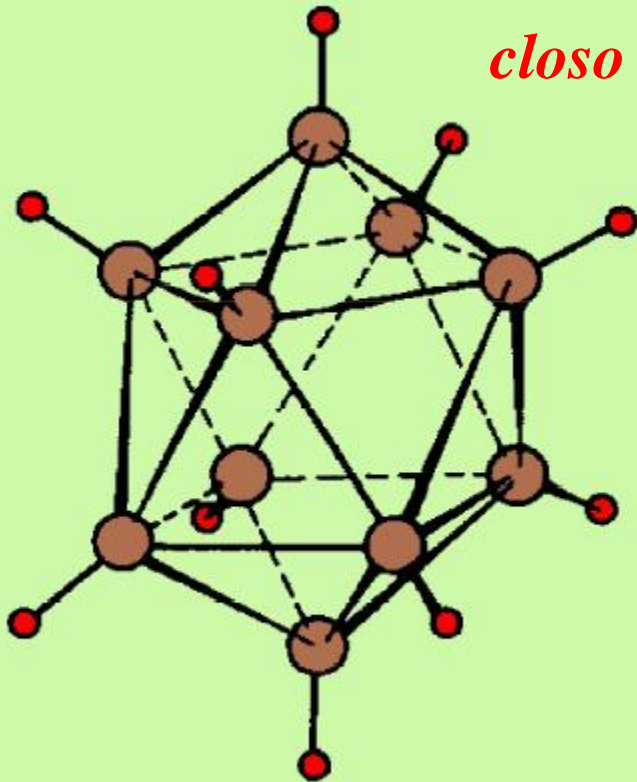
vznikají spojením předchozích typů

Binární sloučeniny boru - borany

anionty

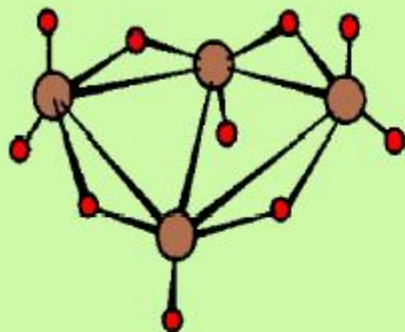


closo borany

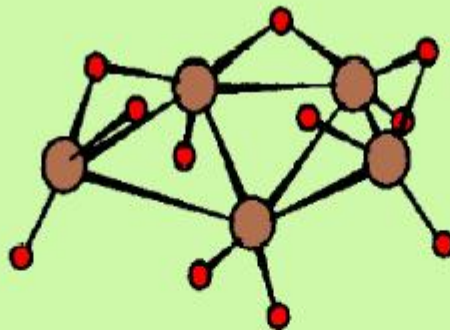


Binární sloučeniny boru - borany

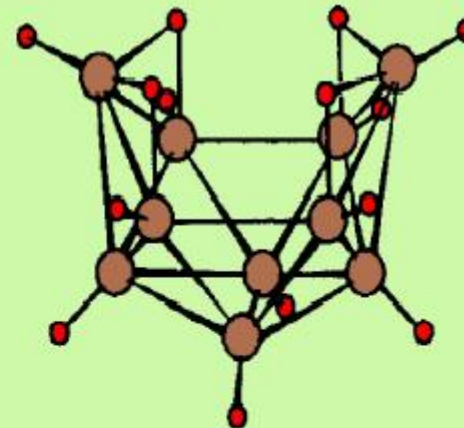
nido - borany



tetraboran(10) B_4H_{10}

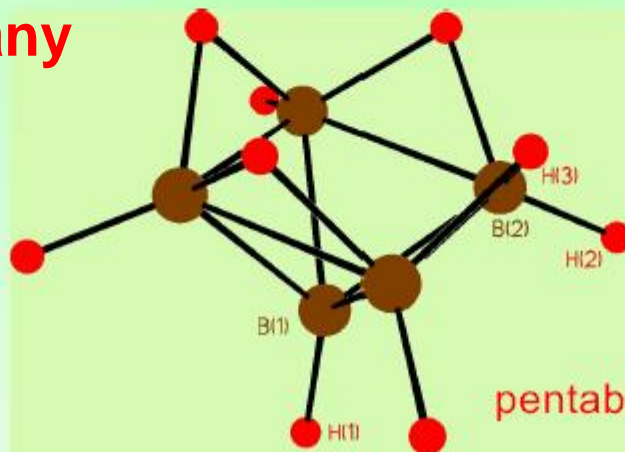


pentaboran(11) B_5H_{11}



dekaboran(14) $B_{10}H_{14}$

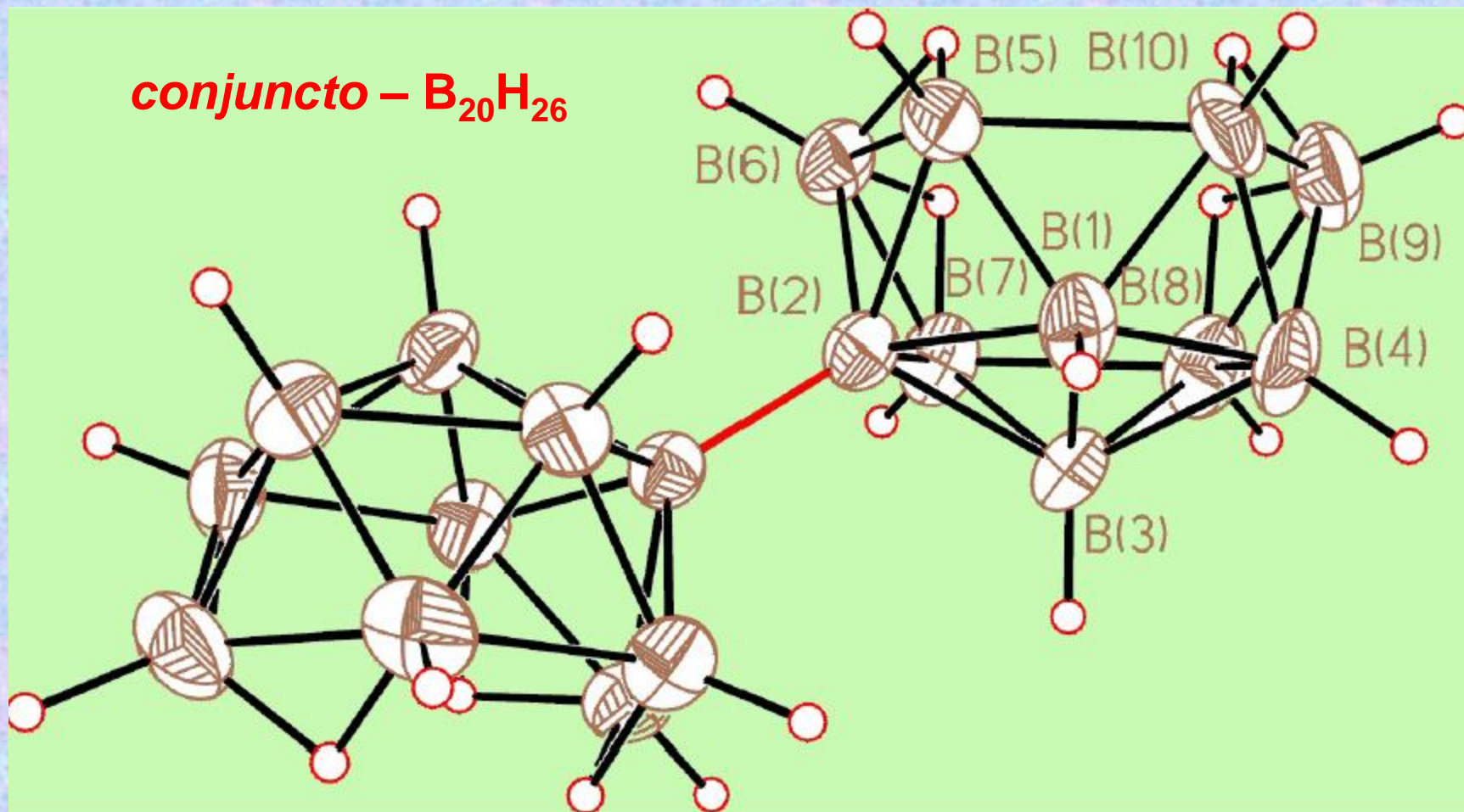
arachno - borany



pentaboran(9) B_5H_9

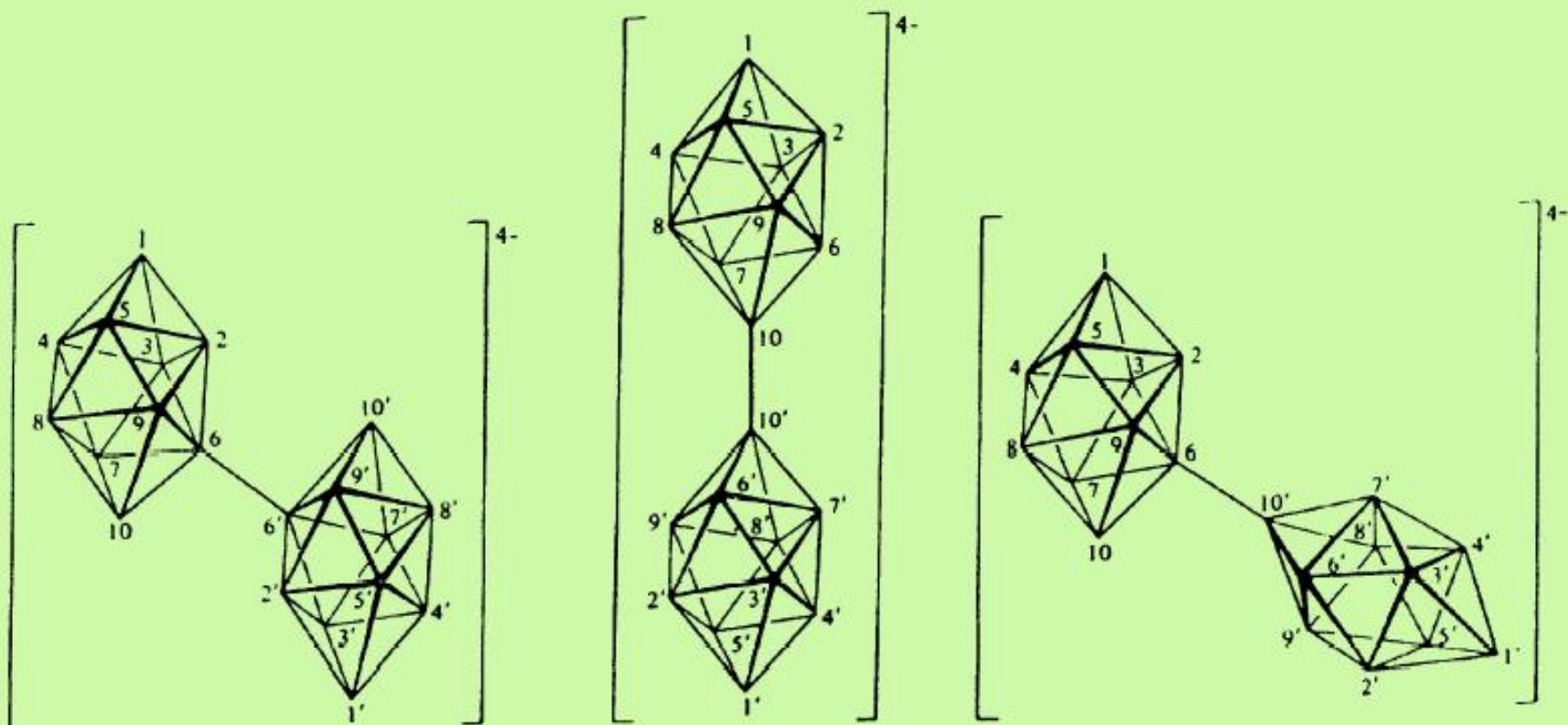
Binární sloučeniny boru - borany

conjuncto - $B_{20}H_{26}$



Binární sloučeniny boru - borany

izomery *conjuncto* – $B_{20}H_{18}^{4-}$



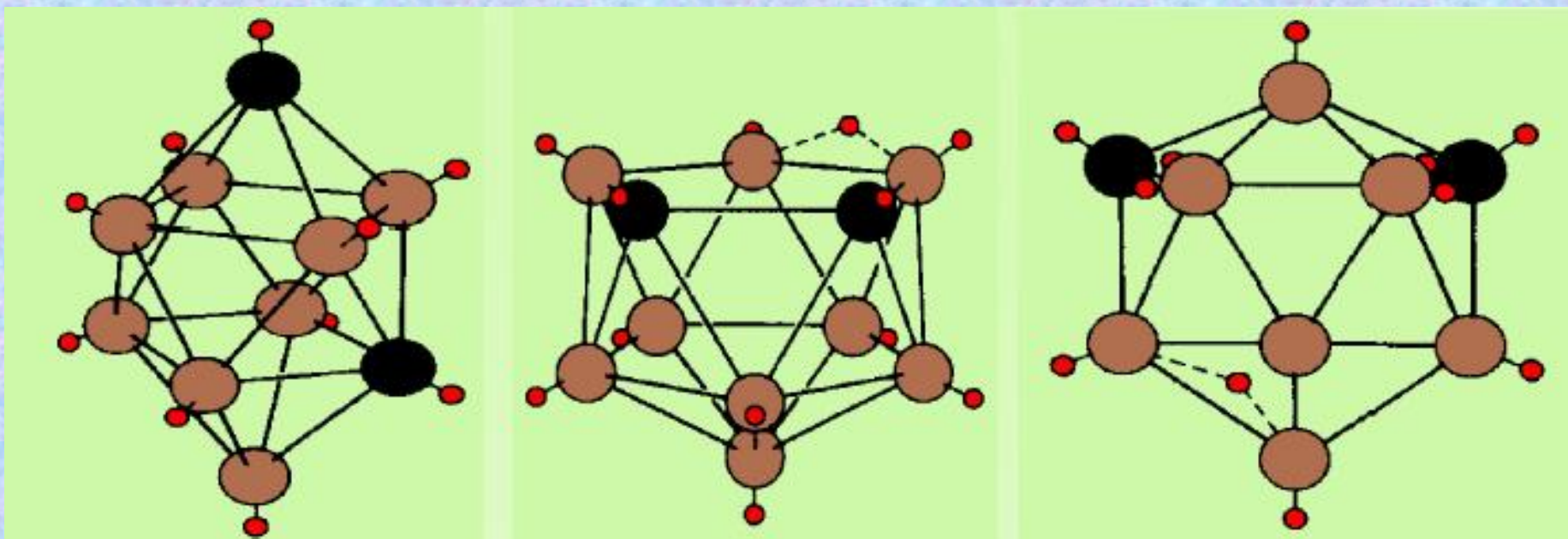
6 - 6

10 - 10

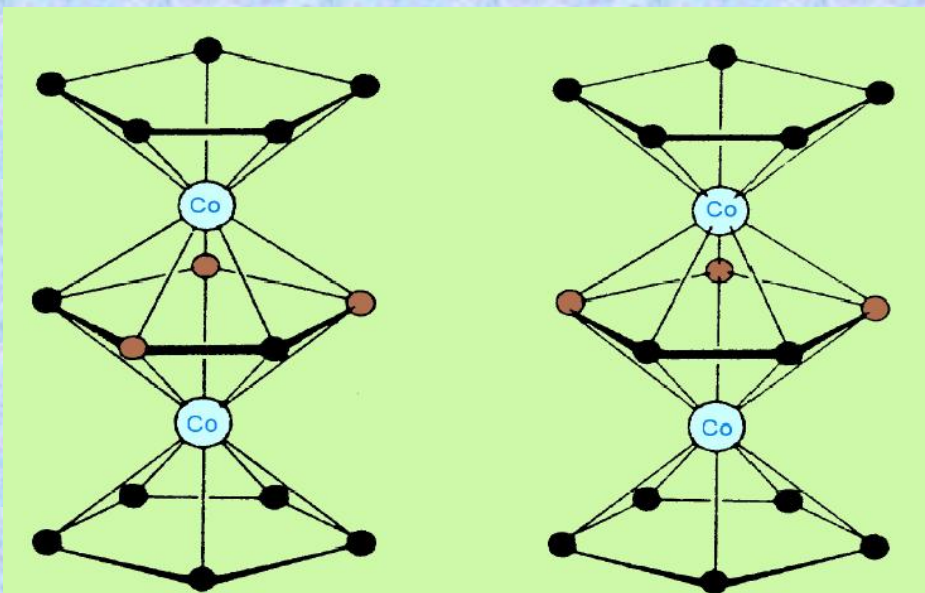
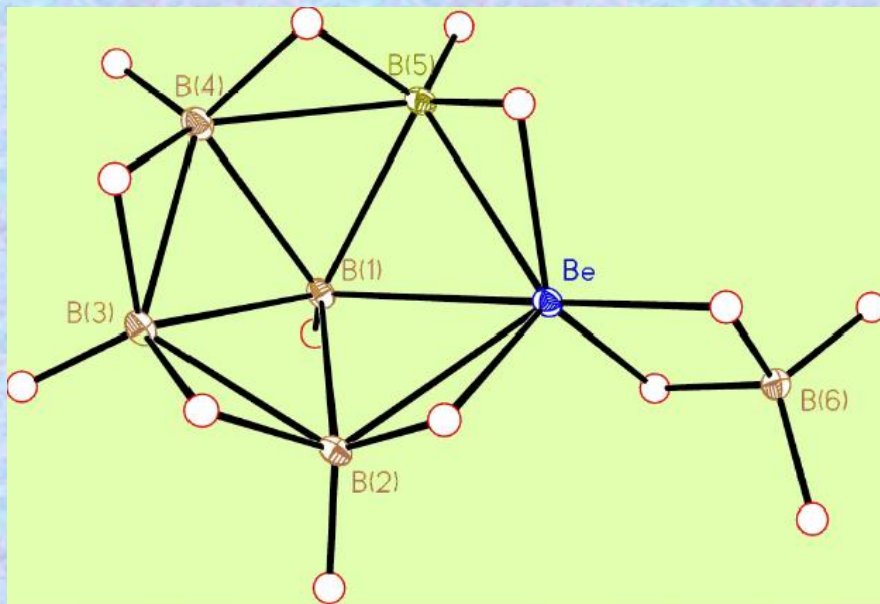
6 - 10

Ostatní sloučeniny boru na bázi boranů

Karborany – atomy boru jsou nahrazeny atomem uhlíku \Rightarrow jde o anionty

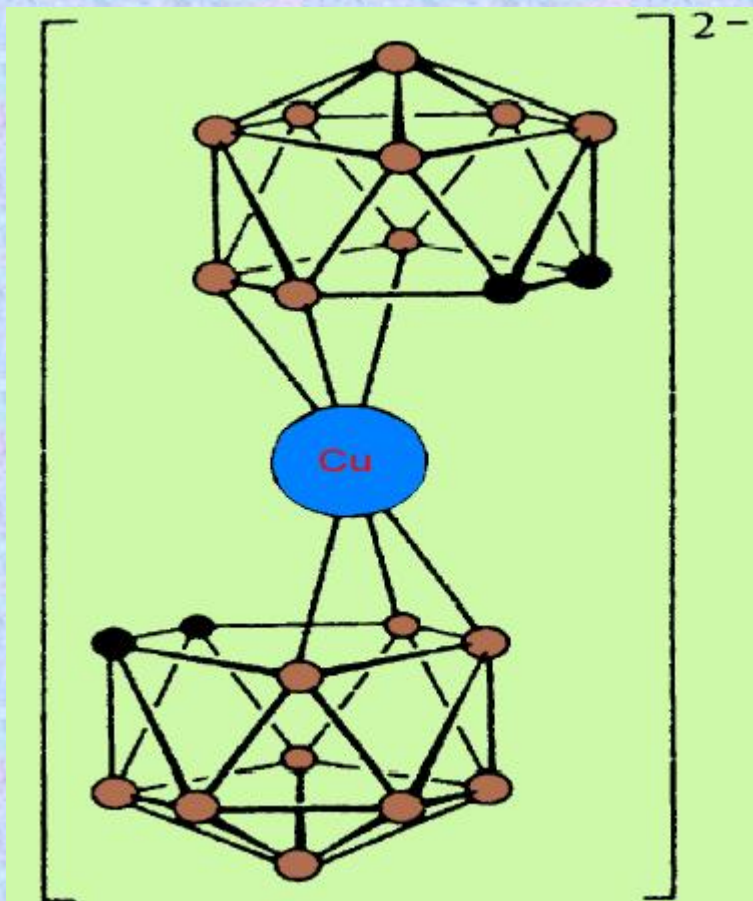


Ostatní sloučeniny boru na bázi boranů



Bimetallo - karborany

Ostatní sloučeniny boru na bázi boranů



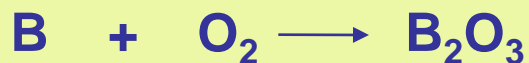
Podobný chloroderivát dikarbolidu
kobaltu $\text{H}\{\text{DKCoCl}_7\}$

je silnou kyselinou - slouží k **extrakci**
 ^{137}Cs z odpadních roztoků vzn
iklých rozpuštěním vyhořelého
jaderného paliva.

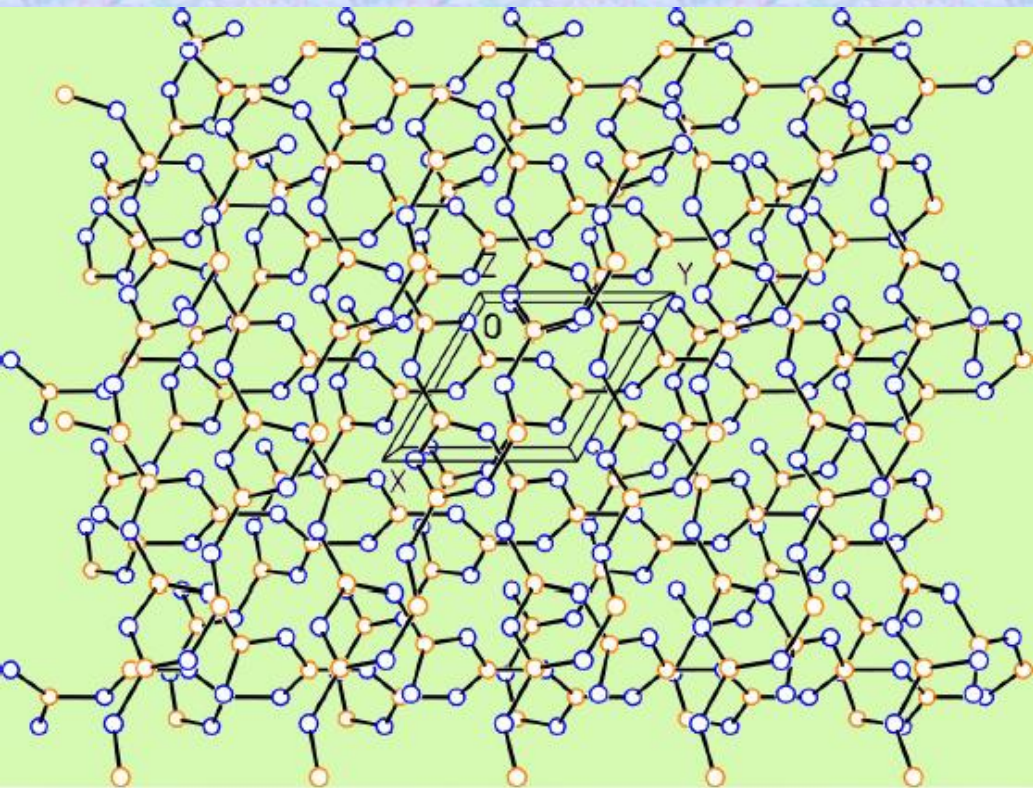
posunuté “sendvičové
komplexy”

Kyslíkaté sloučeniny boru

Oxidy



B_2O_3 – polymer, který také vzniká opatrnou dehydratací H_3BO_3 (reakce je vratná)

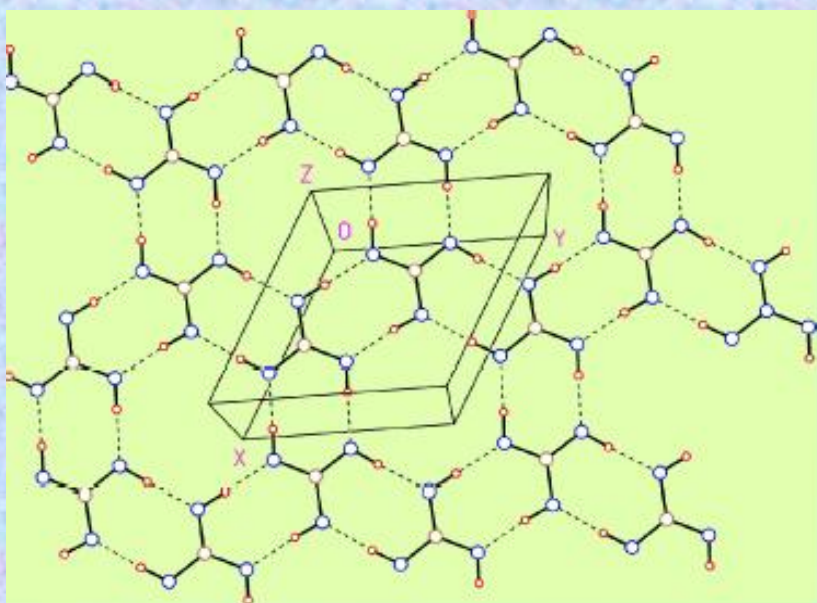


- amorfni obtížně krystalující látka
- má polymerní charakter
- sestává z planárních nepravidelně uspořádaných skupin BO_3 spojených přes atom kyslíku
- v krystalické formě jsou základními jednotkami tetraedry BO_4 navzájem spojené do řetězců.

Kyslíkaté sloučeniny boru

Kyselina trihydrogenboritá (orthoboritá) - H_3BO_3

Příprava



- má vrstevnatou strukturu
- vrstvy jsou tvořeny trojúhelníkovými jednotkami BO_3 , jež jsou vzájemně propojeny vodíkovými můstky
- vzdálenosti ve vrstvách jsou daleko kratší než vzdálenosti mezi vrstvami (\Rightarrow snadná štěpitelnost)

Reakce a alkoholy

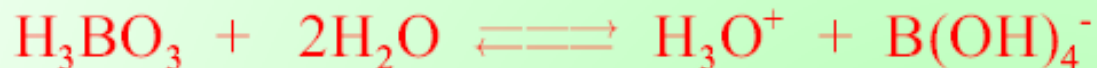


(trimethylester kyseliny borité – plamen barví zeleně)

Kyslíkaté sloučeniny boru

Čistá kyselina boritá je bílá krystalická látka, která se rozkládá při teplotě 169 C.

jednosytná kyselina



Ve vodných roztocích se chová jako mimořádně slabá kyselina o pKa = 9,0 (je tedy slabší kyselinou než voda - **titruje se v přítomnosti mannitu.**

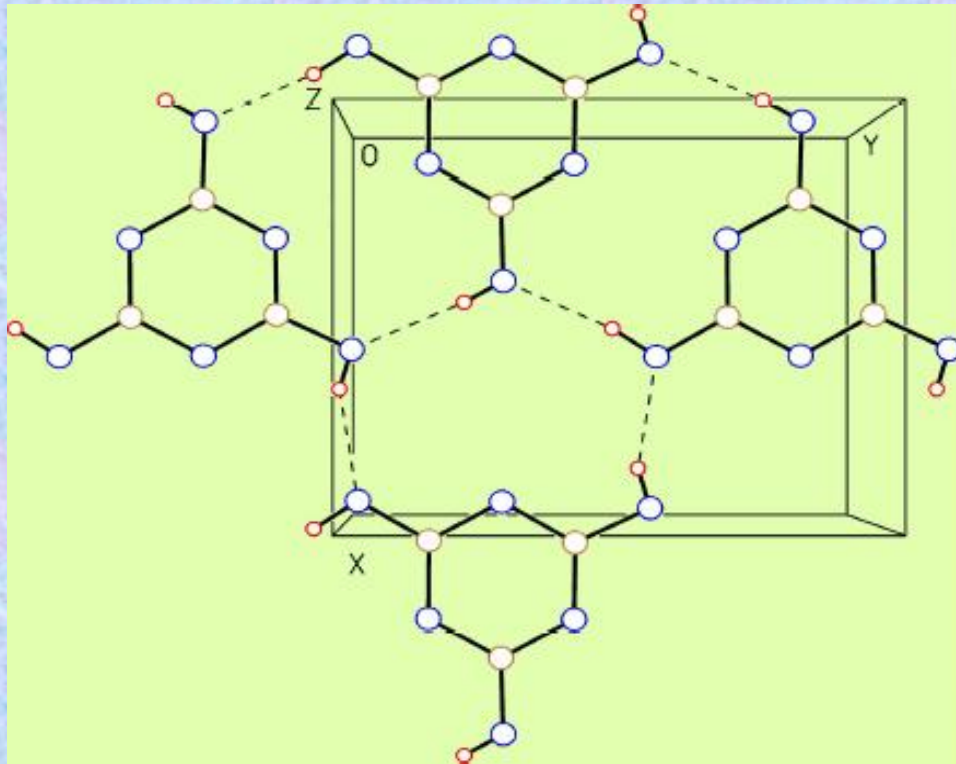
Užití kyseliny orthoborité

- ❖ 3% vodný roztok jako borová voda
- ❖ pohlcuje neutrony - její roztok v koncentraci do 16 g/kg (t.j. 1,6% roztok) se proto využívá jako **chladio a moderátor v tlakovodních jaderných reaktorech.**

Kyslíkaté sloučeniny boru

Kyselina hydrogenboritá (metaboritá) – $(\text{HBO}_2)_n$

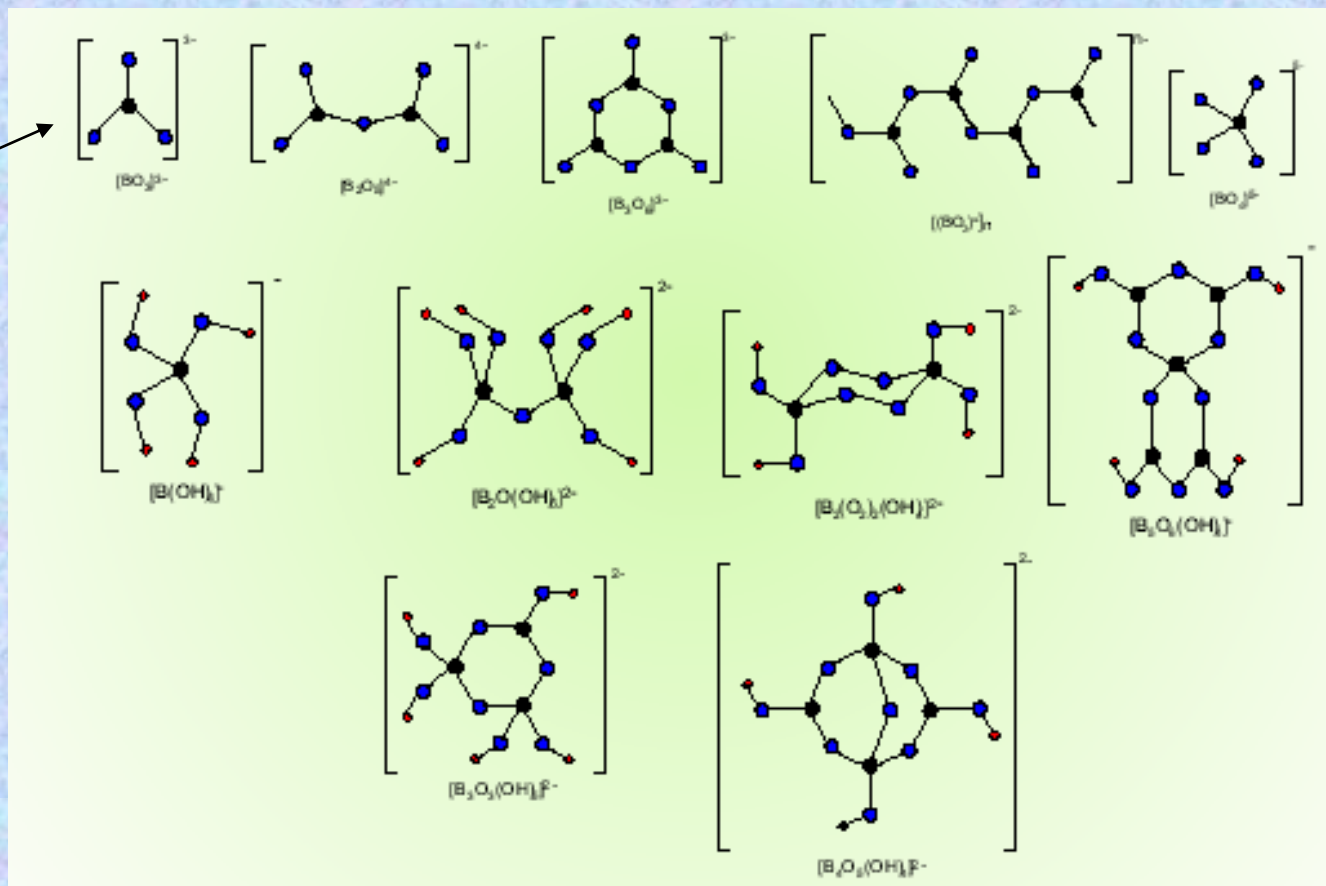
- vzniká velmi opatrnou dehydratací kyseliny trihydrogenborité při 180°C
- jde o polymerní látku skládající se z trimerních jednotek $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_3$,
- podobá se kyselině trihydrogenborité.



Kyslíkaté sloučeniny boru

Boritany – jejich struktury mají mnoho společného se strukturou křemičitanů

málo se vyskytuje

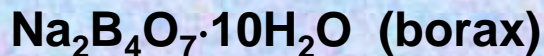
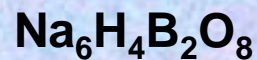
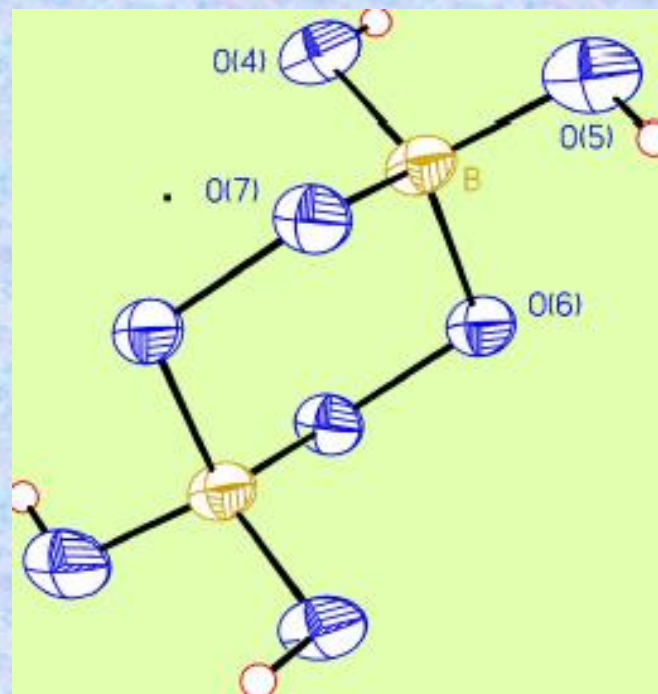
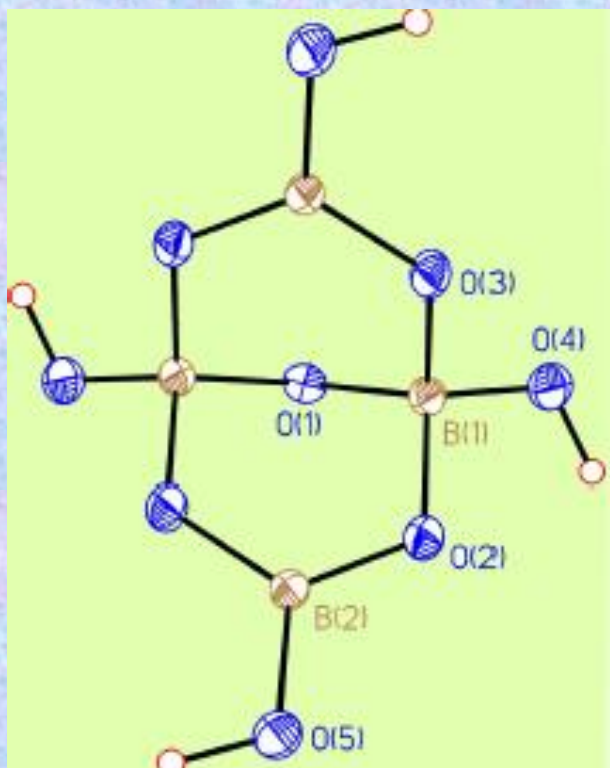


Základní stavební jednotky boritanů:

- **planární skupina BO_3** nebo **tetraedr BO_4** navzájem propojené přes sdílené kyslíkové atomy do řetězců nebo kruhů
- v řadě případů jsou ve struktuře obsaženy obě základní jednotky

Kyslíkaté sloučeniny boru

Boritany



Peroxoboritany

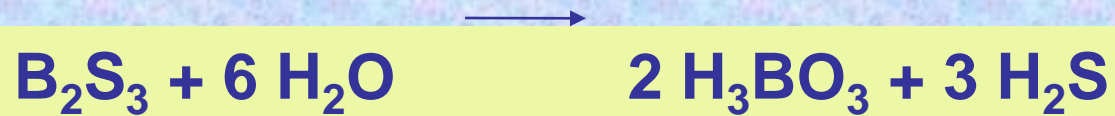
- jsou odvozeny od boritanů (např. $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}_2$)
- obsahují peroxidickou skupinu $-\text{O}-\text{O}-$ vázanou na atom boru
- mají výrazné oxidační schopnosti a používají se do pracích prášků

Sloučeniny boru se sírou

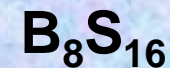
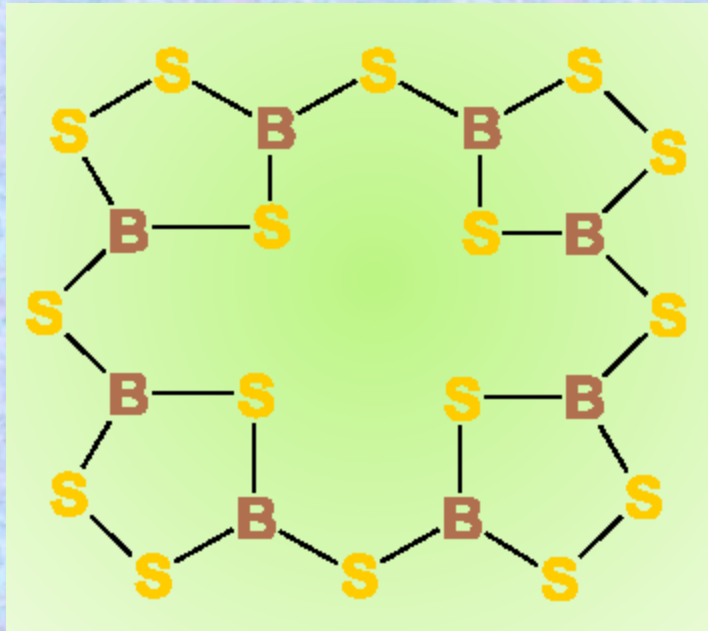
Sulfidy boru

(vznikají přímou syntézou)

Sulfid boritý B_2S_3 bílá krystalická látka, snadno se rozkládající vodou:



Další sulfidy



Halogenidy boru

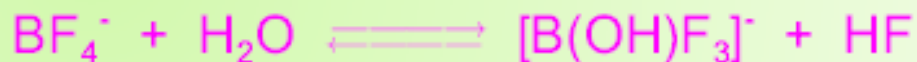
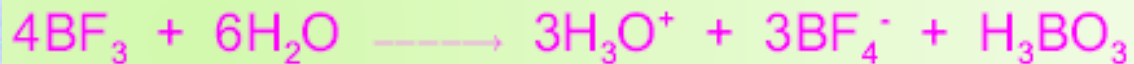
Halogenidy boru BX_3 (X = F, Cl, Br, I)

BF_3 je plyn, BCl_3 a BBr_3 kapaliny a BI_3 je pevná látka

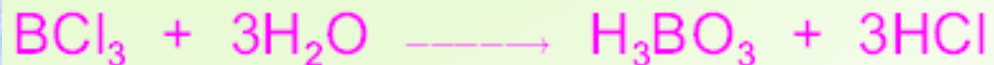
Příprava výroba



Reakce halogenidů boru



vznik a hydrolyza
tetrafluoroboritanů



hydrolyza BCl_3



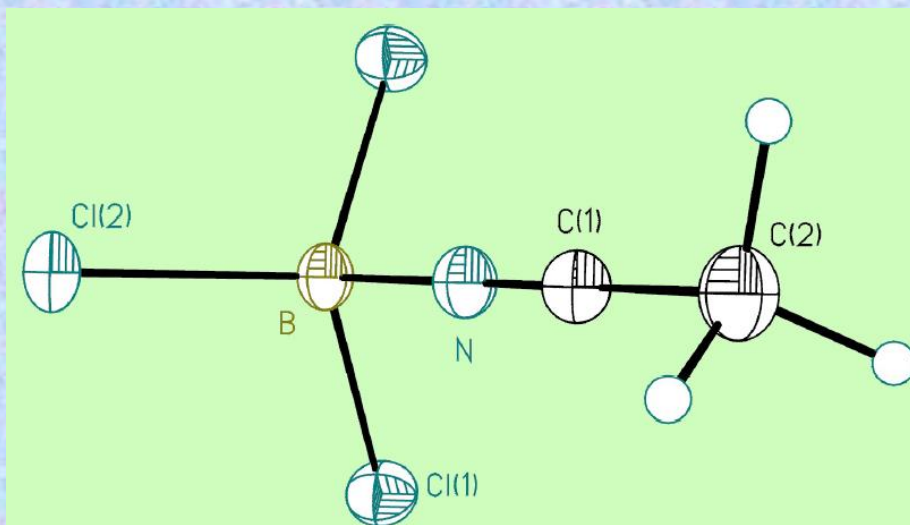
jiná možnost přípravy HBF_4

Adukty halogenidů boru



tvorba aduktů

$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ – kapalina, umožňující pohodlné skladování BF_3



adukt BCl_3 s acetonitrilem



Sloučeniny boru s vazbou B – C a B – N

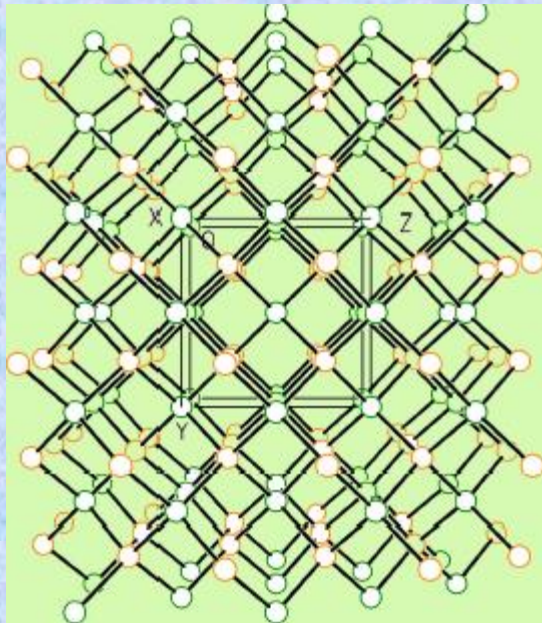
Karbid boru B_4C – velmi tvrdá látka

Organokovové sloučeniny boru

Reakcí halogenidů boru s Grignardovým činidlem v bezvodém prostředí vznikají (R = alkyl)



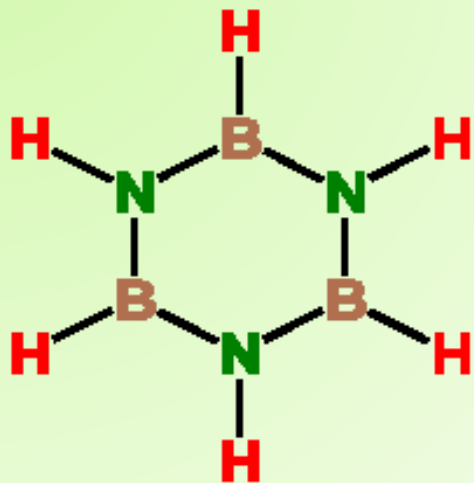
Nitrid boru BN



- velmi stabilní bílá látka
- vyznačuje se extrémní tvrdostí
- vzniká při hoření boru v atmosféře dusíku nebo žíháním mnoha sloučenin boru a dusíku (např. borazolu)

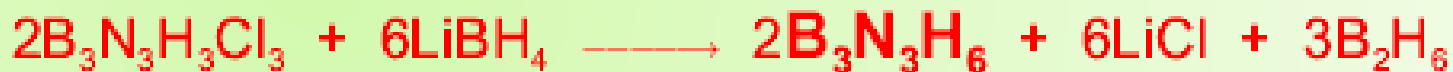
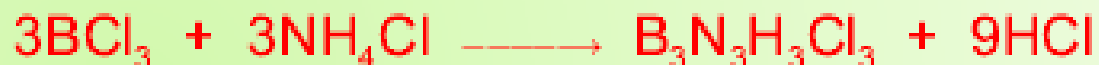
Cyklické sloučeniny boru s vazbou B – N

Borazol $B_3N_3H_6$

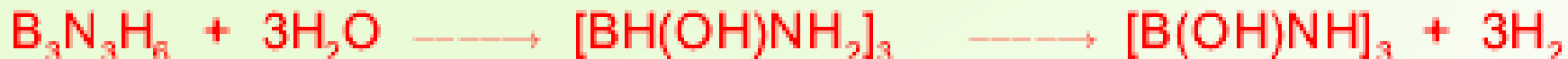


- pseudoaromatická sloučenina isoelektronická s benzenem
- benzenu se podobá svou reaktivitou
- totální hydrogenace vede k $B_3N_3H_{12}$

Příprava a výroba

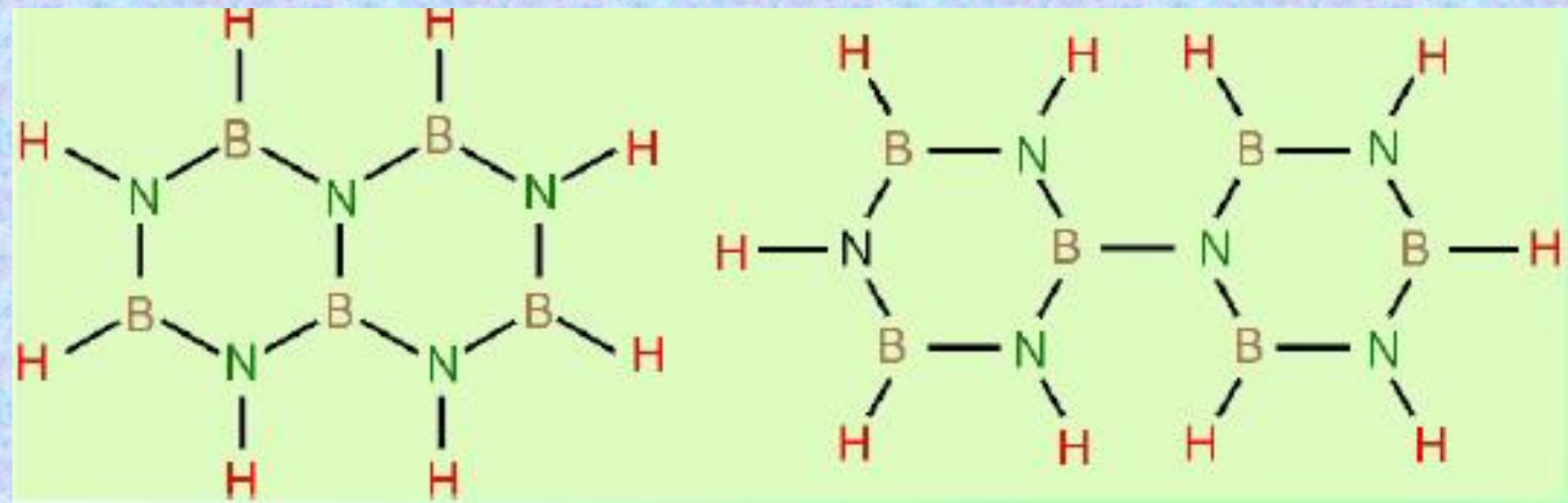


Reakce borazolu, např. hydrolýza



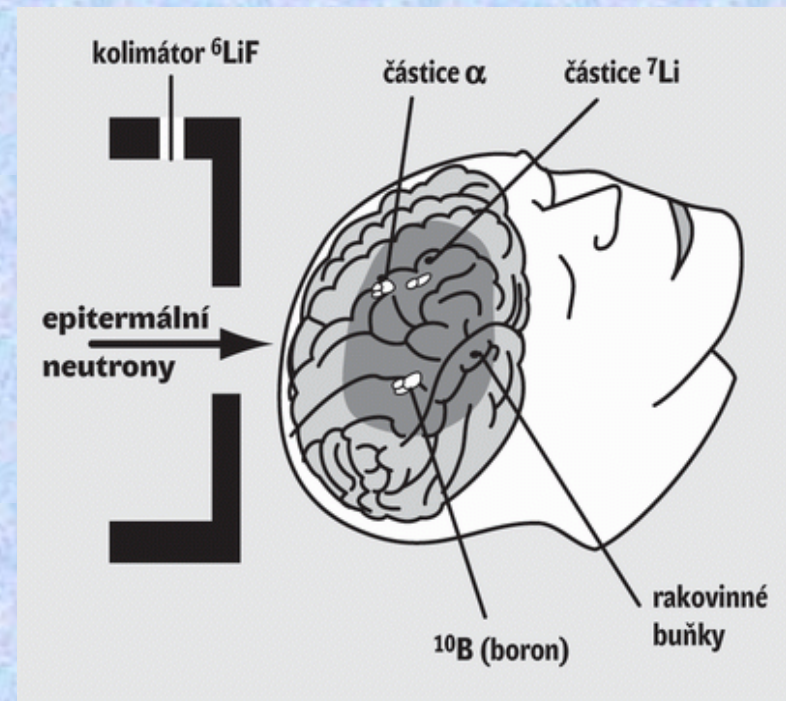
Cyklické sloučeniny boru s vazbou B – N

BN analoga naftalenu a bifenyly



Využití sloučenin boru v terapii nádorů

Borová neutronová záchytová terapie - NBCT



- ❖ U mozkových nádorů je nejprve do pacientova těla injekčně vpravena borová sloučenina, která má tu specifickou vlastnost, že se koncentruje v nádorové tkáni.
- ❖ Dobře navržený svazek neutronů o vhodné střední energii je pak správně nasměrován na pacientův tumor.
- ❖ Díky silné absorpci neutronů v nádorové tkáni nasycené borem dokáže přibližně půlhodinové ozáření postižené části mozku selektivně zničit nádorové buňky.

Hliník

Výskyt hliníku:

třetí nejrozšířenější prvek, je rozptýlen v přírodě hlavně ve formě hlinitokřemičitanů (živce, slídy, zeolity, ve zvětralé podobě hlíny)

bauxit (böhmit $\gamma\text{-AlO(OH)}$)

korund $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

safír, **rubín**, **orientální smaragd**, **topas**

kryolit $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$

Výroba hliníku:

elektrolýza taveniny **chemicky upraveného bauxitu a kryolitu** s přídavkem CaF_2 a AlF_3 pro snížení teploty tání taveniny

kov se vylučuje na katodě (ocelová vana vyložená uhlíkem)

na grafitové anodě vzniká kyslík, jenž reaguje na CO_2 , který se odvádí

Chemická úprava bauxitu před provedením elektrolýzy

Bauxit obsahuje mnoho nečistot: Fe_2O_3 , křemen, hlinitokřemičitany aj.

Chemické odstranění nečistot je založeno na rozpustnosti bauxitu v alkalickém prostředí:



následuje filtrace od nečistot a okyselení roztoku pomocí CO_2



následuje roztaveného elektrolýza Al_2O_3

Vlastnosti hliníku

- ❖ tvorba kovalentních sloučenin
- ❖ kovalentní vazby vzhledem k nízké elektronegativitě (hliník je považován na rozdíl od boru za kovový prvek) jsou silně polární
- ❖ iontový charakter vykazují jen sloučeniny s neelektronegativnějšími partnery, např. AlF_3
- ❖ ve sloučeninách je obvyklé koordinační číslo 4 (sp^3 hybridizace) nebo 6 (sp^3d^2)
- ❖ nejběžnější oxidační číslo hliníku je **III+**
- ❖ jsou známy sloučeniny s oxidačním číslem **I+** (AlCl)

- ❖ hliník je stříbrolesklý, měkký, velmi lehký kujný kov
- ❖ poměrně dobrý vodič
- ❖ je odolný vůči vzdušné korozi v důsledku vzniku kompaktní vrstvičky Al_2O_3 na povrchu kovu
- ❖ nereaguje ani s vodou; pouze po odstranění ochranné povrchové vrstvy oxidu nebo hydroxidu např. amalgamací pomocí rtuti

Chemické chování hliníku

Hliník je amfoterní – rozpouští se jak v kyselinách, tak v loužích



Pozn.: koncentrované oxidující kyseliny hliník pasivují

Soli hlinité podléhají **hydrolýze**

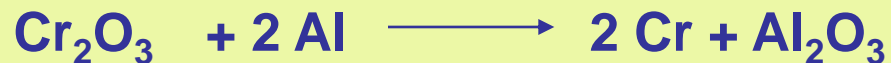


Chemické chování hliníku

Přímé reakce hliníku

- ❖ s kyslíkem má hliník vysokou afinitu a slučuje se na Al_2O_3
- ❖ se sírou vzniká Al_2S_3
- ❖ s halogeny odpovídající halogenidy AlX_3 , resp. Al_2X_6
- ❖ s dusíkem AlN
- ❖ s fosforem fosfid AlP
- ❖ s uhlíkem karbid Al_4C_3 (reakcí s vodou vzniká methan)

Reakce s **kyslíkem** za zvýšení teploty je silně exotermická (**aluminotermie**)

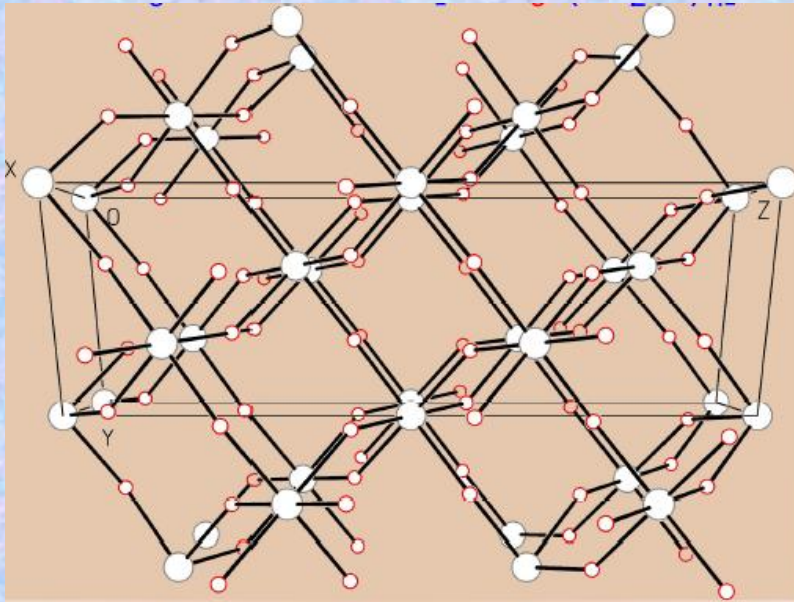
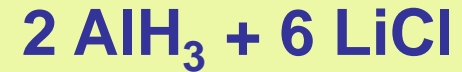


“termit” – používá se ke svařování

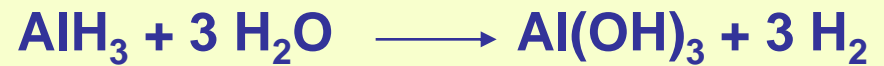
Sloučeniny hliníku s vodíkem

Hydrid hlinitý

Příprava a výroba



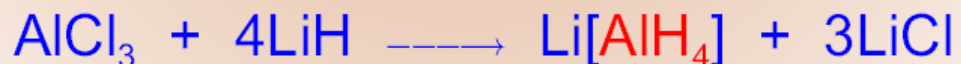
- ❖ má polymerní povahu
- ❖ $(\text{AlH}_3)_x$ s vazbami Al-H-Al
- ❖ Al je oktaedricky koordinován
- ❖ rozkládá se i vzdušnou vlhkostí



Sloučeniny hliníku s vodíkem

Tetrahydridohlinitany

- ❖ vznikají reakcí alanu nebo halogenidů hlinitých s hydridy alkalických kovů v etheru



- ❖ v průmyslu vysokotlakou syntézou z prvků



- ❖ ve vlhkém prostředí a ve vodě hydrolyzují za vývoje vodíku



Používají se jako redukční činidla v preparativní chemii

Sloučeniny hliníku s kyslíkem

Oxid hlinitý Al_2O_3 - bílá, značně tvrdá a velmi inertní látka

❖ vzniká spalováním kovu v kyslíku nebo termickým rozkladem hydroxidu hlinitého

❖ vyskytuje se v několika modifikacích

korund $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ s anionty O^{2-} v nejtěsnějším hexagonálním uspořádání a oktaedrickými dutinami, obsazenými ze dvou třetin ionty Al^{3+} ($\rho=4 \text{ g.cm}^{-3}$)

jsou-li zbylé dutiny obsazeny dalšími ionty, vznikají odrůdy – zbarvené drahokamy (**červený rubín s Cr^{3+}** , **modrý safír s Fe^{3+}** , **zelený smaragd s V^{3+}**)

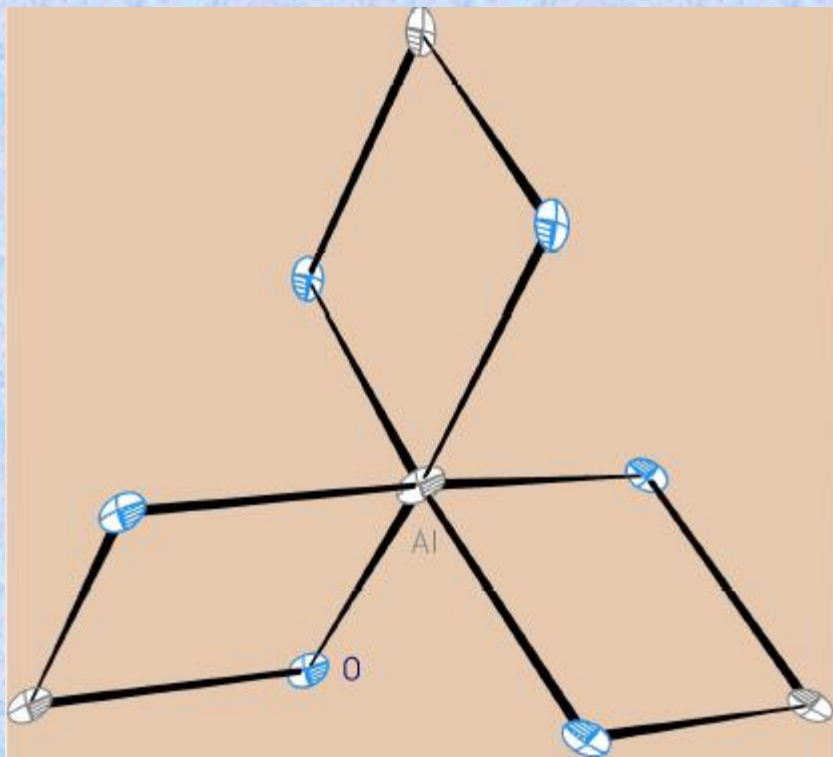
kubický $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (“**aktivovaný**” **oxid hlinitý**), který je reaktivnější s výraznými sorpčními schopnostmi; ($\rho=3,4 \text{ g.cm}^{-3}$), při vysoké teplotě přechází na α -modifikaci

vláknitá forma oxidu hlinitého, patří spolu se ZrO_2 mezi anorganická vlákna o průměru cca $3 \mu\text{m}$ a délce až jednotek cm, používaná pro svou vysokou odolnost až do $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ místo zdravotně závadného azbestu, jako izolační a filtrační materiál, nosič katalyzátorů apod.

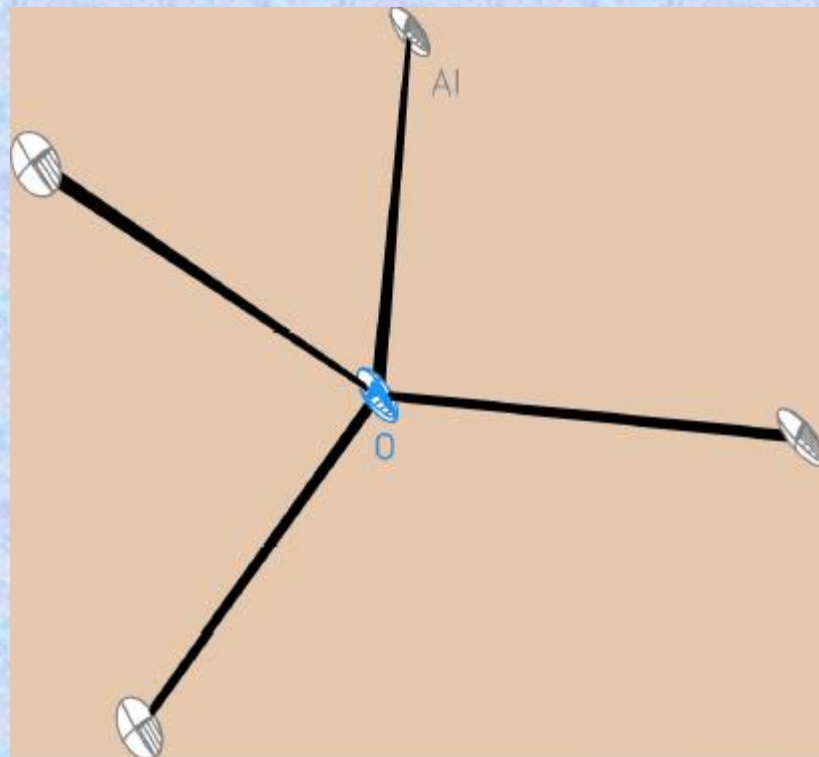
oxid hlinitý vytváří s oxidy některých kovů typu MeO podvojně oxidy MeAl_2O_4 , zvané **spinely** (Me = Ca, Mg aj.)

využití: brusné pasty, standard pro termickou analýzu, materiál pro sorpce

Sloučeniny hliníku s kyslíkem



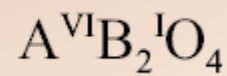
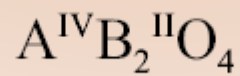
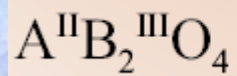
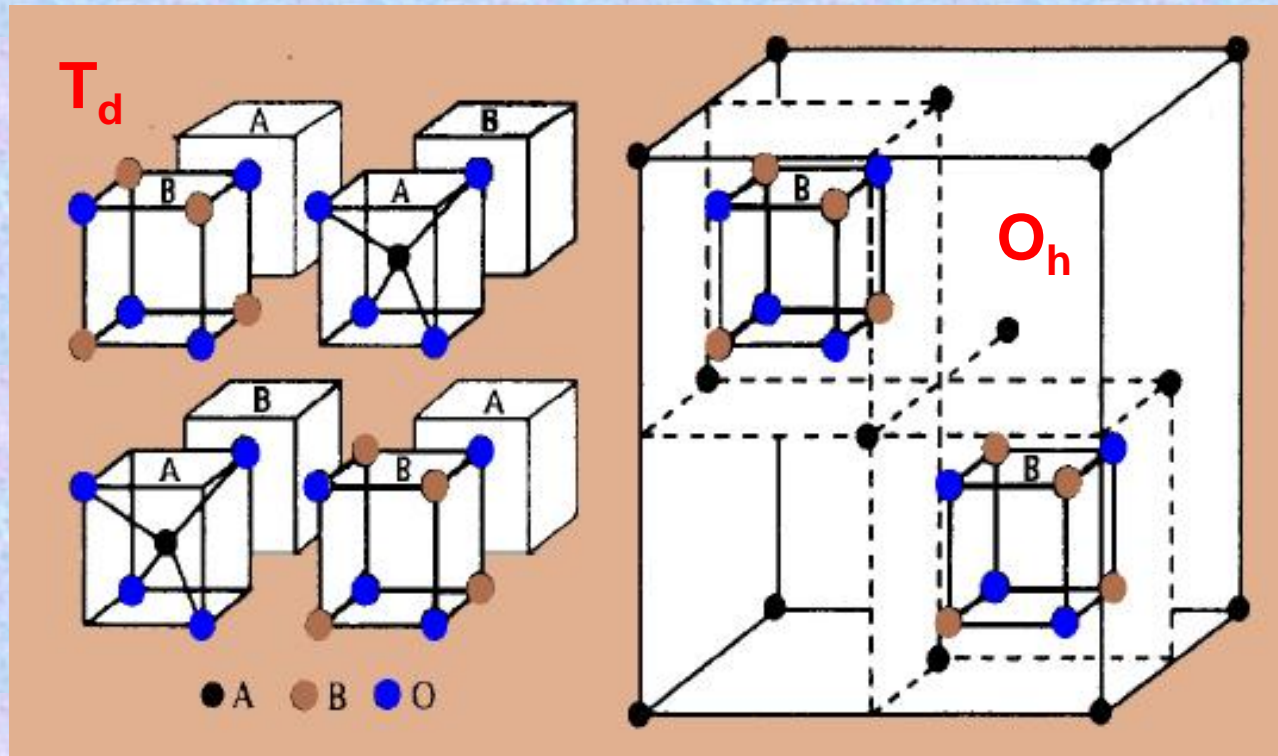
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$



$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Sloučeniny hliníku s kyslíkem

Spinel $MgAl_2O_4$



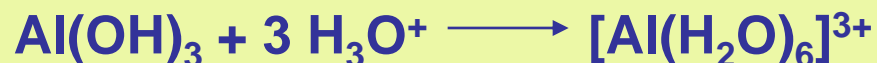
Sloučeniny hliníku

Oxid- hydroxid hlinitý $\text{AlO}(\text{OH})$

- ❖ je znám ve dvou formách (α -diaspor a γ -böhmit), které jsou obsaženy v bauxitu.
- ❖ dají se získat pomalým srážením z roztoků hlinitých solí zvýšením pH.

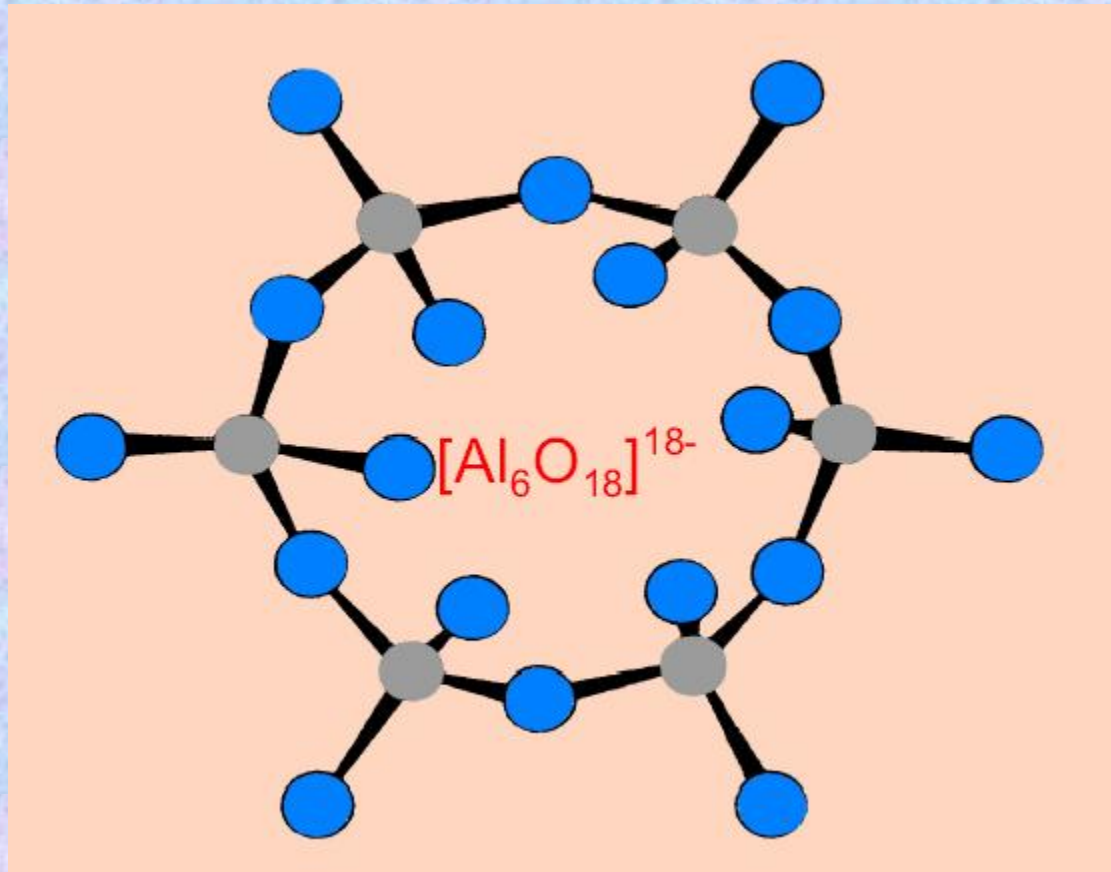
Hydroxid hlinitý $\text{Al}(\text{OH})_3$

- ❖ existuje ve dvou modifikacích:
 - rychlým srážením uměle připravený bayerit $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$
 - běžnější $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ (gibbsit čili hydrargillit)
- ❖ bílá objemná sraženina amfoterního charakteru



- ❖ z hlinitanů je nejdůležitější $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, jenž je spolu s křemičitanem vápenatým jednou hlavních součástí portlandského cementu

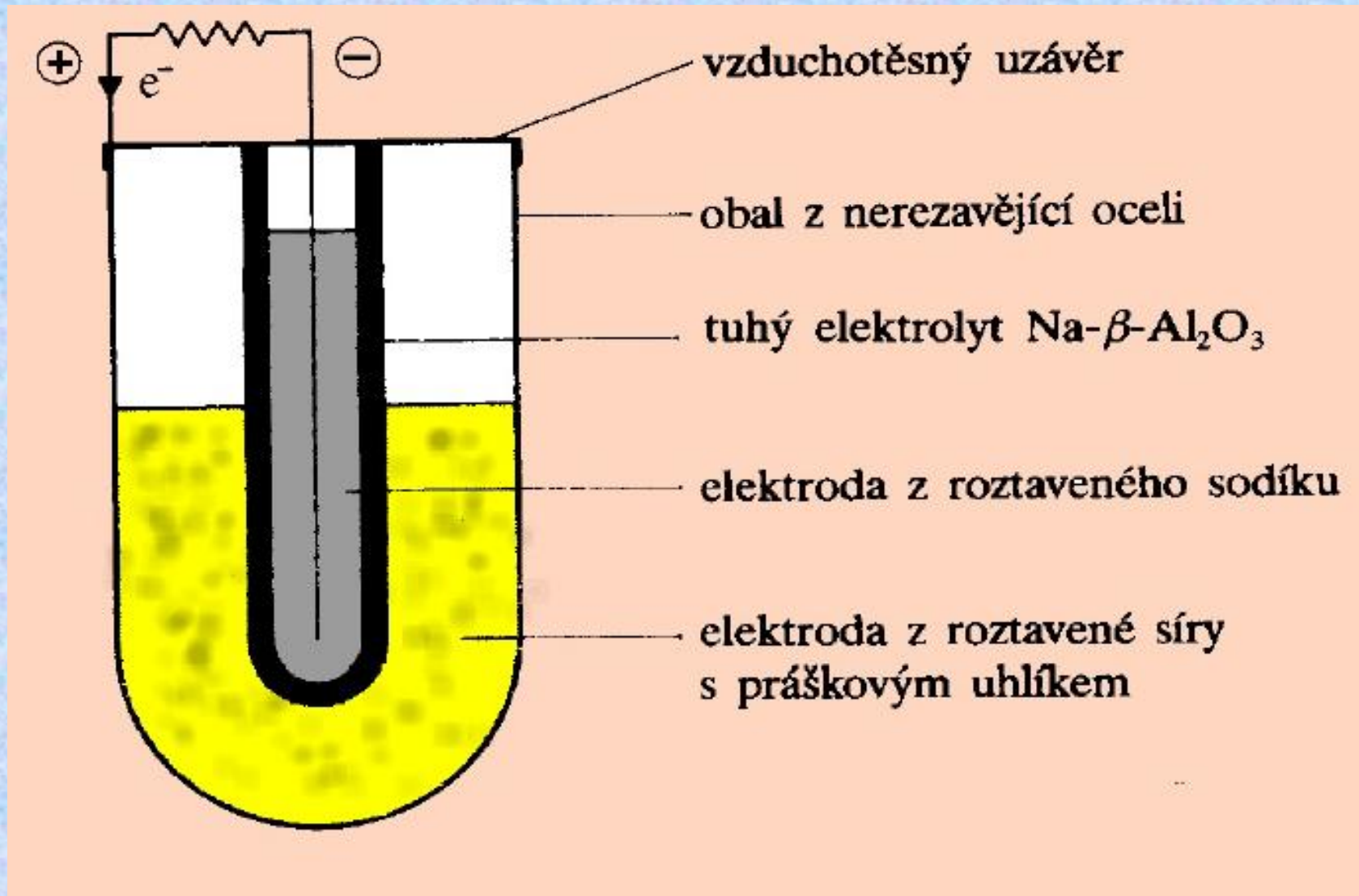
Sloučeniny hliníku



Struktura cyklického hlinitanu $Ca_3Al_2O_6$

Sloučeniny hliníku s kyslíkem

Na/S článěk - obsahuje jako tuhý elektrolyt Na- β -aluminu



Soli hlinité

Soli hlinité

- ❖ **síran hlinitý** $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($x =$ až 18), rozpustná ve vodě za hydrolýzy, takže roztok vykazuje kyselou reakci



využívá se ve vodárenství k **čiření vody**, vzniklé málo rozpustné hydroxokomplexy sorbují na svůj povrch nečistoty

- ❖ dobře rozpustný dusičnan hlinitý $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (eneahydrát)
- ❖ octan hlinitý $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, užívaný v lékařství na obklady

Kamence hlinité $\text{M}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Me = Al, Fe, Cr, V aj.)

- ❖ kamence jsou bílé (draselno- hlinitý) i různě zbarvené (fialový amonno-chromitý) a **izomorfní** (tj. jednotlivé ionty se mohou ve struktuře vzájemně zastupovat)
- ❖ je možné získat směsné krystaly různého barevného odstínu či dokonce vypěstovat krystal, obsahující v sobě dva různé kamence (uvnitř fialový a na něm rostoucí průzračně bílý)
- ❖ tvoří krychle, v jejíž rozích leží střídavě $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ a $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Halogenidy hliníku

Halogenidy hlinité AlX_3 , resp. Al_2X_6 - jsou známy i AlX a AlX_2



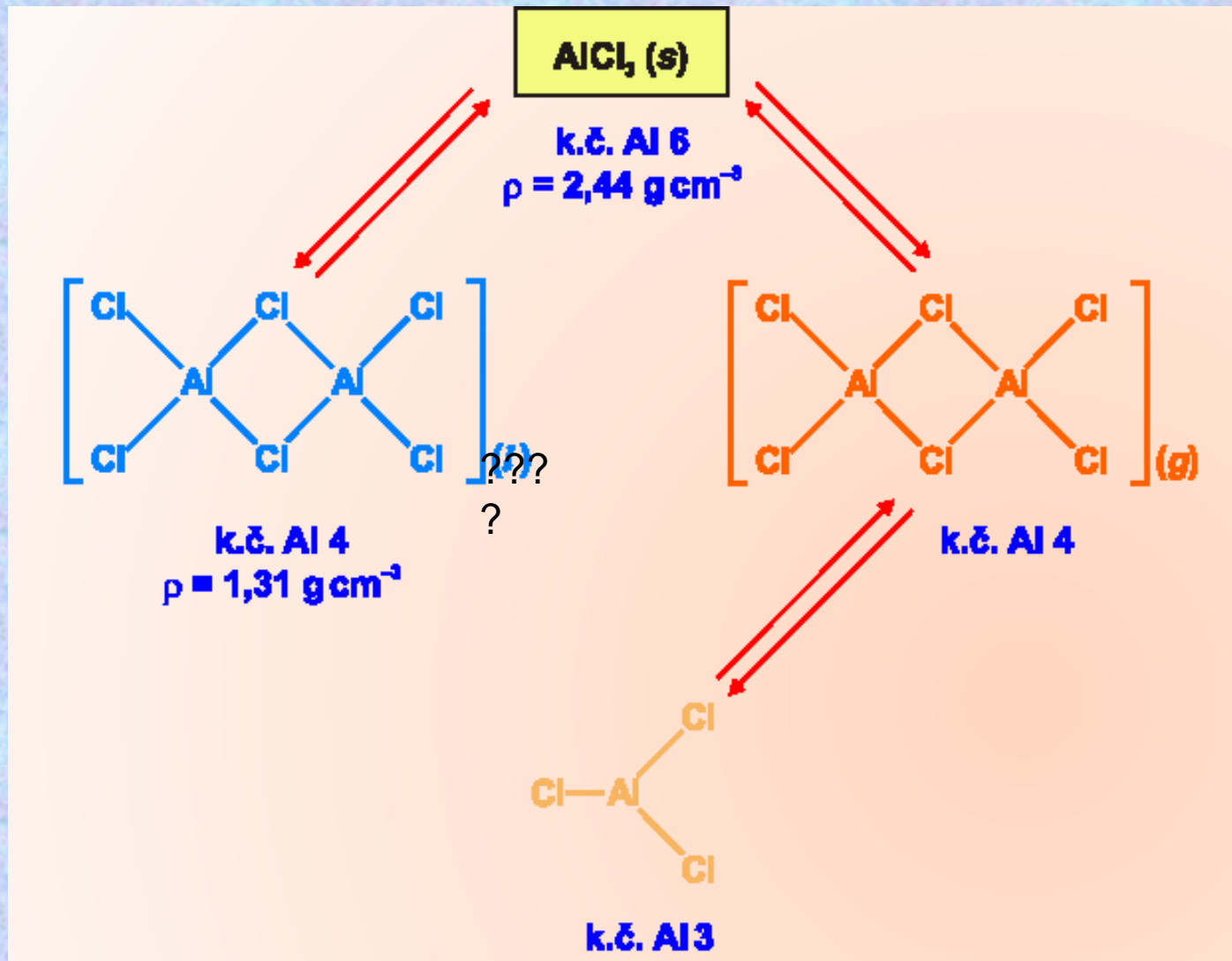
Příprava: reakce Al s halogenovodíky nebo přímou reakcí prvků

(kromě AlF_3)



- ❖ nejstálejší je fluorid AlF_3 , je typickou iontovou sloučeninou s vysokou teplotou tání (nad $1200^\circ C$), existuje ve dvou modifikacích α a β
- ❖ ostatní halogenidy snadno tvoří dimerní molekuly Al_2X_6 se dvěma halogenidovými můstky mezi atomy kovu (jde o dva tetraedry AlX_4 spojené přes hranu)
- ❖ z vodných roztoků krystalují jako hexahydráty $AlX_3 \cdot 6 H_2O$
- ❖ bezvodé je zahřátím nelze připravit, protože uvolněnou vodou hydrolyzují

Halogenidy hliníku



Al_2Cl_6 slouží jako katalyzátor mnohých organických reakcí, používá se jako katalyzátor Friedel-Craftsových reakcí

Sloučeniny hliníku

Příklad F.-C- syntézy

Komplexní sloučeniny hliníku

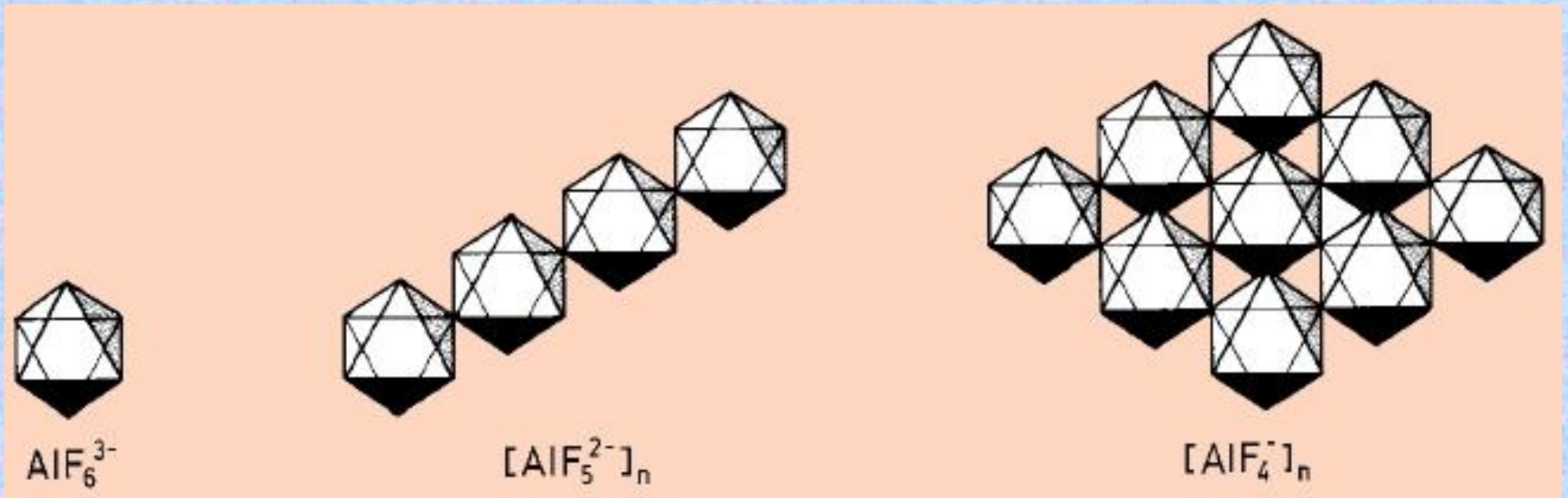
Ve vodném roztoku $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

Hliník v aniontových komplexech s k.č. 4 - $[\text{AlH}_4]^-$, $[\text{AlX}_4]^-$

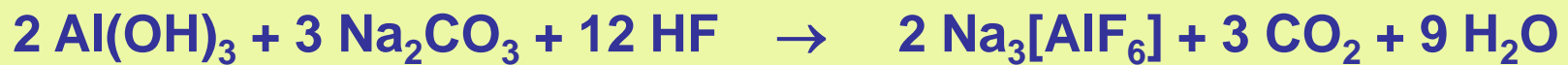
Hliník v aniontových komplexech s k.č. 6 - $[\text{AlF}_6]^{3-}$, $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$

Komplexní sloučeniny hliníku

Fluorohlinityny

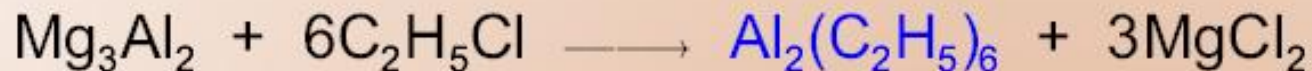


kryolit



Kryolit se využívá především při výrobě hliníku elektrolýzou

Organokovoné sloučeniny hliníku



v syntéze slouží k alkylacím

Jde o velmi reaktivní, na vzduchu samozápalné látky, prudce reagující s vodou



Pozn.: spolu s TiCl_3 našly tyto látky významné použití jako **Ziegler-Nattovy katalyzátory** při polymeraci olefinů

Využití hliníku

❖ lehké konstrukční slitiny pro letecký, kosmický a automobilový průmysl

dural (Al + Cu + Mg + Mn)

magnalium

elektron

silumin (s křemíkem)

- ❖ samotný hliník má použití v elektrotechnice (vodiče)
- ❖ jako redukční činidlo (aluminotermie)
- ❖ výroba tenkých fólií (alobal)
- ❖ některé sloučeniny hliníku se používají jako katalyzátory

IV. skupina PS, ns^2np^2

Uhlík, křemík, germanium, cín, olovo

- **C** a **Si** jsou nekovy , **Ge** je polokov, **Sn** a **Pb** jsou typické kovy
- vzhledem ke schopnosti uhlíku k řetězení a tvorbě různých typů vazeb existuje nepřehledné množství sloučenin uhlíku (organická chemie)
- anorganická chemie **C** je podstatně chudší

Vlastnosti prvků IV. sk. PS

	C	Si	Ge	Sn	Pb
atomové číslo	6	14	32	50	82
hustota	3,51	2,32	5,38	7,31	11,48
teplota tání (C)	4070	1686	1232	505	600,7
teplota varu (C)	4620	2570	2970	2543	2010
koval. poloměr	77	117	122	140	154
ionizační energie [eV] I ₁	11,25	8,15	7,89	7,34	7,41
I ₂	24,37	16,34	15,93	14,63	15,03
I ₃	47,87	33,46	34,21	30,49	31,93
I ₄	64,5	45,1	45,7	40,7	42,3
oxidační stupně	-IV II, IV	-IV (II), IV	II, IV	II, IV	II, IV
elektronegativita (Allred-Rochow)	2,50	1,7	2,0	1,7	1,6

tendence k tvorbě “inertního elektronového páru” ns²

Chemické chování prvků IV. skupiny v přehledu

- ❖ ve vyšších oxidačních stupních se projevuje u těchto prvků **kyselinotvornost** (CO_2 , SiO_2 i PbO_2),
- ❖ v nižších pak **zásadotvornost**, např. amfoterní $\text{Sn}(\text{OH})_2$ i $\text{Pb}(\text{OH})_2$.
- ❖ k vodíku jsou všechny prvky této podskupiny čtyřmocné, vytvářejí celou řadu sloučenin, kdy nejjednodušší typy MH_4 jsou vesměs těkavé.
- ❖ jejich stabilita prudce klesá od uhlíku k olovu, což souvisí s energií vazeb M-H.

Vazebné energie některých vazeb [kJ mol⁻¹]

	C	Si	Ge	Sn	H	O	F	Cl
C	347	322	297	222	414	351	485	330
Si	322	176			293	465	540	360
Ge	297		159		310	360		356
Sn	222			142	259			343

- ❖ ochota k řetězení atomů C—C, Si—Si atd. má výrazně sestupnou tendenci
- ❖ u uhlíku jsou řetězce běžné a stálé, řetězce Si—Si, Ge—Ge atd. se velmi snadno oxidují
- ❖ totéž platí pro celou řadu kovalentních vazeb mezi prvky této podskupiny a jinými vazebnými partnery (F, Cl, Br aj.)

Vazebné možnosti prvků

- ❖ Jedině uhlík je ze všech prvků IV. hlavní podskupiny schopen vytvářet π_p vazby (buď vzájemně C=C, C≡C nebo C=O, C=N, C≡N⁻) – hybridizace sp , sp^2sp^3
- ❖ Křemík, germanium, cín a olovo tento typ vazeb nevytváří, křemíková analoga sloučenin jako CO₂, CaCO₃, R₂CO aj. mají zcela odlišnou strukturu a vlastnosti
- ❖ Na rozdíl od uhlíku je však křemík schopen vytvářet π_{pd} interakce (má neobsazené n d -orbitaly) a ve sloučeninách vykazovat odlišné vlastnosti.
- ❖ Křemíkem počínaje vytvářejí prvky nejčastěji hybridizaci sp^3 a sp^3d^2
- ❖ V oxidačním stupni II, kdy se u těžších homologů (Sn, Pb) projevuje vliv inertního elektronového páru s^2 , se objevuje tzv. neekvivalentní hybridizace sp^2 , (s^2 elektronový pár je nevazebný a p -orbitaly jsou vazebné). Důsledkem je lomená molekula, např. SnCl₂ (g), kde vazebný úhel Cl—Sn—Cl není 120 °, ale podstatně nižší (zde konkrétně 95 °)

Uhlík

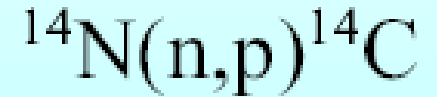
Zastoupení uhlíku v přírodě

98.89 % ^{12}C

1.11 % ^{13}C

radioaktivní ^{14}C

^{14}C (β -zářič s poločasem rozpadu 5570 let) vzniká ve vyšších vrstvách atmosféry a jeho obsah je přibližně konstantní



Účastní se koloběhu uhlíku a slouží k archeologickému datování (radiokarbonová metoda)

Výskyt uhlíku:

Anorganické zdroje: diamant, grafit, fullereny

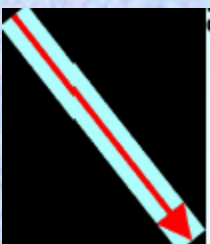
vápenec CaCO_3

magnezit MgCO_3

dolomit $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$

trona $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Organické zdroje: uhlí, ropa, asfalt, zemní plyn



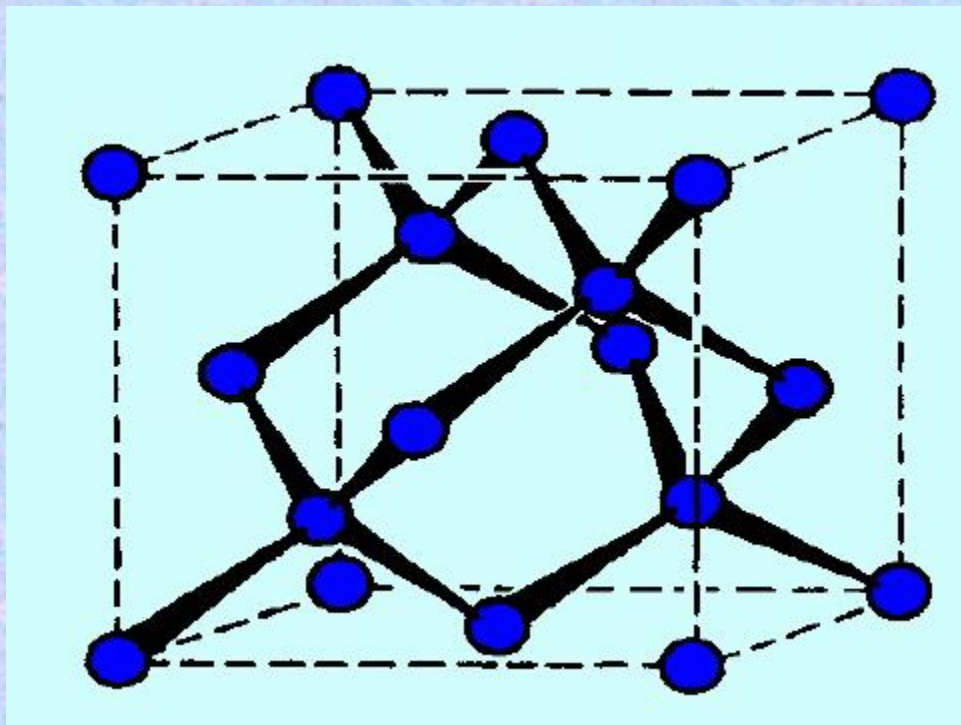
dřevěné kostní retortové živočišné

koks

saze

Allotropické modifikace uhlíku - diamant

Kubická mřížka diamantu



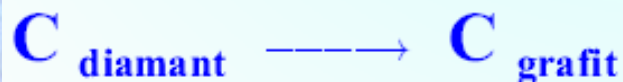
Uhlík je v hybridizaci sp^3 , uhlík se nachází ve středu tetraedru

C—C 154 pm

vazebné úhly jsou stejné, **109,5 °**

- ⇒ neobyčejná tvrdost
- ⇒ vysoký bod tání,
- ⇒ nízká chemická reaktivita
- ⇒ nevodivost

Diamant je metastabilní modifikací uhlíku



$$\Delta H = - 2.9 \text{ kJ}$$

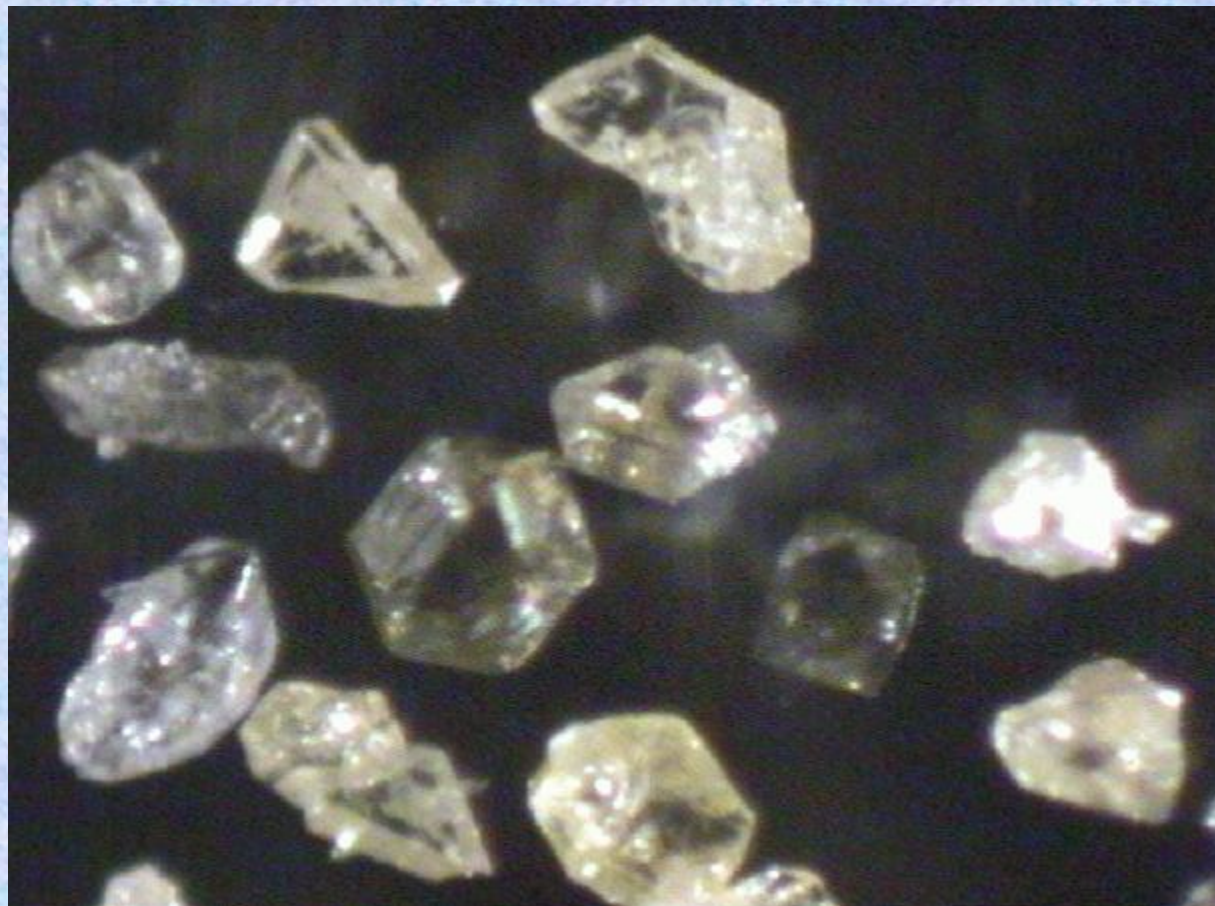
Přeměna na stabilní modifikaci tuhy probíhá pouhým zahřátím bez přístupu vzduchu na 1750°C.

Allotropické modifikace uhlíku - diamant

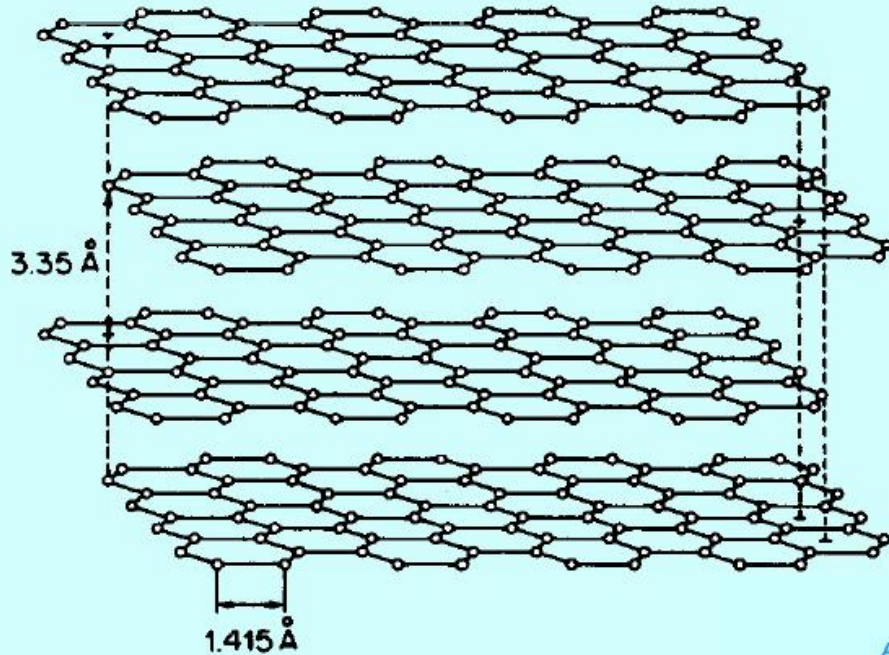
Vlastnosti

- ❖ kubická krystalová soustava
- ❖ nacházené diamanty tvoří obvykle dobře vyvinuté osmistěny
- ❖ čisté diamanty slouží po vybroušení do **briliantového tvaru** pro svůj vysoký index lomu (2,42) a tvrdost jako drahokamy
- ❖ hmotnost diamantů je udávána v karátech (1 karát = 0,2 g)
- ❖ neprůhledné či černé diamanty (bort), eventuálně diamanty vyrobené uměle se používají jako brusný materiál
- ❖ syntetické diamanty se vyrábějí z grafitu rozpuštěného v roztaveném kovu (nikl, kobalt) za vysokých teplot a tlaků (2000 - 3000 °C, 10 GPa)
- ❖ chemická reaktivita diamantů je nízká, shoří teprve zahřátím na 930 °C
- ❖ silnými oxidačními činidly (tavení s KNO_3 , konc. H_2SO_4 + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) je možno diamant zoxidovat na CO_2

Allotropické modifikace uhlíku - diamant



Allotropické modifikace uhlíku - grafit



α - grafit

(vrstvy jsou otíratelné \Rightarrow slabé vazebné síly mezi vrstvami)

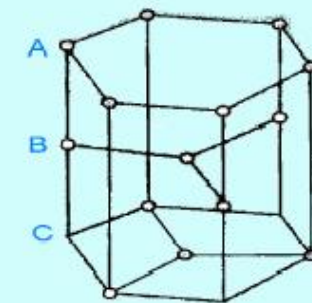
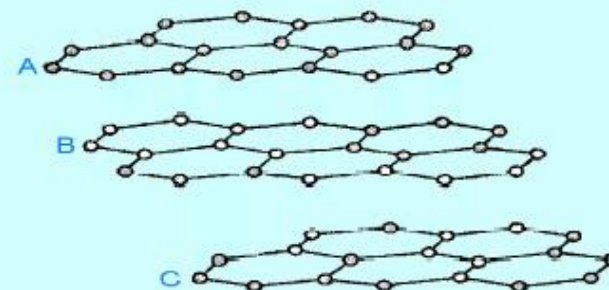
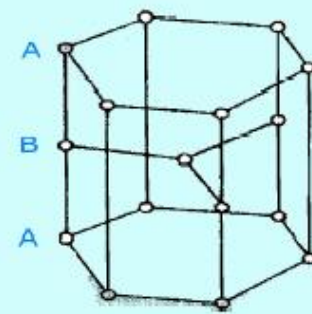
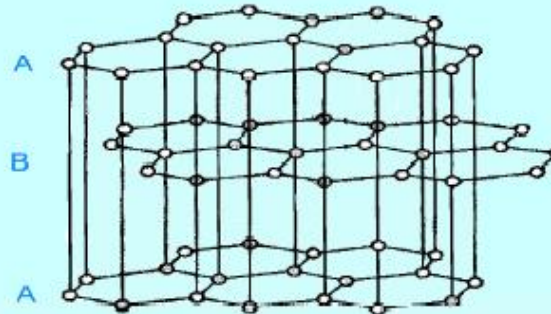
vzdálenost mezi vrstvami 335 pm
vzdálenost stejných vrstev 669 pm

B

A

B

A



α

β

Vzdálenost stejných vrstev

1006 pm

α - a β - grafit

Allotropické modifikace uhlíku - grafit

- ❖ jsou atomy uspořádány šesterečně, mají tedy hybridizaci sp^2 s delokalizovanými π -vazbami
- ❖ tím si vysvětlujeme dobrou tepelnou a elektrickou vodivost tuhy
- ❖ vzdálenost uhlíkových atomů v rovině je 141,5 pm, což je vzdálenost kratší než odpovídá jednoduché vazbě C- C a odpovídá vazebnému řádu 1,33 (\Rightarrow delokalizace π - elektronové hustoty)
- ❖ černý uhlík, lesklý uhlík, saze aj. jsou mikrokryсталické formy grafitu

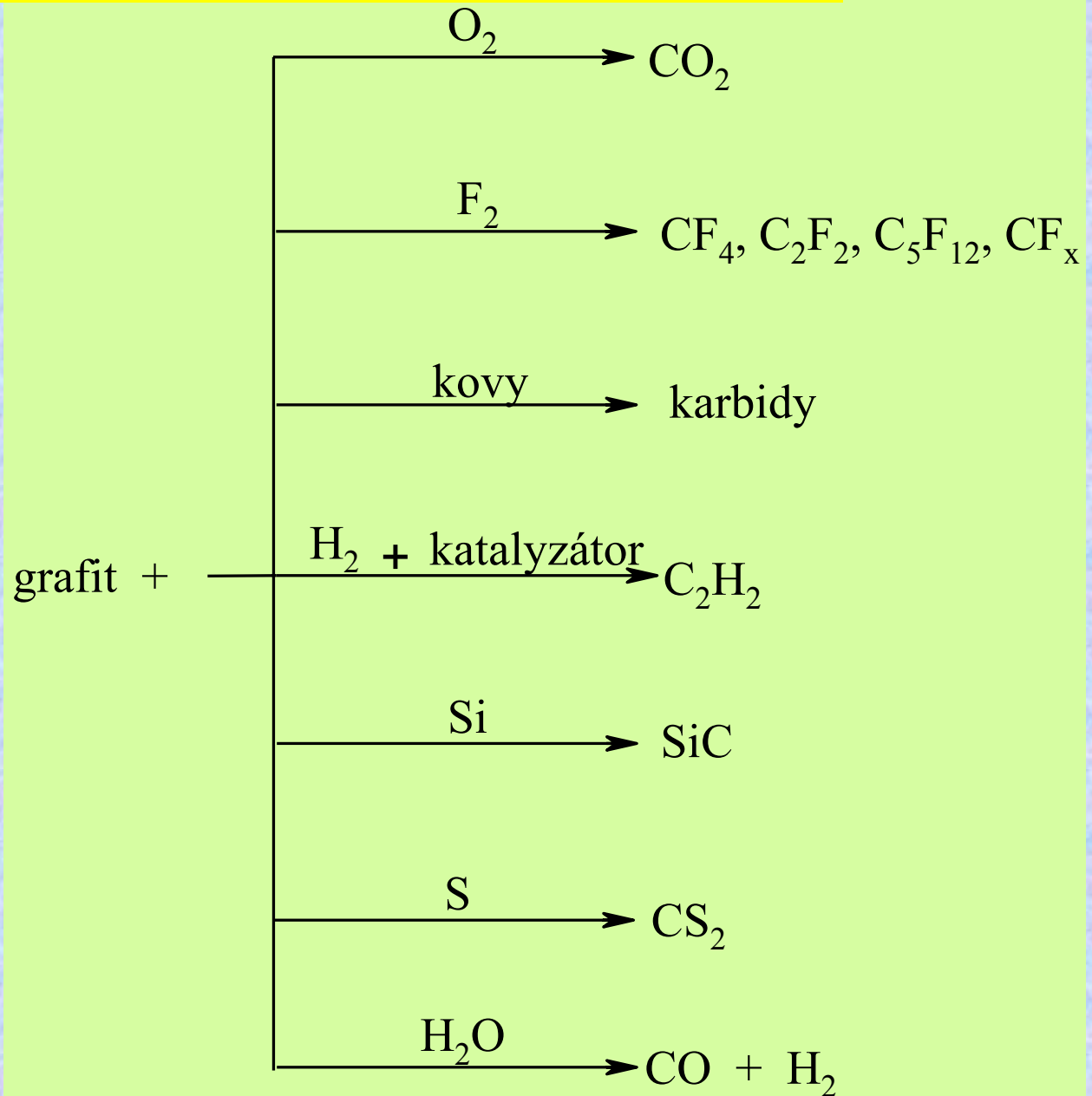


Allotropické modifikace uhlíku - grafit

Reakce grafitu

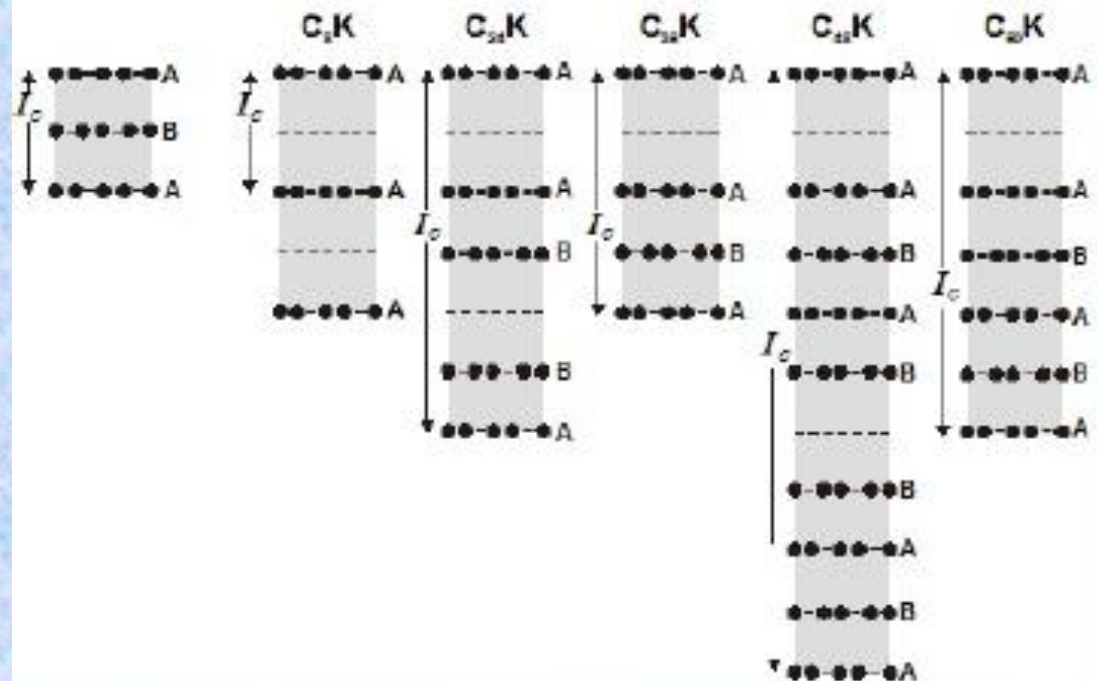
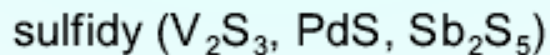
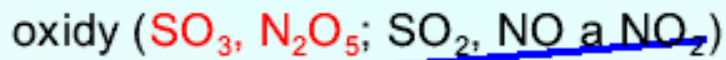
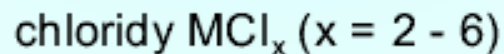
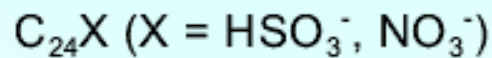
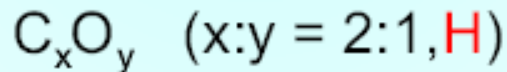
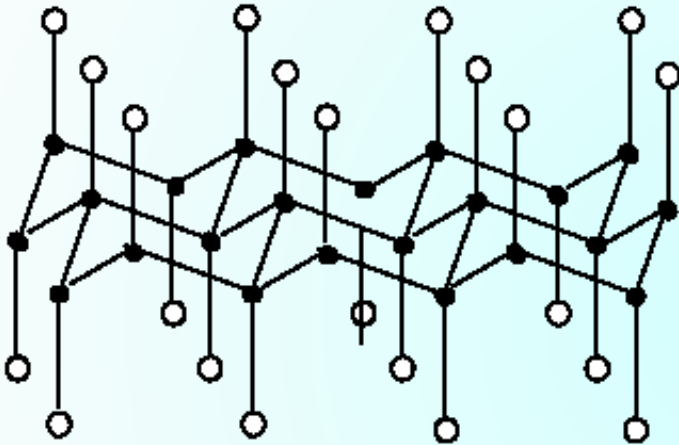
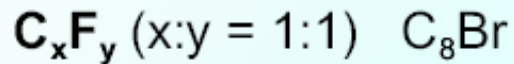
Chemicky je tuha mnohem reaktivnější než diamant.

Za zvýšené teploty reaguje s celou řadou látek

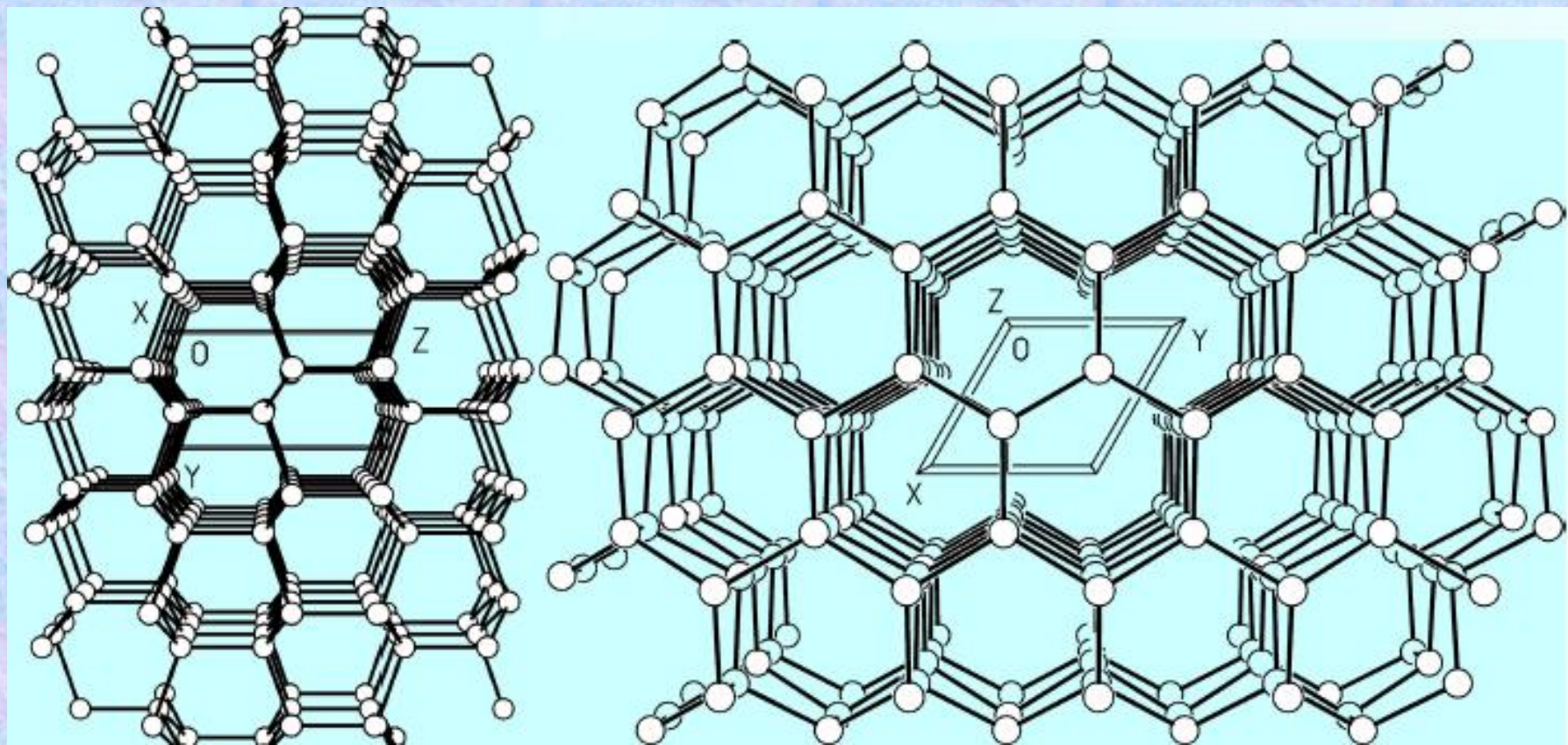


Allotropické modifikace uhlíku - grafit

Interkalátové sloučeniny



Allotropické modifikace uhlíku - grafit

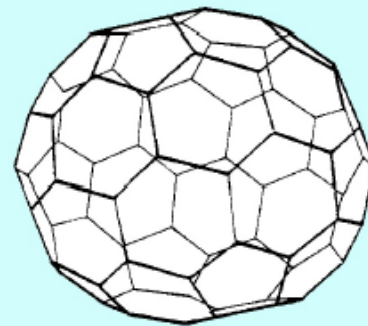
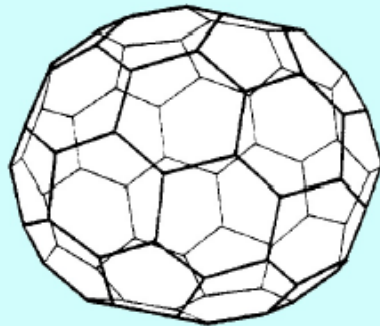
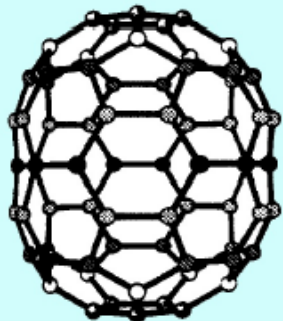
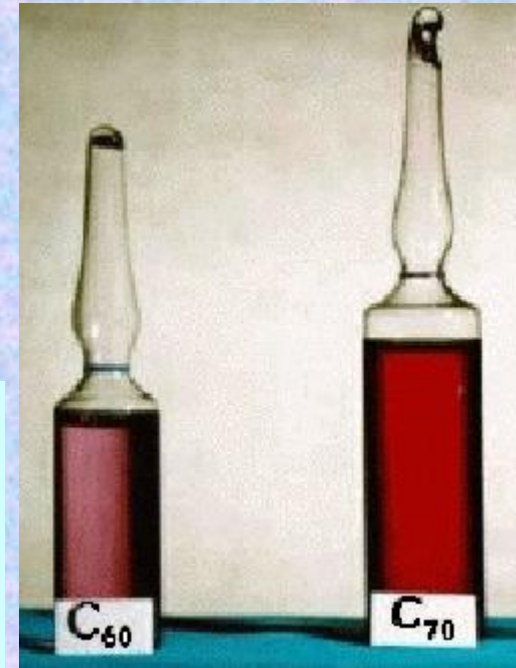
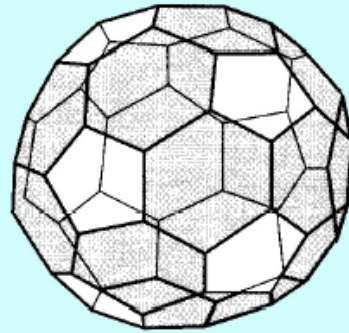
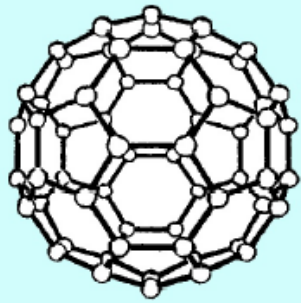


Lonsdaleit

Allotropické modifikace uhlíku - fullereny

(známé od r. 1985)

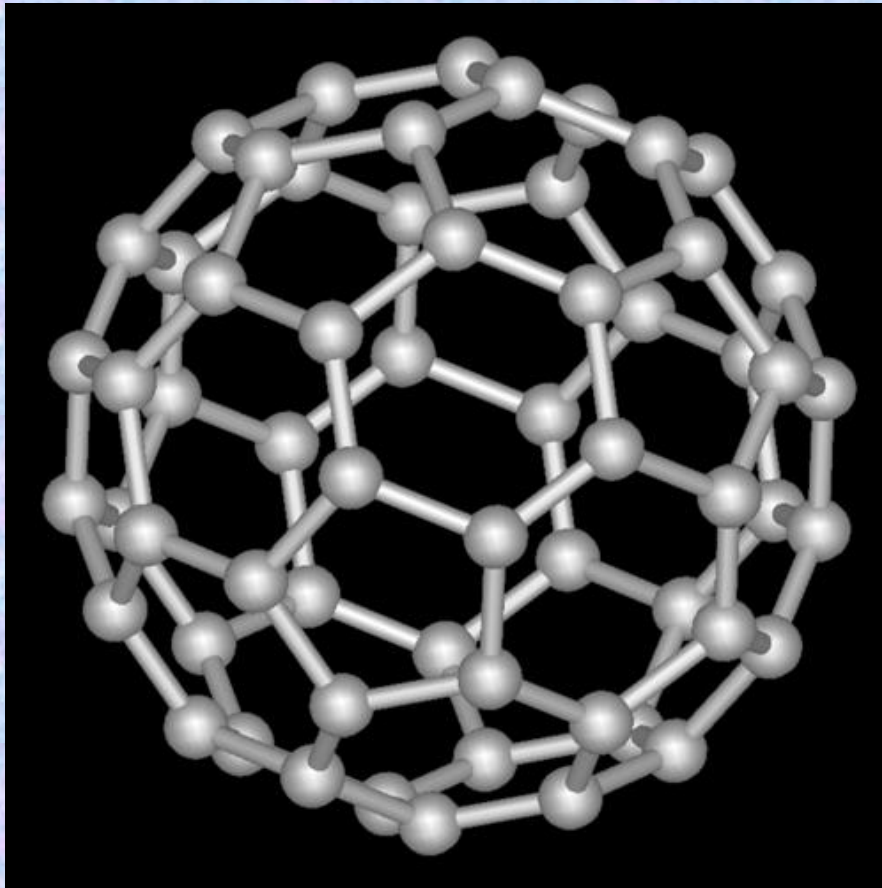
- ❖ struktura fullerenů připomíná tvarem kopací míč a je tvořena pěti a šestičetnými uhlíkatými cykly
- ❖ podle poměru těchto cyklů byly identifikovány klastry o složení C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} , C_{90} aj.



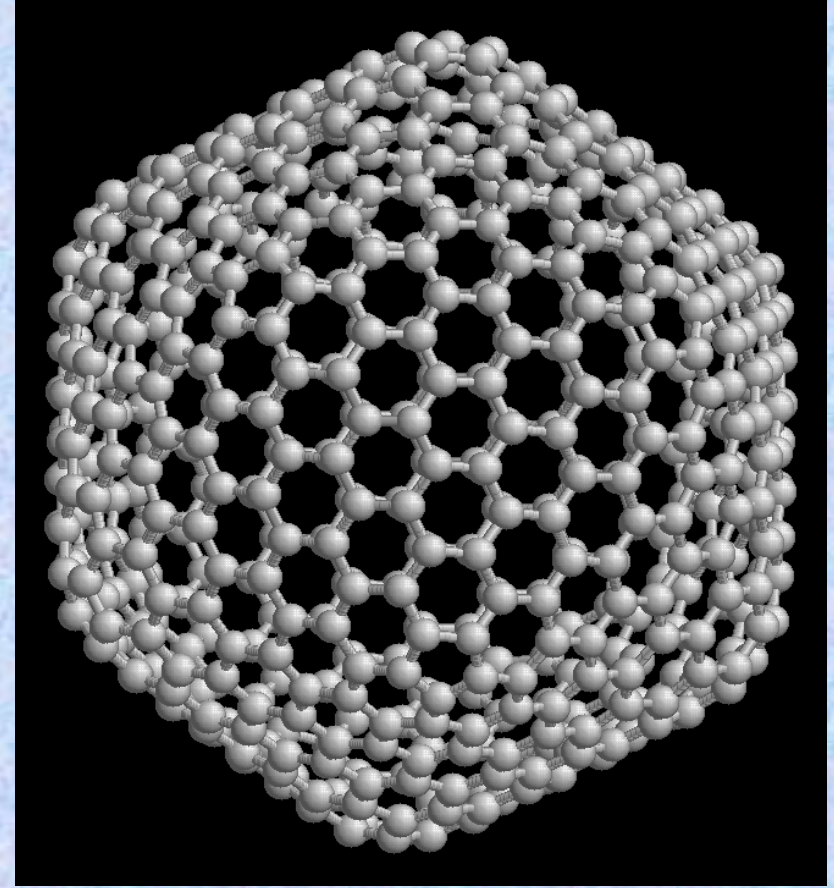
C_{60}

C_{70}

Allotropické modifikace uhlíku - fullereny



Buckminsterfullerene C₆₀



Fullerene C₅₄₀

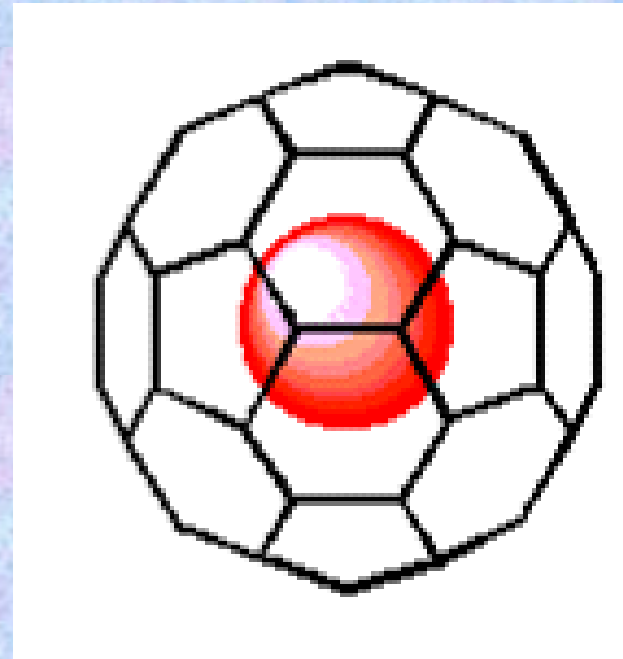
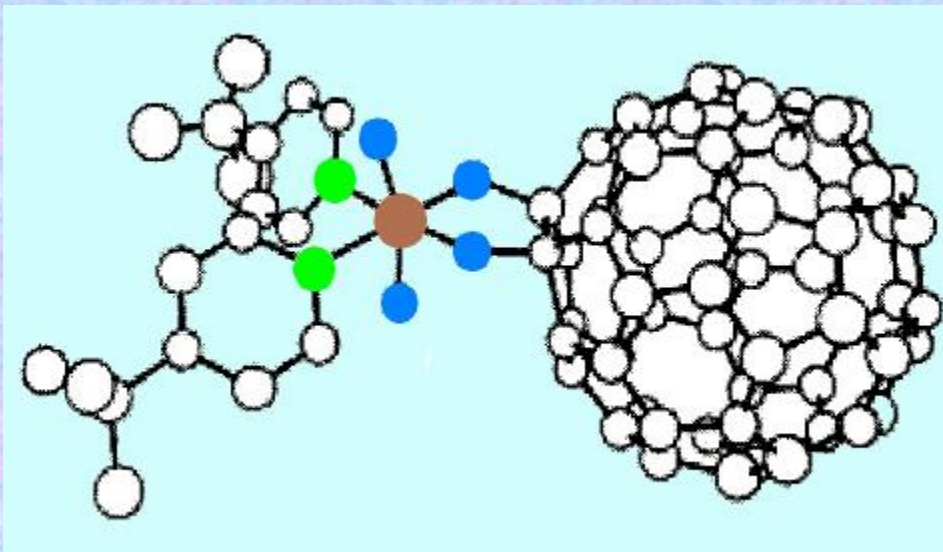
Allotropické modifikace uhlíku - fullereny



Architekt: J. Buckminster Fuller

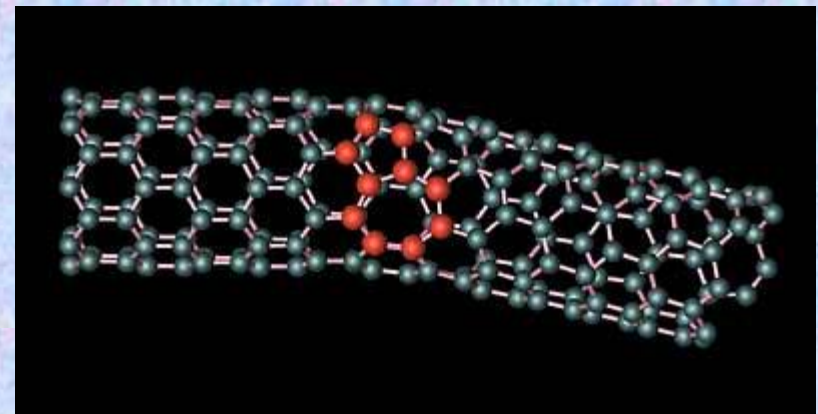
Allotropické modifikace uhlíku - fullereny

Sloučeniny fullerenů

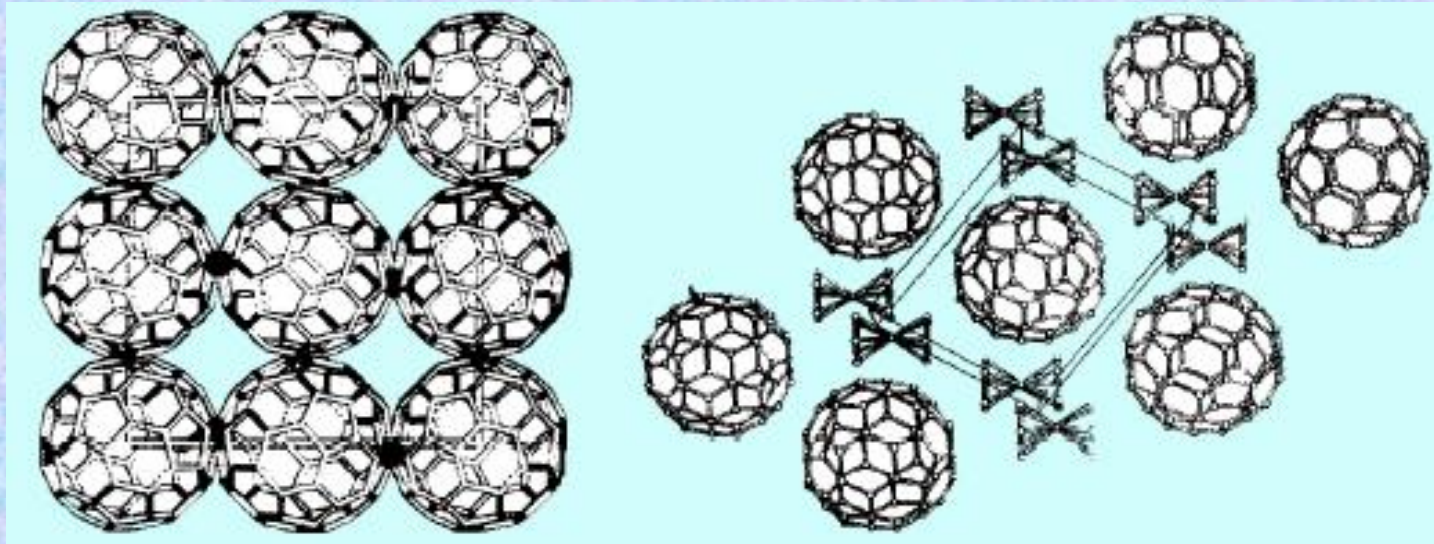


Struktura $C_{60}OsO_4(NC_5H_4Bu^t)_2$

Je známa i řada klastrů s vysokým počtem uhlíkových atomů tvaru trubiček s pozoruhodnými fyzikálními vlastnostmi a perspektivou praktického využití.



Allotropické modifikace uhlíku – fullereny



Struktura C_{60} a $[C_{60}(\text{ferrocen})_2]$

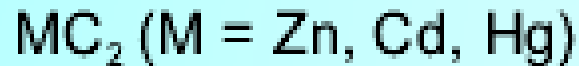
Allotropické modifikace uhlíku – sklovitý uhlík a uhlí

Sklovitý uhlík (amorfní modifikace) se získává řízeným termickým rozkladem některých polymerů (polyakryláty) a má použití v elektrochemii.

Uhlí (antracit, černé a hnědé uhlí, lignit) je znečištěná forma tuhy.

Karbidy

Iontové karbidy (především acetylidy)



Intersticiální karbidy



$r > 130 \text{ pm}$

- ❖ K zaplňování kovové struktury uhlíkem může docházet postupně \Rightarrow proto mohou vznikat i látky nestechiometrického složení
- ❖ Obvykle si uchovávají elektrickou vodivost, velmi vzrůstá teplota tání, tvrdost a jiné fyzikální konstanty
- ❖ Jako příklad mohou sloužit „tvrdokovy“ TiC, ZrC, Mo₂C, WC (vyrábějí se především slinováním – **“slinuté karbidy”** – řezné nástroje

Karbidy

Přechodné karbidy



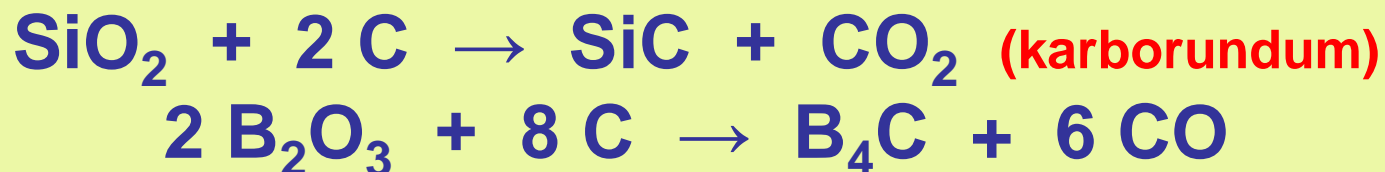
$$r < 130 \text{ pm}$$

tvorí přechod mezi skupinou intersticiálních a iontových karbidů

Kovalentní karbidy



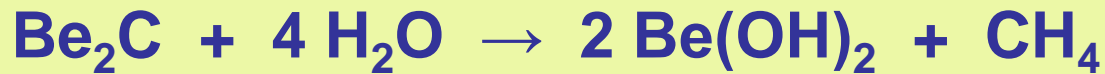
mř. tvrdé (struktura diamantu)
chemicky odolné, vysoké t.t.
brusný materiál



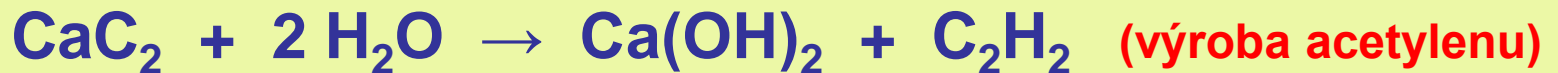
Karbidy

Rozdělení karbidů podle jejich reakce s vodou

a) methanidy Be_2C a Al_4C_3 uvolňují hydrolýzou methan



b) acetylidy uvolňující ethin (acetylen), např. CaC_2



c) Mg_2C_3 uvolňující hydrolýzou allylen



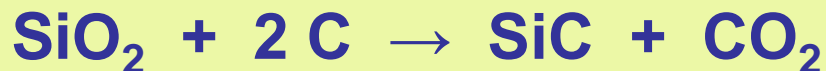
Karbidy

Metody přípravy karbidů

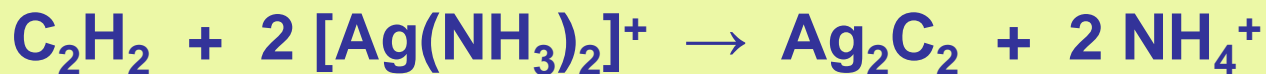
1) přímá syntéza z prvků za vysokých teplot:



2) reakce uhlíku s oxidem kovu za vysokých teplot:



3) reakce „kyselých“ uhlovodíků s kovy či jejich sloučeninami



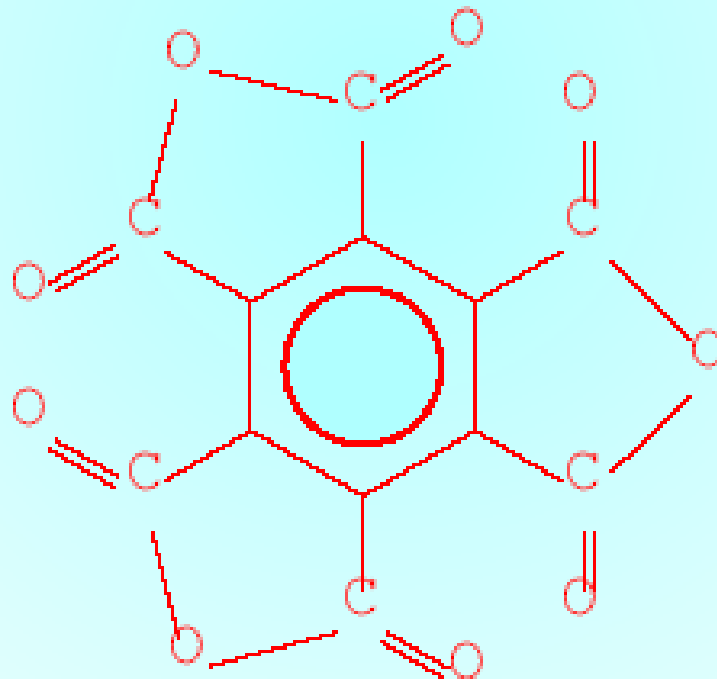
Suboxydy uhlíku

„Suboxydy“ C_3O_2 , C_5O_2 či $C_{12}O_9$ (nemají praktický význam)



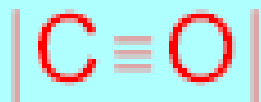
anhydrid kyseliny malonové

anhydrid kyseliny mellitové

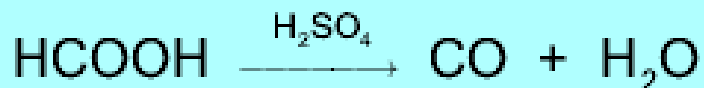


Oxid uhelnatý

Oxid uhelnatý CO



Příprava



Výroba



tyto děje jsou
základem výroby
generátorového a
vodního plynu

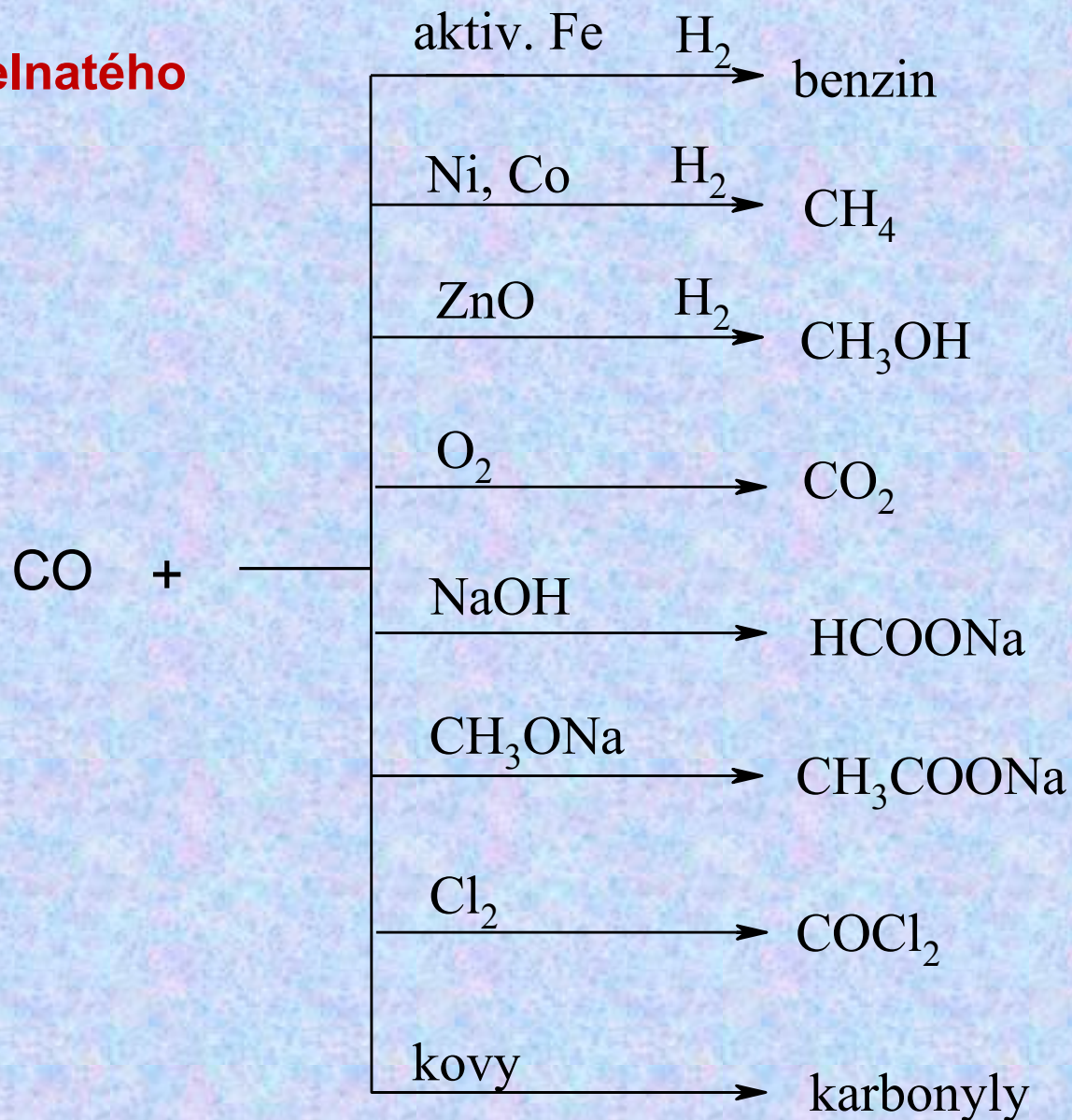
generátorový plyn - 25 % CO, 70 % N₂, 4 % CO₂



vodní plyn - 40% CO, 50 % H₂, 5 % CO₂, 5 % N₂

Oxid uhelnatý

Reakce oxidu uhelnatého



Karbonyly kovů

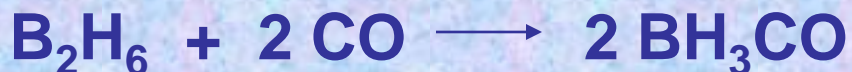
Karbonyly kovů

vznikají často přímou syntézou, např. $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$

donorová σ -vazba je poměrně slabá

stabilitu těchto látek zvyšuje „zpětná donace“ d -elektronů kovu do protivazebných π^* orbitalů CO (ligand typu *donor σ - akceptor π*)

slabé σ -donorové vlastnosti se projevují i vůči některým slabým Lewisovým kyselinám



Pozn. CO je velmi jedovatý – tvoří s hemoglobinem komplex, který je stabilnější než komplex s kyslíkem

Oxid uhličitý

Oxid uhličitý CO_2



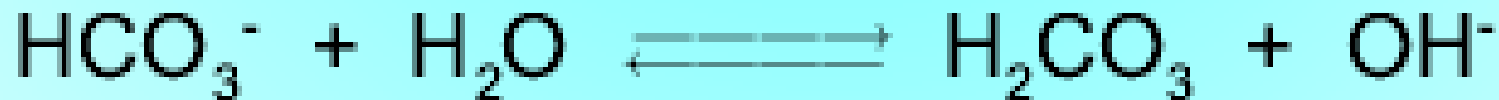
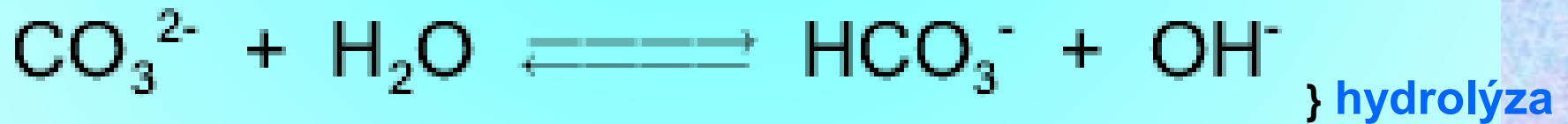
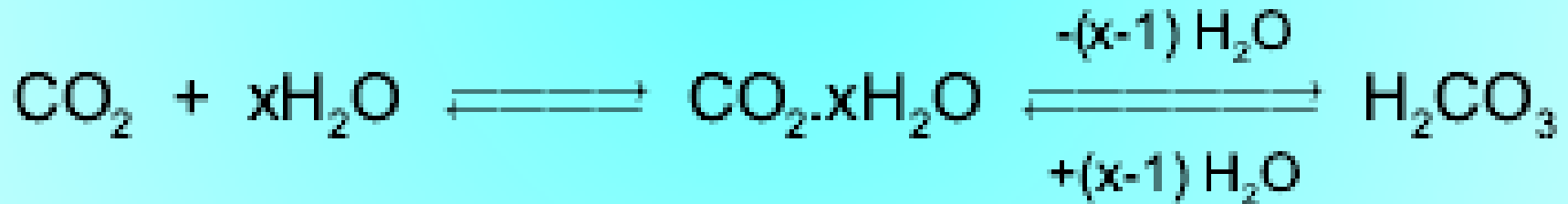
- ❖ snadno zkapalnitelný plyn nakyslého zápachu
- ❖ rozpustný ve vodě i méně polárních rozpouštědlech
- ❖ vzniká spalováním uhlíku či organických látek při dostatečném přístupu kyslíku
- ❖ laboratorně se získává rozkladem uhličitánů kyselinami



- ❖ vypuštěn z tlakové lahve \Rightarrow “suchý led”

Kyselina uhličitá, uhličitany

Oxid uhličitý je anhydridem nestálé **kyseliny uhličitě**



Kyseliny uhličitá je dvojsytná slabá kyselina, tvoří dvě řady solí:

- **hydrogenuhličitany**
- **uhličitany**

Kyselina uhličitá, uhličitany

Uhličitany (M^I , M^{II} , M^{III})

Příprava:



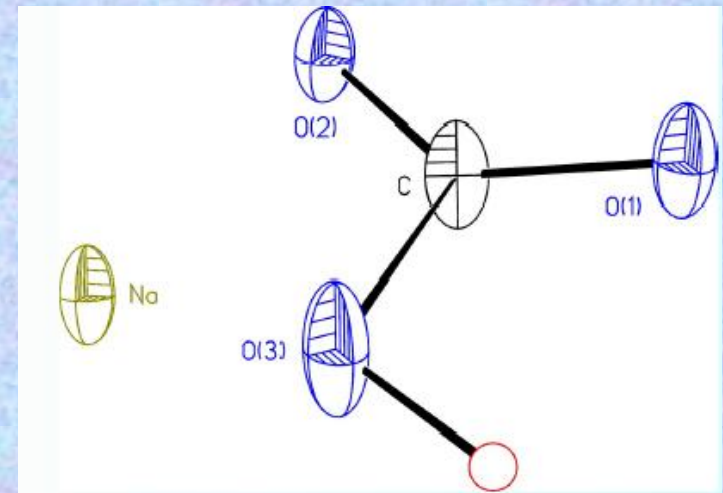
- ❖ **Rozpustné jsou pouze uhličitany alkalické a amonný (mimo lithného).**
- ❖ **Vodné roztoky alkalických uhličitanů reagují v důsledku hydrolyzy silně alkalicky.**
- ❖ **Termicky stálé jsou pouze uhličitany alkalické (mimo Li_2CO_3 a amonného, který se rozkládá odlišně).**
- ❖ **Ostatní uhličitany poskytují termickým rozkladem oxid kovu a CO_2**



Uhličitany

Triviální názvy některých uhličitánů

soda	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
kalcinovaná soda	Na_2CO_3
jedlá soda	NaHCO_3
potaš	K_2CO_3
amonium (“cukrářské droždí”)	NH_4HCO_3



struktura NaHCO_3

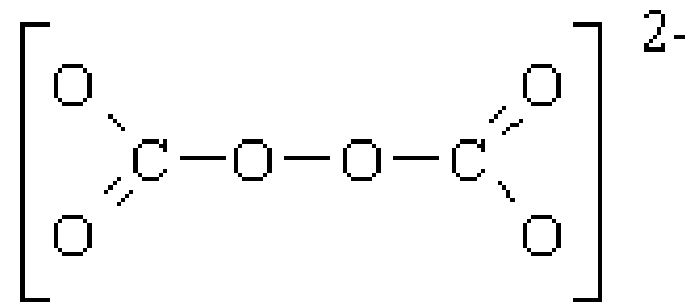
Uhličitany mají bohaté praktické využití při výrobě:

- skla (soda, potaš)
- mýdel (soda, potaš)
- ve stavebnictví (vápenec CaCO_3 , magnezit MgCO_3 aj.)

Peroxodiuhličitaný

Peroxouhličitaný

Anodickou oxidací koncentrovaných roztoků uhličitanů alkalických kovů je možno získat soli kyseliny peroxodiuhličité :



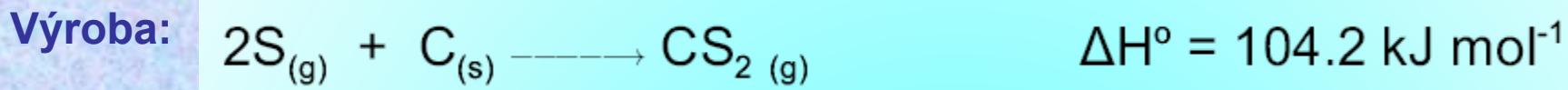
Dále jsou známy **peroxouhličitaný** $\text{M}_2\text{CO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, o nichž není bezpečně známo, nejedná-li se o peroxohydráty složení $\text{M}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot y \text{H}_2\text{O}$.

Peroxouhličitaný slouží jako náhražka dražších peroxoboritanů v pracích prostředcích.

Sloučeniny uhlíku a síry

Sulfid karbonylu COS - bezbarvý zápachající plyn, vznikající reakcí CO s parami síry

Sirouhlík CS₂ ze považovat za thioderivát oxidu uhličitého



(vedení par síry přes rozžhavené uhlí)



(zemní plyn)

~ 600 °C

katalýza Al₂O₃ či gel. SiO₂

Vlastnosti: výborné rozpouštědlo – rozpouští např. bílý fosfor, vysoce hořlavý (t.v. **XX**)

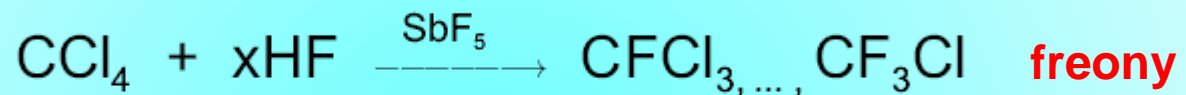


výroba tetrachlormethanu (a dichlodisulfanu)



výroba thiouhličitanů

Halogenidy uhlíku



teflon

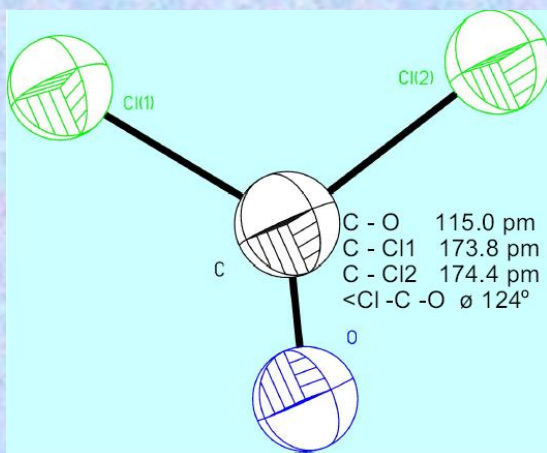
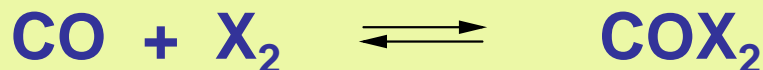
Freony se používaly jako chladicí medium do chladniček a mrazniček.

Výrazně poškozují ozónovou vrstvu, a proto je jejich používání zakázáno.

Deriváty kyseliny uhličité

Halogenidy karbonylu COX_2 (X = F, Cl, Br)

Příprava:



dichlorid karbonylu COCl_2
(**fosgen**)

Fosgen je velmi jedovatý plyn dusivého zápachu
velmi reaktivní

používaný v organické syntéze



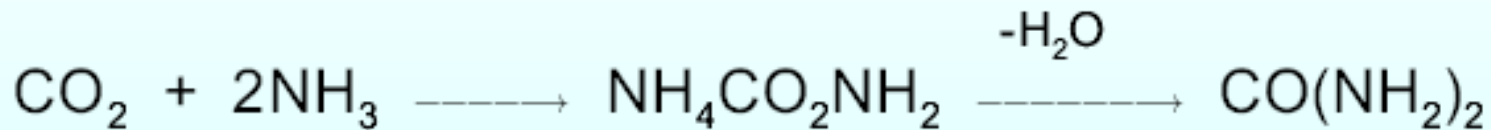
kde $\text{Y} = \text{OH}, \text{OR}, \text{NH}_2, \text{NHR}, \text{NR}_2$.

Pozn.: existuje i dichlorid thiokarbonylu (thiofosgen)

Deriváty kyseliny uhličité

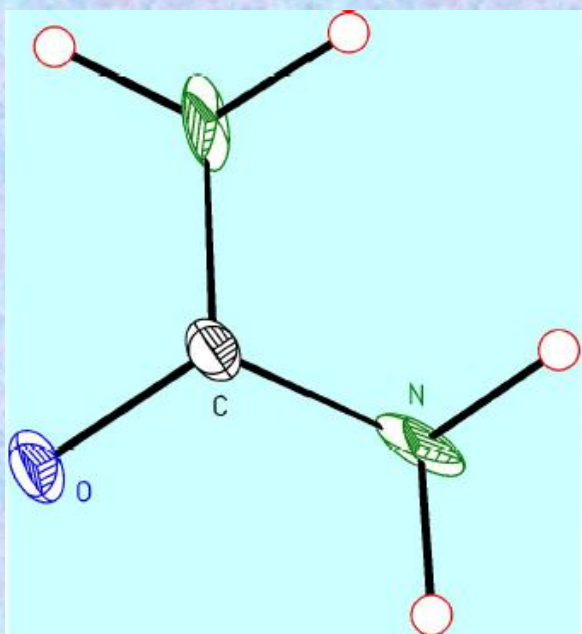
Diamid karbonylu $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (močovina)

Výroba:



karbamidan
amonný

močovina



Hnojivo, krmivo, výroba aminoplastů
(močovino-formaldehydové pryskyřice)

Estery amidouhličité kyseliny $(\text{RO})\text{CO}(\text{NR}_2)$ (karbamáty)
vysoce účinné pesticidy

CN sloučeniny

Kyanovodík HCN

Příprava:



Výroba:



- ❖ kyanovodík je prudce jedovatý, snadno zkapalnitelný plyn (t. v. 25,6 °C)
- ❖ v kapalném HCN dochází k asociaci tvorbou vodíkových můstků.
- ❖ přítomnost silně polární trojné vazby $-\text{C}\equiv\text{N}$ způsobuje disociaci $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ ve vodném roztoku.
- ❖ HCN je velmi slabou kyselinou ($K_a = 2,1 \cdot 10^{-9}$)

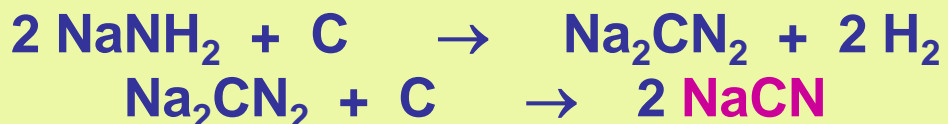
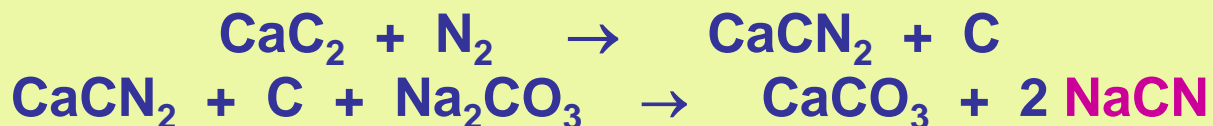
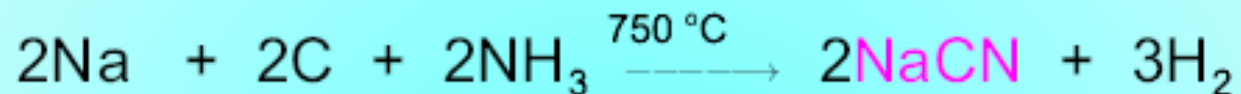
Použití:

60 % vyrobeného HCN se spotřebuje na výrobu **acetonitrilu, akrylonitrilu a methylnmethakrylátu.**

Kyanidy

CN sloučeniny

Výroba:



Vlastnosti:

- ❖ kyanidový anion je izostrukturální a izoelektronový s molekulou CO
- ❖ je výborným ligandem
- ❖ vodné roztoky alkalických kyanidů reagují v důsledku hydrolyzy silně zásaditě
- ❖ kyanidy jsou jedovaté
- ❖ kyanidy těžkých kovů jsou explozivní

Loužení zlata z rud – kyanidový způsob:



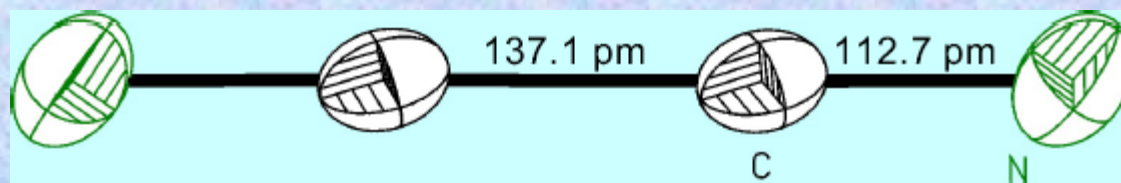
CN sloučeniny

Dikyan $(\text{CN})_2$ - plyn hořkomandlového zápachu, velmi jedovatý

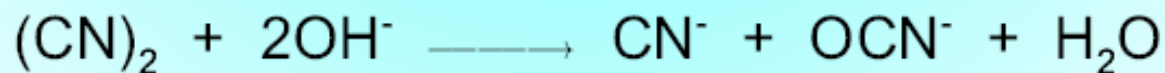
Výroba:



Struktura:

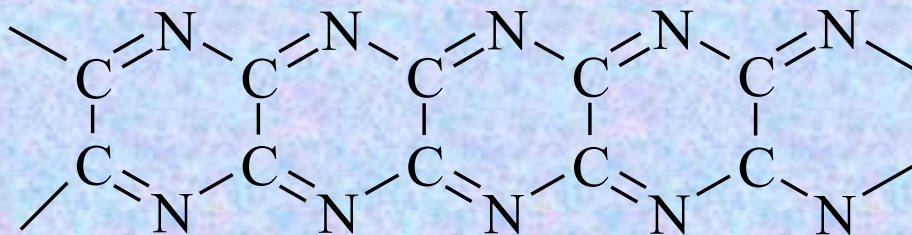


Disproporcionace
dikyanu:



reakce analogická chování halogenů \Rightarrow **pseudohalogen**

Dikyan je i za zvýšené teploty stálý, je-li znečištěn, může se při 280-380 °C polymerizovat na tzv. **parakyan** $(\text{CN})_x$



CN sloučeniny

Reaktivita **dikyanu** je značná, např. reakcí s vodou poskytuje diamid kyseliny šťavelové

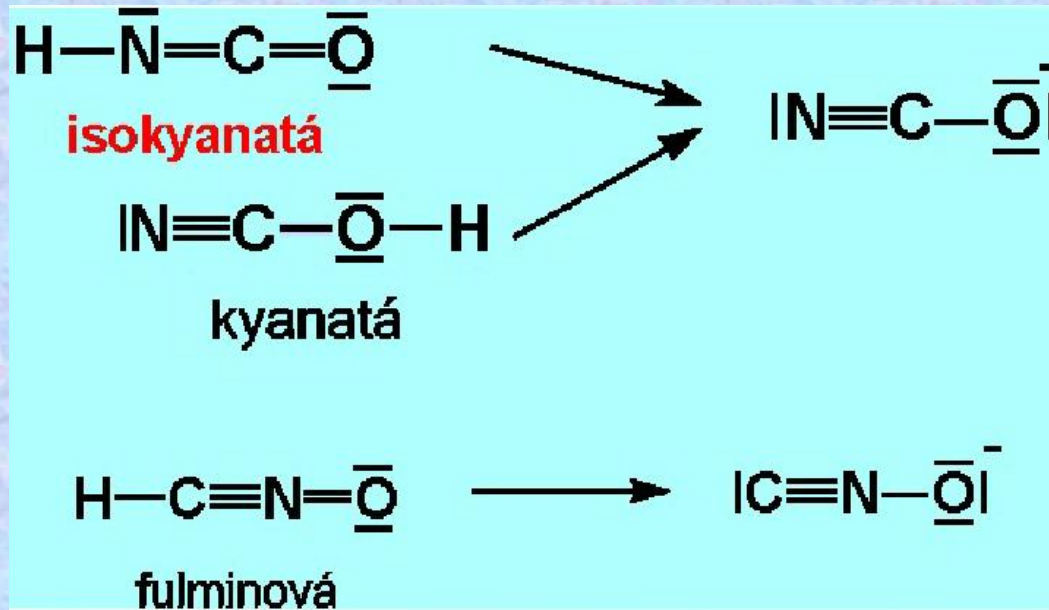


redukci vodíkem pak 1,2 – diaminoethan (ethylendiamin)



CN sloučeniny

Kyselina kyanatá a její izomery



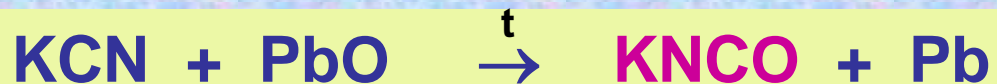
izomery jsou rozlišitelné u esterů

Vzniká odštěpením amoniaku z močoviny



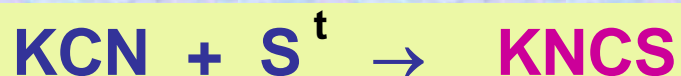
CN sloučeniny

Kyanatany se snadno připravují oxidací kyanidů :



Thiokyanatany (rhodanidy) jsou soli kyseliny thiokyanaté H-N=C=S .

Připravují se oxidací kyanidů sírou



Ion SCN^- je častým ligandem v komplexech, může vytvářet σ -vazbu elektronovým párem dusíku nebo síry, vytváří i můstky.

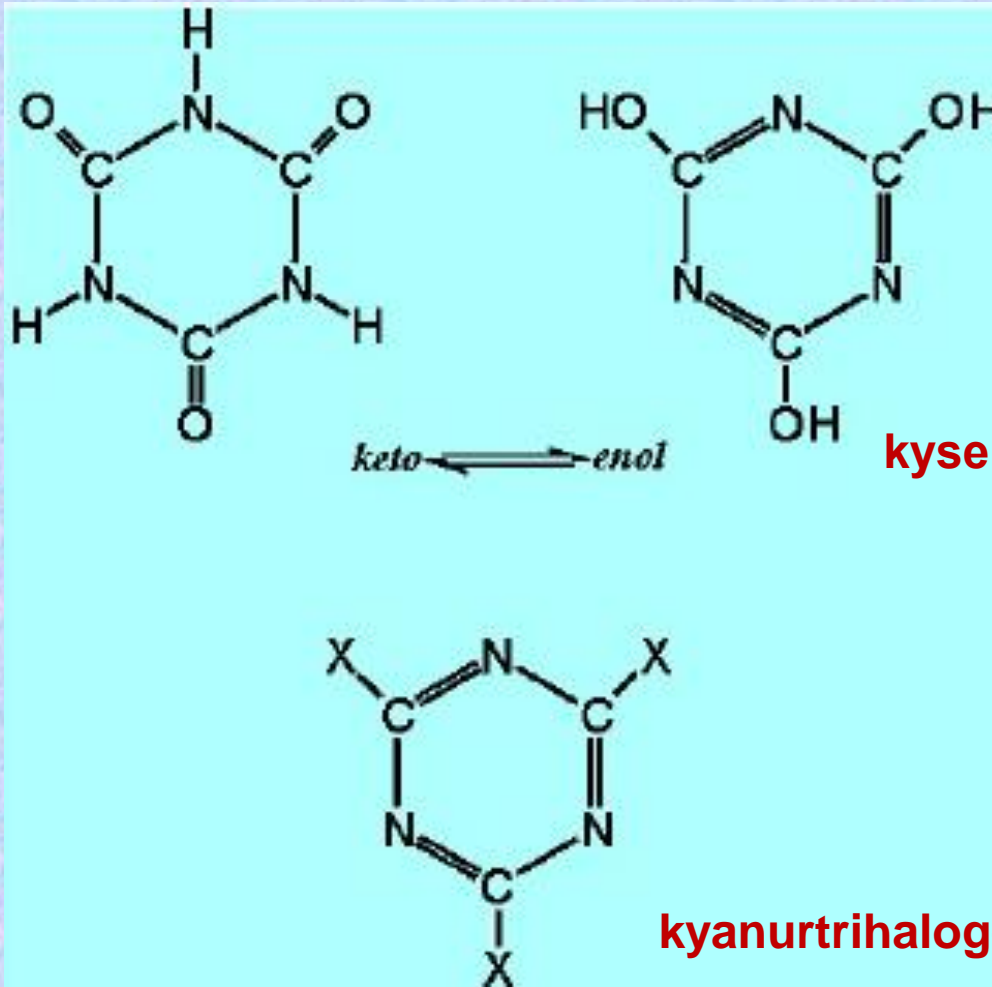
Od krvavě červených komplexů s Fe^{3+} dostaly rhodanidy jméno.

Kyselina thiokyanatá H-N=C=S je silnou kyselinou.

CN sloučeniny

Halogenkyany, např. chlorkyan ClCN

Kyanamid vápenatý CaCN_2



kyselina kyanurová

kyanurtrihalogenid

Křemík

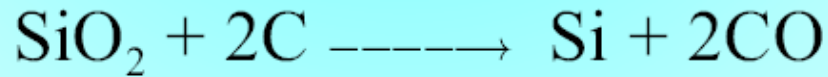
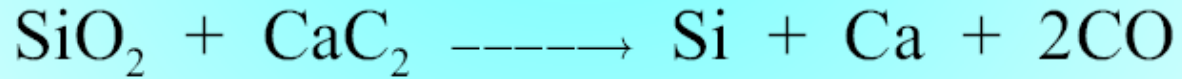
Výskyt

křemíku:

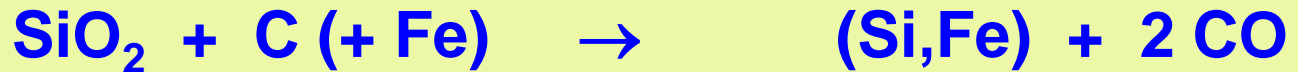
27, 2 %, křemen SiO_2 a křemičitany

Výroba

křemíku:



v elektrické peci



ferrosilicium (“technický křemík”)

Výroba

čistého

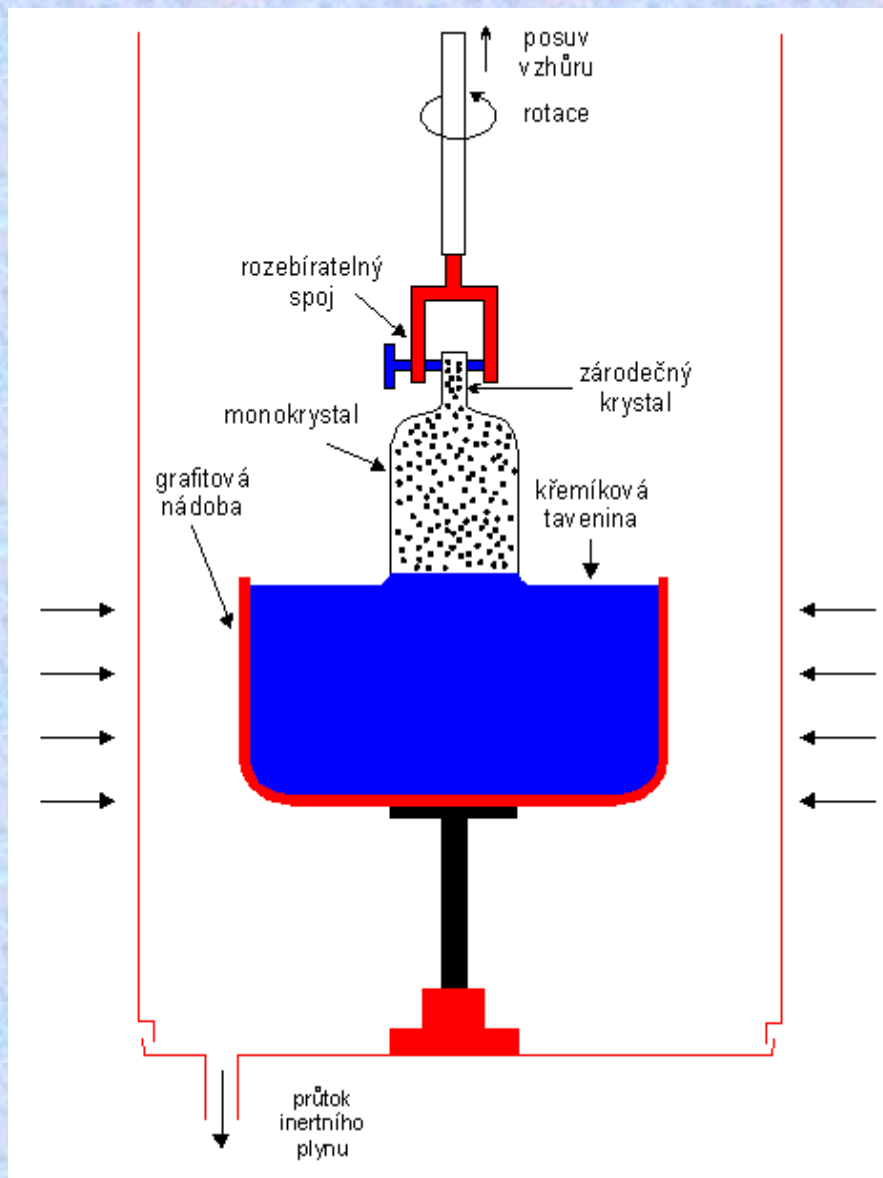
křemíku:

- výroba čistého SiCl_4 – čistí se destilací, redukce vodíkem v žáru
- termický nebo rozklad SiH_4
- redukce SiCl_4 hořčíkem



**Výroba
extrémně
čistého
křemíku:**

extrémně čistý křemík (čistoty 99,99 % pro elektrotechnické účely) se získává z velmi čistého křemíku tzv. zonální tavbou



Vlastnosti křemíku

- ❖ elektronová konfigurace $3s^2p_x^1p_y^1$ + volné d-orbitaly
- ❖ vazebné i chemické vlastnosti obou prvků se proto podstatně liší
- ❖ tvorba kovalentních sloučenin
- ❖ energie vazby **Si—Si** i **Si—H** podstatně nižší než energie vazby **C—C** či **C—H** ⇒ křemíková analoga organických sloučenin jsou nestálá
- ❖ energie vazby **Si—O** je vyšší než u vazby **C—O** ⇒ sloučeniny s vazbami **Si—O** nebo **Si—O—Si** jsou pro křemík charakteristické
- ❖ křemík nevytváří π_p vazby, chybí tedy všechna analoga olefinů, acetylenů, tuhy, aromatických aj. sloučenin
- ❖ křemíkový atom má neobsazené 3d orbitaly. Těmi je schopen vytvářet jak σ -vazby, tak π_{pd} interakce ⇒ značné důsledky pro strukturu i reaktivitu řady křemíkových sloučenin.

Vazebné možnosti křemíku

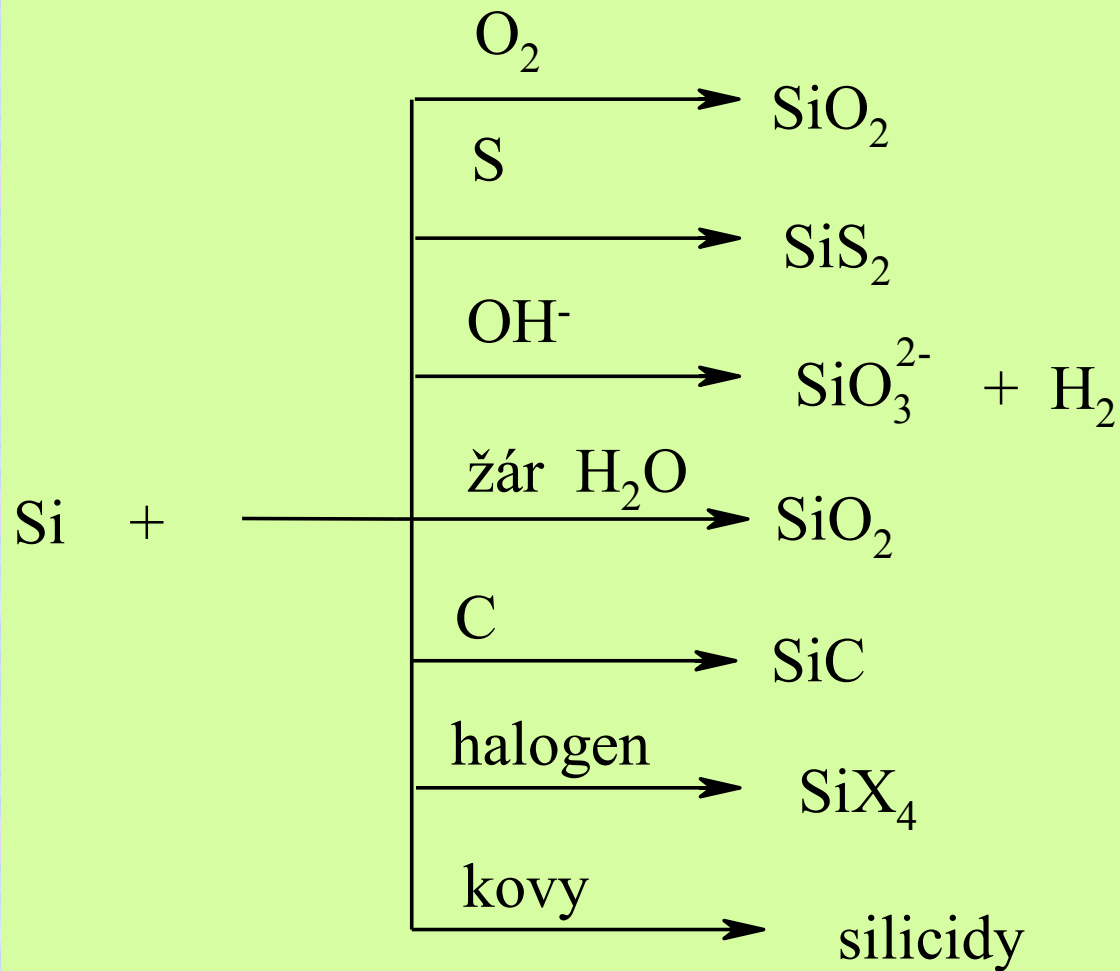
Typ hybridizace	Typ vazby	Příklad
sp^3	4σ	SiH_4 , $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$
	$4\sigma + 2\pi_d$ delok.	SiO_4^{4-} , SiF_4 , SiCl_4
sp^3d^2	6σ	SiF_6^{2-}

Reaktivita křemíku

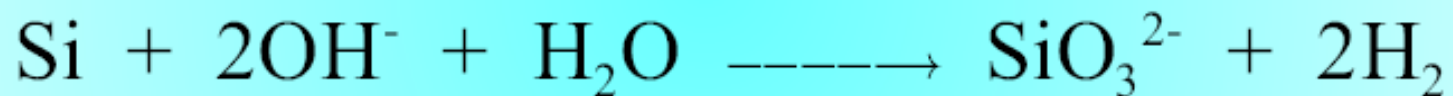
- ❖ Čistý křemík je šedá krystalická látka krystalizující krychlově se strukturou typu diamantu (vzdálenost Si—Si je 235 pm).
- ❖ Je velmi tvrdý, ale křehký.
- ❖ Chemicky není příliš reaktivní, řada reakcí probíhá až za zvýšené teploty.

Chemické chování křemíku

Přímé reakce křemíku



Je prakticky nerozpustný ve všech **kyselinách**, mimo kyseliny fluorovodíkové. V **loužích** se rozpouští na křemičitany:

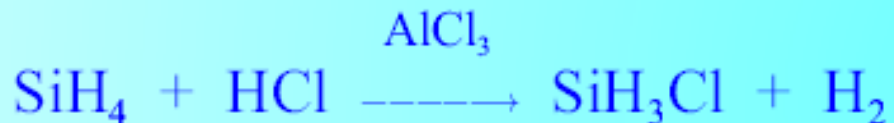
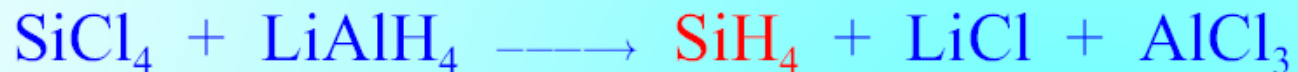


Sloučeniny křemíku - silany

Silany – binární sloučeniny křemíku s vodíkem $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n = 1-8$)

	t. tání (°C)	t.varu (°C)	hustota $10^3 \text{ kg m}^{-3} / (^\circ\text{C})$
SiH_4	-185	-112	0,68 / -186
Si_2H_6	-132	-14	0,686 / -25
Si_3H_8	-117	53	0,725 / 0
Si_4H_{10}	-90	108	0,82 / 0

Výroba silanů a jejich chloroderivátů:



Na rozdíl od alkanů jsou vysoce reaktivní (malá energie vazby Si—Si a Si—H) – jsou samozápalné a citlivé na vlhkost.



Sloučeniny křemíku - silicidy

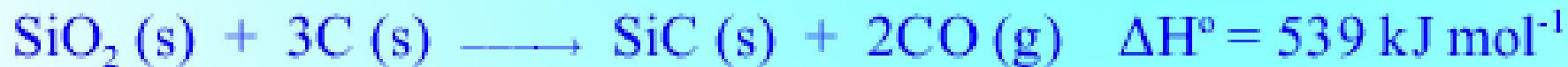
Silicidy (připomínají karbidy jen částečně)



- ❖ Pouze některé mají stechiometrické složení, např. Mg_2Si
- ❖ Většina silicidů má charakter intermetalických slitin.
- ❖ Bývají složité, často obsahují řetězce či prostorové sítě, kde vzdálenosti Si—Si jsou blízké délce vazby Si—Si (Mo_3Si , U_3Si_2 , USi_2 , $CaSi_2$, $BaSi_3$).
- ❖ Chemicky bývají značně odolné.
- ❖ Příprava vychází buď z přímého slučování, nebo z redukce SiO_2 nadbytkem kovu.

Sloučeniny křemíku – karbid a nitrid

Karbid křemíku SiC (“karborundum”)



v elektrické peci

Velmi tvrdý materiál (má strukturu diamantu)
brusné materiály

Nitrid křemíku Si_3N_4

Nitrid křemíku má při použití na keramiku podobné vlastnosti jako karbid křemíku a může být použit v týchž oborech. Prášek Si_3N_4 se vyrábí termicky reakcí elementárního křemíku s plynným dusíkem při 1200-1400°C, :

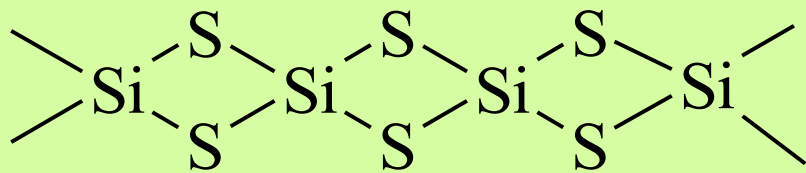


Sloučeniny křemíku – sulfid

Sulfid křemičitý

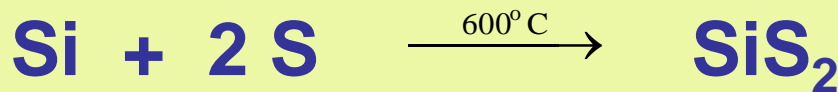
Má odlišnou strukturu, není ze stereochemického hlediska obdobou oxidu.

Na rozdíl od kyslíku je síra schopna více deformovat vazebné úhly (při zachování hybridizace křemíku sp_3)



řetězce SiS_4 tetraedrů,
majících společnou hranu

Výroba:



Vlastnosti: SiS_2 citlivý na vlhkost, vodou se rozkládá:

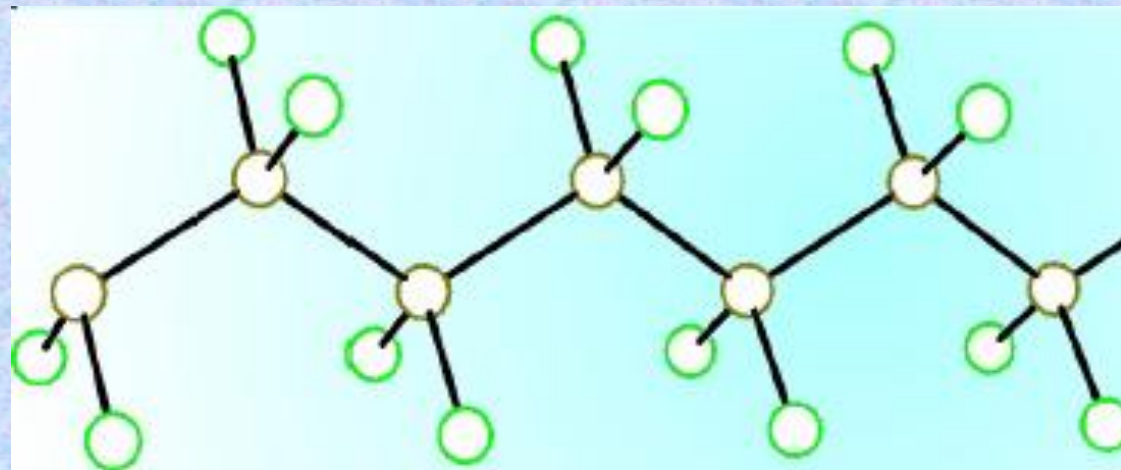
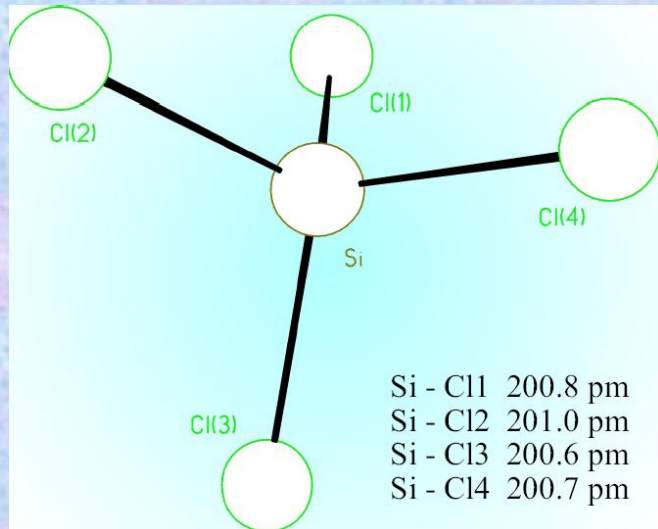


Sloučeniny křemíku - halogenidy

(formálně lze považovat za halogenderiváty silanů)

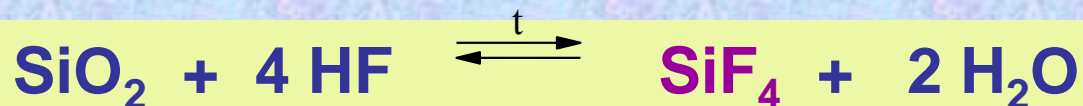


SiF_4	bezb. plyn t. v. $-95\text{ }^\circ\text{C}$
SiCl_4	bezb. kapalina t. v. $57\text{ }^\circ\text{C}$
SiBr_4	bezb. kapalina t. v. $153\text{ }^\circ\text{C}$
SiI_4	bezb. krystaly t. t. $120\text{ }^\circ\text{C}$



Sloučeniny křemíku - halogenidy

Příprava a výroba



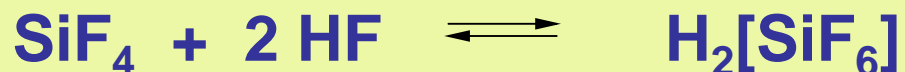
podstata leptání skla fluorovodíkem

Reakce halogenidů křemíku

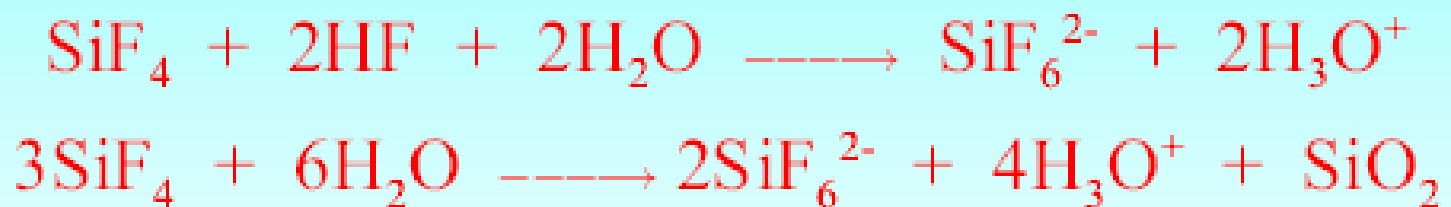


hydrolýzu umožňuje přítomnost **d- orbitalů**
⇒ CCl_4 nehydrolyzuje

Kyselina hexafluorokřemičitá



❖ Kyselina hexafluorokřemičitá je stálá do koncentrace asi 13 %, stále jsou její soli.



❖ Je velmi silnou kyselinou.

❖ Anion $[\text{SiF}_6]^{2-}$ má oktaedrickou strukturu, atom křemíku má hybridizaci sp^3d^2 .

Alkylové a arylové sloučeniny křemíku

Alkyl- a arylsilany

- ❖ Formálně tyto sloučeniny odvozujeme náhradou vodíků v silanech alkylem či arylem.
- ❖ Jsou mnohem stálejší, nejsou samozápalné.
- ❖ Kovalentní sloučeniny, rozpustné v nepolárních rozpouštědlech

Výroba (z halogenidů křemičitých pomocí Grignardových činidel)



Reakce



hexamethyldisiloxan (HMDSO)

Alkylové a arylové sloučeniny křemíku - siloxany

Siloxany (silikony)

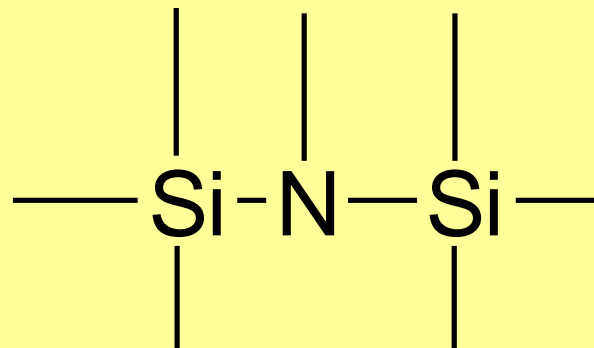
alkysilan	produkt hydrolyzy	produkt kondenzace
RSiCl_3	RSi(OH)_3	$\begin{array}{ccccccc} & \text{R} & & \text{R} & & \text{R} & \\ & & & & & & \\ \text{---O---} & \text{Si} & \text{---O---} & \text{Si} & \text{---O---} & \text{Si} & \text{---O---} \\ & & & & & & \\ & \text{O} & & \text{O} & & \text{O} & \\ \text{---O---} & \text{Si} & \text{---O---} & \text{Si} & \text{---O---} & \text{Si} & \text{---O---} \\ & & & & & & \\ & \text{R} & & \text{R} & & \text{R} & \end{array}$
R_2SiCl_2	$\text{R}_2\text{Si(OH)}_2$	$\begin{array}{ccccccc} & \text{R} & & \text{R} & & & \\ & & & & & & \\ \text{---O---} & \text{Si} & \text{---O---} & \text{Si} & \text{---O---} & & \\ & & & & & & \\ & \text{R} & & \text{R} & & & \end{array}$
R_3SiCl	$\text{R}_3\text{Si(OH)}$	$\text{R}_3\text{Si} - \text{O} - \text{SiR}_3$

Silazany

Tyto sloučeniny vznikají podobně jako analogické kyslíkaté deriváty.

K reakci s halogenidy křemičitými však byly použity sloučeniny obsahující amino- skupinu, tedy organické aminy apod.

Obsahují vazebné seskupení:



Alkylové a arylové sloučeniny křemíku - vlastnosti a použití

Vlastnosti silikonů a silazanů

Vhodnou kombinací mono-, di- a trihalogenalkylsilanů, dále volbou alkyly a solvolytických podmínek lze ovlivnit nejen molekulovou hmotnost, ale i fyzikální vlastnosti vznikajícího technického silikonu nebo silazanu.

Silikony a silazany jsou (podle struktury) kapaliny, oleje, příp. pryskyřice, velmi tepelně odolné, vodou nesmáčivé (hydrofobní), elektricky i tepelně nevodivé.

Použití silikonů a silazanů

- ❖ silikonová mazadla, silikonové oleje
- ❖ izolátory
- ❖ pryže (silikonový kaučuk)
- ❖ hydrofobizující kapaliny pro sanaci staveb (Lukofob)
- ❖ hydrofobizující kapaliny pro konzervování předmětů kulturního dědictví

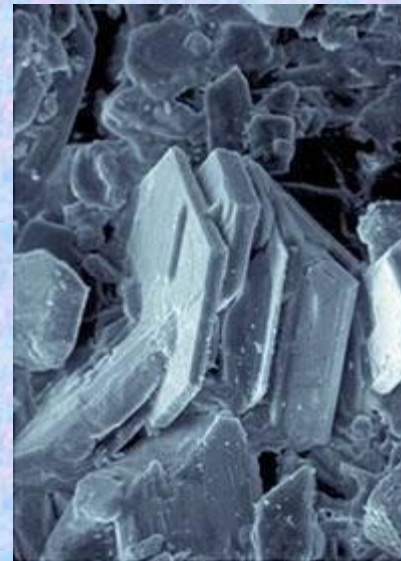
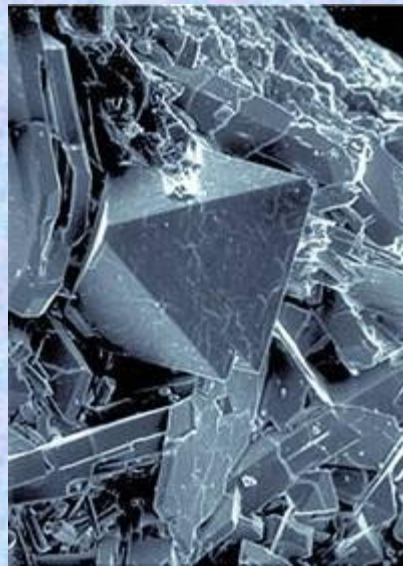
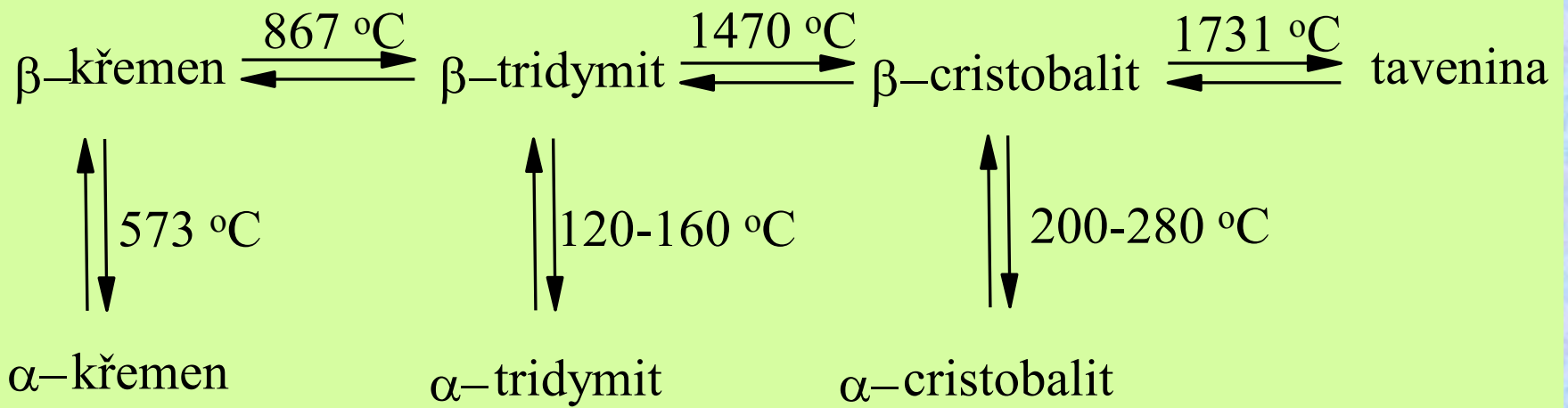
Kyslíkaté sloučeniny křemíku – oxidy

Oxid křemnatý SiO

vzniká za vysokých teplot, není stálý a snadno se oxiduje (na vzduchu hoří) na oxid křemičitý.

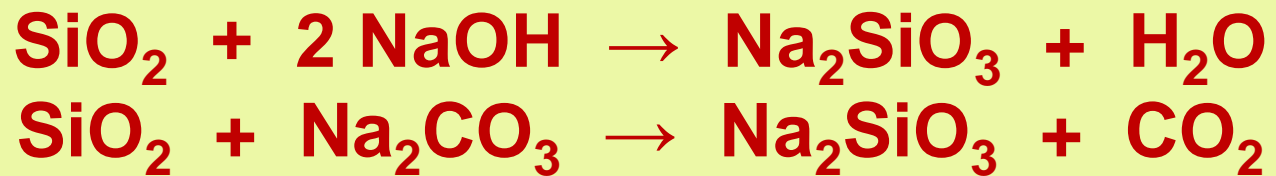
Oxid křemičitý SiO_2

- ❖ Svými vlastnostmi diametrálně liší od CO_2 .
- ❖ Atom křemíku má hybridizaci sp^3 , je tedy ve středu tetraedru, jehož vrcholy tvoří můstkové kyslíkové atomy.
- ❖ Struktura SiO_2 je tedy makromolekulární (každý krystal představuje jedinou molekulu), při čemž tetraedry SiO_4 jsou vzájemně propojeny svými vrcholy.
- ❖ Dva sousední tetraedry mají společný vždy jen jeden kyslíkový atom.
- ❖ Uspořádání tetraedrů SiO_4 umožňuje existenci tří krystalových modifikací oxidu křemičitého: křemen, tridymit a cristobalit.
- ❖ Každá z těchto modifikací může existovat ve dvou formách, nízkoteplotní α a vysokoteplotní β , které zachovávají typ vzájemného spojování tetraedrů v prostoru, liší se malými rozdíly v geometrickém umístění tetraedrů.



Vlastnosti oxidu křemičitého

- ❖ Všechny formy SiO_2 jsou chemicky neobyčejně odolné (viz energie vazby Si-O).
- ❖ Redukuje se uhlíkem či Mg, eventuálně Al, za vysokých teplot.
- ❖ SiO_2 reaguje pouze s HF a s alkalickými hydroxidy či uhličitany, štěpí se vazby Si-O-Si , vazby Si-O však zůstávají zachovány.



Použití: Technický oxid křemičitý (písek) slouží k výrobě skla a ve stavebnictví.

Výroba křemenného skla

Křemenné sklo

- ❖ Roztavením a rychlým ochlazením dochází u křemene k zborcení krystalové struktury a náhodnému pospojování tetraedrů SiO_4 za vzniku **křemenného skla**.
- ❖ Na rozdíl od zákonité krystalové stavby křemene (nebo tridymitu či cristobalitu) vzniká sklovitá amorfní látka, mající některé pro praktické účely velmi výhodné vlastnosti (**nízký koeficient roztažnosti, vysokou teplotu tání, propustnost pro UV oblast spektra**).
- ❖ Dlouhodobým zahříváním (temperováním) skla blízko teploty tání dochází k tvorbě zárodečných krystalů, sklo se „rozesklívá“.

Použití křemenného skla:

- výroba součástí křemenných aparatur,
- kyvety pro UV spektroskopii
- křemenné baňky pro zdroje UV světla apod.

V přírodě se nachází celá řada krystalických i amorfních, bezvodých i částečně hydratovaných minerálů SiO_2 .

Některé slouží jako polodrahokamy v klenotnictví

Záhněda



Chalcedon



růženín



Achát



Ametyst



Opál



KŘEMEN

Křišťál



- **Chemické zloženie:** SiO_2
- **Tvrdosť:** 7
- **Vryp:** biely
- **Farba:** bezfarebná, biela, šedá, hnedá, čierna, fialová, zelenkavá, modrastá, žltá, ružová
- **Priehľadnosť:** priehľadná, priesvitná až nepriesvitná
- **Lesk:** sklený, matný
- **Štiepaťnosť:** nedokonalá
- **Lom:** lastúrnatý
- **Kryštalografická sústava:** trigonálna alebo hexagonálna

OPÁL

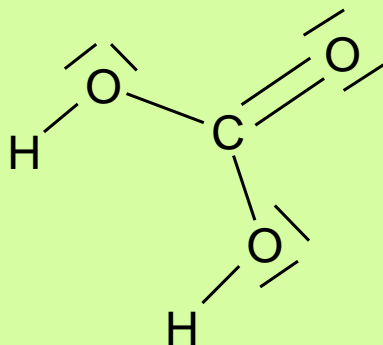


- **Chemické zloženie:** $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$
- **Tvrdosť:** 5,5 – 6,6
- **Vryp:** biely
- **Farba:** biela, žltá, červená, hnedá, zelená, modrá, čierna
- **Priehľadnosť:** priehľadná, priesvitná až nepriesvitná
- **Lesk:** sklený, matný, mastný, voskový
- **Štiepaťnosť:** chýba
- **Lom:** lastúrnatý, nerovný
- **Kryštalografická sústava:** je amorfný

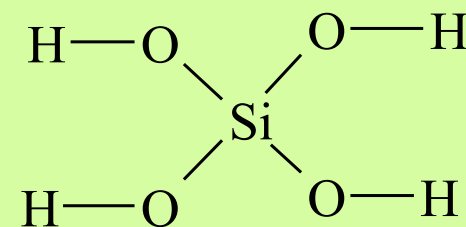
Kyslíkaté sloučeniny křemíku – kyselina křemičitá

Kyselina křemičitá

opravit vzorec – je tam kys. uhličitá



kyselina metakřemičitá

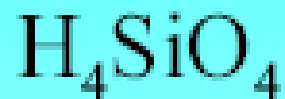


kyselina orthokřemičitá

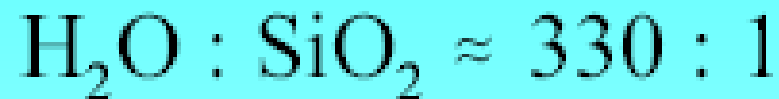
velmi slabá kyselina pK ≈ 12

Kyselinu křemičitou je možno ze křemičitanů uvolnit okyselením.

Není stálá, v kyselém prostředí dochází snadno ke kondenzačním reakcím, nekontrolované tvorbě vazeb Si—O—Si a vzniku amorfních gelů polymerních kyselin křemičitých.



sol/gel



Kyslíkaté sloučeniny křemíku – silikagel

- ❖ Rosolovité gely kyseliny křemičité obsahují velké množství vody, kterou je možno zahřátím vypudit.
- ❖ Tímto způsobem je možno připravit téměř bezvodý amorfní **silikagel** SiO_2 .
- ❖ Vysoce neuspořádaná struktura náhodně pospojovaných tetraedrů SiO_4 má velký povrch, a proto vykazuje bohaté možnosti **absorpce** vody, různých plynů atd.
- ❖ Tento jev se prakticky využívá, protože termické uvolňování adsorbované vody či plynů je vratné.

Praktické užití silikagelu:

- adsorpční materiál pro různé chromatografické kolony
- **Silufol** pro tenkovrstevnou chromatografii
- sušidlo pro exsikátory (na povrch je zpravidla adsorbována kobaltnatá sůl, která jako bezvodá je **modrá** a hydratovaná jako **růžová**)

Kyslíkaté sloučeniny křemíku – alkalické křemičitany

Alkalické křemičitany - jsou ve vodě rozpustné



“vodní sklo”



“nerozpustné” sklo

Kyslíkaté sloučeniny křemíku – křemičitany

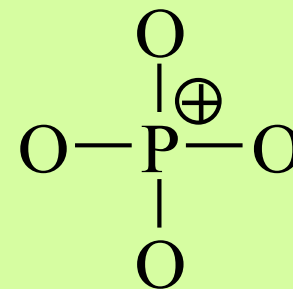
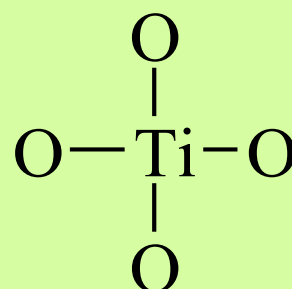
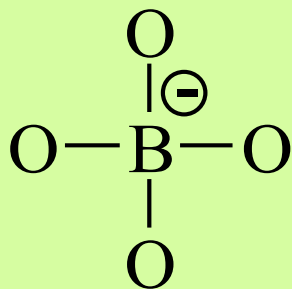
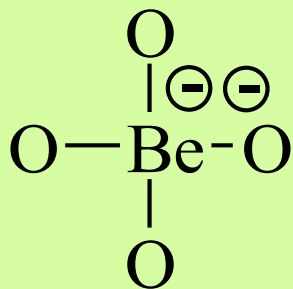
Křemičitany ostatních kovů: (jsou nerozpustné)

❖ Vyznačují se velmi rozmanitou strukturou, která je dána možnostmi uspořádání základních stavebních jednotek – **tetraedrů SiO_4**

❖ Se sousedními tetraedry se může SiO_4 vázat přes 1, 2, 3 příp. 4 můstky, čímž vzniká řetězová (1, 2 můstky), plošná (3 můstky) nebo prostorová (4 můstky) struktura.

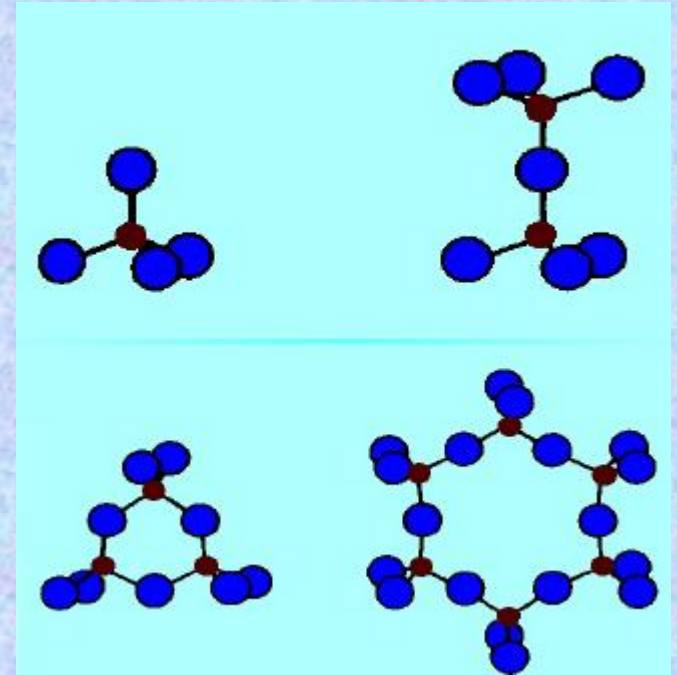
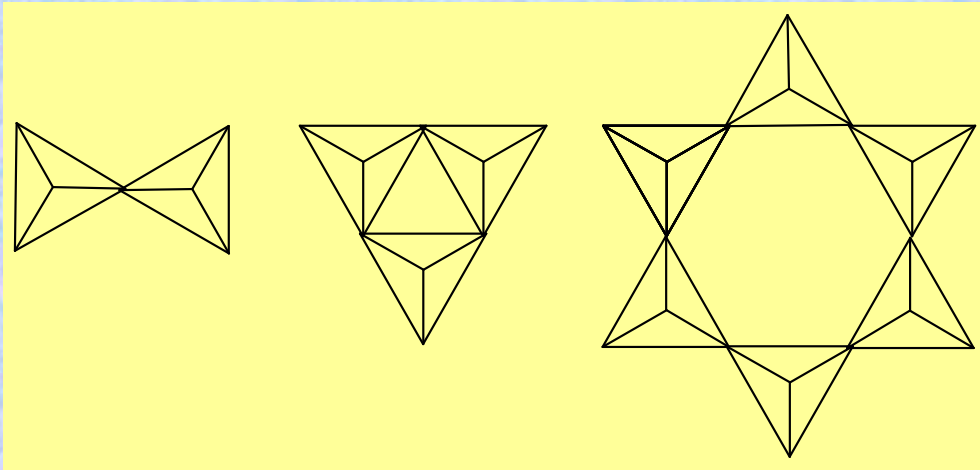
❖ Dva sousední tetraedry se mohou vázat maximálně jedním kyslíkovým můstkem.

❖ Část atomů křemíku v křemičitanové struktuře může být zastoupena některými dvojmocnými (Be, Mg), trojmocnými (B, Al), čtyřmocnými (Ti) ale i pětimocnými (P) prvky



Kyslíkaté sloučeniny křemíku – křemičitany

Křemičitany s ostrůvkovitou strukturou



- olivín $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$,
- granáty $\text{Me}_3^{\text{II}}\text{Me}_2^{\text{III}}(\text{SiO}_4)_3$, kde $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ca, Mg, Fe}$ a $\text{Me}^{\text{III}} = \text{Al, Cr, Fe}$
- hemimorfit $\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- benitoit $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$
- wollastonit $\alpha\text{-Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$
- beryl $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$

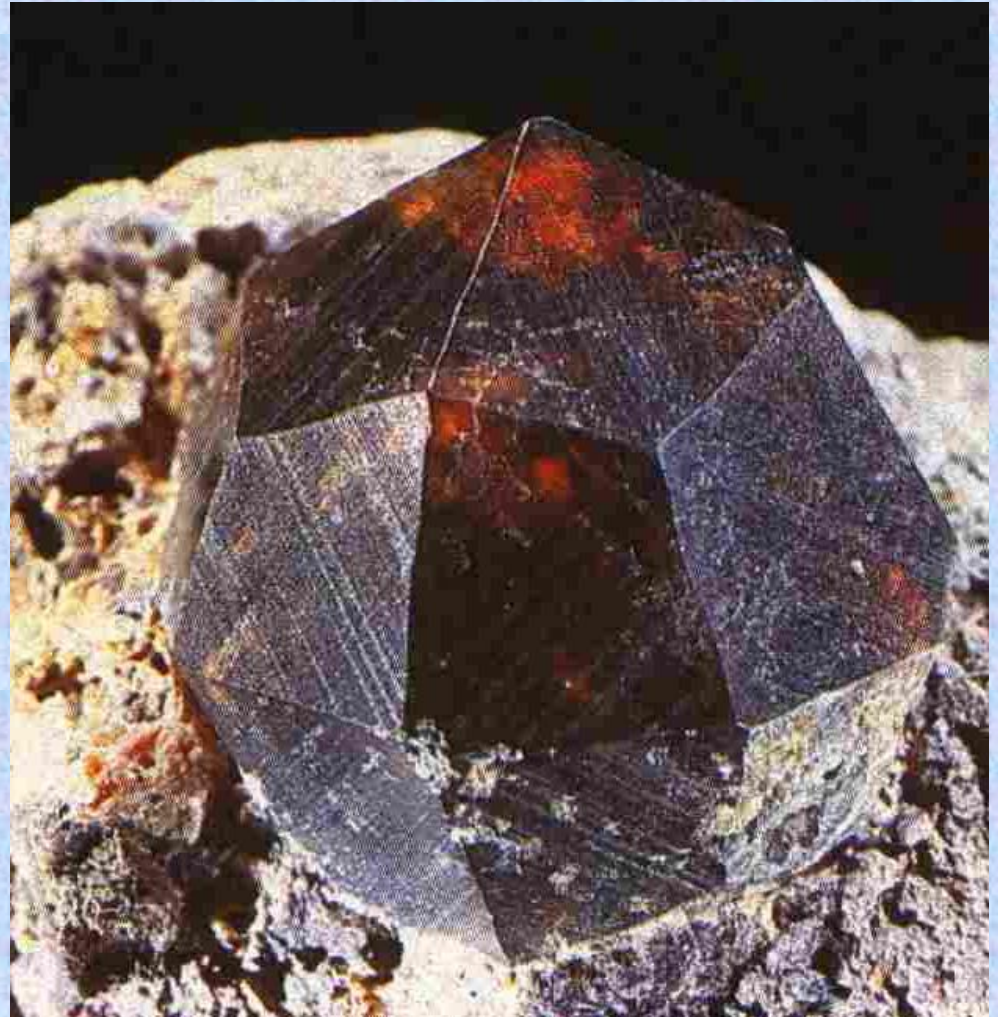
OLIVÍN



- **Chemické zloženie:** $(\text{Mg, Fe})_2[\text{Si O}_4] \text{Si O}_4$
- **Tvrdosť:** 6,5 - 7
- **Vryp:** biely
- **Farba:** žltkasto zelená, červená, hnedastá, sivá

GRANÁT

- **Chemické zloženie:** $A^2_3 + B^3_2 + [SiO_4]_3$ (všeobecný vzorec)
- **Tvrdosť:** 6,5 – 7,5
- **Vryp:** biely alebo svetlých odtieňov (podľa farby granátu)
- **Farba:** bezfarebná, biela, ružová, svetlozelená, hyacintovočervená, červenofialová, tmavočervená, tmavozelená až smaragdovozelená, hnedá, čierna
- **Priehľadnosť:** priesvitná až nepriehľadná
- **Lesk:** sklený, mastný, hodvábný
- **Štiepateľnosť:** nedokonalá
- **Lom:** nerovný, lastúrnatý
- **Kryštalografická sústava:** kubická



TOPAZ

- **Chemické zloženie:** $\text{Al}_2[\text{F}_2/\text{SiO}_4]$
- **Tvrdosť:** 8
- **Vryp:** biely
- **Farba:** bezfarebná, žltá, zlatožltá, ružová, modrastá, červená, fialová, zelená, hnedá
- **Priehľadnosť:** priehľadná, priesvitná
- **Lesk:** sklený
- **Štiepatelnosť:** dokonalá
- **Lom:** lastúrnatý – nerovný
- **Kryštalografická sústava:** rombická





ZIRKON

- **Chemické zloženie:** $Zr[SiO_4]$
- **Tvrdosť:** 7,5
- **Vryp:** biely
- **Farba:** bezfarebná, biela, ružovožltá, zelená, modrá, hnedá, hnedočervená
- **Priehľadnosť:** priehľadná až priesvitná
- **Lesk:** sklený, mastno - diamantový
- **Štiepaťnosť:** nedokonalá
- **Lom:** lastúrovitý
- **Kryštalografická sústava:** tetragonálna
- **Výskyt:** ČR – České stredohorie

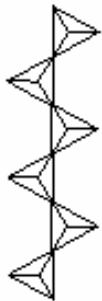
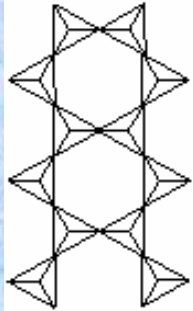
BERYL



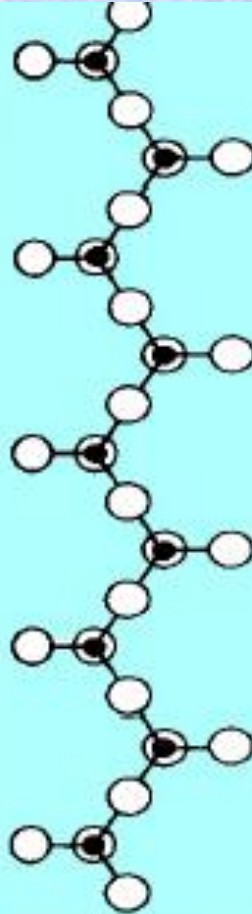
- **Chemické zloženie:** $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$
- **Tvrdosť:** 7,5 – 8
- **Vryp:** biely
- **Farba:** bezfarebná, žltá, žltobiela, zlatožltá žltozelená, ružová, červená, modrastá, zelenomodrá, zelená
- **Priehľadnosť:** priehľadný, priesvitný
- **Lesk:** sklený, matný
- **Štiepaťnosť:** nedokonalá
- **Lom:** nerovný, lastúrnatý
- **Kryštalografická sústava:** hexagonálna

Kyslíkaté sloučeniny křemíku – křemičitany

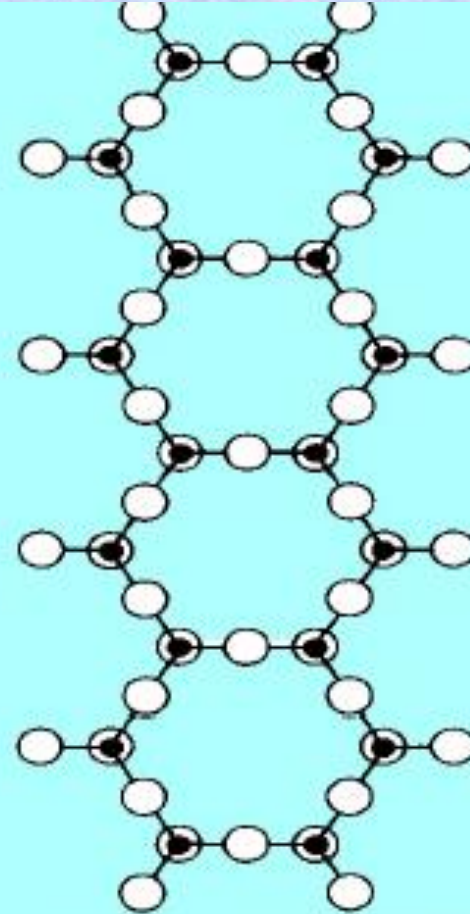
Křemičitany s řetězovitou, resp. pásovou, strukturou



pyroxeny



Spodumen $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$

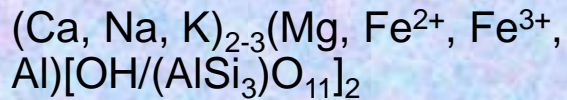


amfiboly

Tremolit $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$

AMFIBOL

- **Chemické zloženie:**



- **Tvrdosť**: 5 – 6

- **Vryp**: šedobiely, hnedý

- **Farba**: zelenočierna, čierna

- **Priehľadnosť**: priesvitný, nepriehľadný

- **Lesk**: sklený, masťný

- **Štiepaťnosť**: dokonalá

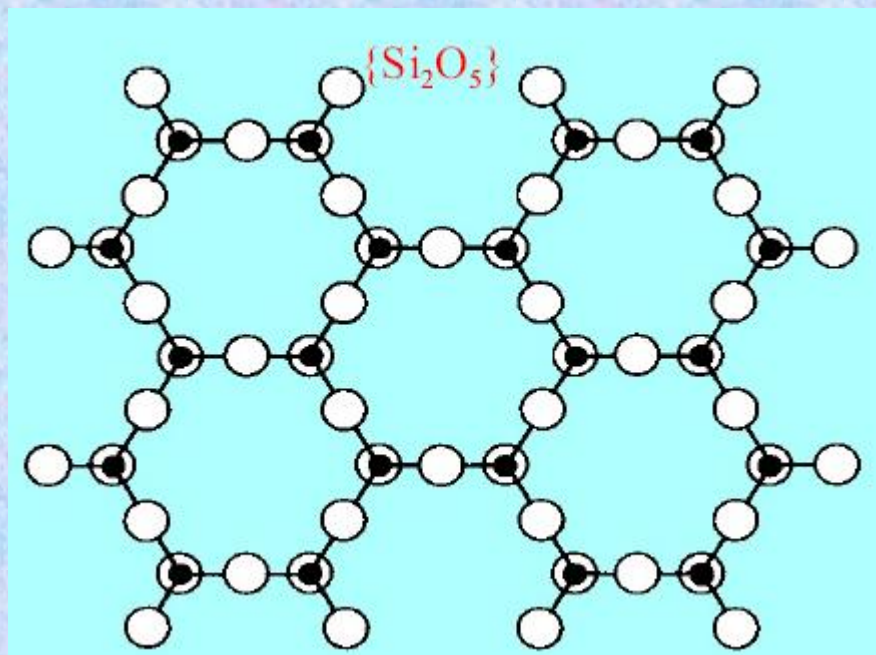
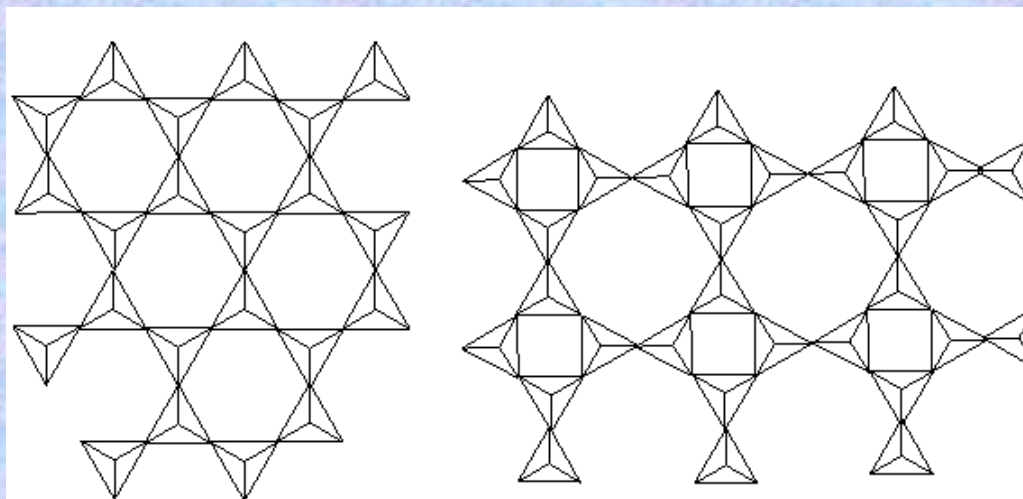
- **Lom**: lastúrnatý

- **Kryštalografická sústava**: monoklinická



Kyslíkaté sloučeniny křemíku – křemičitany

Křemičitany s plošnou strukturou



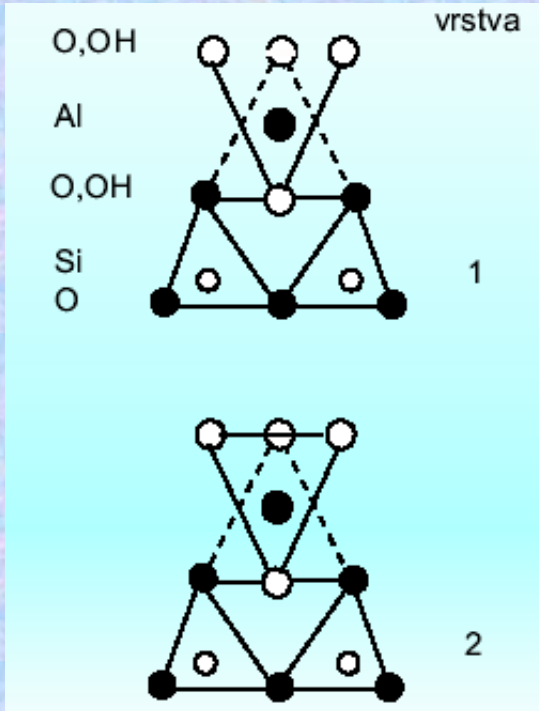
TURMALÍN

- **Chemické zloženie:**
 $\text{Na}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Li}, \text{Al})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3(\text{OH}, \text{F})_4[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$
- **Tvrdosť:** 7 – 7,5
- **Vryp:** biely
- **Farba:** bezfarebná, biela, červená, modrá, zelená, hnedá, čierna
- **Priehľadnosť:** priehľadný, priesvitný, nepriehľadný
- **Lesk:** sklený
- **Štiepaťnosť:** nie je
- **Lom:** nerovný
- **Kryštalografická sústava:** trigonálna

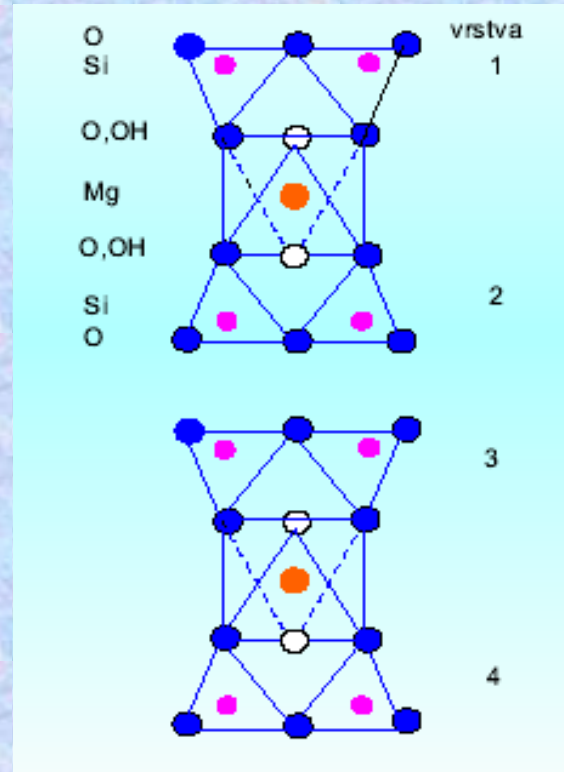


Kyslíkaté sloučeniny křemíku – křemičitany

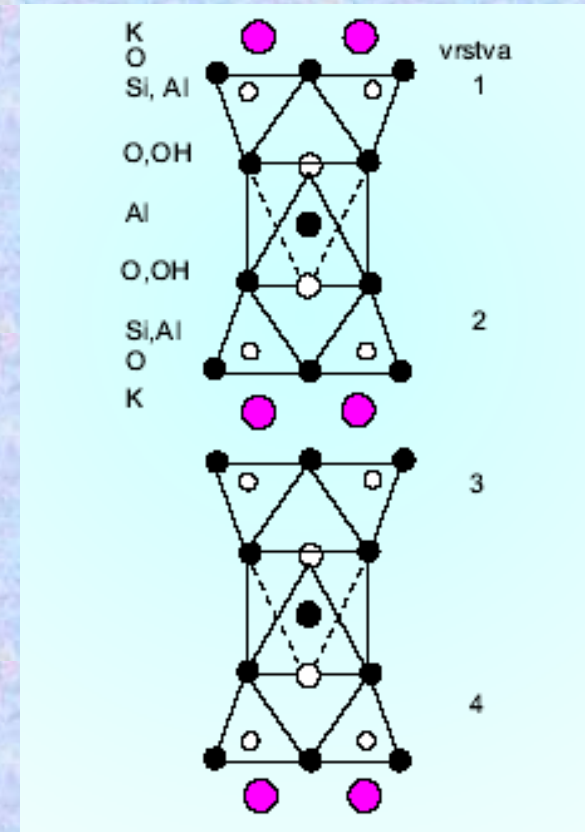
Křemičitany s plošnou strukturou - příklady



kaolinit
 $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$



mastek
 $\text{Mg}_3(\text{OH})_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2$



muskovit
 $\text{KAl}(\text{OH})_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})$
“světlá slída”

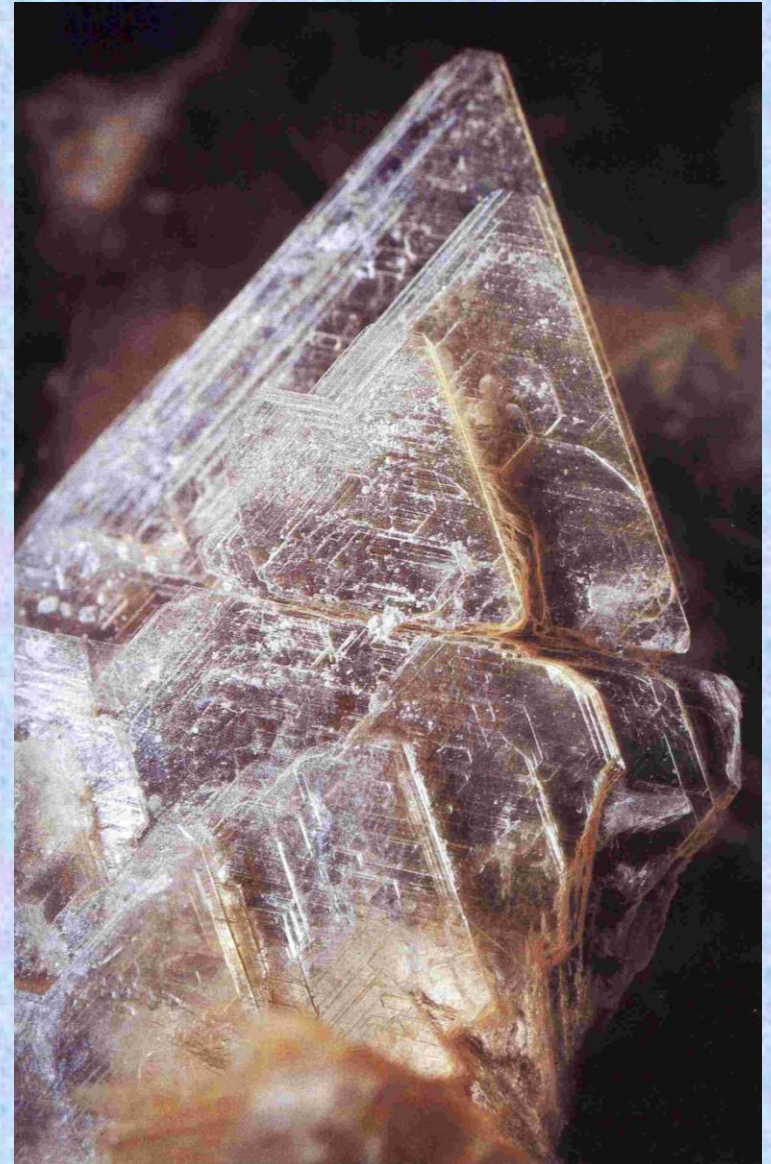
BIOTIT (TMAVÁ SLÍDA)

- **Chemické zloženie:** $K(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_3[(\text{OH})_2 / (\text{Al}, \text{Fe}^{3+})\text{Si}_3\text{O}_{10}]$
- **Tvrdosť**: 2,5 – 3
- **Vryp**: biely, šedý
- **Farba**: tmavohnedá, hnedočervená, hnedočierná
- **Priehľadnosť**: priehľadná až priesvitná
- **Lesk**: sklený, perleťový, opakný
- **Štiepateľnosť**: výborná
- **Lom**: nerovný
- **Kryštalografická sústava**: monoklinická



MUSKOVIT (SVĚTLÁ SLÍDA)

- **Chemické zloženie:** $\text{KA}l_2 [(\text{OH}, \text{F})_2 / \text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$
- **Tvrdosť:** 2 – 2,5
- **Vryp:** biely
- **Farba:** biela, šedá, striebrobiela, hnedá, zelenkavá, žltohnedá
- **Priehľadnosť:** výborná
- **Lesk:** perleťový
- **Štiepatelnosť:** dokonalá
- **Lom:** nerovný
- **Kryštalografická sústava:** monoklinická



MASTEK(TALEK)

- **Chemické zloženie:** $Mg_3[(OH)_2 / Si_4O_{10}]$
- **Tvrdosť**: 1
- **Vryp**: biely
- **Farba**: svetlé odtiene, biela, zelenkavá, žltá, ružová
- **Priehľadnosť**: priesvitná
- **Lesk**: masný, u jemne šupinatých perleťový
- **Štiepaťnosť**: výborná
- **Lom**: nerovný
- **Kryštalografická sústava**: monoklinická



Kyslíkaté sloučeniny křemíku – hlinitokřemičitany

Hlinitokřemičitany s trojrozměrnou strukturou

prostorová struktura

(Si , Al) : O = 1 : 2

max. 50 %

Živce

ortoklas KAlSi_3O_8

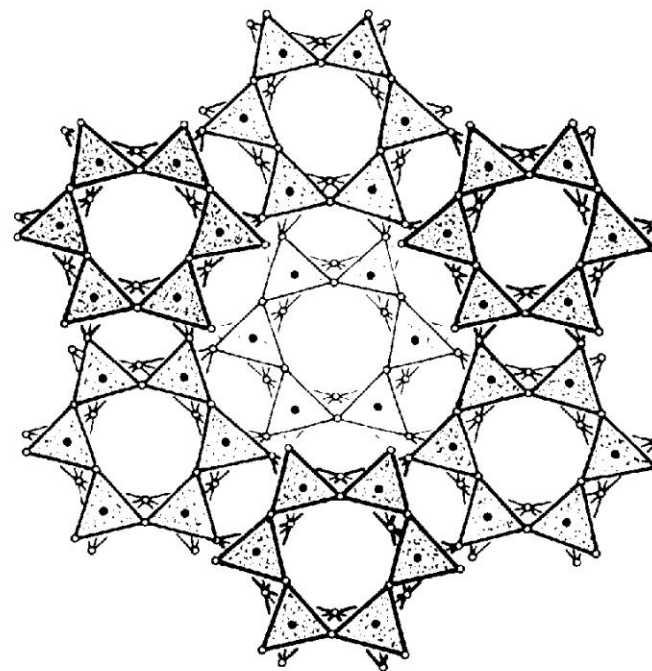
anorthit $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

Zeolity

analcin $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Ultramaríny

lazurit $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_2$



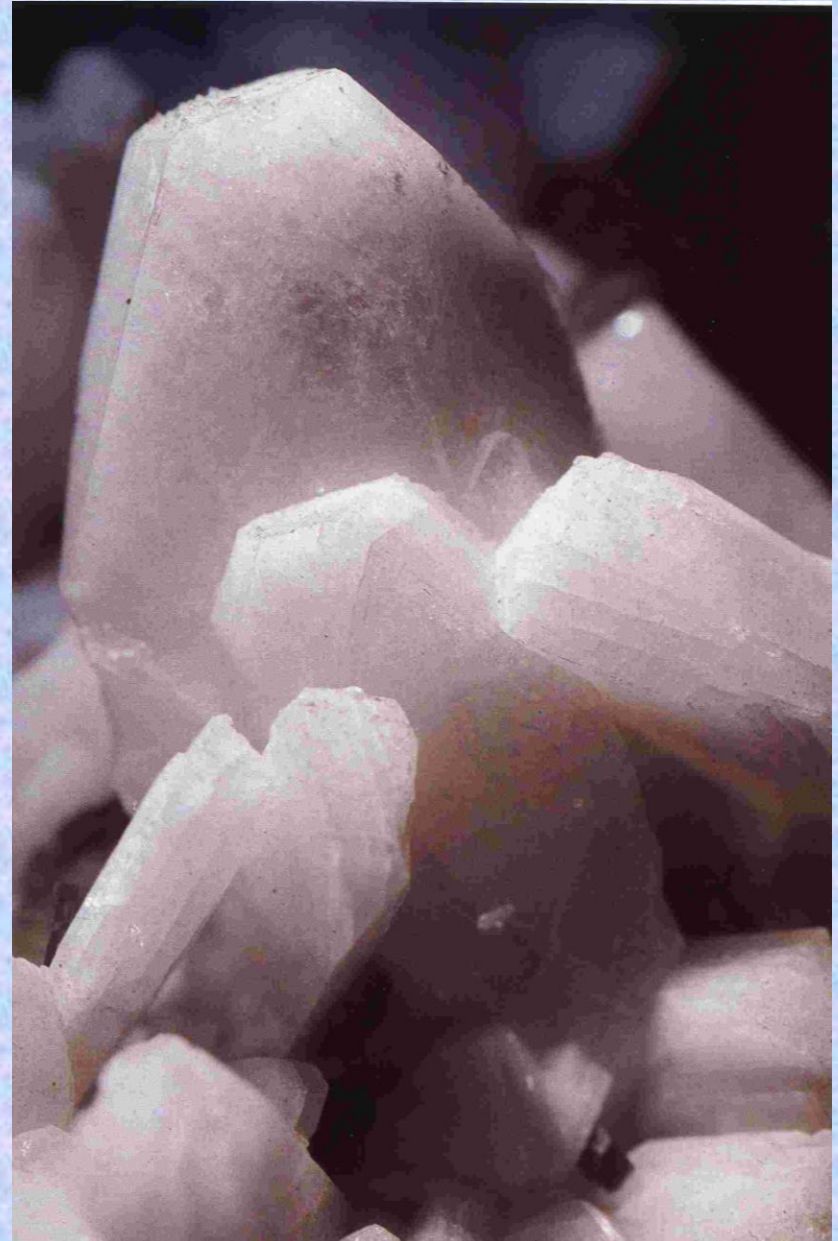
ORTHOKLAS

- **Chemické zloženie:** $K[AlSi_3O_8]$
- **Tvrdosť:** 6
- **Vryp:** biely
- **Farba:** bezfarebná, biela, žltkastá, hnedastá, červenkastá, niekedy modrastá
- **Priehľadnosť:** priehľadná, priesvitná
- **Lesk:** sklený, perleťový
- **Štiepatelnosť:** dokonalá
- **Lom:** nerovný, lastúrnatý až trieštivý
- **Kryštalografická sústava:** monoklinická



PLAGIOKLAS

- **Chemické zloženie:** tvoria zmesný rad sodno-vápenatých živcov – patrí medzi silikáty
- **Tvrdosť:** 6 – 6,5
- **Vryp:** biely
- **Farba:** biela, šedobiela, modrastá, červenkastá, zelenkastá
- **Priehľadnosť:** priehľadná, priesvitná
- **Lesk:** sklený, perleťový
- **Štiepaťnosť:** veľmi dobrá
- **Lom:** nerovný
- **Kryštalografická sústava:** triklinická



Kyslíkaté sloučeniny křemíku – hlinitokřemičitany

Zeolity - vlastnosti

Zeolity se od živců liší tím, že obsahují vodu, kterou je možno - podobně jako u silikagelu - reverzibilně odstranit.

Krystalová síť je tvořena jednotkami (např. kulovité útvary složené z 24 tetraedrů SiO_4), které obsahují dutiny určitých rozměrů, do nichž se mohou van der Waalsovými silami vázat molekuly vody nebo jiné látky.

Stejně mohou reverzibilně vyměňovat kationty kovů (iontoměniče).

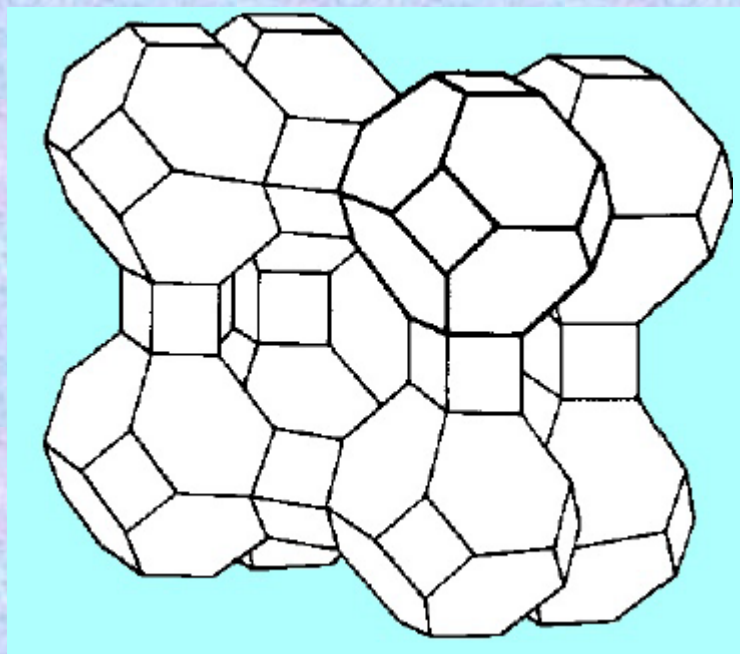
Syntetické zeolitové materiály – molekulová síta

Synteticky lze připravit **molekulová síta** o určité velikosti dutin (od 400 do 1200 pm)

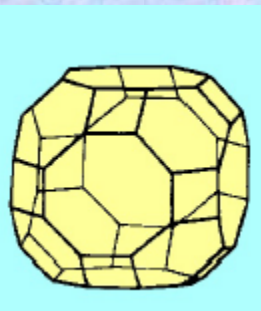
Molekulová síta slouží k selektivní adsorpci při dělení směsí kapalin, plynů, k sušení, apod.

Kyslíkaté sloučeniny křemíku – hlinitokřemičitany

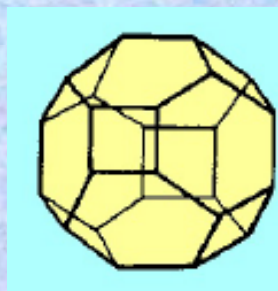
Zeolity



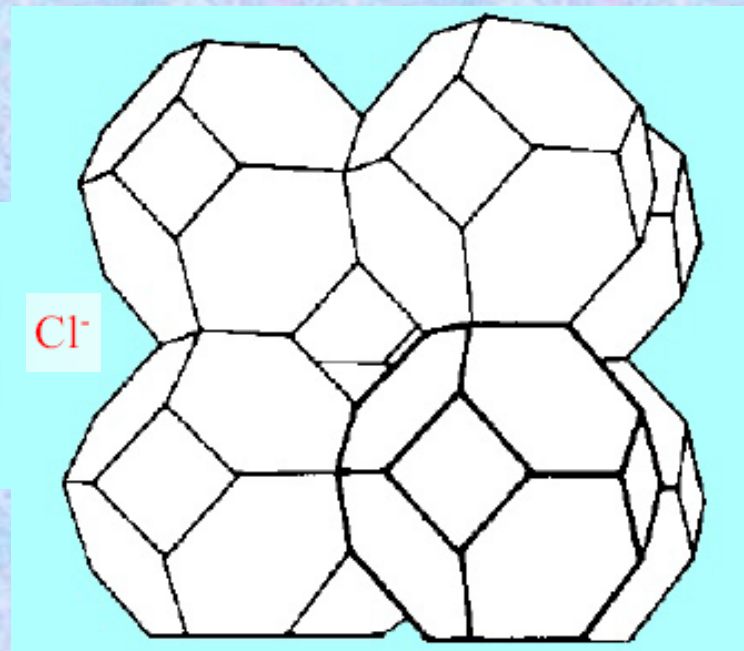
Zeolit A



Sodalit



CF



V. skupina PS, ns^2np^3

Dusík, fosfor, arsen, antimon, bismut

- ❖ **N** a **P** jsou nekovy (tvorí kovalentní vazby), **As**, **Sb** jsou polokovy, **Bi** je typický kov
- ❖ pro **N** je charakteristická tvorba π_p vazeb
- ❖ **P** má vakantní 3d-orbitály a je schopen se silně elektronegativními prvky (F, O) vytvářet π_{pd} interakce
- ❖ je schopen tyto orbitály použít pro tvorbu vyšších koordinačních čísel (5 a 6) v uspořádání trigonální bipyramidy a oktaedru
- ❖ **As** a **Sb** jsou amfotery
- ❖ v oxidačním stupni V mají oxidační vlastnosti.
- ❖ **As** upřednostňuje koordinační číslo 4, **Sb** v antimoničnanech má většinou koordinační číslo 6
- ❖ vůči vodíku jsou všechny prvky ve formálním oxidačním stupni -III
- ❖ stabilita tohoto oxidačního stupně se stoupajícím atomovým číslem klesá, což souvisí s klesající energií vazby M—H

Vlastnosti prvků V. sk. PS

	N	P	As	Sb	Bi
atomové číslo	7	15	33	51	83
hustota [g.cm ⁻³]	1,027	1,828 (bílý)	5,73	6,68	9,80
teplota tání °C	- 210	44,1	816 (4 MPa)	630,7	271,4
teplota varu °C	- 195,8	280,5	615 (subl.)	1587	1564
Kov. poloměr [pm]	70	110	121	141	146
Ion. energie [eV] I ₁	14,53	10,488	9,81	8,639	7,287
I ₂	29,60	19,72	18,63	16,5	16,68
I ₃	47,43	30,16	28,34	25,3	25,56
I ₄	77,5	51,4	50,1	44,1	45,3
I ₅	97,9	65,0	62,3	56	56
oxidační stupně	-III až +V	-III až +V	-III, +III, +V	-III +III +V	-III +III +V
elektronegativita	3,07	2,06	2,20	1,82	1,9

Dusík

Výskyt

- je součástí zemské atmosféry (cca 78 %)
- chilský ledek NaNO_3
- amonné soli
- jako biogenní prvek je amidickou součástí bílkovin

❖ Molekula dusíku je **izostrukturní a izoelektronová** s některými jinými molekulami eventuálně ionty:



❖ Rozdělení elektronové hustoty je však v molekule N_2 symetrické, čímž si (také vzhledem k vysoké vazebné energii) vysvětlujeme nízkou chemickou reaktivitu molekulárního dusíku.



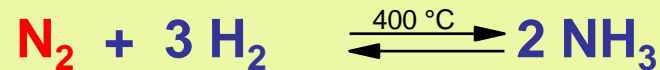
Vazebné možnosti dusíku

Typ hybridizace	Typ vazby	Příklady
sp^3	4σ	NH_4^+ , $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
	$3\sigma + 1 \text{ vp}$	NH_3 , NF_3 , $\text{NH}_2\text{-NH}_2$
	$2\sigma + 2 \text{ vp}$	Na^+NH_2^-
	$1\sigma + 3 \text{ vp}$	$\text{Li}_2^{2+}\text{NH}^{2-}$
sp^2	$3\sigma + 1\pi \text{ delok.}$	HNO_3 , NO_2Cl , NO_3^-
	$2\sigma + 1 \text{ vp} + 1 \text{ delok.}$	NOF , NO_2^-
sp	$2\sigma + 2\pi \text{ delok.}$	NO_2^+
	$1\sigma + 1 \text{ vp} + 2\pi$	NNO (koncový atom N)

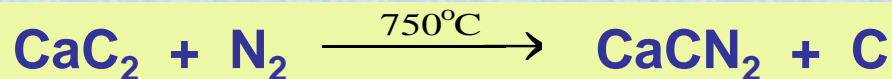
vp – volný elektronový pár

Reaktivita dusíku

❖ Dusík reaguje pouze s malým počtem látek, většinou až za vysoké teploty, příp. přítomnosti katalyzátorů (Fe, Al₂O₃):



- ❖ S kovy tvoří za vysokých teplot nitridy: Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Si a Ti.
- ❖ Průmyslový význam má reakce, při které vzniká kyanamid vápenatý

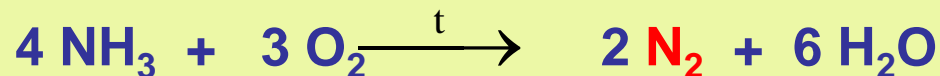
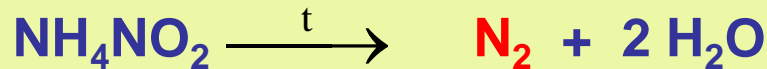


❖ Fixace molekulárního dusíku jako ligandu v komplexních sloučeninách (izoelektronové CO, NO⁺ a CN⁻ totiž tvoří komplexy velmi snadno) se podařila teprve v nedávné době,

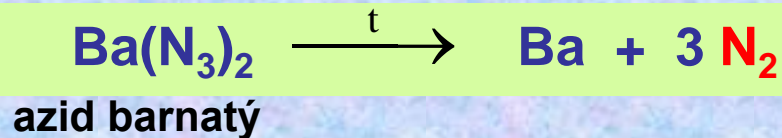
např. [CoH(N₂)(PPh₃)₂], [Ru(NH₃)₅N₂]Cl

Příprava, výroba a užití dusíku

Příprava



Příprava velmi čistého dusíku



Výroba

 frakční destilací zkapalněného vzduchu

	t.v.(C)
N_2	- 196
O_2	- 183

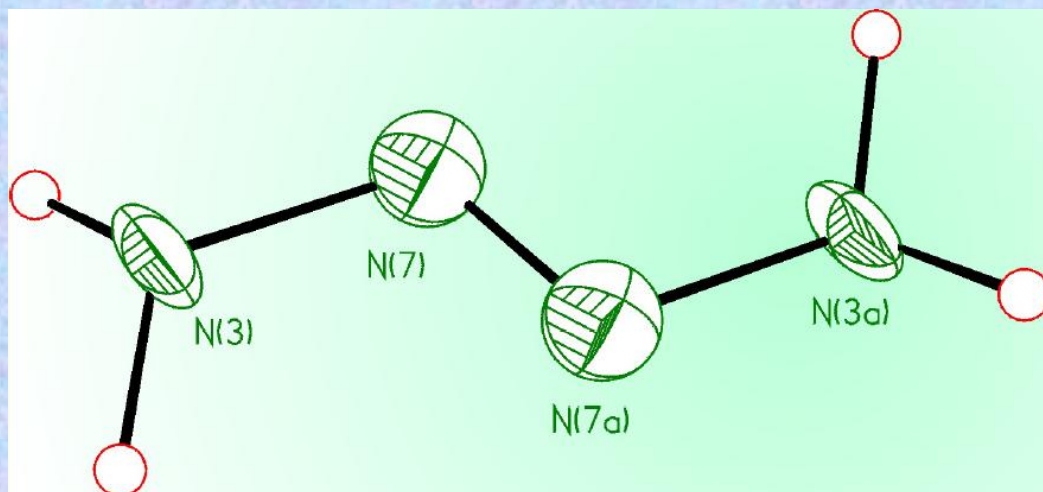
Užití

- výroba amoniaku, kyseliny dusičné, kyanamidu vápenatého CaCN_2
- jako ochranná atmosféra proti oxidaci látek vzdušným kyslíkem.

Sloučeniny dusíku a vodíku

Baze:	amoniak NH_3	hydrazin N_2H_4
Kyselina:	azoimid HN_3	
Soli:	azid amonný NH_4N_3	azid hydrazinia(1+) $\text{N}_2\text{H}_5\text{N}_3$
Nestabilní:	diazen (diimid) $\text{HN}=\text{NH}$ (-180 °C)	tetrazen $\text{H}_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{NH}_2$ (-30 °C)

Neexistuje: hydrid amonný NH_4H



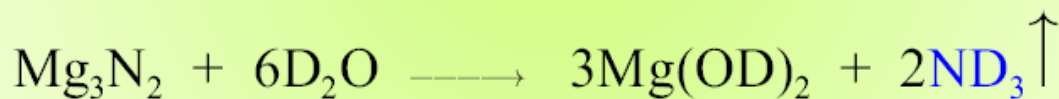
tetrazen N_4H_4

Sloučeniny dusíku a vodíku - amoniak



Bezbarvý plyn, charakteristického zápachu,
teplota tání $-77,7\text{ }^{\circ}\text{C}$, teplota varu $-33,4\text{ }^{\circ}\text{C}$

Příprava

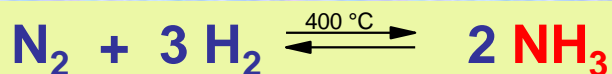


příprava deuterovaného amoniaku

Výroba

ze **čpavkových vod** (odpadní produkt výroby
v plynárnách a koksovnách) reakcí s $\text{Ca}(\text{OH})_2$

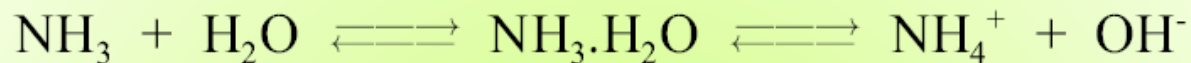
přímou syntézou dle Habera a Bosche



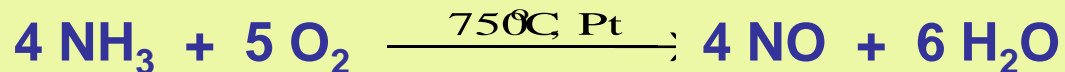
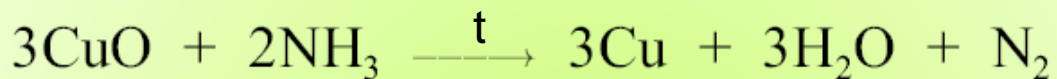
$\Delta H = -92\text{ kJ mol}^{-1}$, 20-100 MPa

Sloučeniny dusíku a vodíku - amoniak

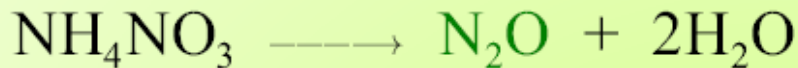
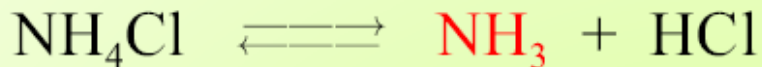
Reakce amoniaku



amoniak se výborně rozpouští ve vodě



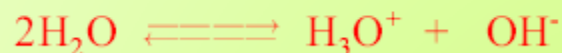
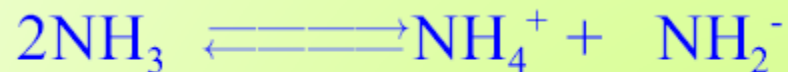
amoniak jako redukční činidlo



rozdíl ve výsledku termického rozkladu amonných solí

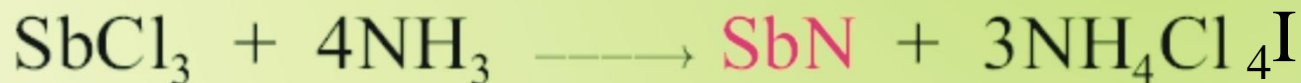
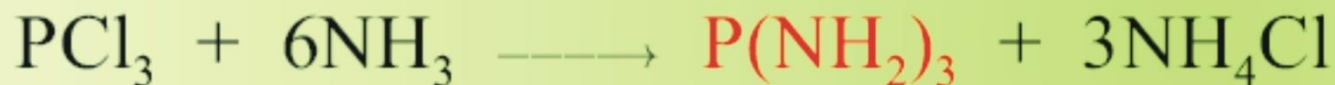
Sloučeniny dusíku a vodíku - amoniak

Reakce v kapalném amoniaku



$$K \approx 10^{-30}$$

Amonolýza vede k amidům, imidům nebo nitridům



Sloučeniny dusíku a vodíku - amoniak

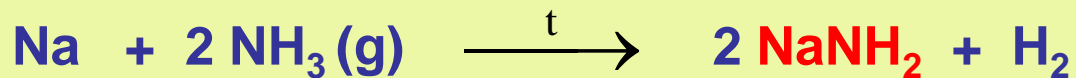
Použití amoniaku

- ❖ v podobě amonných solí slouží jako dusíkaté hnojivo
- ❖ je výchozí surovinou pro výrobu kyseliny dusičné
- ❖ výroba sody Solvayovou metodou
- ❖ cirkulační kapalina v chladicích zařízeních
- ❖ do prodeje přichází jako 25 % vodný roztok nebo zkapalněný v ocelových lahvích
- ❖ celosvětová roční produkce amoniaku se pohybuje v řádu 100 milionů tun

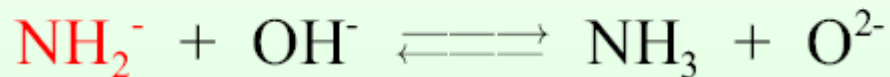
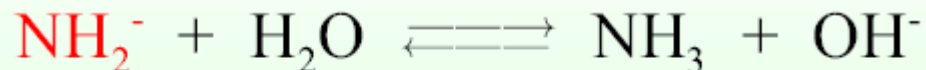
Sloučeniny dusíku a vodíku – amidy, imidy

Průmyslově se vyrábí **amid sodný**
(používá se v organické syntéze)

Amidy

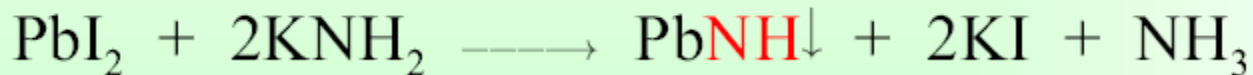
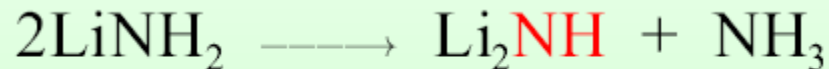


Ve vodě a roztocích alkálií podléhají hydrolyze



Imidy

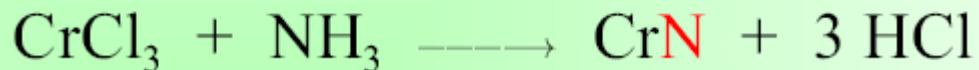
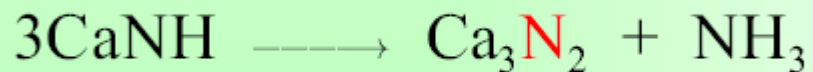
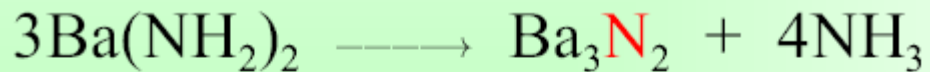
Imidů kovů je známo jen několik, např. Li_2NH , CaNH apod.
Vznikají obvykle (spontánním) termickým rozkladem amidů.



Sloučeniny dusíku a vodíku - nitridy

Nitridy

Příprava



Rozdělení nitridů

Iontové (Li_3N , Mg_3N_2 , Be_3N_2 , Ca_3N_2)

Intersticiální XN ($X = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{V}, \text{Nb}, \text{U}$), X_2N ($X = \text{Mo}, \text{W}$), .. (Mn_3N_2 , U_2N_3)

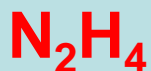
Kovalentní (AlN , BN , S_xN_y)

S vodou hydrolyzují



Sloučeniny dusíku a vodíku - hydrazin

Hydrazin



Bezbarvá, na vzduchu dýmající kapalina

teplota tání 1,4 C, teplota varu 113,5 C

Zahříváním na vyšší teplotu se rozkládá (někdy s výbuchem).

Výroba:



meziprodukt

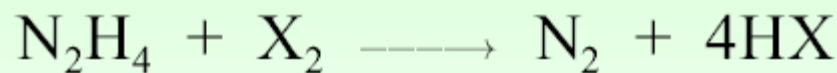
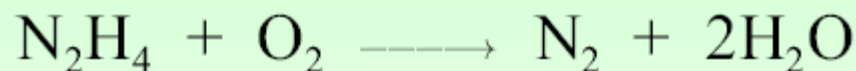
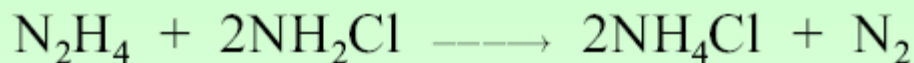


Hydrazin se izoluje v podobě málo rozpustného hydrogensíranu hydrazinia $\text{N}_2\text{H}_5^+\text{HSO}_4^-$.

Hydrazin se mísí s vodou v libovolném poměru. Podobně jako amoniak vytváří hydrát $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a takto přichází obvykle do prodeje.

Sloučeniny dusíku a vodíku - hydrazin

Reakce hydrazinu



Pozn.: Redukční účinky hydrazinu se využívají při výrobě drahých kovů

Vodík v hydrazinu je “kyselý” \Rightarrow lze připravit **hydrazidy**

Hydrazidy



S chloridy kyseliny lze získat hydrazidy kyselin



Sloučeniny dusíku a vodíku - hydrazin

Použití hydrazinu

- ❖ N_2H_4 a jeho methylderiváty se využívají jako raketová paliva
- ❖ Samotný hydrazin je vynikající redukční činidlo (jeho oxidační zplodiny jsou plynný dusík a voda)
- ❖ Řada derivátů má použití v zemědělství, medicíně aj.

Příprava tetrafluorhydrazinu



Sloučeniny dusíku a vodíku – azoimid

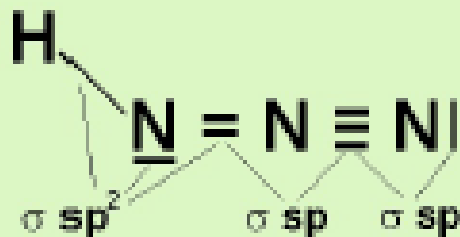
kyselina azidovodíková

Azoimid

HN_3

Bezbarvá kapalina, teplota tání - 80 °C, teplota varu 35,7 °C, úderem vybuchuje

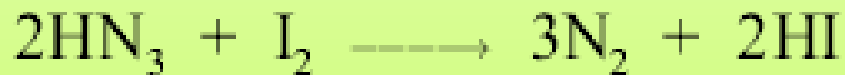
Vodné roztoky reagují kyselě ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$).



Výroba



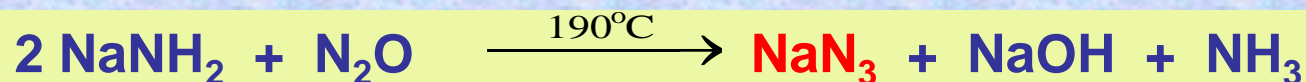
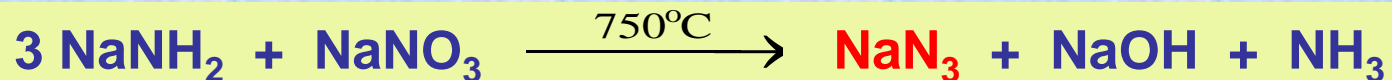
Reakce s jodem



Sloučeniny dusíku a vodíku – azidy

Azidy

Stálejší jsou alkalické soli :



Azidy alkalických kovů a alkalických zemin jsou stálé, ve vodě rozpustné, teplem se rozkládají za vzniku dusíku a kovu bez výbuchu.

Využití do patron pro airbagy:

Azidy těžkých kovů jsou explozivní, AgN_3 , $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ a $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ se používají do roznětek (lze je získat srážením).



Sloučeniny dusíku a vodíku – hydroxylamin

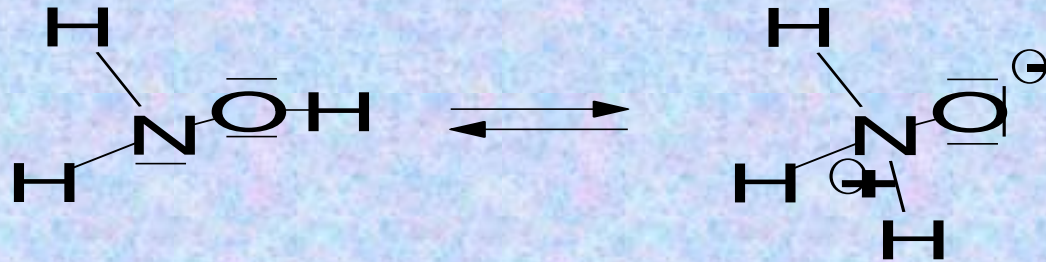
Hydroxylamin
 NH_2OH

Bílá krystalická látka (t. tání 32 °C), dobře rozpustná ve vodě.

V bezvodém stavu disproportionuje (zahřátím s výbuchem).

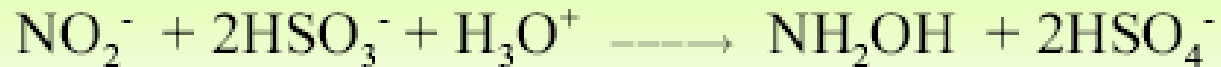
Je slabší zásadou než amoniak, $K_b = 6,6 \cdot 10^{-9}$.

Má redukční i oxidační účinky, podléhá i disproportionaci.

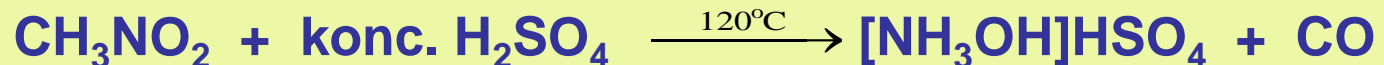


tautomerní rovnováha

Jeden z mnoha způsobů výroby



v praxi



Sloučeniny dusíku a vodíku – hydroxylamin

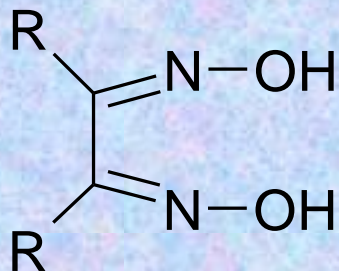
Existují hydroxylamonné soli, např. $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$, $[\text{NH}_3\text{OH}]_2\text{SO}_4$ aj.

Tvoří komplexy typu $[\text{Zn}(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Cl}_2]$.

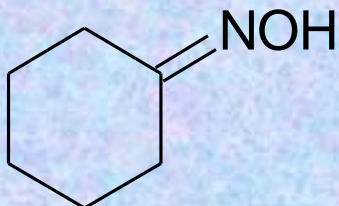
S aldehydy a ketony reaguje za vzniku **oximů**



α - oxim



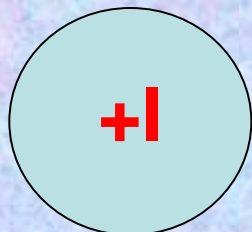
diacetyldioxim ($\text{R} = \text{CH}_3$) (Čugajevovo činidlo) se používá ke gravimetrickému stanovení Ni^{2+} , Pd^{2+}
(tvorba jasně červené sraženiny)



cyklohexanonoxim – prekurzor pro výrobu polymerů na bázi ϵ – kaprolaktamu (polyamidy jako silon, nylon, perlon)

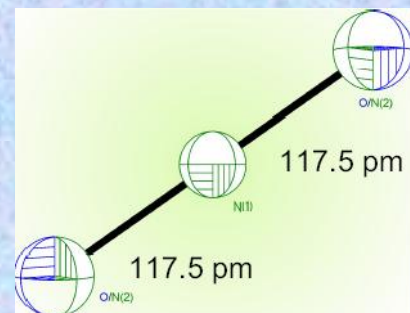
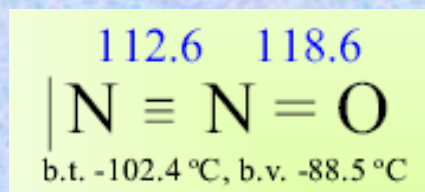
Kyslíkaté sloučeniny dusíku

Dusík tvoří oxidy v oxidačních stupních **I – V**,
ne vždy známe odpovídající kyseliny.



Azoxid \equiv **oxid dusný**

Bezbarvý plyn (teplota tání $-90.8\text{ }^{\circ}\text{C}$, t. varu $-88,5\text{ }^{\circ}\text{C}$)



Výroba



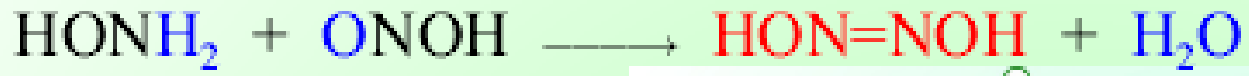
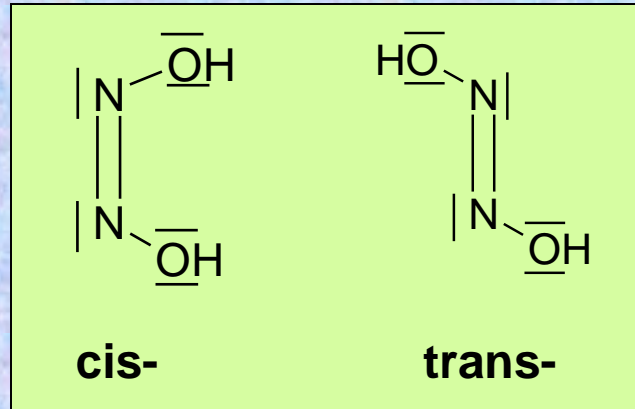
Chemicky reaktivní, za zvýšené teploty se však rozkládá na dusík a kyslík a vykazuje pak oxidační vlastnosti.



Používal se jako „rajský plyn“ při narkózách a rovněž jako hnací plyn do šlehaček.

Kyslíkaté sloučeniny dusíku

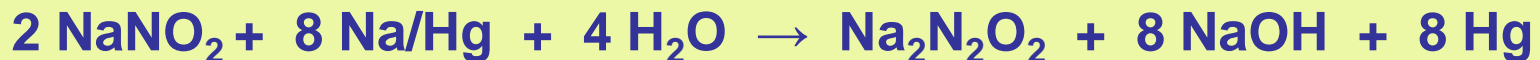
Kyselina didusná $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ - slabá dvojsytná kyselina, v suchém stavu je to nestálá kyselina (rozklad za výbuchu)



Výroba



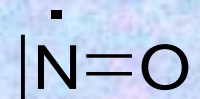
Stálejší **solí** vznikají redukcí dusitanů či dusičnanů ve vodném prostředí sodíkovým amalgámem:



Kyslíkaté sloučeniny dusíku

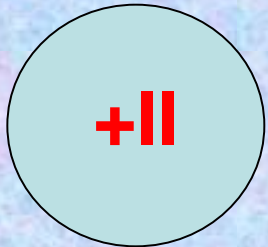
Oxid dusnatý NO

Bezbarvý paramagnetický plyn
(teplota tání -163,6 C, varu - 151,8 C).

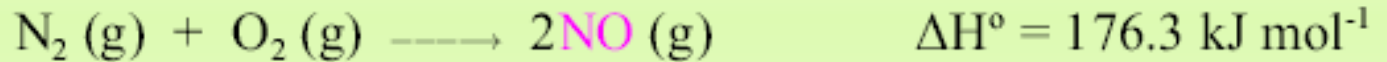
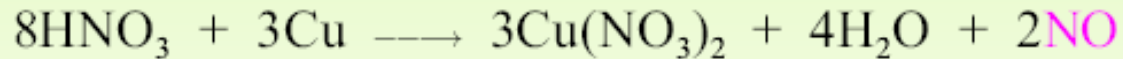


Nepárový elektron je delokalizován po celé molekule, čímž je zabráněno tvorbě dimeru N_2O_2 .

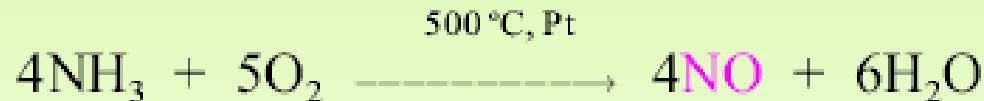
Oxid dusnatý je neutrálním oxidem, nereaguje s vodou.



Příprava



Výroba



Reakce s kyslíkem:



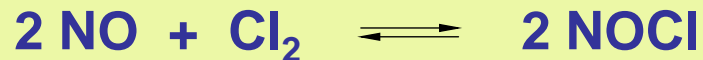
Oxidace silnými oxidačními
činidly $\Rightarrow \text{HNO}_3$

Redukce vede k NH_3 , NH_2OH , N_2O

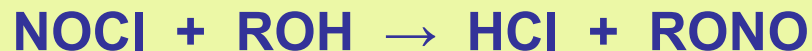
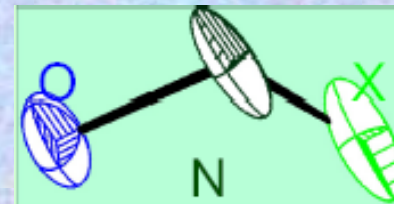
Pozn.: Oxid dusnatý je velmi jedovatý !

Kyslíkaté sloučeniny dusíku

Sloučeniny nitrosylu NOX (X = F, Cl, Br)



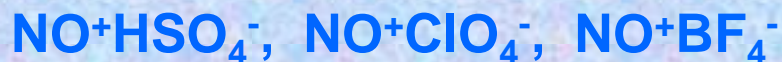
kovalentní sloučenina



příprava esterů kyseliny dusité

Sloučeniny s nitrosylovým kationtem NO⁺

Oxid dusnatý celkem snadno odštěpuje nepárový elektron za vzniku nitrosylového kationtu NO⁺.



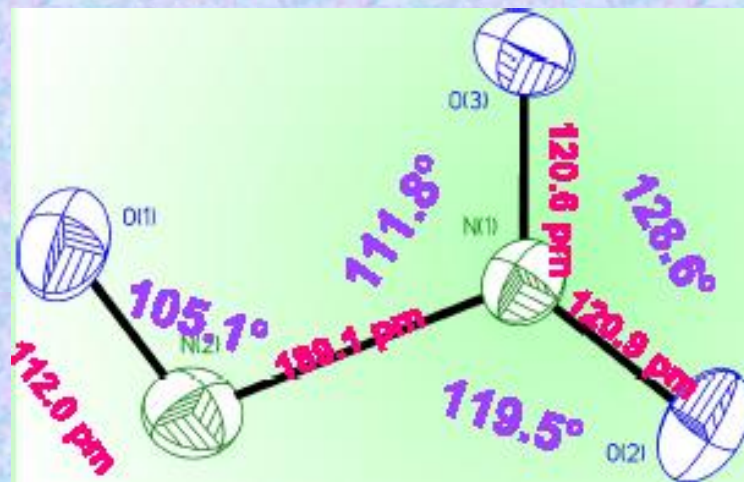
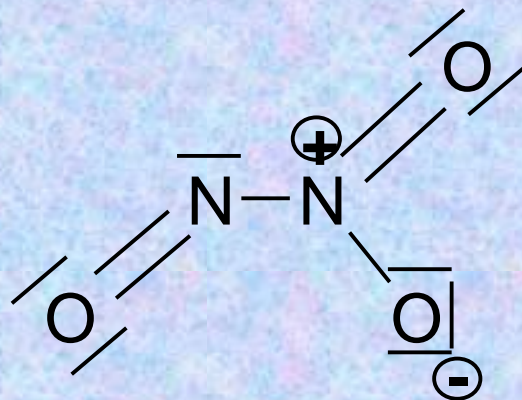
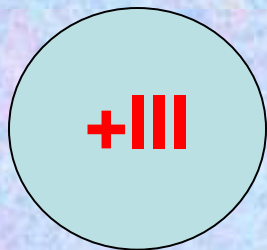
Kation NO⁺ je izoelektronový s CO, CN⁻, N₂.

Vytváří komplexy, např. nitroprussid sodný Na₂[Fe(CN)₅NO] – kvalitativní důkaz přítomnosti železa

Kyslíkaté sloučeniny dusíku

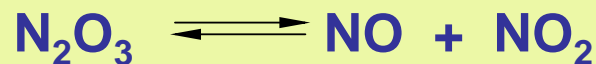
Oxid dusitý N_2O_3

Existuje jako chemické individuum pouze při velmi nízkých teplotách v pevném stavu jako světle modrá látka (t. t. $-102\text{ }^{\circ}\text{C}$).



plošné uspořádání s neobvykle dlouhou vazbou N-N

V kapalném stavu, tím spíše nad teplotou varu ($\sim 3\text{ }^{\circ}\text{C}$) dochází ke zřetelné disproportionaci:



\Rightarrow Jako oxid dusitý se chová i ekvimolární směs $NO + NO_2$, resp. směs $NO + O_2$ v náležitém poměru.

Kyslíkaté sloučeniny dusíku

Oxid dusitý považujeme za anhydrid kyseliny dusité



V alkalickém prostředí poskytuje N_2O_3 dusitan



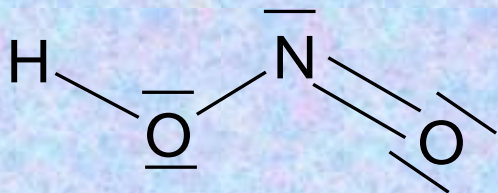
Se silnými kyselinami reaguje N_2O_3 za vzniku kationtů NO^+



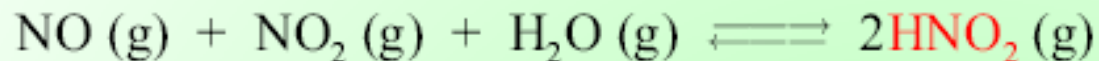
Kyslíkaté sloučeniny dusíku

Kyselina dusitá HNO_2

Středně silná kyselina ($K_a = 6 \cdot 10^{-4}$)



Vznik



Příprava



Kyselina dusitá je **nestálá**, už při pokojové teplotě disproportionuje

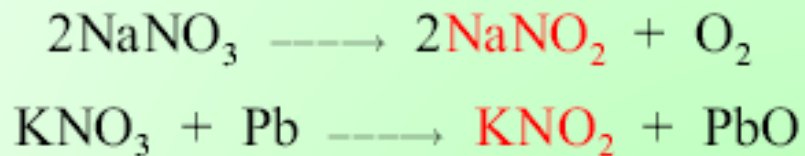


Redoxní
vlastnosti HNO_2



Kyslíkaté sloučeniny dusíku

Soli (**dusitany**) jsou v pevném stavu stálé



NaNO_2 pro průmyslové účely se připravuje absorpcí nitrózních plynů



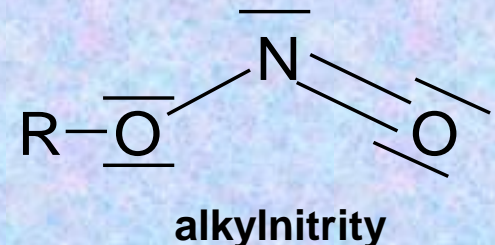
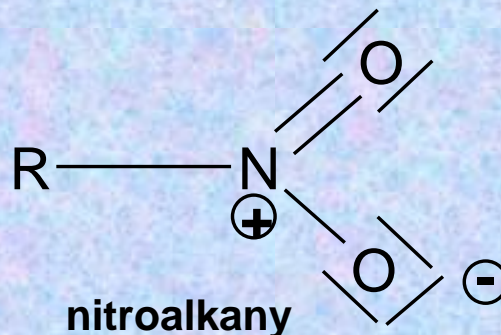
Oxidace dusitanu silnými oxidačními činidly



Tvorba komplexů

nitro- a nitrito- komplexy

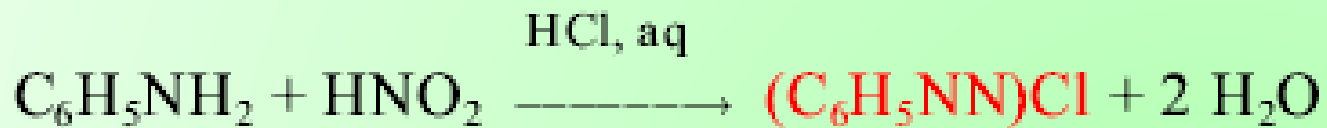
Např. $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$



Kyslíkaté sloučeniny dusíku

Velmi důležité a zajímavé jsou kondenzační reakce s amoniakem, alifatickými a aromatickými aminy

Diazotační reakce mají průmyslové využití při výrobě tzv. **azobarviv**.



anilin

chlorid benzendiazonia

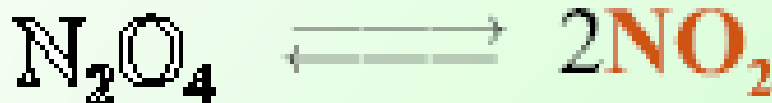
Kopulační reakce a fenolem vede ke vzniku azobarviv

Pozn.: **Dusitany jsou jedovaté !**

Kyslíkaté sloučeniny dusíku

+IV

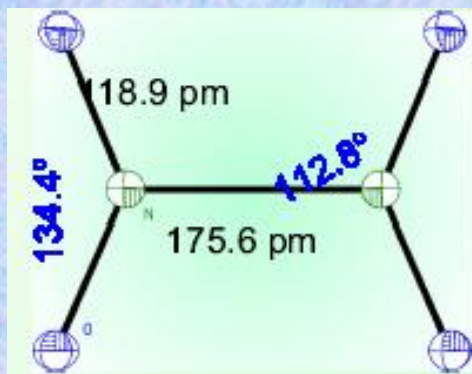
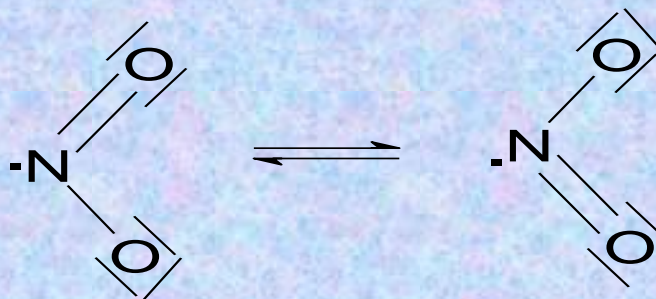
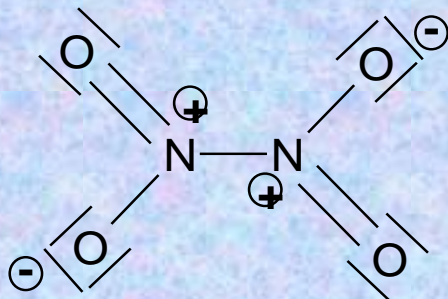
Oxid dusičitý NO_2 , resp. N_2O_4



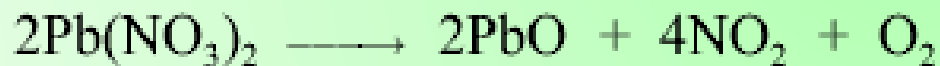
21.2 °C	0.1 %
100 °C	90 %
140 °C	100 %

bezbarvá diamagnetická forma

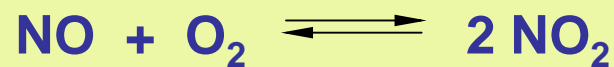
hnědá paramagnetická forma



Příprava



Výroba



neobvykle dlouhá vazba N-N

Kyslíkaté sloučeniny dusíku

Reaktivita **oxidu dusičitého** je značná a je důsledkem přítomnosti jednak nepárového elektronu, jednak π_p vazeb

Disproporcionace



následuje:

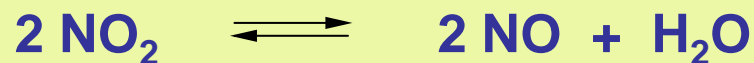


princip průmyslové výroby kyseliny dusičné

V alkalickém prostředí, v němž jsou dusitany stálé, probíhá disproporcionační reakce jen do prvního stupně



Za vysoké teploty (nad 150 °C) se rozkládá



Pozn. : Rozklad je úplný při asi 650 °C. Tím si vysvětlujeme mohutné oxidační vlastnosti NO_2 při vyšších teplotách (v atmosféře NO_2 hoří uhlík, fosfor, síra a řada kovů).

Kyslíkaté sloučeniny dusíku

Řadu reakcí lze vysvětlit i disociací, k níž dochází obvykle v rozpouštědlech o vysoké permitivitě (konc. H_2SO_4 , HClO_4) a v kapalném N_2O_4



následuje



kation nitrylu



Konkrétní aplikace



Pozn.: Oxid dusičitý je velmi jedovatý !

Kyslíkaté sloučeniny dusíku

+V

Oxid dusičný N_2O_5

Výroba opatrnou dehydratací



(g) a \odot



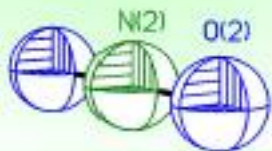
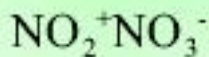
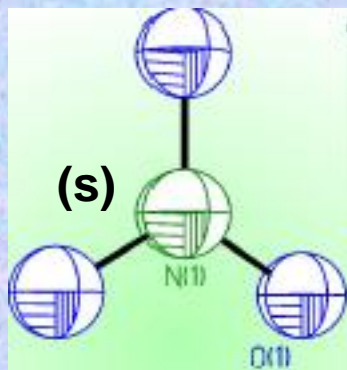
Je anhydridem
kyseliny dusičné



Má mohutné
oxidační účinky

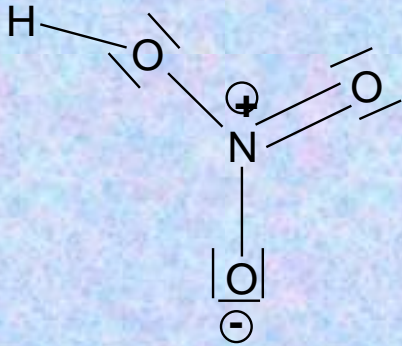


NO_2 podléhá iontové disociaci a poskytuje
soli nitrylu



Kyslíkaté sloučeniny dusíku

Kyselina dusičná HNO_3

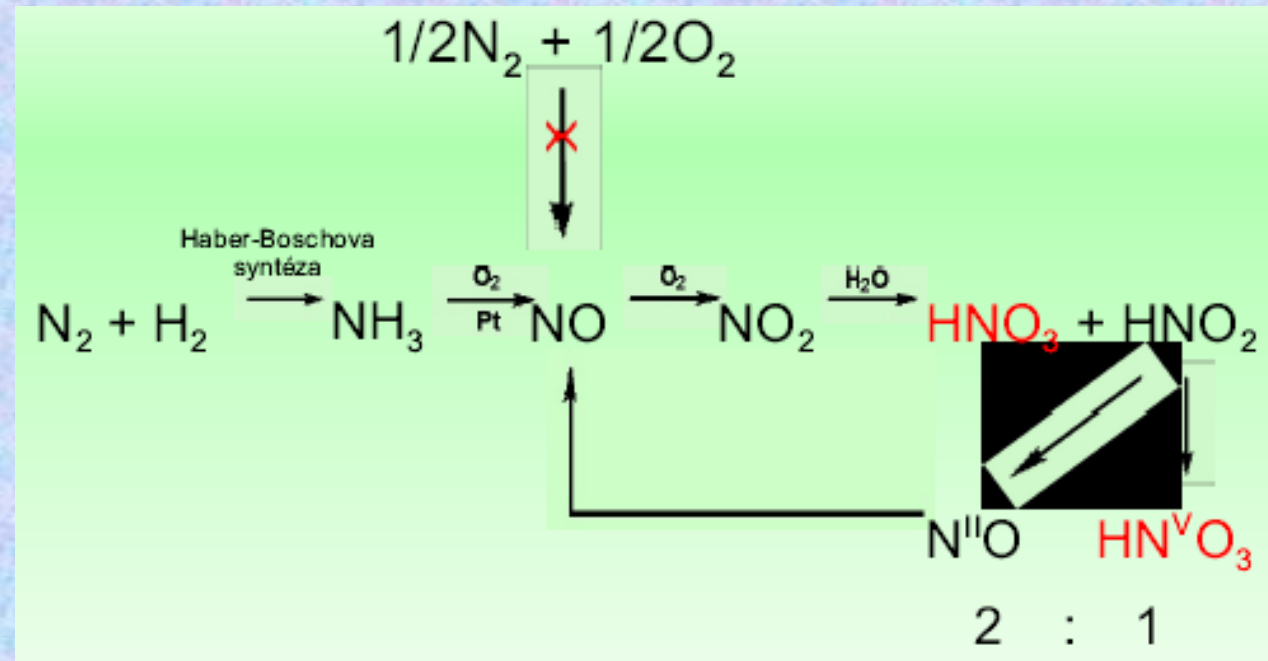


V krystalickém stavu bezbarvá,
v kapalném stavu je zbarvena žlutě
(teplota tání - 41,6 C, teplota varu 84 C)

Vytváří hydráty $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a $\text{HNO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

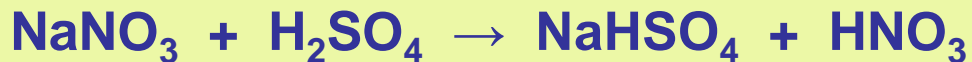
Do prodeje přichází jako 68 % azeotrop
(t. varu 121,9 C)

Schema výroby



Kyslíkaté sloučeniny dusíku

Výroba bezvodé HNO_3 – původní výroba HNO_3 z chilského ledku



resp. vakuovou destilací konc. HNO_3 s konc. H_2SO_4 , popř. $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$

Rozpuštěním NO_2 v bezvodé HNO_3 se získává tzv. **dýmavá kyselina dusičná**, používaná v organické chemii pro nitrace.

Autoprotolýza



zásada

Kyslíkaté sloučeniny dusíku

Rozdíly v chování zředěné (pod 5 %) a koncentrované HNO_3



průběh závisí na koncentraci HNO_3

Z ušlechtilých kovů takto nereagují pouze Au, Pt, Rh a Ir, reaguje však stříbro i rtuť.

Konc. HNO_3 sloužila k oddělování (odlučování) zlata a stříbra, odtud historický název „lučavka“.

Lučavka královská

směs konc. HCl a konc. HNO_3 (3 : 1)

Má mnohem silnější oxidační vlastnosti
reaguje i se **Au a Pt**



Pozn.: Podobné vlastnosti má i směs $\text{H}_2\text{SeO}_4 + \text{HCl}$.

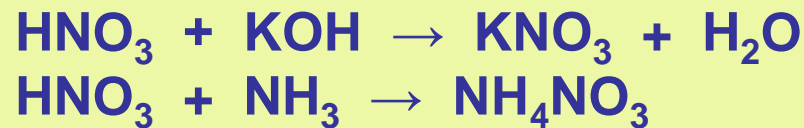
Kyslíkaté sloučeniny dusíku

Oxidační vlastnosti konc. HNO_3 se projevují i vůči nekovovým prvkům: např. fosfor je oxidován až na H_3PO_4 , síra na H_2SO_4 , jod na HIO_3 .

Dusičnany

Jsou všechny rozpustné, není-li barevný kation, jsou bezbarvé.

Možnosti přípravy



neutralizace



podvojný rozklad

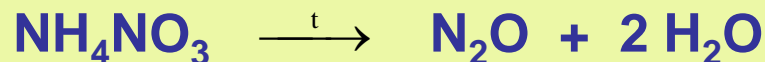
rozpuštění kovů v kyselině

Kyslíkaté sloučeniny dusíku

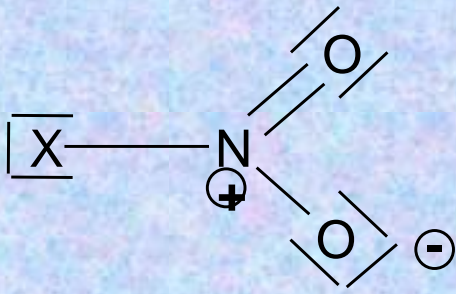
Vodné roztoky dusičnanů postrádají oxidační vlastnosti.

V taveninách jsou však dusičnany silná oxidační činidla (historická výroba černého střelného prachu).

Všechny dusičnany jsou termicky nestálé, rozklad probíhá různě podle druhu kationtu.



Halogenidy nitrylu



Kyslíkaté sloučeniny dusíku

Použití HNO_3

Použití HNO_3 je obrovské.

výroba průmyslových hnojiv (**ledek sodný, draselný, vápenatý, amonný**)

výroba **dusitanů** má HNO_3

výroba **nitrosloučenin, organických barviv, léčiv**

jako **základní chemikálie**

Pozn. Existuje i kyselina orthodusičná H_3NO_4



Sloučeniny s vazbou dusík - halogen

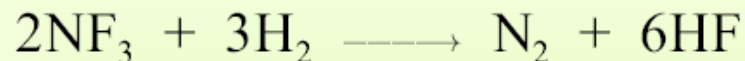
Výchozí látka	F	Cl	Br	I
NH_3	NH_2F	NH_2Cl	NH_2Br expl.	NH_2I expl.
	NHF_2	NHCl_2	NHBr_2 expl.	
	NF_3 velmi stálý	NCl_3	$\text{NBr}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ expl.	$\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$ expl.
N_2H_4	N_2F_4			
HN_3	FN_3 expl.	ClN_3 expl.	BrN_3 expl.	IN_3 expl.

Halogenderiváty amoniaku nemají s výjimkou **chloraminu NH_2Cl** (důležitý meziprodukt při výrobě hydrazinu) praktické použití.

Sloučeniny s vazbou dusík - halogen

fluoridy

$\text{NH}_n\text{F}_{3-n}$ ($n = 0 - 2$) elektrolýzou taveniny NH_4HF_2 (vzniká i N_2F_2)

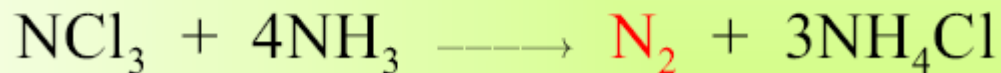
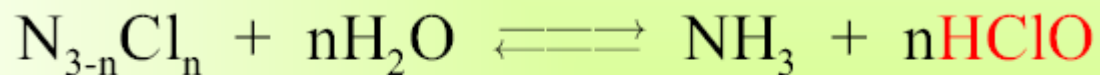


chloridy

$\text{NH}_n\text{Cl}_{3-n}$ ($n = 0 - 2$) zaváděním chloru do roztoku chloridu amonného

NH_2Cl pH > 8.5 NHCl_2 pH ≈ 5 NCl_3 pH < 4.5

Reakce halogenidů dusitých



jodidy

$\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$ “jododusík”

jeho vznik je možný při reakcích amoniaku se sloučeninami jodu – je silně explozivní

Sloučeniny s vazbou dusík - síra

Jednoduchá vazba N-S je velmi pevná.
Běžně se vyskytuje v amidech sulfonových kyselin

Př. **sulfonamidy** (farmaceutika) $R-SO_2-NR_2$

cyklamáty (umělá sladidla) $C_6H_{11}NH-SO_3Na$

Binární sloučeniny dusíku a síry

Tetranitrid tetrasíry S_4N_4 Oranžové krystaly (t. t. je 178 C), záhřevem, třením, úderem snadno vybuchující.



Existuje celá řada **thiazenových sloučenin** obsahujících vazebné seskupení **S – N - halogen**

Fosfor

Rozdíly v chemické reaktivitě dusíku a fosforu

- ❖ Fosfor nevytváří (až na nepatrné výjimky) schopen vytvářet π_p vazby, odtud rozdíl ve struktuře a vlastnostech obdobných sloučenin
- ❖ Tvorba kovalentních vazeb s nekovy i kovovými prvky (elektronegativita fosforu jen cca 2,1).
- ❖ Kovalentní vazby se silně elektronegativními prvky jsou ve srovnání s dusíkem polárnější, což se projevuje vyšší reaktivitou.
- ❖ Vzhledem k nízké elektronegativitě fosforu se netvoří vodíkové můstky.
- ❖ Vazba P—P je velmi pevná (vazebná energie je 222 kJ mol⁻¹, pro N—N pouze 159 kJ mol⁻¹) ⇒ existuje mnoho počet sloučenin s vazbou P — P.
- ❖ Typické k.č. = 4. Má neobsazené d-orbitaly ⇒ tvorba k. č. = 5 a 6.
- ❖ Se silně elektronegativními prvky (F, O, Cl) se uplatňuje π_{pd} interakce.
- ❖ Formálně lze odvozovat všechny oxidační stupně od -III po V.
- ❖ Sudé oxidační stupně (např. v P₂Cl₄, H₄P₂O₆) jsou pouze formální.

Rozdíly v chemické reaktivitě dusíku a fosforu

Typ hybridizace	Typ vazby	Příklad
sp^3 (s oktetovou konfigurací)	4σ	PH_4^+ , $(\text{CH}_3)_4\text{P}^+$
	$3\sigma + 1 \text{vp}$	PH_3 , PCl_3 , P_4O_6
sp^3 (s nadoktetovou konfigurací)	$4\sigma + 2\pi_d$ delok.	PO_4^{3-} ,
	$4\sigma + 1\pi_d$	H_3PO_4 , P_4O_{10}
sp^3d	5σ	PF_5 , PCl_5 (g)
sp^3d^2	6σ	PF_6^- , PCl_6^- (s)

Výskyt a výroba fosforu

Výskyt fosforu:

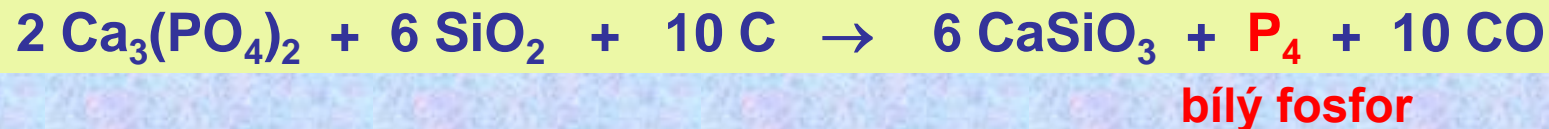
fluoroapatit $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$
fosforit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
karbonátoapatit
hydroxyapatit $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$

kosti a zuby obratlovců
jako biogenní prvek součást těl organismů – nukleotidy, apod.

Výroba fosforu:

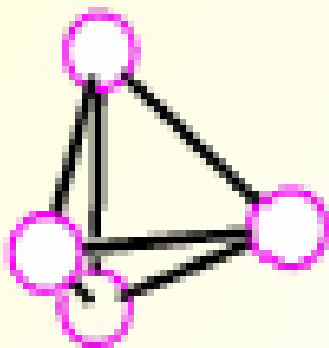
Fosfor se získává z fosforečnanu vápenatého redukcí uhlíkem za přítomnosti SiO_2 v elektrických pecích ($1300\text{ }^\circ\text{C}$).

Ochlazením par získáme bílý fosfor, který se většinou hned dále zpracovává (P_4O_{10} , PCl_3).



Allotropické modifikace fosforu

Bílý fosfor P_4 nažloutlá, měkká pevná látka (t. tání $44,1\text{ }^\circ\text{C}$, t. varu $280,5\text{ }^\circ\text{C}$)



Vazby v P_4 molekule mají p -charakter

Vazby jsou „ohnuté“ s vazebným úhlem 60° (pro čisté p -vazby je to 90°).

V molekule je tak velké pnutí, čímž se vysvětluje velká reaktivita bílého fosforu.

Atomy fosforu drží pohromadě van der Waalsovské síly.

Vlastnosti bílého fosforu

Bílý fosfor je ve vodě nerozpustný (uchovává se pod vodou).

Dobře se rozpouští v sirouhlíku a jiných nepolárních rozpouštědlech.

Na vzduchu shoří na oxid fosforečný.

Světélkuje.

Je prudce jedovatý (smrtečná dávka asi 50 mg).

Allotropické modifikace fosforu

Červený fosfor P_n červená pevná látka (t. z. 400 °C), k.č. fosforu 3

amorfní

tetragonální

triklinický

kubický

Amorfní červený fosfor se získává zahříváním bílého fosforu v inertní atmosféře (uzavřený prostor) na 270 - 300 °C.

V průběhu zahřívání dochází k částečnému štěpení vazeb P—P a tvorbě vysokých polymerů.

V molekulách je pak menší pnutí, odtud menší reaktivita, menší rozpustnost a nejedovatost.

Černý fosfor P_n červená pevná látka (t. z. 400 °C), k.č. fosforu 3

amorfní

kosočtverečný

trigonální

kubický

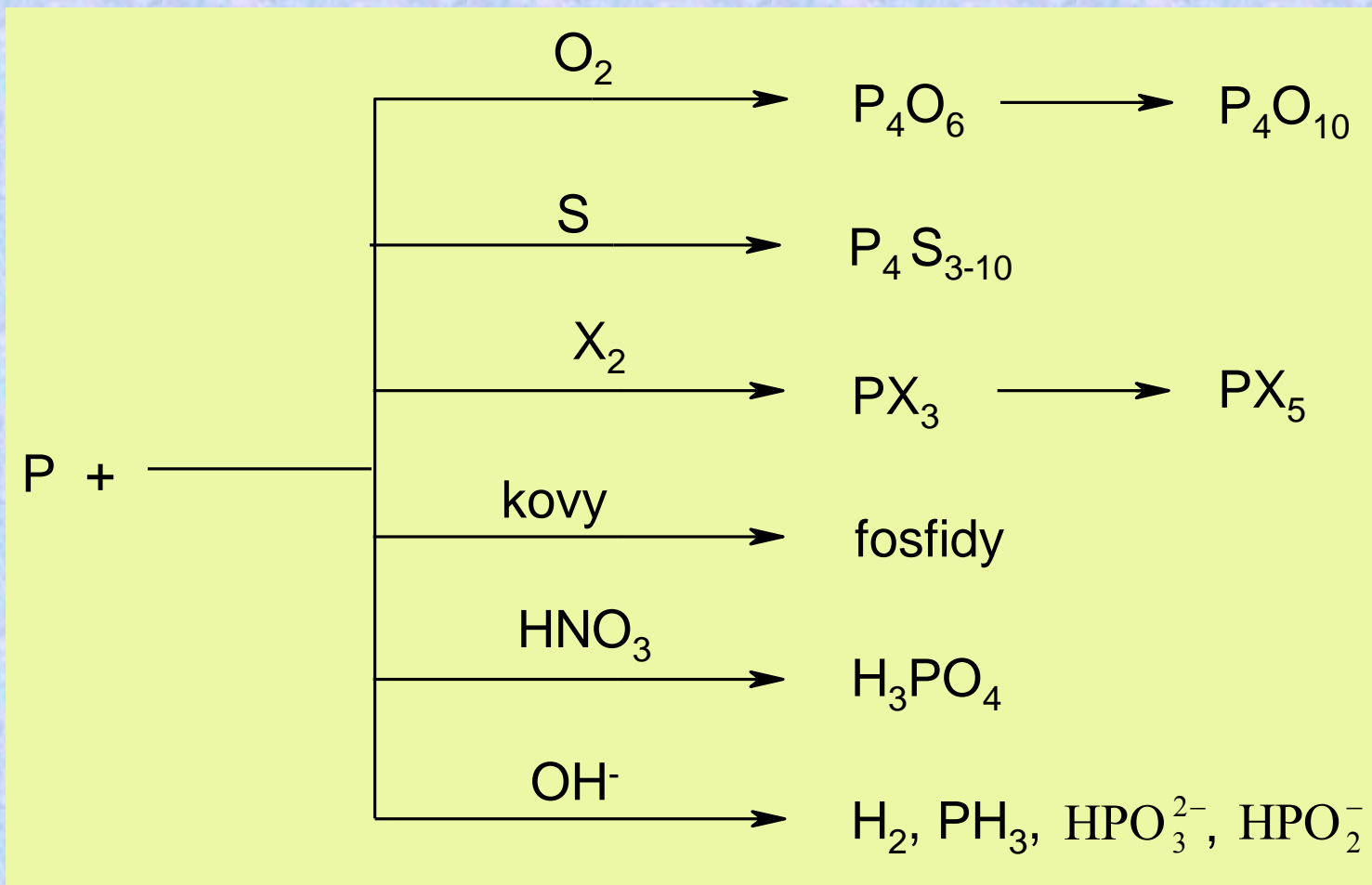
Černý fosfor vzniká z bílého zahříváním s parami rtuti na 370 °C, nebo zahříváním P_4 za vysokého tlaku (200 °C, 1,2 GPa) bez přístupu vzduchu.

Tvoří vrstevnatou strukturu s dobrou tepelnou a elektrickou vodivostí.

Je termodynamicky nejstálejší a nejméně reaktivní.

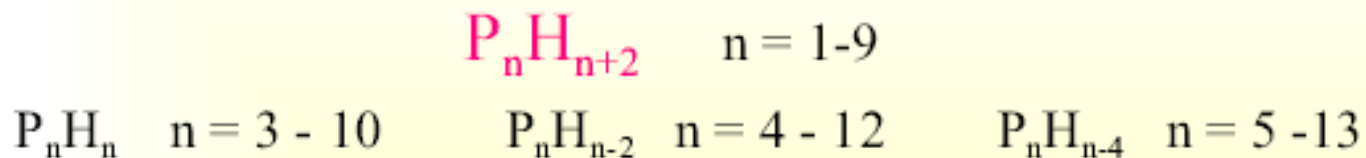
Chemické chování fosforu

Přímé reakce fosforu Reaktivita fosforu značně závisí na jeho modifikaci.
Fosfor tvoří binární sloučeniny se všemi prvky vyjma Sb, Bi a inertních plynů.



Sloučeniny fosforu - fosfany

Fosfany

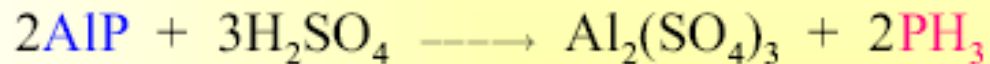
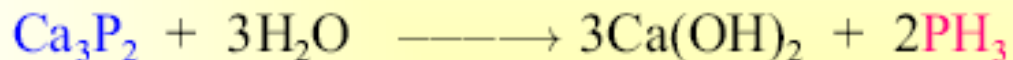


cyklické fosfany

Fosfan PH_3 Bezbarvý, prudce jedovatý odporně zapáchající plyn (t. tání - 133,8 °C, t. varu - 87,8 °C).

Nerozpustný ve vodě (absence vodíkových můstků),

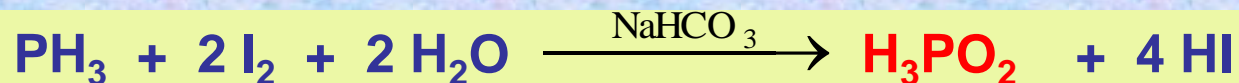
Lépe rozpustný v méně polárních organických rozpouštědlech.



fosforan draselný

Sloučeniny fosforu - fosfany

Reakce fosfanu



kyselina fosforná

hydroformylační
reakce



retarder hoření
textilních vláken

Fosfoniové soli PH_4^+

Fosfoniové soli jsou termicky nestálé a snadno hydrolyzují.

Poněkud stálejší je pouze PH_4I .

Sloučeniny fosforu - fosfany

Komplexotvorné vlastnosti fosfanu

Komplexotvorné vlastnosti vyplývají z přítomnosti volného elektronového páru v molekule PH_3

⇒ tvorba velmi stabilních komplexů (zpětná donace do vakantních *d*-orbitalů).

Zvláště významné jsou v tomto směru organické deriváty PR_3 .

Difosfan $\text{H}_2\text{P}-\text{PH}_2$

b.t. $-99\text{ }^\circ\text{C}$, ex.b.v. $63.5\text{ }^\circ\text{C}$

málo stabilní, je samozápalný

Sloučeniny fosforu - fosfidy

Fosfidy binární sloučeniny fosforu s kovy

Fosfidy vznikají většinou buď přímým slučováním nebo redukcí fosforečnanů uhlíkem v žáru.

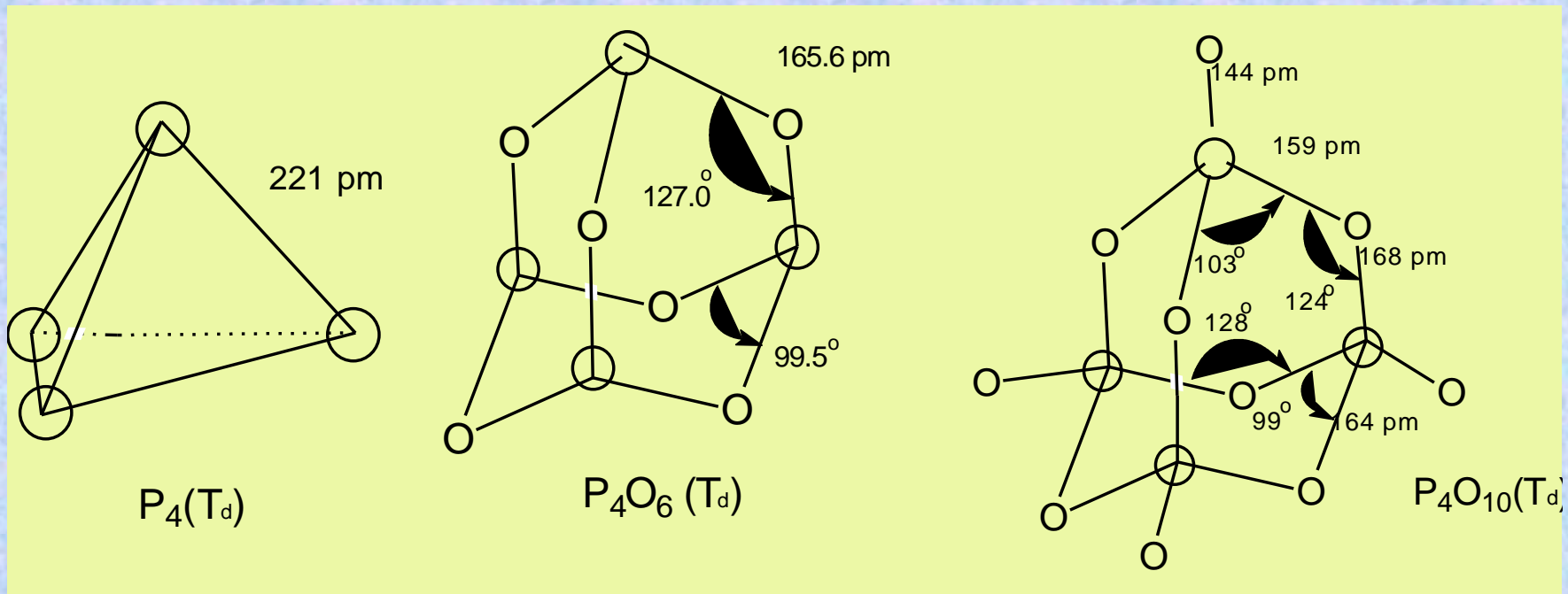
Vedle silně elektropozitivních prvků, tvořících snadno se hydrolyzující látky (např. Ca_3P_2 , AlP aj.).

Fosfidy přechodných kovů často vlastnosti intermetalických sloučenin a jsou chemicky velmi inertní.

Řada z nich má použití v elektrotechnice (GaP).

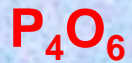
Sloučeniny fosforu – oxidy

Stereochemie fosforu a jeho oxidů



Sloučeniny fosforu – oxid fosforitý

Oxid fosforitý



adamantanoidní struktura

Vzniká opatrnou řízenou oxidací (O:P = 3:1) bílého fosforu při teplotách do 50 °C.

Od současně vznikajícího P₄O₁₀ se odděluje frakční sublimací.

I když P₄O₆ nelze připravit dehydratací kyseliny fosforité, považujeme ho za její anhydrid.



Reakce P₄O₆



Sloučeniny fosforu – oxid fosforečný

Oxid fosforečný



Bílá látka, která se vyskytuje v několika modifikacích.

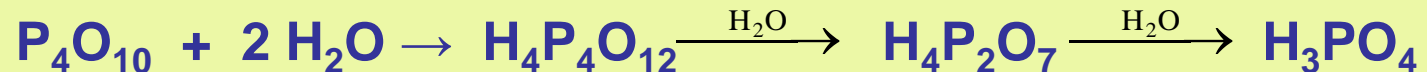
Má rovněž
adamantanoidní
strukturu

Vzniká při hoření bílého fosforu v nadbytku suchého vzduchu.



Je extrémně citlivý na vlhkost.

Vodou se postupně hydrolyzuje až na kyselinu fosforečnou \Rightarrow P_4O_{10} je anhydridem kyseliny fosforečné.



Afinita k vodě je velká:

P_4O_{10} odnímá i konstituční vodu řadě hydroxylových sloučenin \Rightarrow dehydratace silných kyselin vede k jejich bezvodé podobě či oxidům z $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – vzniká ethen, nebo z RCONH_2 – vznikají nitrily.

Používá se k přípravě termické H_3PO_4 a jako sušící prostředek do exsikátorů.

Sloučeniny fosforu – “oxid fosforičitý”

Oxid fosforičitý $(\text{PO}_2)_n$ vzniká zahříváním P_4O_6 v zatavené evakuované trubici disproporcionační reakcí



Má proměnlivé složení a produkt lze sublimací rozdělit na frakce o složení



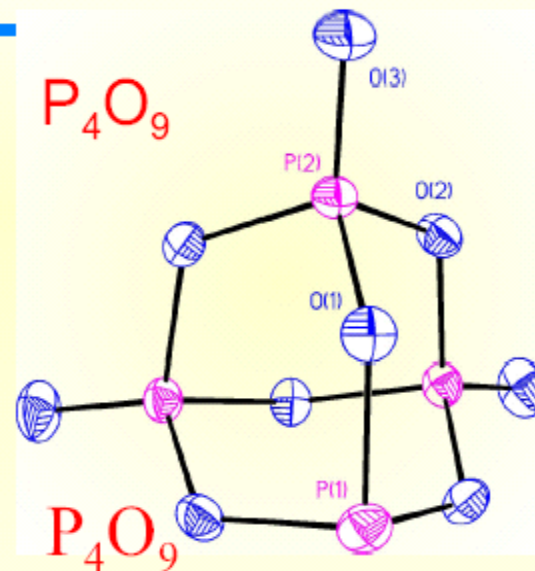
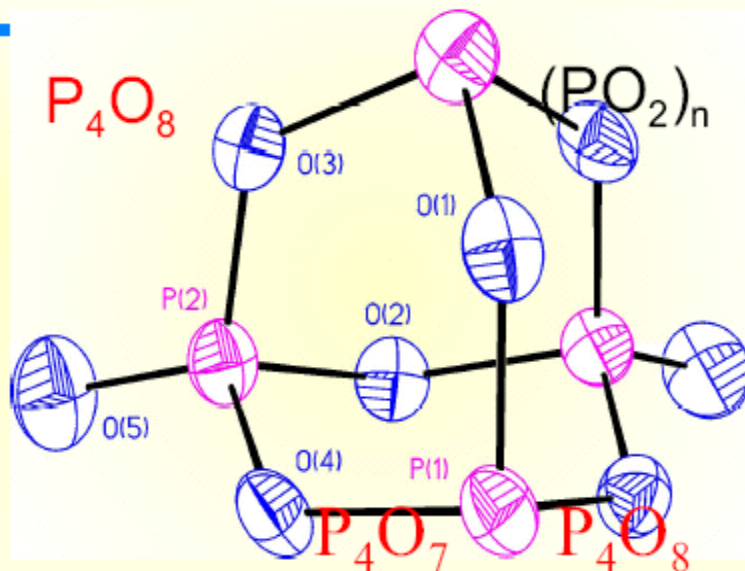
obsahuje P^{III} a P^{V} v různém zastoupení

Hydrolýza „směsných“ oxidů poskytuje směs H_3PO_3 a H_3PO_4 , např.



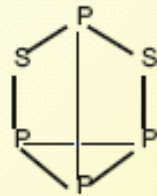
Sloučeniny fosforu – směsné oxidy

Oxidy fosforu P^{III}/P^V



Sloučeniny fosforu – sulfidy

Sulfidy a oxid-sulfidy fosforu



P_4S_2



P_4S_3



$\alpha - P_4S_4$



$\beta - P_4S_4$



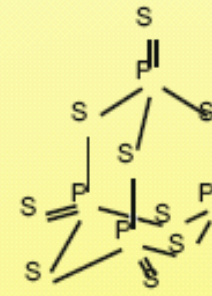
$\alpha - P_4S_5$



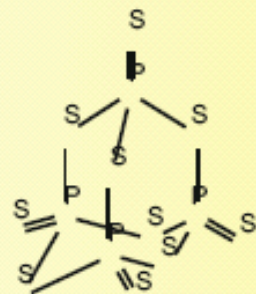
$\beta - P_4S_5$



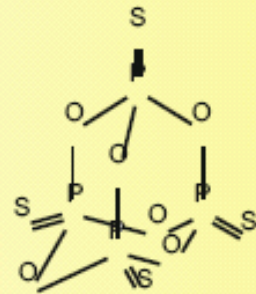
P_4S_7



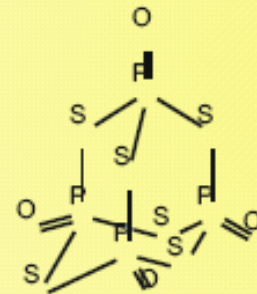
P_4S_9



P_4S_{10}



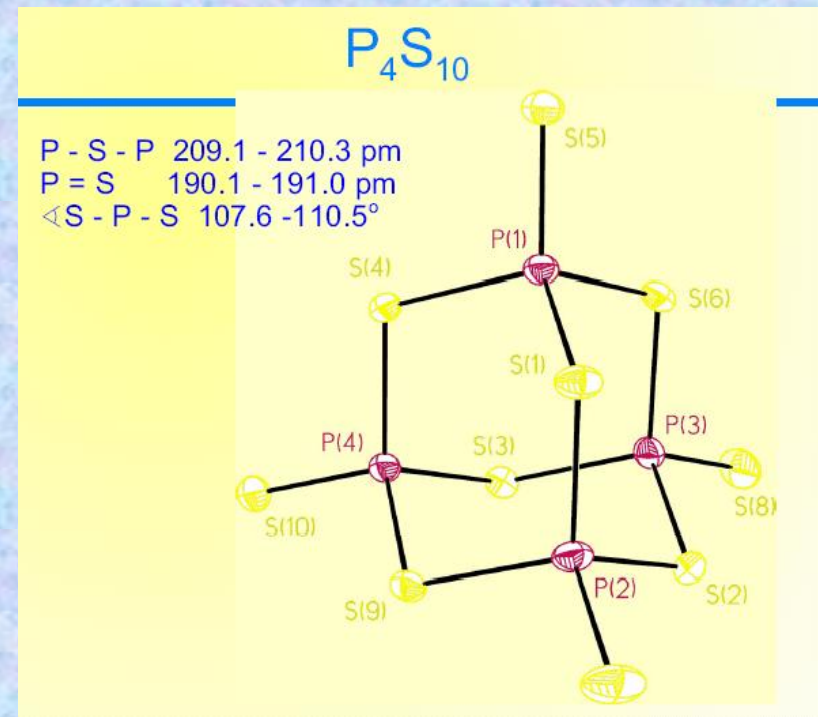
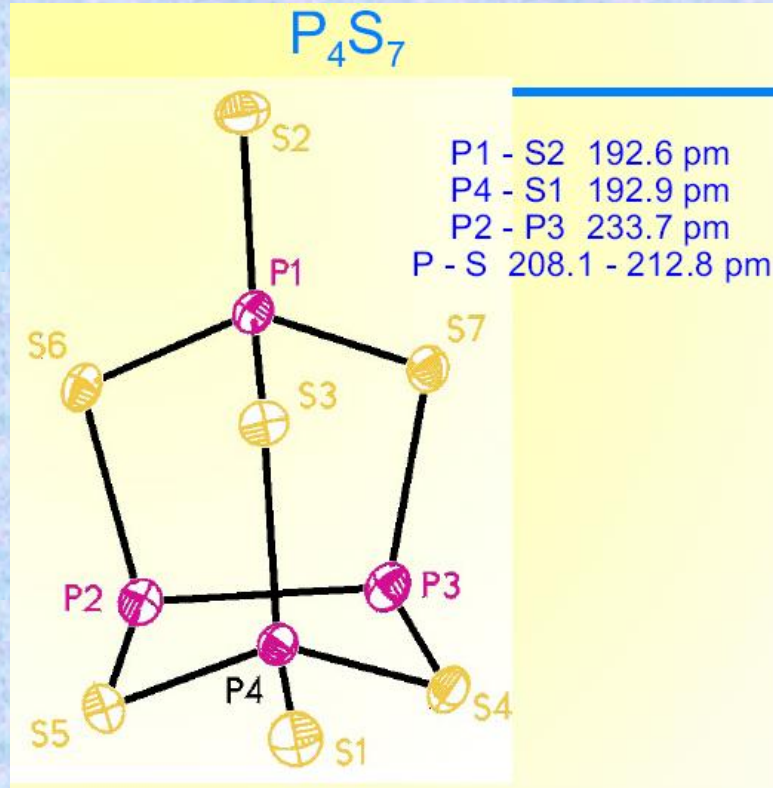
$P_4O_6S_4$



$P_4O_4S_6$

Sloučeniny fosforu – sulfidy

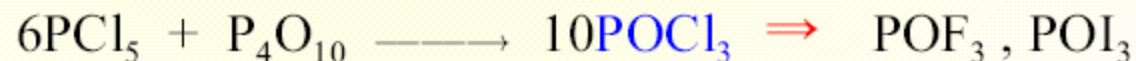
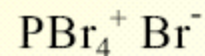
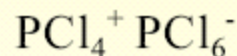
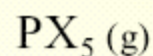
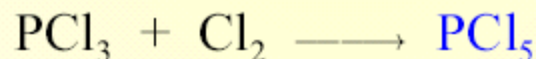
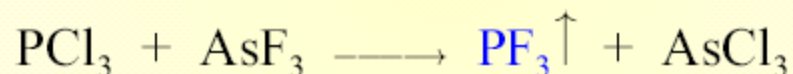
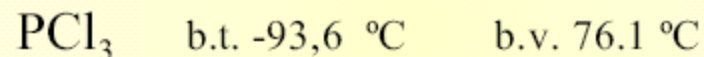
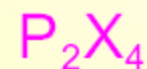
Nejběžnější sulfidy fosforu



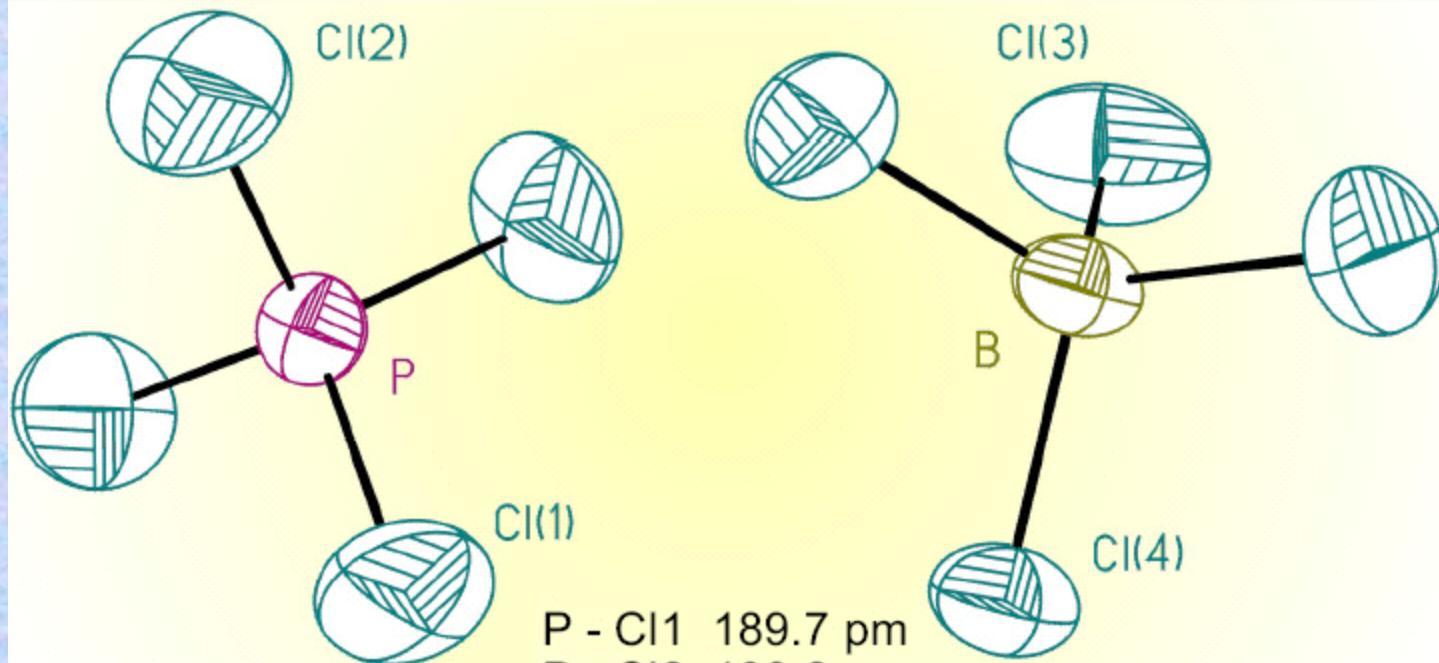
Mají adamantanoidní strukturu

Sloučeniny fosforu – halogenidy

Halogenidy fosforu



Sloučeniny fosforu – halogenidy

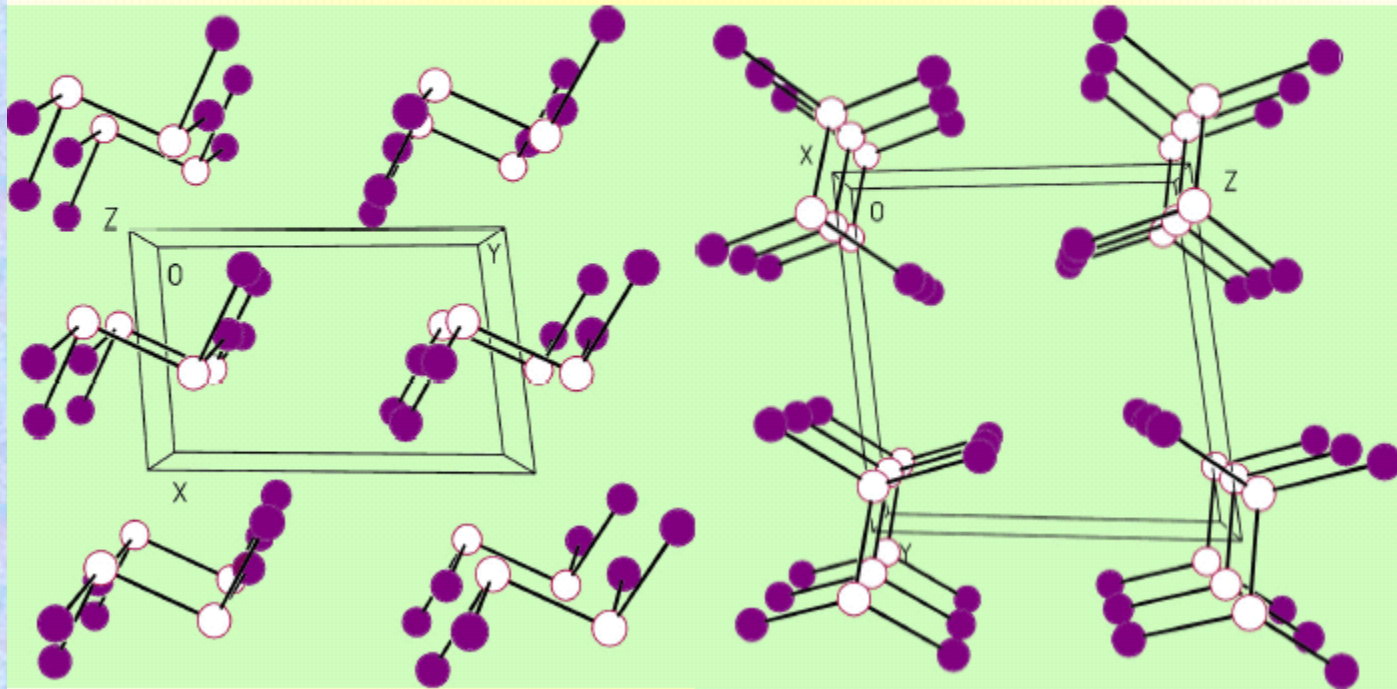


P - Cl1	189.7 pm
P - Cl2	190.2 pm
B - Cl3	184.0 pm
B - Cl4	182.8 pm

< Cl - P - Cl	107.5 - 111.2°
< Cl - B - Cl	108.4 - 110.7°

Sloučeniny fosforu – halogenidy

Tetraiododifosfan P_2I_4

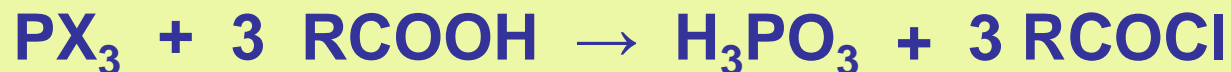
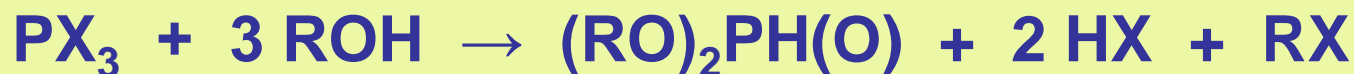


Sloučeniny fosforu – halogenidy fosforité

Ve srovnání s halogenidy dusíku jsou **halogenidy fosforité** stabilnější (fosfor má nižší elektronegativitu a vazba P-X je polárnější).

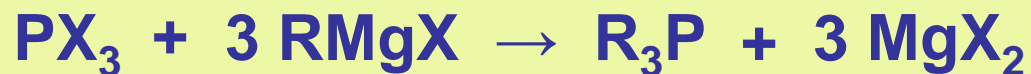
Mezi nejcharakterističtější reakce, v praxi často využívané, patří **reakce solvolytické, substituční a redoxreakce.**

Příklady solvolytických reakcí :

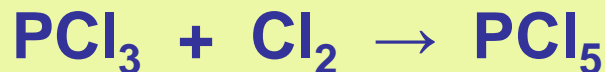
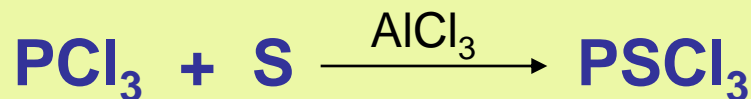


Sloučeniny fosforu – halogenidy fosforité

Příklady substitučních reakcí:



Příklady redoxreakcí:

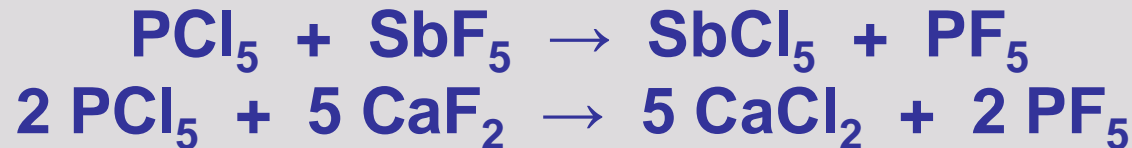


Sloučeniny fosforu – halogenidy fosforečné

se získávají oxidací halogenidů fosforitých halogenem:



příp. fluorací :



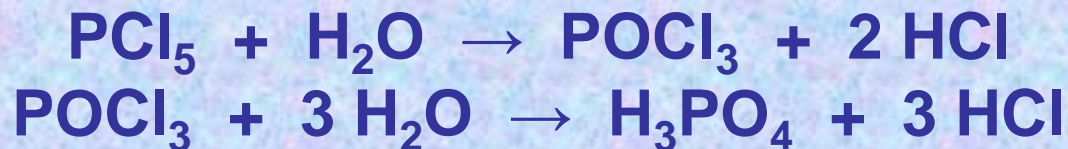
v roztocích je PCl_5 iontovou sloučeninou $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$, PBr_5 (a pravděpodobně i PI_5) pak $[\text{PBr}_4]^+\text{Br}^-$.

PF_5 jeví snahu přecházet reakcí s fluoridy na komplexní hexafluorofosforečnany (hybridní stav fosforu je sp^3d^2):

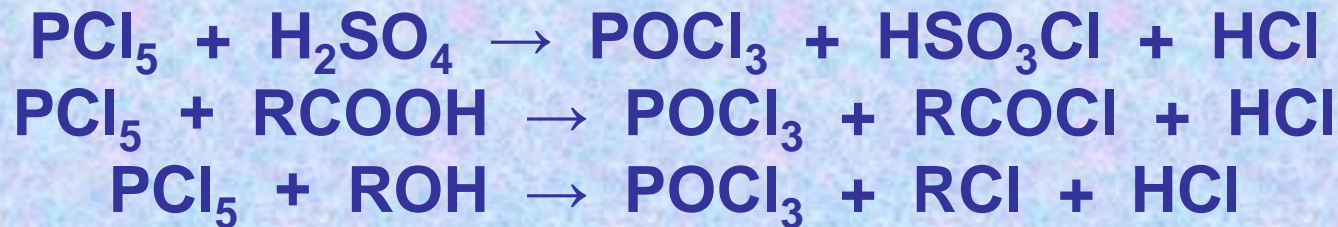


Sloučeniny fosforu – halogenidy fosforečné

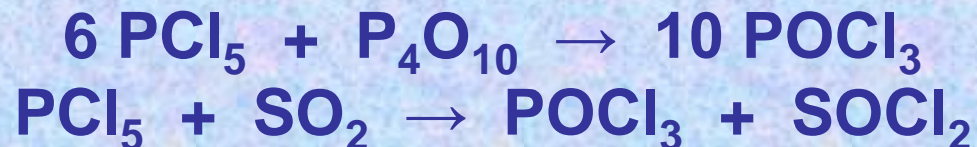
Důležité jsou solvolytické reakce těchto látek. S vodou se hydrolyzují stupňovitě:



S hydroxylovými sloučeninami dochází k chloračním reakcím :



Podobně reagují i s některými oxidy :



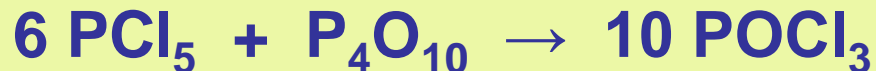
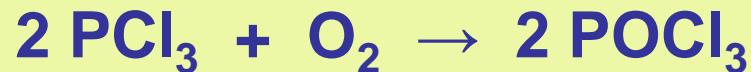
Sloučeniny fosforu – halogenidy fosforily

POX₃ (halogen-oxidy fosforečné)

- odvozujeme od kyseliny fosforečné substitucí všech -OH skupin halogenem
- známe i dosti stabilní částečně fluorem substituované kyseliny, např. **H₂PO₃F** nebo **HPO₂F₂**).
- mají tetraedrickou stavbu, vazba P-O je zřetelně kratší díky π_{pd} interakci.
- fyzikální vlastnosti odpovídají molekulárním hmotnostem
POF₃ je plyn,
POCl₃ kapalina,
POBr₃ pak krystalická látka),
známe i směsné halogenidy **POX₂Y**.

Sloučeniny fosforu – halogenidy fosforylu

Praktický význam má POCl_3 . Připravuje se reakcemi:



➤ Vazba P-Cl je vysoce reaktivní (hydrolyza, solvolýza, substituce)
⇒ je POCl_3 používán jako chlorační činidlo místo PCl_5 ,

➤ Je výchozí surovinou pro řadu organofosforových sloučenin, jejichž praktické využití (insekticidy, změkčovadla, povrchově aktivní látky aj.) je obrovské.

➤ POCl_3 může sloužit i jako polární aprotické rozpouštědlo !

Sloučeniny fosforu – oxokyseliny fosforu

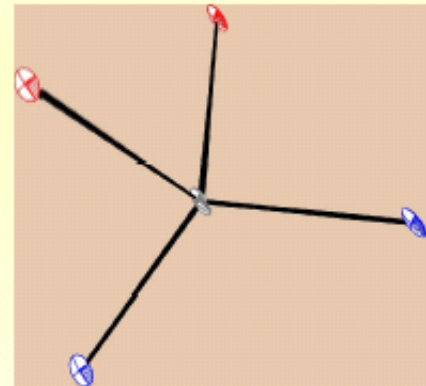
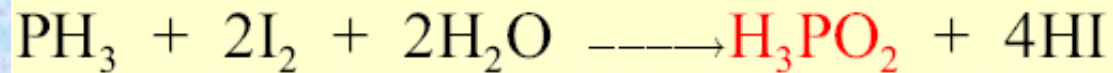
Stavba oxokyselin fosforu a jejich vlastnosti se řídí několika pravidly :

- Všechny atomy fosforu mají koordinační číslo 4
- Všechny atomy fosforu (vč. polykyselin) mají nejméně jednu skupinu -OH, která se může disociovat za odštěpování protonu.
- Je-li -OH skupin na atomu fosforu více, pak **disociační konstanty se liší vždy asi o pět řádů.**
- Některé kyseliny obsahují vedle vazeb P-O, P-OH i vazby P-H. Tyto vazby se nedisociují, jsou však schopny tautomerního přesmyku (za vzniku formy s volným elektronovým párem), čímž si vysvětlujeme reaktivitu (redukční vlastnosti) těchto látek.
- Řetězení (vznik izopolykyselin) se uskutečňuje prostřednictvím vazeb **P-O-P, P-O-O-P nebo P-P**
- Tyto vazby se v kyselém i zásaditém prostředí hydrolyticky štěpí (s výjimkou vazby P-P, která je v zásaditém prostředí mimořádně stálá).

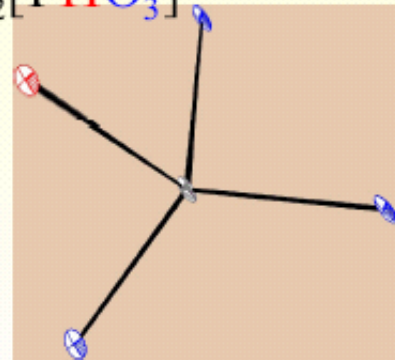
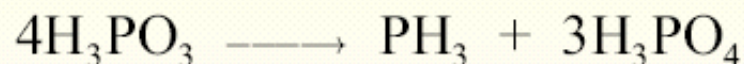
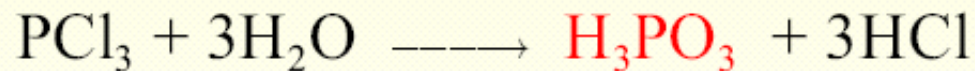
Oxokyseliny fosforu

Kyselina fosforová H_3PO_2 (dihydrido-dioxofosforečná) $\text{H}[\text{P}^{\text{V}}\text{H}_2\text{O}_2]$

$$\text{p}K_a = 1.1$$

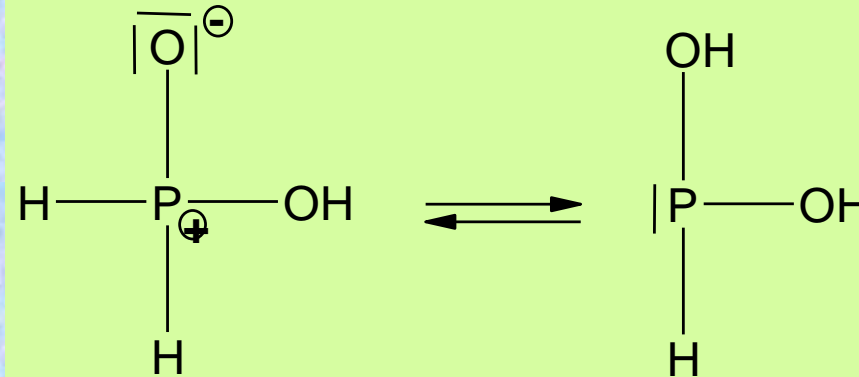


Kyselina fosforitá (hydrido-trioxofosforečná) $\text{H}_2[\text{PHO}_3]$



Sloučeniny fosforu – oxokyseliny fosforu

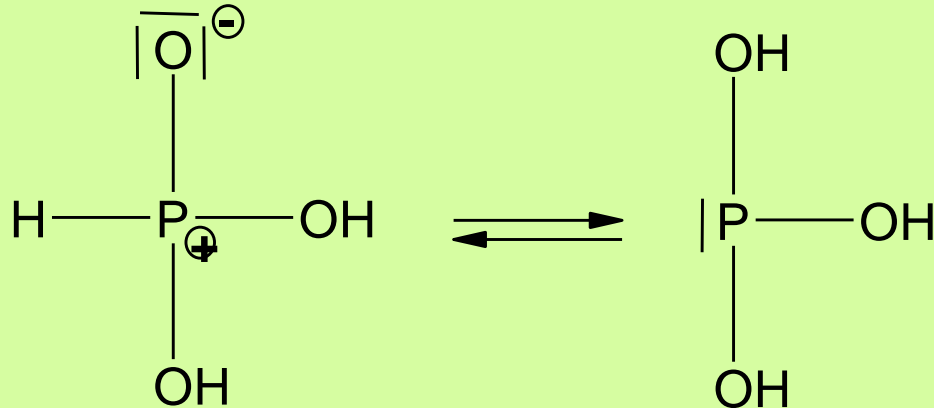
Kyselina fosforená



- Kyselina fosforená je bílá krystalická látka, na vzduchu rozplývavá.
- Je středně silnou jednosytnou kyselinou ($K_a = 8,5 \cdot 10^{-2}$).
- Stereochemie aniontu $[\text{H}_2\text{PO}_2]^-$ je tetraedrická.
- Praktické upotřebení mají fosforan sodný a nikelnatý, používané při bezproudovém poniklování.

Sloučeniny fosforu – oxokyseliny fosforu

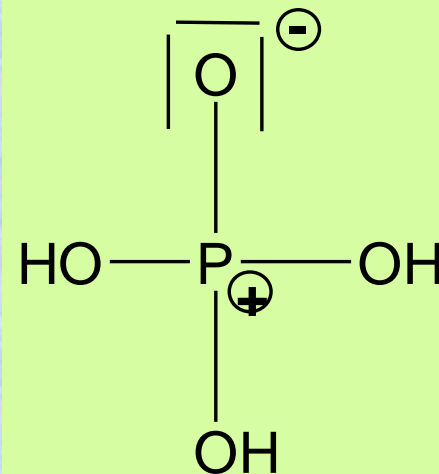
Kyselina fosforitá



- Kyselina fosforitá je středně silnou kyselinou ($K_1 = 5 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-7}$) a tvoří dvě řady solí.
- Dobře rozpustné hydrogenfosforitany $M^+H[HPO_3]$ a fosforitany $M_2[HPO_3]$.
- Fosforitany alkalických kovů jsou rozpustné, fosforitany dvojmocných kovů jsou většinou nerozpustné.

Sloučeniny fosforu – oxokyseliny fosforu

**Kyselina trihydrogenfosforečná
(orthofosforečná)**



Je bezbarvá krystalická látka (t. tání 42,3 °C), výborně rozpustná ve vodě.

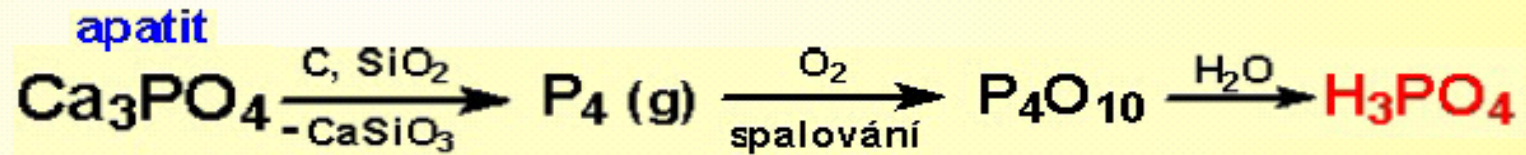
Lze ji získat oxidací fosforu, kyseliny fosforečné nebo fosforité konc. kyselinou dusičnou, hydrolýzou halogenidů i oxidohalogenidů fosforečných aj.

S vodou tvoří krystalický hemihydrát $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$

Prodává se zpravidla jako 85 % roztok.

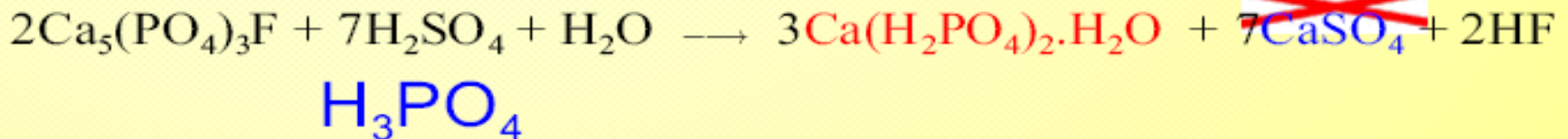
Kyselina trihydrogenfosforečná

Výroba:



“termická” kyselina fosforečná

Superfosfát:



“extrakční” kyselina fosforečná

Sloučeniny fosforu – oxokyseliny fosforu

H₃PO₄ je středně silná kyselina ($K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 4,2 \cdot 10^{-13}$).

- Poskytuje tři řady solí.
- **Dihydrogenfosforečnany** [H₂PO₄]⁻ reagují ve vodných roztocích slabě kysele, jsou vesměs rozpustné.
- **Hydrogenfosforečnany** [HPO₄]²⁻ reagují slabě zásaditě, rozpustné jsou pouze soli alkalických kovů.
- Rozpustné **fosforečnany** [PO₄]³⁻ alkalické, např. Na₃PO₄ reagují v roztocích v důsledku hydrolýzy zásaditě.
- Ostatní kationty tvoří nerozpustné soli.
- Fosforečnany jsou neobyčejně stálé vůči redukci, nereagují ani s nascentním vodíkem (na rozdíl od fosforanů a fosforitanů) a lze je zredukovat pouze v žáru uhlíkem.

Sloučeniny fosforu – oxokyseliny fosforu

Kondenzačních reakcí se mohou účastnit až všechny tři OH skupiny

koncové	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{O}-\text{P}-\text{O}- \\ \\ \text{O}^- \end{array}$
středové	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{O}-\text{P}-\text{O}^- \\ \\ \text{O}^- \end{array}$
síťové	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{O}-\text{P}-\text{O}- \\ \\ \text{O} \\ \end{array}$

Sloučeniny fosforu – oxokyseliny fosforu

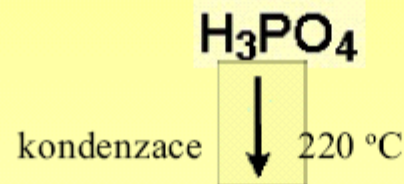
Vznik isopolykyselin

H_3PO_4	
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	
$\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	
$\text{H}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ atd.	

Sloučeniny fosforu – oxokyseliny fosforu

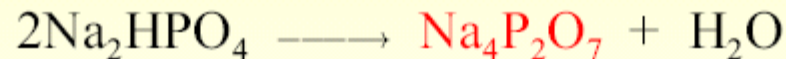
Kondenzace kyseliny trihydrogenfosforečné

Kyselina tetrahydrogendifosforečná



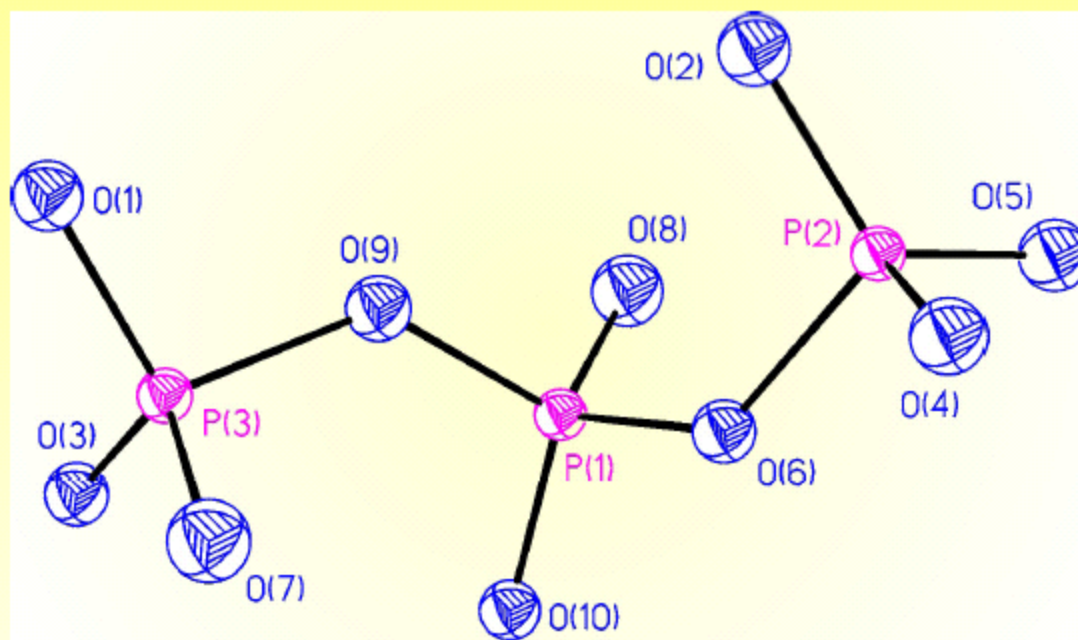
b.t. 61 °C

difosforečnany $\text{M}^{\text{I}}_4\text{P}_2\text{O}_7$ dihydrogendifosforečnany $\text{M}^{\text{I}}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$



Sloučeniny fosforu – fosforečnany

Anion *katena-trifosforečnanový*

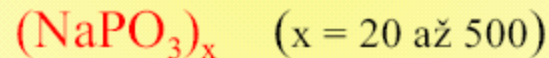
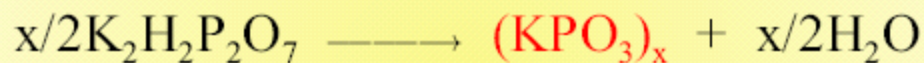
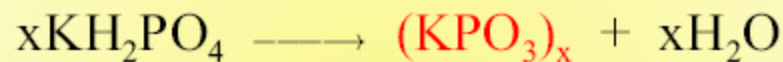


O6 - P1,P2 158.6, 162.9 pm
O9 - P1,P3 160.0, 162.6 pm
P = O 148.8 - 153.2 pm

Kyselina metafosforečná

Kyselina (mono)hydrogenfosforečná $(\text{HPO}_3)_x$

Cyklické a lineární metafosforečnany $(\text{MPO}_3)_x$

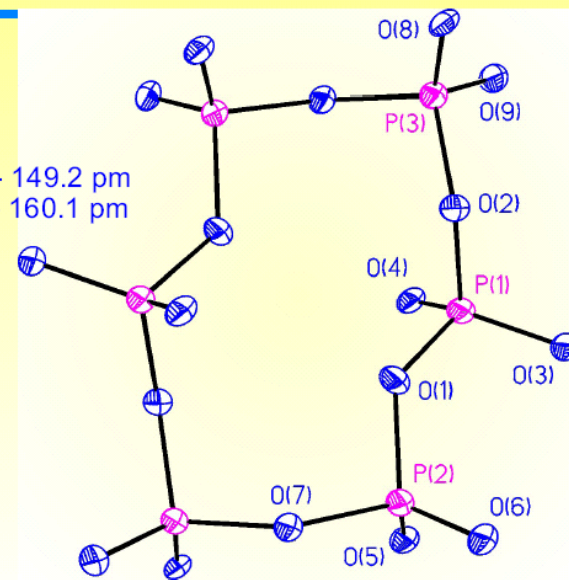


Soli cyklických kyselin polymetafosforečných $(\text{HPO}_3)_n$ ($n = 3, 4, \dots, 8$)



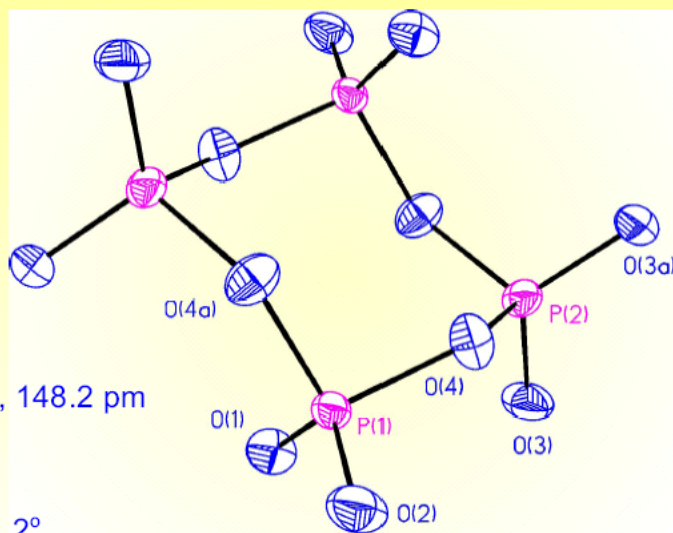
Anion *cyklo*-hexafosforečnanový

P = O 148.0 - 149.2 pm
 P - O - P 159.3 - 160.1 pm



Anion *cyklo*-tetrafosforečnanový

P1 - O1, O2 147.1, 148.2 pm
 P1 - O4 161.3 pm
 P2 - O3 148.3 pm
 P2 - O4 160.0 pm
 \angle P1 - O4 - P2 131.2°



Sloučeniny fosforu – oxokyseliny fosforu

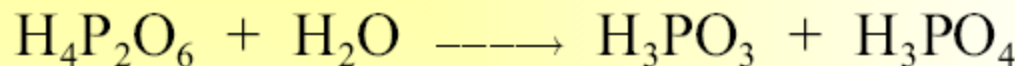
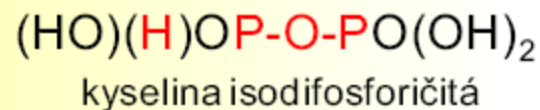
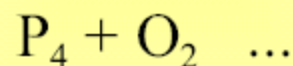
Použití kyseliny fosforečné a fosforečnanů:

- **Kyselina fosforečná** se používá k povrchové úpravě kovů proti korozi (fosfátování),
- **Řada fosforečnanů** slouží jako hnojiva (superfosfát, fosforečnan amonný),
- **Estery kyseliny fosforečné** $(RO)_3PO$ jsou extrakčními činidly v chemii aktinoidů.
- Praktickou důležitost mají i soli kyseliny difosforečné, trifosforečné a „metafosforečnan“ sodný jako detergenty v pracích prášcích (váží vápenaté a hořečnaté ionty jako rozpustné komplexy – změkčují tedy vodu).
- **Fosfor je biogenní prvek**, estery fosforečných kyselin vystupují v mnoha životních procesech jako je syntéza bílkovin, genetické kódování, fotosyntéza aj.

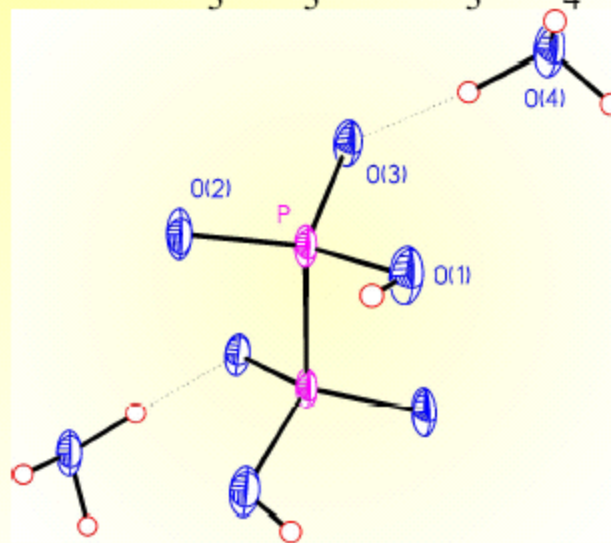
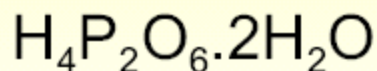
Sloučeniny fosforu – oxokyseliny fosforu s vazbou P-P

Oxokyseliny fosforu

Kyselina tetrahydrogendifosforičitá $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$



P - O1 155.5 pm
P - O2,O3 150.3, 150.9 pm
P - P 217.8 pm
O4 - H 93.5 - 102.8 pm
O3...H4 151.1 pm

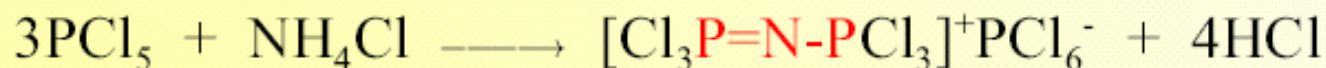
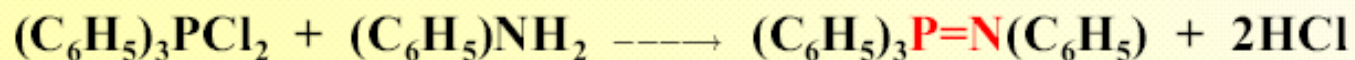


vysokou stabilitou vazby P-P v alkalickém prostředí (snesou i var s 60% KOH !)

Fosfazeny



Lineární:



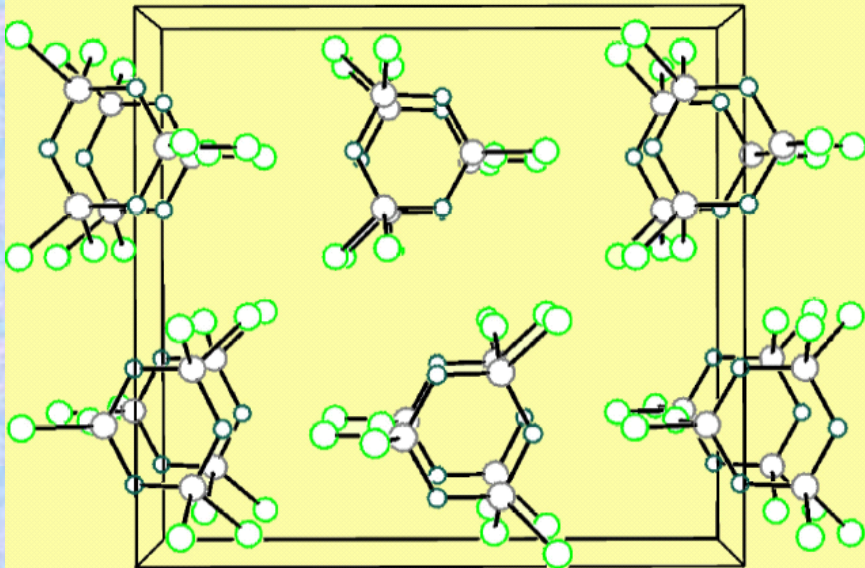
Cyklické:



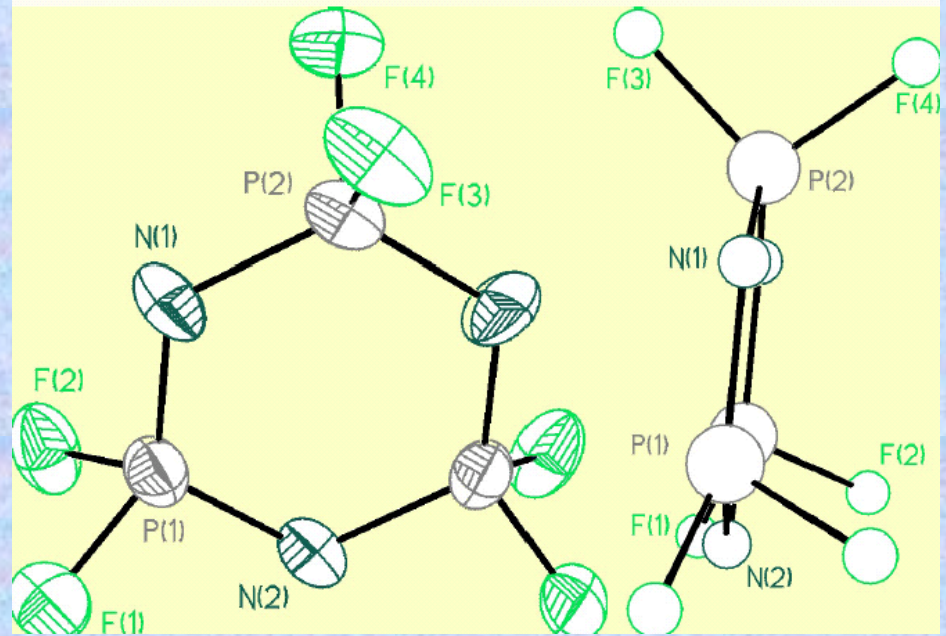
Sloučeniny fosforu s dusíkem

Cyklofosfazeny

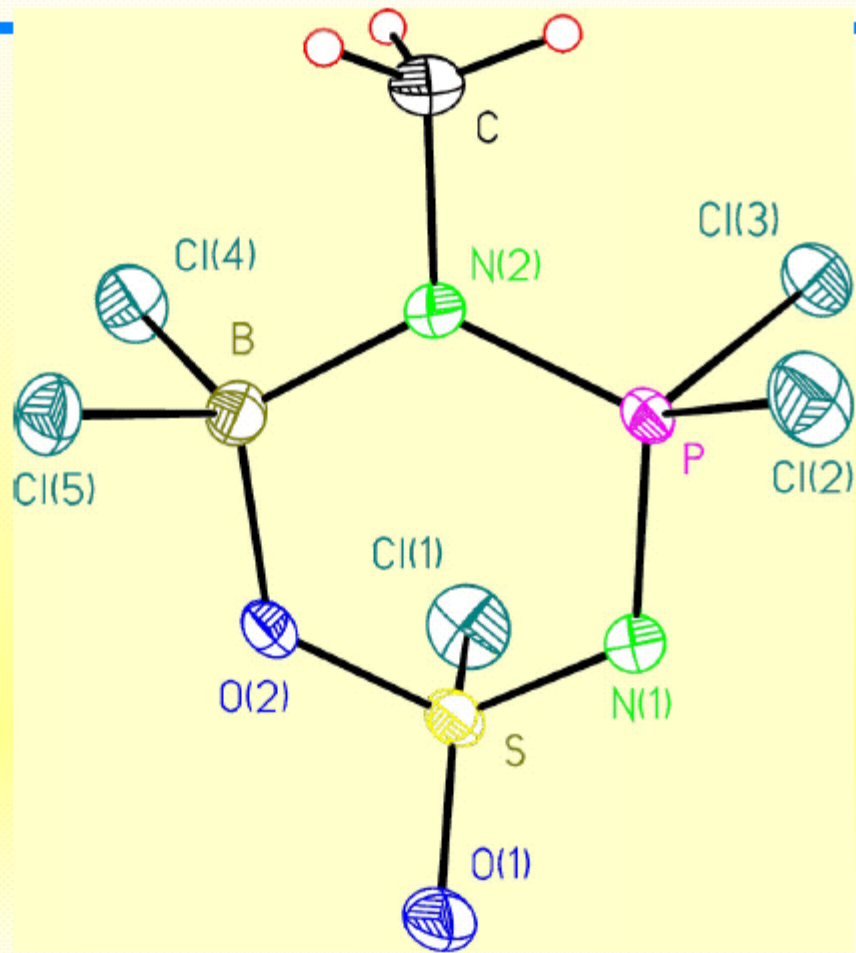
Hexachloro-cyklo-trifosfazen



Hexafluoro-cyklo-trifosfazen



Heterocykly



VI. skupina PS, ns^2np^4

Kyslík, síra, selen, tellur, polonium

- ❖ O a S jsou nekovy (tvoří kovalentní vazby), Se, Te jsou polokovy, Po je typický kov
- ❖ O je druhý nejvíce elektronegativní prvek \Rightarrow vytváření oktetové konfigurace
- ❖ pro O je charakteristická tvorba π_p vazeb
- ❖ S a další prvky mají vakantní d -orbitály a jsou schopny se silně elektronegativními prvky (F, O) vytvářet π_{pd} interakce
- ❖ S je schopna tyto orbitály použít pro tvorbu vyšších koordinačních čísel (5 a 6) v uspořádání trigonální bipyramidy a oktaedru
- ❖ oxidační stupeň $VI+$ je nejstabilnější u S, s rostoucím at. č. jeho stabilita klesá \Rightarrow vzrůst oxidačních vlastností oxidační vlastnosti
- ❖ s rost. at. č. roste stabilita oxid. stupně $IV+$
- ❖ pro Po je typická oxidační stupeň $II+$

Vlastnosti prvků VI. sk. PS

	O	S	Se	Te	Po
atomové číslo	8	16	34	52	84
rel. atomová hmotnost	15,9994	32,06	78,96	127,60	(209)
hustota [g.cm ⁻³]	1,30	2,06	4,82	6,25	9,19
teplota tání °C	-218,8	119	217	452	246-54
teplota varu °C	-182,97	444,6	685	990	962
Koval. poloměr [pm]	73	104	117	137	164
ionizační energie [eV] I ₁	13,6	10,4	9,75	9,00	8,43
I ₂	35,1	23,4	21,3		
I ₆	138,1	88,0			
Elektronegativita	3,50	2,44	2,48	2,01	1,76

Kyslík

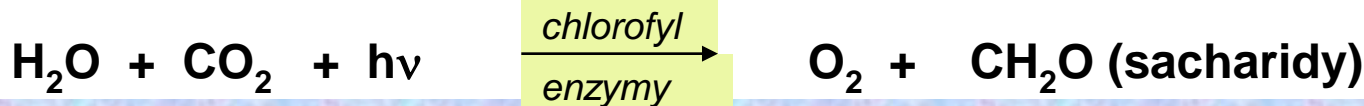
Výskyt

- nejhojnější biogenní prvek (45,5 % v hydro-, litho a atmosféře)
- v zemské atmosféře (cca 21 obj. %) – dvě allotropické formy O_2 , O_3
- na Měsíci (44,6 %)
- přírodní kyslík je směs izotopů ^{16}O , ^{17}O (0,04 %) a ^{18}O (0,2 %)
(^{17}O pro NMR spektroskopii, ^{18}O pro IČ)

V zemské kůře:

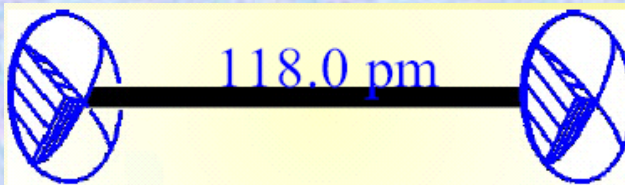
- VODA,
- OXIDY,
- A DALŠÍ KYSLÍKATÉ SLOUČENINY

Vznik dikyslíku fotosyntézou:

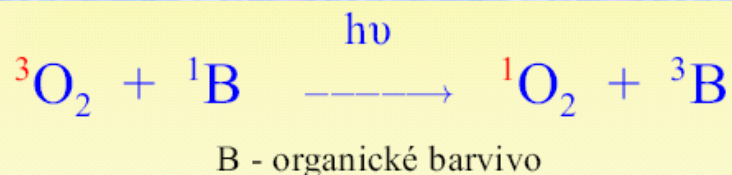


Dikyslík - molekula

b.t. -218.8 °C b.v. -182.97 °C



- v (s) tři krystalové modifikace
- v (l) a (s) - světlemodrý
- rozpustný omezeně ve vodě
- je paramagnetický (viz molekulový diagram) – tripletový kyslík
- singletový kyslík (neobsahuje nepárové elektrony)



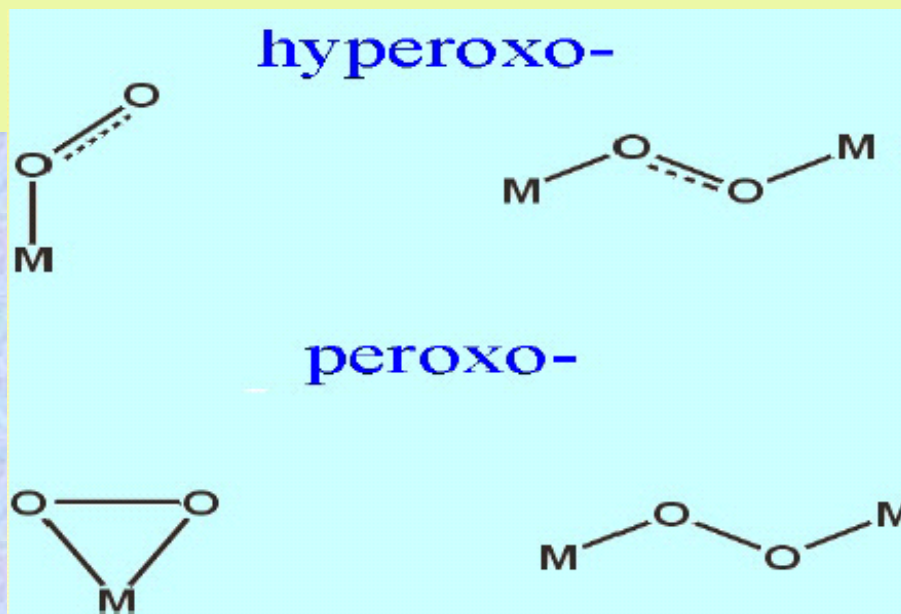
Pozn: může vznikat i ve vyšších vrstvách atmosféry

Vlastnosti:

- Velmi reaktivní (silné oxidační vlastnosti)
- Zpravidla reaguje přímo (s výjimkou halogenů vzácných plynů a některých ušlechtilých kovů)
- Reakce jsou zpravidla exotermické (vznik světla a tepla - **hoření**)

Kyslík – vazebné poměry

- Vytváří kovalentní vazby s kovy i nekovy
- Zpravidla vystupuje jako elektronegativní složka sloučeniny
- Jako elektropozitivní vystupuje ve sloučeninách s fluorem – difluorid dikyslíku O_2F_2
- O_2^+ - kation dioxygenylový pouze s fluoroanionty BF_4^- , PtF_6^- , PF_6^-
- Může vytvářet až 4 σ vazby (občas doplněné π vaz. interakcí)
- K.č. v komplexech je až 8 (v oxidech M_2O s antifuoritovou strukturou).
- Dikyslík jako ligand



Kyslík - vazebné možnosti kyslíku

Typ hybridizace	Typ vazby	Příklady
	iontová	K_2O , BaO
sp^3	4σ	ZnO , Al_2O_3 , $Be_4O(CH_3COO)_6$
	$3\sigma + 1 \text{ vp}$	H_3O^+ , $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$
	$2\sigma + 2 \text{ vp}$	H_2O , Cl_2O , R_2O
	$1\sigma + 3 \text{ vp}$, event. $1\sigma + 2 \text{ vp} + 1\pi$ delok.	R_3PO , R_2SO
sp^2	$2\sigma + 1\text{vp} + 1\pi$ delok.	O_3 (středový atom)
	$1\sigma + 2 \text{ vp} + 1\pi$	ketony
sp	$1\sigma + 1 \text{ vp} + 2\pi$	CO , NO^+

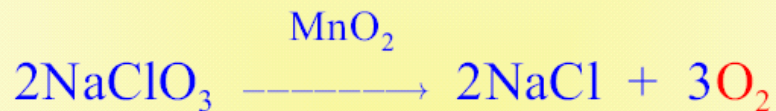
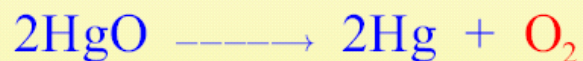
vp – volný elektronový pár

Kyslík – příprava a výroba

Příprava:

elektrolýza vody

termický rozklad oxidů, peroxidů a některých solí



reakcí vyšších oxidů s kyselinou sírovou



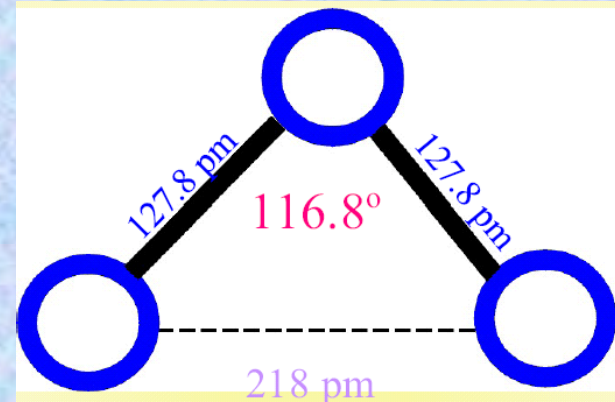
Výroba:

frakční destilací zkapalněného vzduchu

(t.v. dusíku $-196\text{ }^\circ\text{C}$, kyslíku $-183\text{ }^\circ\text{C}$)

Ozon

- **Velmi reaktivní**
- **Silné oxidační účinky v plynném stavu a roztoku**
- **V kyselých roztocích je stabilnější než v alkalických**

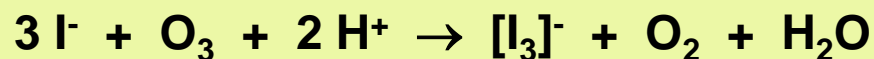
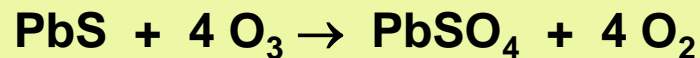
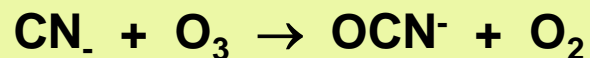


Stanovení:

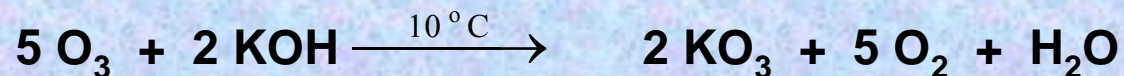


Příprava : účinkem tichého el. výboje na vzdušný kyslík
termicky rozkladem kyseliny hydrogenjodisté

Ozon - vlastnosti



Se suchými práškovými hydroxidy vytváří ozonidy KO_3



Použití ozonu : ke sterilizaci vody, čištění vzduchu, bělení olejů a škrobu

Sloučeniny kyslíku – oxidy

Rozdělení oxidů:

podle druhu vazby

- Iontové
 - Podvojně
 - ▶ Perovskit ABO_3 (A B)
 - ▶ Ilmenit ABO_3 (A B)
 - ▶ Spinel AB_2O_4
 - Kovalentní
 - Polymerní
 - ▶ řetězové $HgO, (SeO_2)_n, \dots$
 - ▶ vrstevnaté SnO, MoO_3, \dots
 - Molekulové CO_2, OsO_4, \dots

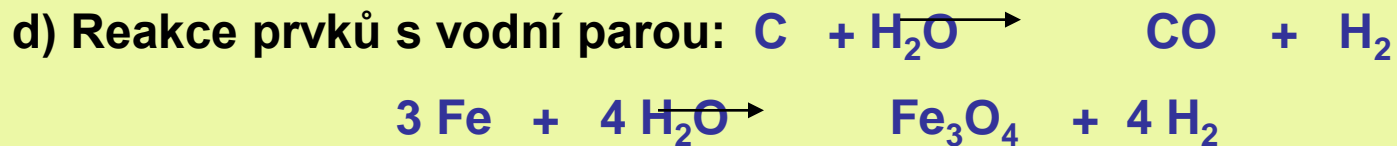
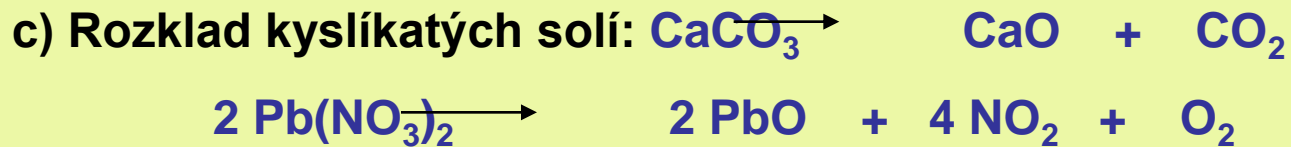
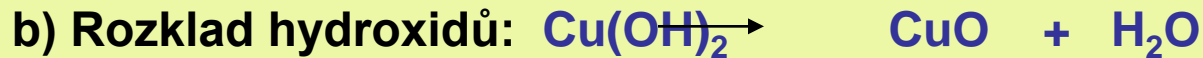
podle charakteru

- Kyselé B_2O_3, SO_3, \dots
 - $B_2O_3 + 3H_2O \longrightarrow 2H_3BO_3$
- Bazické Na_2O, CaO, \dots
 - $CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$
 - $CuO + 2H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + H_2O$
- Amfoterní ZnO, Al_2O_3, \dots
 - $ZnO + 2H_3O^+ \longrightarrow Zn^{2+} + 3H_2O$
 - $ZnO + 2OH^- + H_2O \longrightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$
- Indiferentní CO, N_2O, NO, \dots

Sloučeniny kyslíku – oxidy

Obecné metody přípravy:

a) Přímá syntéza



e) Oxidace prvků oxidovadly

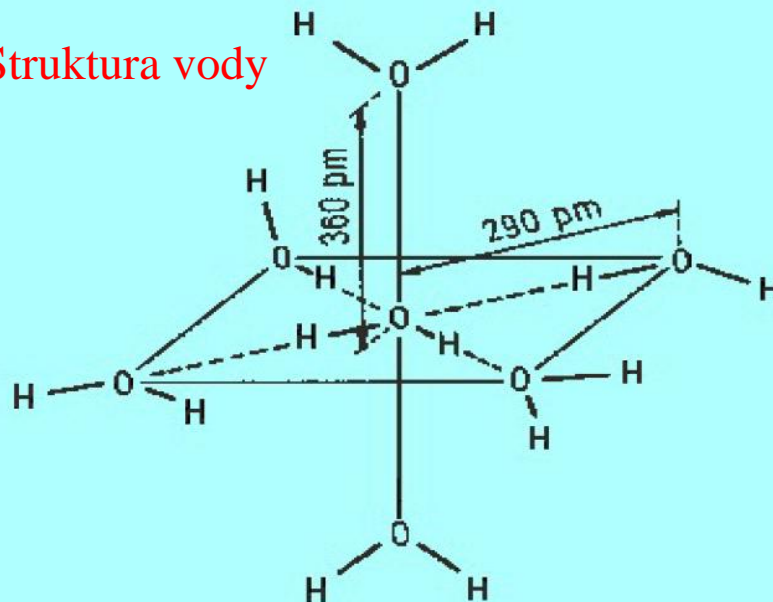
f) Termický rozklad nebo redukce vyšších oxidů

Sloučeniny kyslíku – voda

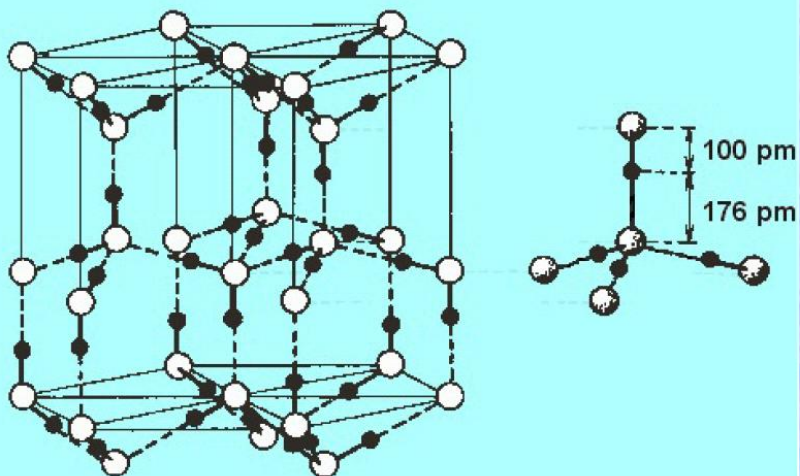
Výjimečná látka:

- vysoké t.t. a t.v. – vodíkové můstky
- vysohá hodnota skup. tepel
- termicky stabilní
- nejpoužívanější rozpouštědlo
- vazba H—O, i když je polární, je velmi pevná, vazebná energie je 464 kJ mol^{-1}

Struktura vody



Struktura ledu I h



- 9 kryst. modifikací ledu
- hexagonální led s prázdnou mřížkou umožňuje vznik klathrátů



- anomálie vody

Sloučeniny kyslíku – voda

Vlastnosti vody ovlivňuje množství rozpuštěných látek, pro řadu použití musíme vodu upravovat, zbavovat ji příměsí.

Běžná pitná voda obsahuje většinou (vedle jiných) chloridy, sírany a hydrogenuhličitanu hořečnaté a vápenaté (v max. povoleném množství do 1,5 g/l), což způsobuje tzv. **tvrdost vody**.

I poměrně čistá voda dešťová obsahuje rozpuštěné některé plyny (CO_2 , NH_3 , H_2S , SO_2).

Dnes se většina vody upravuje ve vodárnách:

- čiření - srážení koloidů sorpcí na $\text{Fe}(\text{OH})_3$, event. $\text{Al}(\text{OH})_3$
- následná filtrace,
- změkčování pomocí ionexů,
- dezinfekce chlorem či ozonem.

Pozn.: K dosažení nejvyšší čistoty se používá destilace nebo iontově výměnné techniky (deionizovaná voda).

Sloučeniny kyslíku – vazebné schopnosti vody

➤ může být vázána v **komplexních kationtech donor-akceptorovou vazbou** volného elektronového páru kyslíku,

např. $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

➤ méně často je voda vázána na anionty pomocí vodíkového můstku, např.

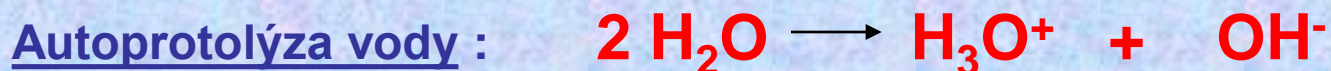
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, kdy jedna molekula H_2O zprostředkovává vodíkovými můstky vazbu mezi $[\text{SO}_4]^{2-}$ anionty.

➤ voda může jako součástí struktury krystalů, např. $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aj.

- Voda má vysokou permitivitu (dielektrickou konstantu, $\epsilon = 78$) a je schopna solvatovat jak kationty, tak anionty.
- Je proto vynikajícím rozpouštědlem velkého množství iontových sloučenin.
- Je též dobře mísitelná i s řadou kovalentních organických rozpouštědel (alkoholy, aceton, karboxylové kyseliny, dioxan, tetrahydrofuran, dimethylformamid, dimethylsulfoxid, hexamethylfosforamid aj.).
- Řada polárních kovalentních sloučenin se ve vodě rozpouští za disociace (HCl , BF_3).

Sloučeniny kyslíku – voda

Voda může též **solvolyzovat (hydrolyzovat)** látky, jejichž centrální atom má velkou afinitu ke kyslíku, např. :



Ionizační konstanta vody $K = [\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}]^2 = 1,8\cdot 10^{-16}$.

Tato konstanta je sice nízká, projevuje se však reakcí s řadou „solí“ kyselin slabších, jako jsou alkoholáty, amidy, iontové nitridy, fosfidy, silicidy a boridy, vedoucích k hydroxidům a příslušným hydridům (alkoholy, NH_3 , PH_3 , silany, borany).

Deuteriumoxid D_2O (těžká voda)

- nachází se v malém množství v běžné vodě.
- získává se elektrolýzou vody, kdy se lehký vodík vylučuje rychleji než deuterium, a proto se D_2O hromadí v elektrolytu.
- Dnes se získává v mnohatunových množstvích pro provoz jaderných reaktorů (chladicí prostředek, moderátor rychlých neutronů), pro studium konstituce látek NMR metodou, kinetická měření atd.
- Chemicky se D_2O neliší od H_2O (snad jen tím, že reakce v D_2O probíhají pomaleji – izotopový efekt).
- Díky menší permitivitě D_2O je též rozpustnost solí v D_2O menší.
- Také autoprotolýza D_2O je nižší.
- Zřetelný rozdíl je u fyzikálních konstant.

Sloučeniny kyslíku – těžká voda D_2O

Vlastnosti H_2O , D_2O a T_2O

	H_2O	D_2O	T_2O
rel. molekulová hmotnost	18,015	20,028	22,032
teplota tání C	0,00	3,81	4,48
teplota varu C	100,00	101,42	101,51
hustota (25 °C, g/cm ⁻³)	0.99701	1.1044	1.2138
maximální hustota (g/cm ⁻³)	1,000	1,1059	1,2150
relativní permitivita	78,39	78,06	-
disociační konstanta	$1,821 \cdot 10^{-16}$	$3,54 \cdot 10^{-17}$	$1,1 \cdot 10^{-17}$
iontový produkt	$1,008 \cdot 10^{-14}$	$1,95 \cdot 10^{-15}$	$6 \cdot 10^{-16}$

Sloučeniny kyslíku – *peroxid vodíku*

byl poprvé získán rozkladem peroxidu barnatého kyselinou sírovou:



Dnes se vyrábí anodickou oxidací kyseliny sírové

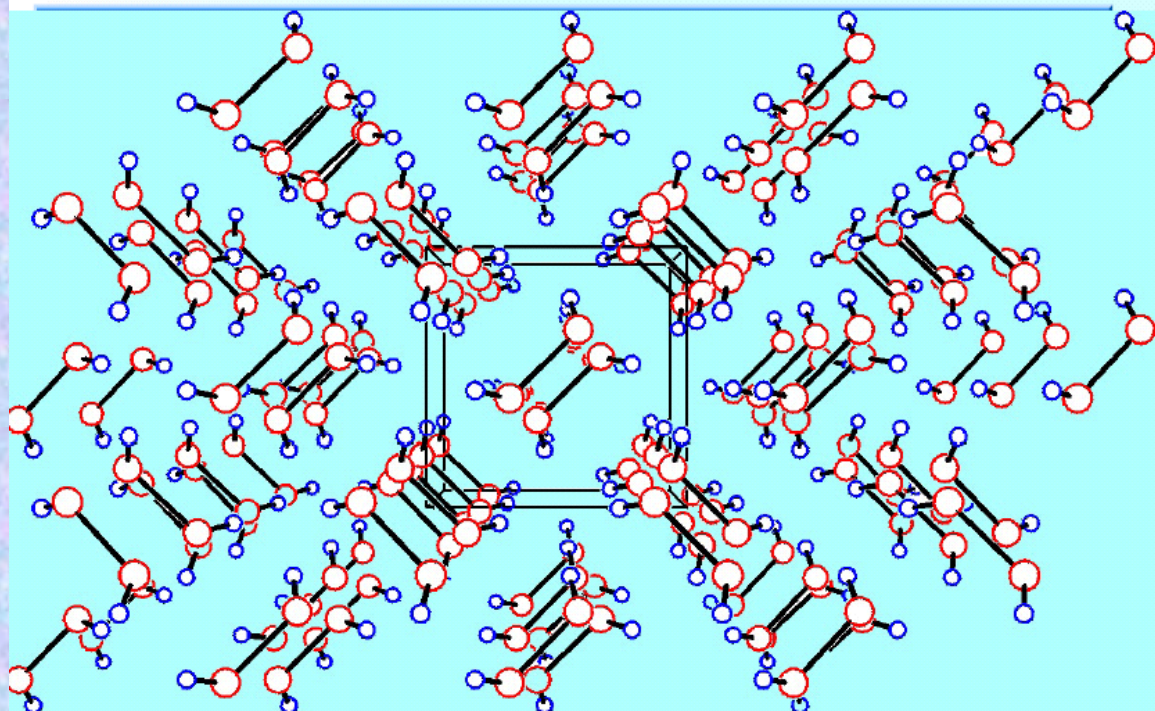


a následnou hydrolýzou a oddestilováním H_2O_2 ve vakuu :



Sloučeniny kyslíku – peroxid vodíku

Peroxid vodíku



Molekula H_2O_2 je lomená,
s vazbou —O—O— .

Oba atomy kyslíku jsou
v hybridním stavu sp^3

- vazebný úhel H—O—O je asi $96,9^\circ$,
- roviny obou —OH vazeb mají diedrický úhel $93,6^\circ$,
- v krystalickém i plynném stavu jsou tyto hodnoty poněkud odlišné.

Peroxid vodíku – vlastnosti a reakce

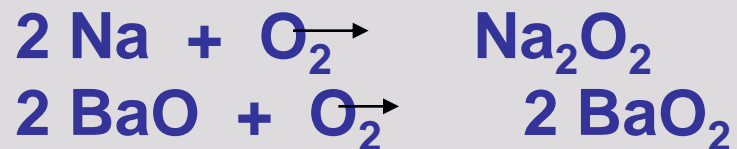
- Peroxid vodíku je poněkud silnější kyselina než voda ($K_a = 1,78 \cdot 10^{-12}$).
- Je proto schopen tvořit soli – peroxidy a hydrogenperoxydy.
- Tyto soli jsou však ve vodném roztoku silně hydrolyzovány a odštěpují kyslík (považením úplně, totéž platí i pro rozklad peroxidu vodíku v alkalickém prostředí).



Peroxid vodíku – soli peroxidu vodíku

Hydrogenperoxydy byly popsány pouze u alkalických kovů. Dají se izolovat pouze jako peroxohydráty, např. $\text{NaHO}_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

Peroxidy známe dobře u alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Nejsnáze dostupné jsou Na_2O_2 a BaO_2 , vznikající za zvýšené teploty podle rovnic:



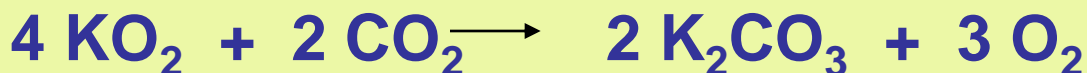
Všechny peroxidy mají ve struktuře zachovánu vazbu —O—O— .

Hyperoxydy tvoří některé těžší alkalické kovy. Obsahují anion O_2^- , jsou tedy paramagnetické a oranžově až hnědě zbarvené.

Vznikají též přímým slučováním. Vodou se hydrolyzují :



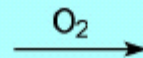
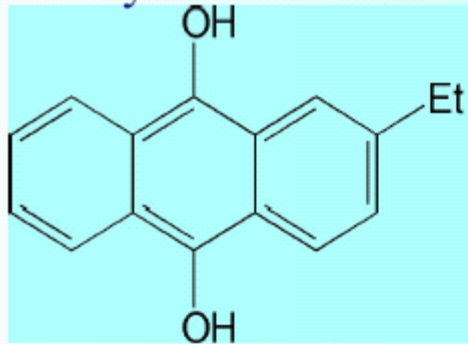
Z hlediska praktického využití je významná reakce



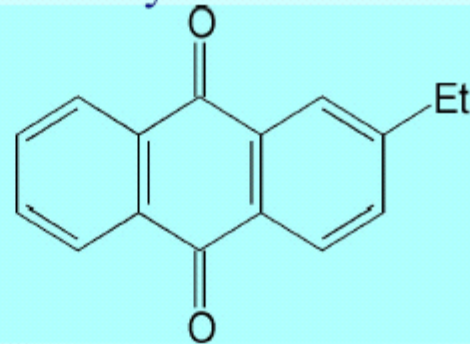
(regenerace kyslíku v dýchacích přístrojích).

Výroba peroxidu vodíku

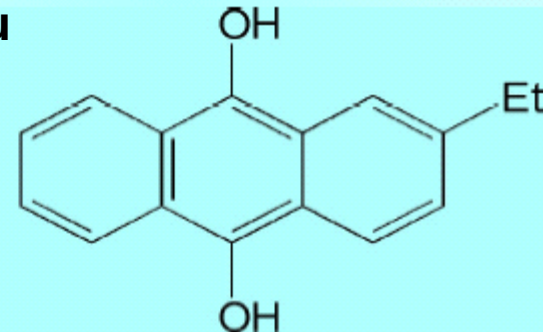
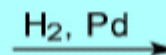
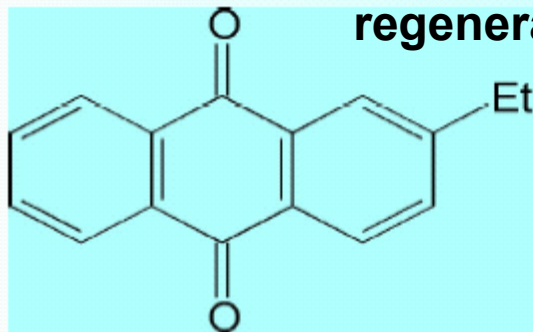
2-ethylantrachinol



2-ethylantrachinon



regenerace substrátu



Peroxid vodíku – výroba a skladování

- vakuovou destilací vodné fáze se zkoncentruje na 30 % roztok a jako takový přichází do prodeje.
- vyšší koncentrace (dají se získat vakuovým zahušťováním) jsou nebezpečné
- může docházet, zvláště za katalytického působení některých kovů, MnO_2 , prachu i alkálií ze skla, k explozivnímu rozkladu.
- proto se i roztoky H_2O_2 uchovávají v PE lahvích a stabilizují se přidávkem H_3PO_4 , H_2SO_4 , močoviny, acetanilidu apod.

Peroxid vodíku – použití

Použití peroxidu vodíku i peroxidů je velké.

- převážná část vyráběného H_2O_2 slouží k bělení textilií, papíru, slámy, kůže,
- k výrobě bělicích detergentů (peroxoboritany, peroxouhličitany),
- k dezinfekci,
- k výrobě epoxidů atd.

Světová roční produkce H_2O_2 je v řádu milionu tun !

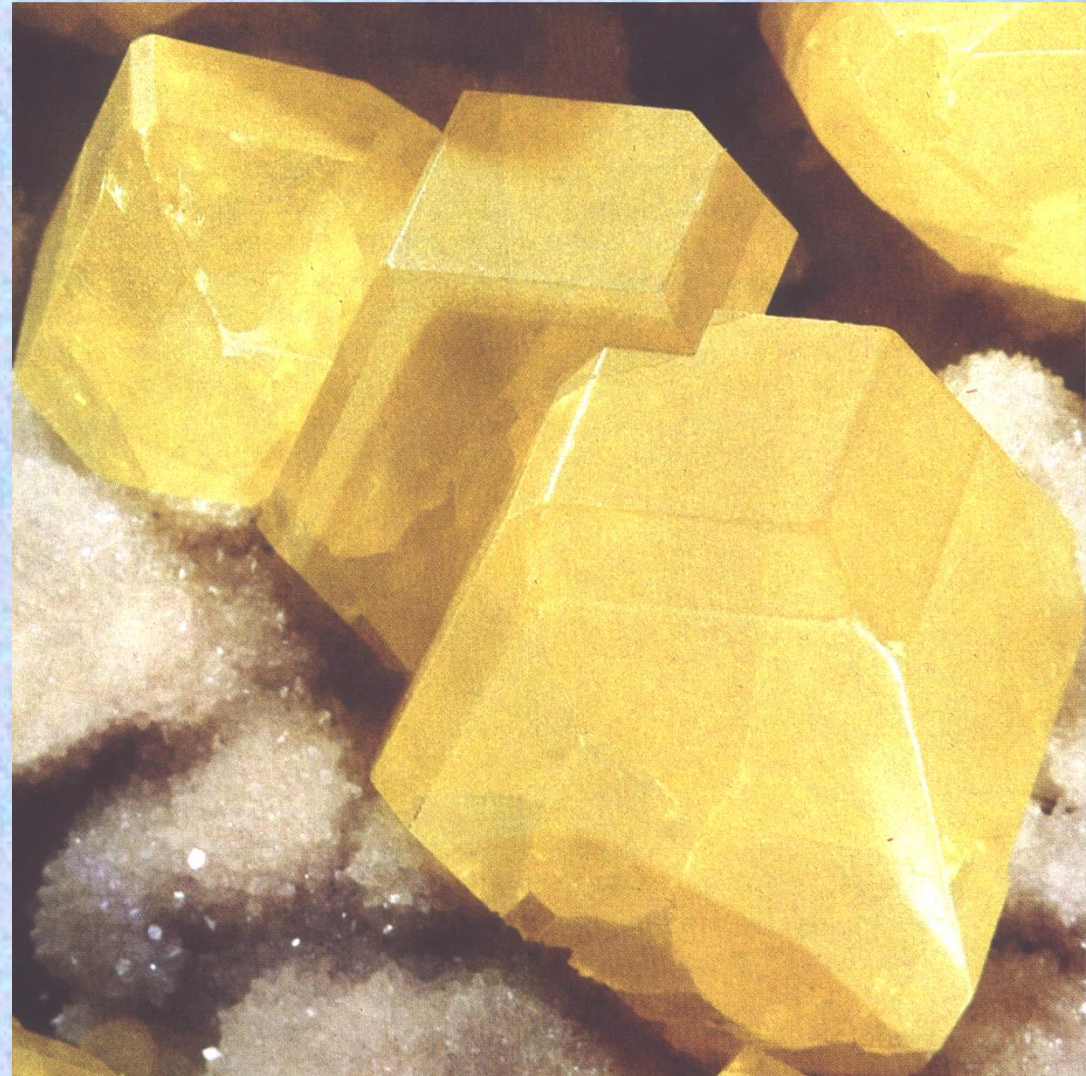
V praxi (kadeřnictví, bělicí zubní pasty, bělicí prací prášky)
krystalohydráty peroxidu vodíku (močovina, boritany).

Síra

Výskyt

- v přírodě se síra nachází v podobě **elementární S_8**
- vázaná: sírany (sádrovec $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, baryt $BaSO_4$ aj.)
 sulfidy (sfalerit ZnS , galenit PbS , pyrit FeS_2 aj.)
 v atmosféře H_2S , SO_2
 součást esenciálních aminokyselin (cystin, cystein a
 methionin)
- přírodní síra je směsí izotopů **^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , ^{36}S**

Síra



Chemický vzorec: S

Tvrdosť: 1,5 – 2

Vryp: biely, niekedy svetložltý

Farba: žltá, medovožltá, žltohnedá až žltozelená

Priehľadnosť: priesvitná

Lesk: na kryštálových plochách diamantový, na lomových plochách matný

Štiepaťnosť: slabá

Lom: lastúrnatý, nerovný

Kryštalografická sústava: ortorombická

Výskyt: Viglašská Huta, Dubník, Smolník

Spríevodné minerály: kalcit, aragonit, celestín

Podobné minerály: žltý sfalerit

Testy: Síra sa taví pri nízkej teplote a vylučuje SO_2 .

Použitie: výroba H_2SO_4 , chemikálií, výbušnín, použitie v papierenskom priemysle, v gumárstve, na výrobu zápalek, do prostriedkov proti škodcom

Zaujímavosti: V minulosti sa používala na výrobu strelného prachu.

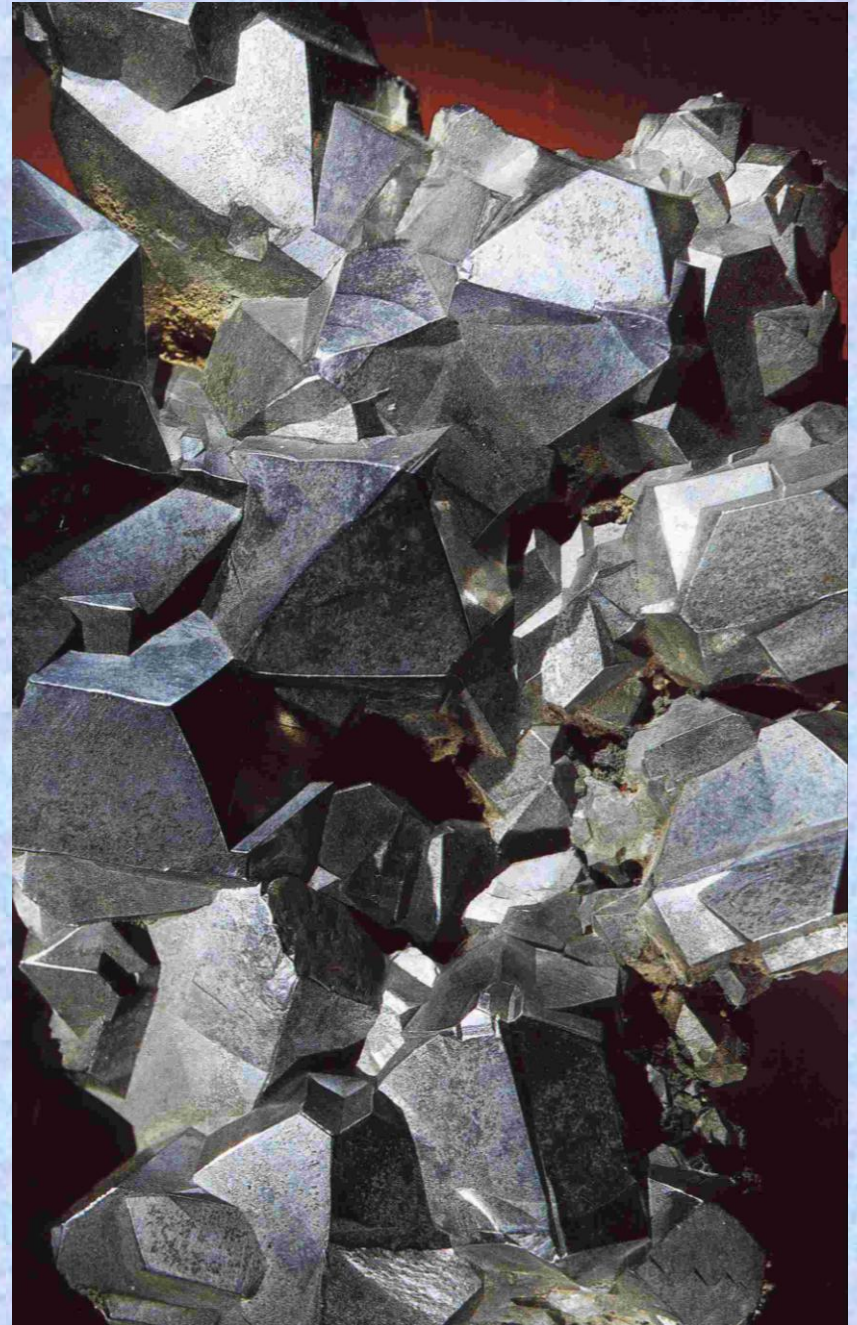
PYRIT

- Chemické zloženie: FeS_2
- **Tvrdosť:** 6-6,5
- **Vryp:** zelenočierny
- **Farba:** žltá, mosadznežltá (niekedy zachádza do pestrých nábehových farieb)
- **Priehľadnosť:** opakná
- **Lesk:** kovový
- **Štiepatelnosť:** nedokonalá
- **Lom:** lastúrnatý, nerovný
- **Kryštalografická sústava:** kubická
- **Výskyt:** hojný, je to najrozšírenejší sulfidický minerál: Hnúšťa, Banská Štiavnica, Smolník, Zlatá Baňa, ...
- **Spríevodné minerály:** sfalerit, galenit, kremeň, kalcit
- **Podobné minerály:** markazit (má iný tvar kryštálov a viac zelený vryp)
- **Testy:** pri nárazoch s tvrdými kovovými predmetmi iskrí, pomerne ľahko sa taví
- **Použitie:** na výrobu H_2SO_4 a leštiacich práškov, niekedy je zdrojom Co, Cu, Au, Se, ..., viazaných na pyritové rudy v prímiesiach, zriedka bývajú menšie samostatné a dokonalé kryštály spracované ako drahé kamene
- **Zaujímavosti:** Pre svoju farebnú podobnosť (spolu s chalkopyritom) sa nazýva aj „Mačacie zlato“ – „Fool’s gold“



GALENIT

- **Chemické zloženie:** PbS
- **Tvrdosť:** 2,5
- **Vryp:** šedočierny, lesklý do modrého odtieňa sfarbený
- **Farba:** svetloolovená alebo tmavoolovená, na čerstvom lome s modrastým odtieňom
- **Priehľadnosť:** opakná
- **Lesk:** kovový, na štiepnych plochách silný
- **Štiepateľnosť:** veľmi dobrá
- **Lom:** pololastúrovitý
- **Kryštalografická sústava:** kubická
- **Výskyt:** Banská Štiavnica, Zlatá Baňa, pri Ochtinej
- **Spríevodné minerály:** sfalerit, chalkopyrit, pyrit, baryt, sulfidy striebra
- **Podobné minerály:** Vzhľadom na farbu, lesk, dokonalú štiepateľnosť je galenit nezameniteľný.
- **Testy:** Rozpúšťa sa v HCl, pričom vzniká nepríjemne páchnuci H_2S .
- **Použitie:** Je to hlavná ruda olova. Jeho hlavné využitie je teda v tom, že sa z neho získava olovo, ktoré sa ďalej využíva.



CHALKOPYRIT

- **Chemické zloženie:** CuFeS_2
- **Tvrdosť:** 3,5 - 4
- **Vryp:** zelenočierny
- **Farba:** mosadznežltá, niekedy so zeleným nádychom, zlatožltá (časté nábehové farby)
- **Priehľadnosť:** opakná
- **Lesk:** kovový
- **Štiepatelnosť:** nedokonalá
- **Lom:** lastúrnatý, nerovný
- **Kryštalografická sústava:** tetragonálna
- **Výskyt:** Smolník, Gelnica, Slovinky, Rožňava, Zlatá Baňa, Banská Štiavnica, Hodruša
- **Spríevodné minerály:** pyrit, sfalerit, kalcit, fluorit, tetraedrit
- **Podobné minerály:** baryt, dolomit, kremeň
- **Testy:** Rozpúšťa sa v HNO_3 a plameň sfarbuje do zelena.
- **Použitie:** Je to najdôležitejšia ruda medi. Použitie má v elektropriemysle, v chemickom a strojárskom priemysle, občas sa používa ako drahý kameň.
- **Zaujímavosti:**



Síra – výroba

Elementární síra se nejčastěji získává ze sirných ložisek (hlavní naleziště USA, bývalém SSSR, Kanada, Polsko, Japonsko)

Frashův způsob získávání síry

z podzemí roztavením přehřátou vodní parou a vytlačení roztavené síry na povrch horkým vzduchem.

Tato síra je velmi čistá, obvykle více než 99,5 %.

Jiné způsoby výroby síry

oxidací sulfanu ze zemního plynu, příp. se sirných sloučenin přítomných v ropě.

Síra – vazebné poměry

- elektronové konfigurace valenční sféry pro kyslík i síru jsou shodné (ns^2np^4)
- tvorba aniontu S^{2-} je obtížná – jen u sulfidů nejelektropozitivnějších kovů s nízkou ionizační energií (alkalické kovy).
- důvodem je nízká elektronegativita síry (jen 2,4) a záporná hodnota elektronové afinity (pro přechod $S \rightarrow S^{2-}$ je $-3,4$ eV). Proto síra ochotněji vytváří kovalentní vazby.
- síra volné nd -orbitaly. Při vytváření σ -vazeb může tedy vystupovat až jako šestivazná. Pro vytváření σ -vazeb může síra použít p -orbitaly, častěji však hybridní sp^2 , sp^3 , sp^3d a sp^3d^2 orbitaly.
- vedle σ -vazeb je síra schopna vytvářet i π_{pd} interakce se silně elektronegativními prvky (F, O, Cl) díky přítomnosti $3d$ -vakantních orbitalů.
- tyto π -vazby jsou obvykle delokalizované a projevují se zkrácením vazeb vazebných partnerů pod hodnotu součtu kovalentních poloměrů.
- hodnota energie vazby $S-S$ je dosti vysoká (264 kJ mol $^{-1}$), proto známe řadu sloučenin, v nichž je tato vazba přítomna.
- díky nízké elektronegativitě síry je velmi snížena schopnost vazby **S—H** tvořit vodíkové můstky

Síra - vazebné možnosti síry

Typ hybridizace	Typ vazby	Příklady
sp^3	iontová 4σ $3\sigma + 1 \text{ vp}$ $2\sigma + 2 \text{ vp}$ $1\sigma + 3 \text{ vp}$ $4\sigma + 2\pi d$ delok. $3\sigma + 2\pi d$ delok. + 1 vp $3\sigma + 1\pi d + 1 \text{ vp}$	K_2S , CaS (kryst.) ZnS (kryst.) R_3S^+ S_8 S_2^{2-} SO_4^{2-} , H_2SO_4 , $(SO_3)_3$ SO_3^{2-} $SOCl_2$
p^3	$3\sigma + 1 \text{ vp}$ $2\sigma + 2 \text{ vp}$ $1\sigma + 3 \text{ vp}$	H_3S^+ H_2S SH^-
sp^2	$3\sigma + 3\pi d$ delok	SO_3 plynný
sp^3d	$2\sigma + 2\pi d$ delok + 1 vp $4\sigma + 1 \text{ vp}$	SO_2 SF_4 , SCl_4
sp^3d^2	6σ	SF_6

vp – volný elektronový pár

Síra - molekula

Síra tvoří několik allotropických modifikací.

- Jedinou stálou modifikací je kosočtverečná síra S_{α} , stálá při normálním tlaku do teploty 95,3 °C.
- Nad touto teplotou přechází na jednoklonnou modifikaci S_{β} s oblastí stability 95,3 – 119 °C, kdy taje.
- Obě modifikace jsou tvořeny cykly S_8 , liší se vzájemným uspořádáním molekul v krystalové mříži.
- V cyklech S_8 mají vazebné úhly $S-S-S$ hodnotu 107,8°, lze tedy pro atomy síry uvažovat hybridní stav sp^3 (atomy leží síry v S_8 cyklech střídavě ve dvou rovinách).

Síra – vlastnosti při zahřívání

t. t. = 119 °C

t. v. = 444,6 °C

- 119-161 °C - síra jako žlutá kapalina.
- > 161 °C prudce roste viskozita a reaktivita síry
- dochází totiž k štěpení cyklů S_8 za vzniku řetězovitých biradikálů
 $\cdot S-(S)_6-S \cdot$ (tzv. S_{π})
- tyto biradikály se ihned spojují do různě dlouhých řetězců, což je spojeno se změnou viskozity (zvýšením) a tmavnutím taveniny.
- prudkým ochlazením taveniny (vylití do vody) se získá **plastická síra** S_{μ} , tvořená právě těmito dlouhými řetězci.
- S_{μ} je nestálá, během několika dní samovolně přechází na S_{α} .
- mimo tyto tři hlavní modifikace byly popsány ještě S_{ρ} , cyklická židličková modifikace S_6 a další cyklické struktury, např. S_7 , S_{10} , S_{12} , S_{18} aj.
- > 444,6 °C dochází k dalšímu štěpení na S_6 , S_4
- > 900 °C vzniká paramagnetická síra S_2 (viz kyslík).

Síra – vlastnosti a reaktivita

Rozpustnost síry závisí na modifikaci:

S_α je dobře rozpustná v sirouhlíku, hůře v CCl_4 , benzenu, špatně v alkoholu, ve vodě je nerozpustná.

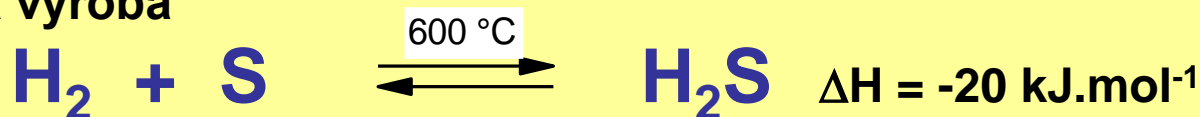
Reaktivita síry

- je značná, zvláště při vyšší teplotě (vznik radikálů štěpením cyklů).
- slučuje se téměř se všemi prvky vyjma vzácných plynů, dusíku, telluru, jodu, platiny, iridia a zlata.
- stabilní sloučeniny netvoří pouze se vzácnými plyny a jodem.
- s většinou kovů reaguje síra ochotně za tvorby sulfidů už při mírném zahřátí,
- ZnS a HgS vznikají už při pokojové teplotě – likvidace rtuti.

Síra – sloučeniny - sulfan

Sulfan H_2S je bezbarvý plyn (teplota tání je $-85,6\text{ }^\circ\text{C}$, varu $-60,3\text{ }^\circ\text{C}$)

- ve velmi zředěném stavu zapáchající po shnilých vejcích, koncentrovaný relativně příjemně páchne
- prudce jedovatý (**více než HCN !**).
- příprava a výroba



- rozklad některých sulfidů (FeS , CaS , BaS) silnými neoxidujícími kyselinami



- redukce konc. H_2SO_4 některými kovy (Zn) či organickými látkami.
- v přírodě vzniká hnitím bílkovin a je obsažen i v některých minerálních vodách

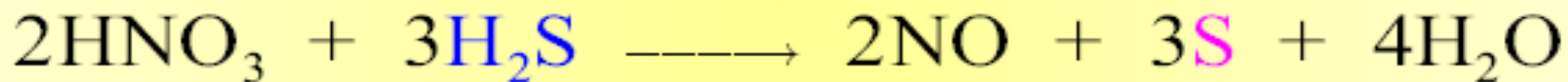
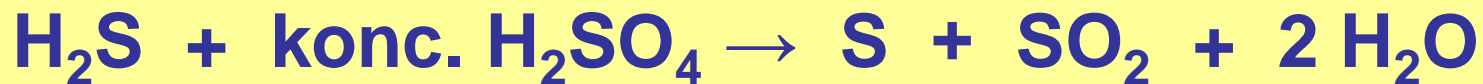
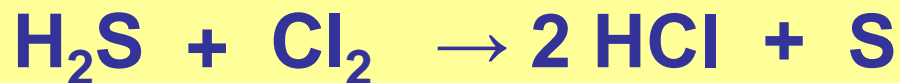
Je rozpustný ve vodě:

2.6 litru v 1 litru vody při $20\text{ }^\circ\text{C}$ \Rightarrow sirovodíková voda $\text{pK}' = 7.24$ $\text{pK}'' = 14.9$



Síra – sloučeniny - sulfan

Sulfan má redukční vlastnosti (volné elektronové páry na atomu síry), oxiduje se většinou na elementární síru; v kyslíku hoří na SO₂



Síra – sloučeniny - sulfidy

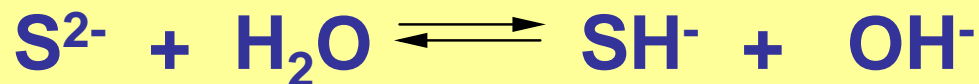
Sulfan se rozpouští ve vodě na asi 0,1 M roztok (**sirovodíková voda**),

- je slabou dvojsytnou kyselinou ($K_1 = 0,87 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 0,79 \cdot 10^{-13}$)
- tvoří dvě řady solí (**hydrogensulfidy a sulfidy**).

hydrogensulfidy jsou vesměs dobře rozpustné ve vodě. Prakticky je známe pouze od alkalických kovů a zemin.

sulfidy známe téměř ode všech kovů, rozpustné jsou pouze **sulfidy alkalických kovů, částečně i alkalických zemin**.

Sulfid amonný známe pouze v roztoku. V důsledku hydrolyzy reagují roztoky těchto solí zásaditě :

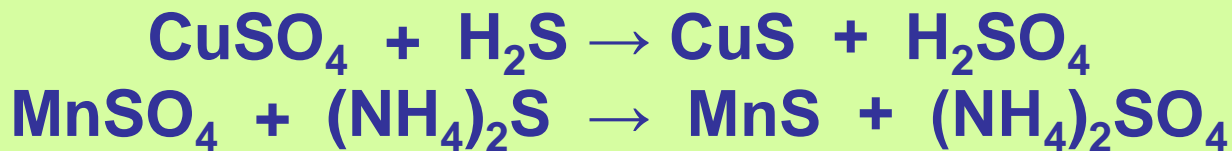


Síra – sloučeniny - sulfidy

- těžké kovy tvoří sulfidy vesměs nerozpustné,
- připravené srážením, bývají barevné.
- v přírodě se nacházející sulfidy mívají odlišné, většinou tmavé zbarvení.
- sulfidy některých trojmocných kovů se snadno hydrolyzují (Al_2S_3 , Cr_2S_3 , Ln_2S_3).

Sulfidy v kvalitativní analýze – „sirovodíková škola“

- různá rozpustnost v kyselinách umožňuje i analytické využití srážení, eventuálně. dělení sulfidů.
- některé sulfidy lze srážet v kyselém prostředí (tedy plynným sulfanem), např. PbS , Ag_2S , HgS , CdS , CuS , As_2S_3 , SnS_2 ,
- jiné lze vysrážet pouze v alkalickém prostředí, např. FeS , MnS , CoS , NiS aj.

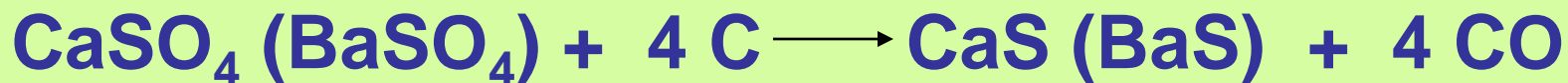


Síra – sloučeniny - sulfidy

Některé sulfidy reagují s nadbytkem alkalických sulfidů za tvorby thiosolí



- v přírodě se nacházející sulfidy slouží často jako rudný materiál pro výrobu kovů (PbS, ZnS, HgS, Bi₂S₃, As₂S₃ aj.) – SO₂ pro výrobu kyseliny sírové
- jako vedlejší produkt vznikající SO₂ se zpracovává většinou na H₂SO₄.
- praktické využití mají též sulfidy (a polysulfidy) alkalických kovů, vápenatý (koželužství) a barnatý (výroba lithoponu), vyráběné nejčastěji redukcí síranů :



Síra – sloučeniny - polysulfidy

Tavením sulfidů alkalických kovů, příp. zemin, se sírou (v případě sulfidu amonného probíhá reakce i ve vodném roztoku) vznikají žluté až žlutohnědé **polysulfidy**, např. Na_2S_n ($n = 2 - 6$).

Tyto látky můžeme odvozovat od **polysulfanů** H_2S_n .

	pK_1	pK_2
H_2S	6,83	~ 14
H_2S_2	5,0	9,7
H_2S_3	4,2	7,5
H_2S_4	3,8	6,3
H_2S_5	3,5	5,7

Polysulfidy mají spíše iontový charakter.

V krystalickém stavu jsou stálé, některé, hlavně disulfidy, nacházíme i v přírodě (**FeS_2 , CoS_2 , NiS_2**).

Polysulfidy sodné a vápenaté slouží v koželužství („**sírná játra**“ – také **patinování mědi**) a při průmyslové výrobě thiosíranů.

Síra – sloučeniny - polysulfany

Polysulfany H_2S_n žluté olejovité kapaliny

➤ Vznikají okyselením vodných roztoků alkalických polysulfidů neoxidujícími kyselinami za nízkých teplot

➤ Za vyšších teplot dochází k jejich snadnému rozkladu

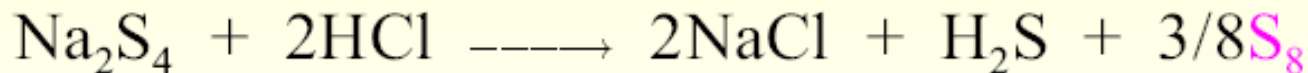


➤ Polysulfany lze ovšem získat i jinými postupy, např.



➤ Takto lze získat směsi polysulfanů s řetězci až 200 atomů síry.

➤ Okyselení vede k vylučování síry



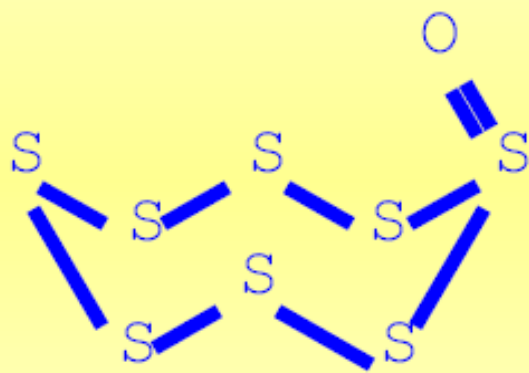
Síra – sloučeniny - oxidy

V literatuře byla popsána celá řada oxidů síry o složení:

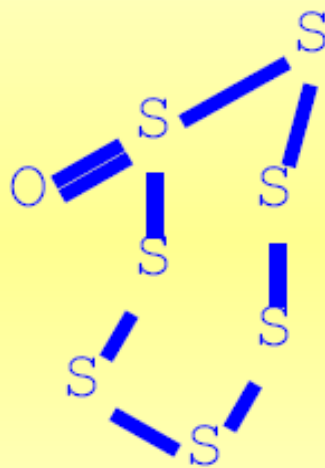
S_nO , S_nO_2 ($n = 5-10$), S_2O , SO i peroxid SO_4 .

Všechny tyto látky jsou málo stálé a zcela postrádají praktické použití.

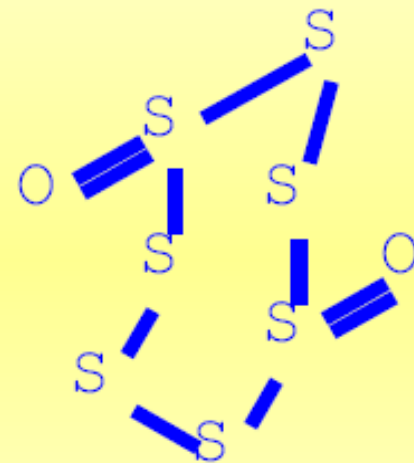
Nejdůležitější jsou oxid siřičitý a oxid sírový.



S_8O



S_7O

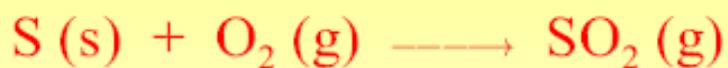
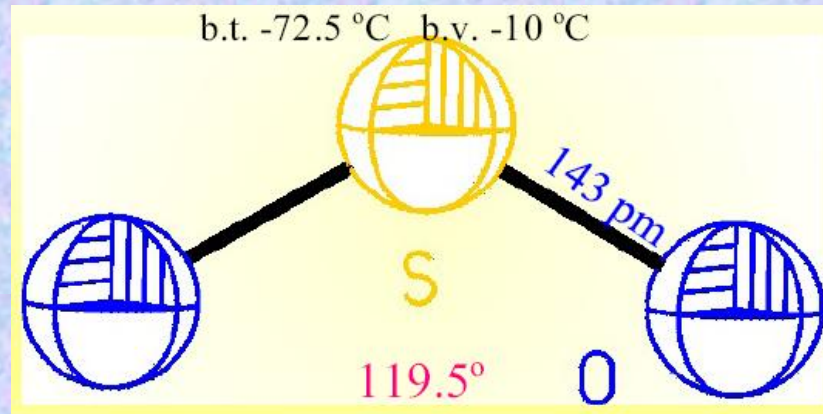


S_7O_2

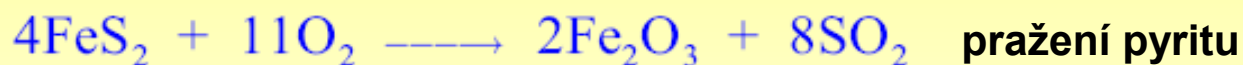
Síra – sloučeniny - oxid siřičitý

SO₂ - bezbarvý, jedovatý, štiplavě
zapáchající plyn, snadno zkapalnitelný.

Výroba



$$\Delta H^\circ = -296.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$



Příprava

a) redukcí H₂SO₄

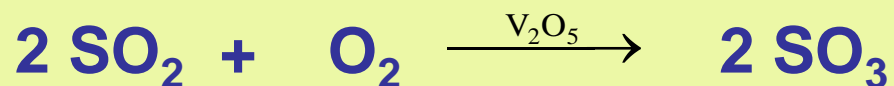


b) rozklad siřičitanů



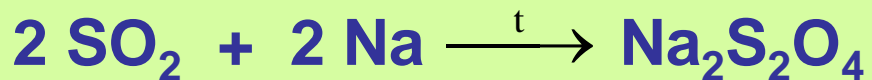
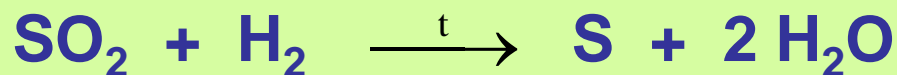
Síra – sloučeniny - oxid siřičitý

- SO₂ poskytuje např. řadu komplexů s přechodnými kovy v nízkých oxidačních stupních.
- V těchto komplexech se může vázat různým způsobem, např. elektronovými páry síry, kyslíku i můstkově (viz vazby v karbonylech).
- SO₂ jako redukční činidlo



Síra – sloučeniny - oxid siřičitý

Silnými redukčními činidly lze ovšem SO_2 i zredukovat



Síra – sloučeniny - oxid siřičitý jako rozpouštědlo

- kapalný SO_2 je vynikající **aprotické rozpouštědlo** pro velké množství kovalentních sloučenin (PCl_3 , CS_2 , SOX_2 , Br_2 , aminy, alkoholy, estery, organické kyseliny).
- Z iontových sloučenin rozpouští jodidy alkalických kovů, ostatní soli jen omezeně.
- **solvolytické reakce** v kapalném SO_2



Rozpustnost ve vodě

- rozpustnost: ve 100 cm^3 při 20 °C až 3900 cm^3
- vodný roztok lze spíše charakterizovat jako $\text{SO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ než kyselinu siřičitou.
- při 0 °C lze získat **klathrát** o přibližném složení $\text{SO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

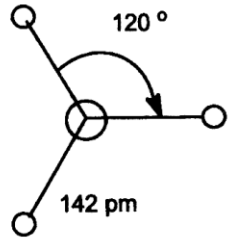
Síra – sloučeniny - použití oxidu siřičitého

- ❖ výroba kyseliny sírové,
- ❖ výroba siřičitanů,
- ❖ v průmyslu celulózy (sulfitové louhy),
- ❖ odbarvování látek, konzervaci ovoce aj.

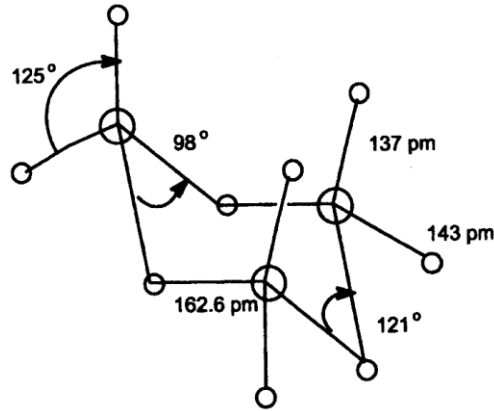
Pozn.

Přítomnost SO_2 v ovzduší představuje (vedle NO_x) snad největší ohrožení životního prostředí.

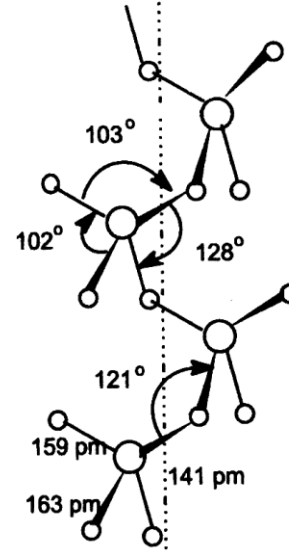
Síra – sloučeniny - oxid sírový



monomer

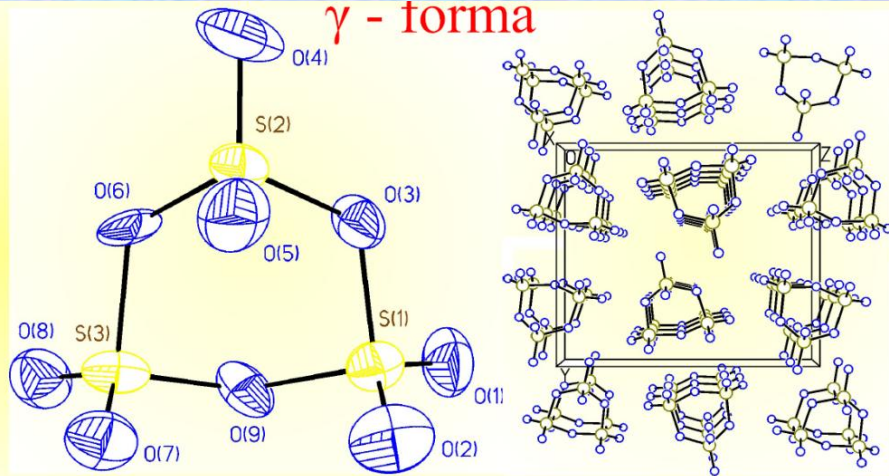


cyklický trimer



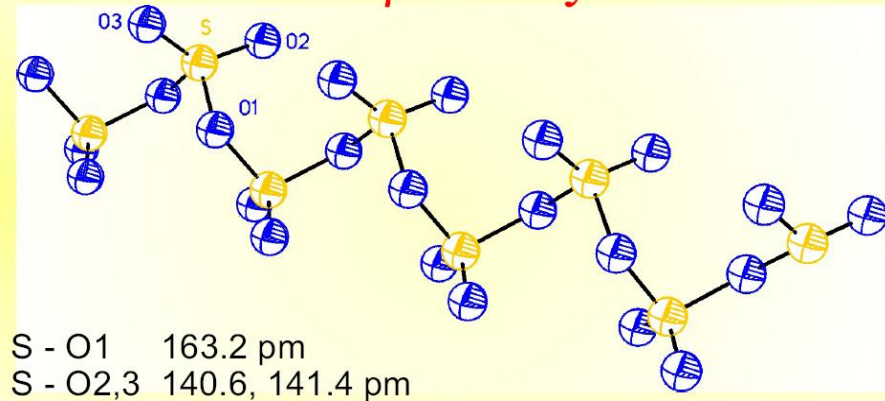
polymer SO_3

γ - forma



S = O 135.9 - 144.3 pm
S - O 159.3 - 163.8 pm

α - a β - formy

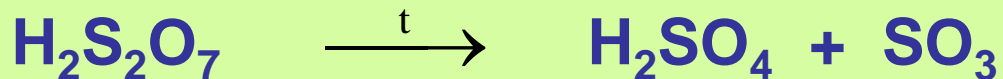
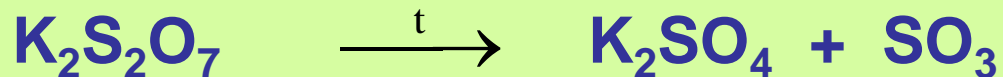
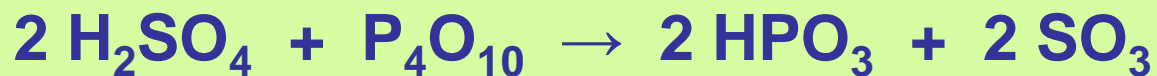
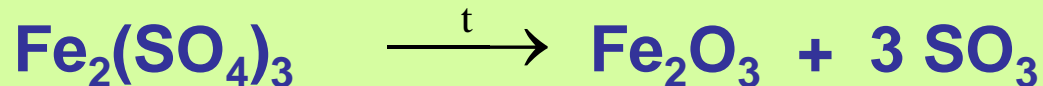


S - O1 163.2 pm
S - O2,3 140.6, 141.4 pm

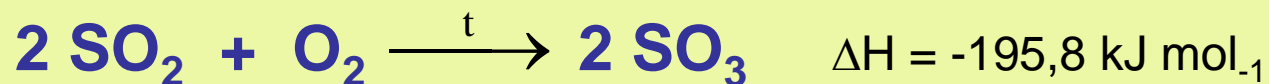
Kyseliny polysírové

Síra – sloučeniny - oxid sírový

Příprava



Průmyslová výroba: **katalytická oxidace SO₂**

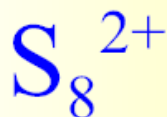


Síra – sloučeniny - vlastnosti a použití SO_3

- Chemická reaktivita oxidu sírového je velká.
- Extremně vysoká je jeho afinita k vodě, i konstitučně vázané, a jeho oxidační vlastnosti.
- Většina vyrobeného oxidu sírového se zpracovává dále na kyselinu sírovou (výroba síranů, hnojiv, textilní průmysl, průmysl ropy aj.),
- $H_2S_2O_7$ („oleum“) pro sulfonace aj.

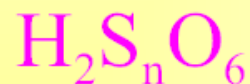
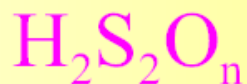
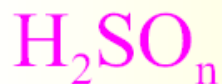
Polykationty síry

roztoky síry v oleu



Síra – sloučeniny - oxokyseliny

Přehled



$$n = 2 - 5$$

$$n = 2 - 8$$

$$n = 3 - 6$$

sulfoxylová H_2SO_2

thiosiřičitá $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$

trithionová $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$

siřičitá H_2SO_3

thiosírová $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$

tetrathionová $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$

sírová H_2SO_4

dithioničitá $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$

pentathionová $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$

peroxosírová H_2SO_5

disiřičitá $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$

hexathionová $\text{H}_2\text{S}_6\text{O}_6$

dithionová $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$

disírová $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$

peroxodisírová $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Síra – sloučeniny - kyselina siřičitá

Vodné roztoky SO_2 reagují zřetelně kyselě,
roztok $\text{SO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ částečně přechází v kyselinu siřičitou



$$\text{pK}_a' = 1.89$$

$$\text{pK}_a'' = 7.00$$



Dvě řady solí:

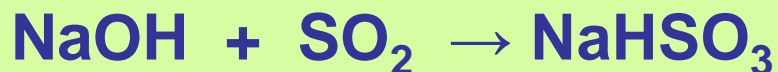
hydrogensiřičitany

siřičitany

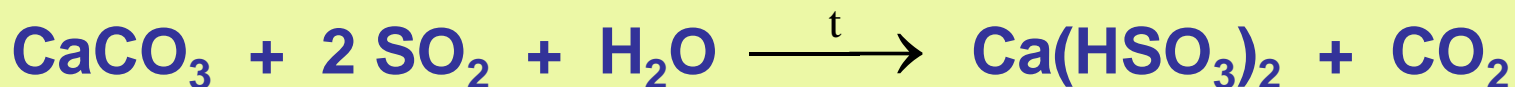
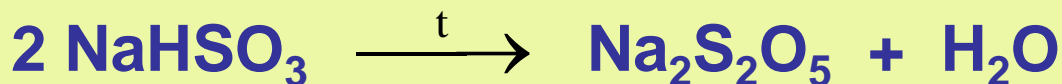
Síra – sloučeniny - hydrogensířičitany a jejich vlastnosti

Příprava

reakcí vodných roztoků hydroxidů, eventuálně suspenzí uhličitanů, s plynným SO₂ :

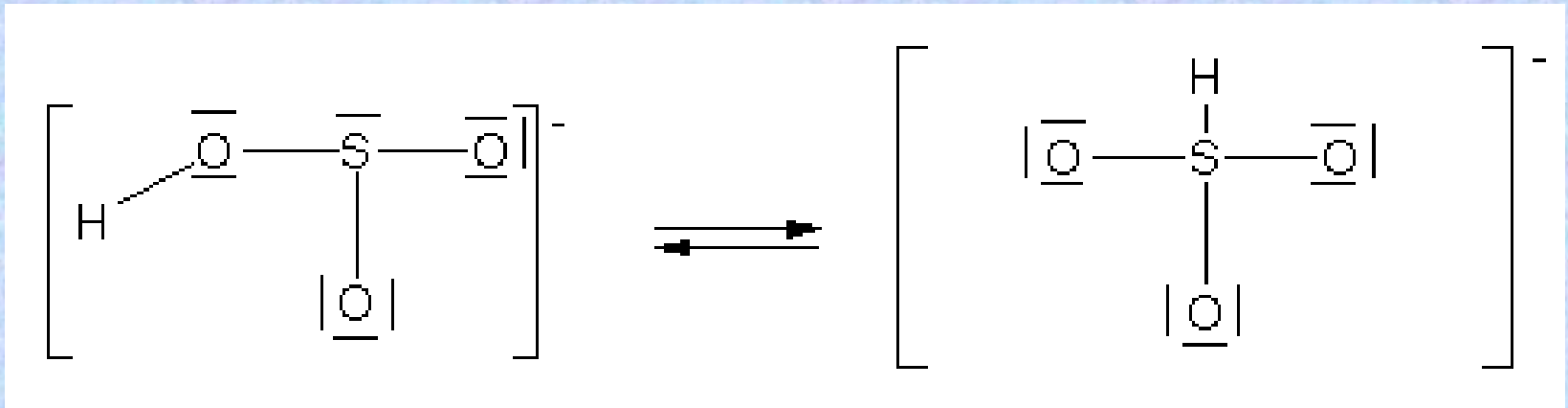


- v krystalickém stavu pouze hydrogensířičitany alkalických kovů,
- vznik hydrogensířičitanů kovů v oxidačním stupni II předpokládáme v roztocích - **Ca(HSO₃)₂** - **sulfitový louh**.
- hydrogensířičitany jsou termicky nestálé, zahříváním se rozkládají



Síra – sloučeniny - *hydrogensířičitany*

- Všechny hydrogensířičitany jsou dobře rozpustné ve vodě.
- Pro hydrogensířičitanový anion je v roztoku předpokládána tautomerní rovnováha :



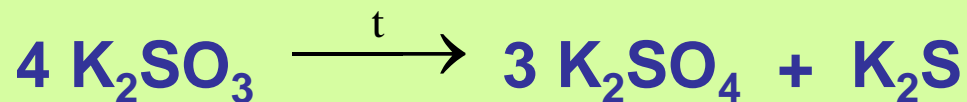
Síra – sloučeniny - siřičitany a jejich vlastnosti

Příprava - neutralizací hydrogensiřičitanů příslušným hydroxidem

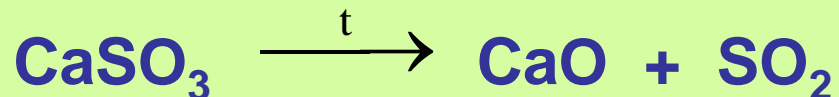
- alkalické soli jsou dobře rozpustné a reagují v důsledku hydrolyzy zásaditě
- soli kovů Me^{II} jsou většinou nerozpustné
- roztoky siřičitanů se pomalu oxidují už vzdušným kyslíkem
- silná oxidační činidla (halogeny, chlornany, KMnO₄, K₂Cr₂O₇ aj.) je oxidují rychle na sírany:



- termicky nestálé, rozkládají se různě. Siřičitany alkalických kovů se disproportionují

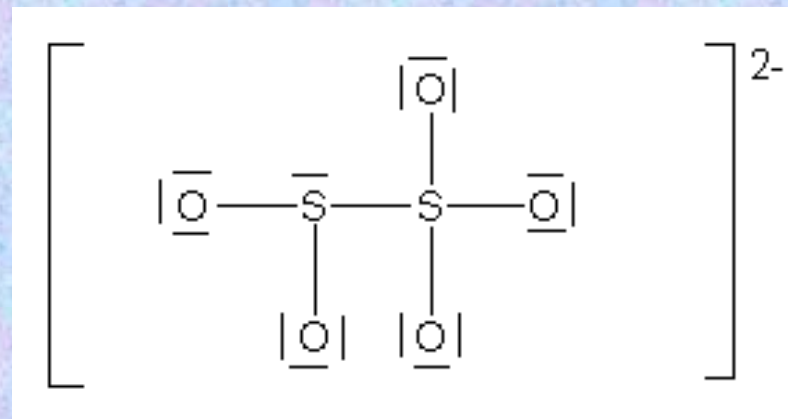
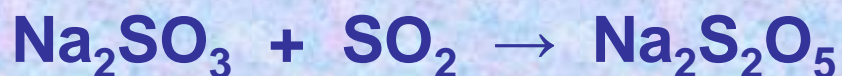


- siřičitany kovů v oxidačním stupni II se rozkládají nejčastěji na oxidy :



Síra – sloučeniny - *disiřičitany*

Ize je připravit nasycením koncentrovaných roztoků siřičitanů SO_2 , event. termickým rozkladem alkalických hydrogensiřičitanů



- vazba S-S je v tomto aniontu anomální, většina dikyselin obsahuje můstkový atom kyslíku ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$, aj.).
- vazba S—S je neobvykle dlouhá (odpuzování indukovaných nábojů na atomech síry, odtud nízká stabilita a snadná hydrolyza),
- vazby S-O jsou pak kratší v důsledku π_{pd} interakce.
- **disiřičitany** mají silné redukční vlastnosti, ve vodných roztocích se okamžitě hydrolyzují na hydrogensiřičitany.

Síra – sloučeniny - kyselina sírová

- H_2SO_4 je bezbarvá olejovitá kapalina
- neomezeně mísitelná s vodou za uvolňování značného množství tepla (asi 880 kJ mol^{-1}).
- při ředění je proto potřeba dbát opatrnosti a nalévat vždy za míchání a chlazení kyselinu do vody (hrozí totiž až explozivní vystříknutí kapalné směsi).
- uvolňování tepla je hlavně důsledek disociace nedisociované kyseliny.
- do prodeje přichází kyselina sírová jako 98,3 % (azeotrop o t. varu 338 °C)
- kyselina sírová je **silná dvojsytná kyselina** ($K_2 = 1,29 \cdot 10^{-2}$),
- tvoří dvě řady solí – **hydrogensírany a sírany**

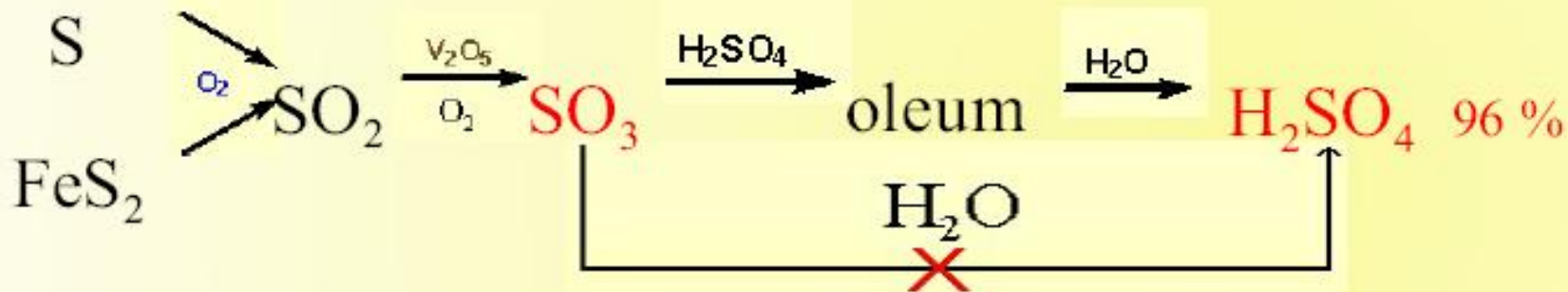
Síra – sloučeniny - kyselina sírová

Vyrábí se hydratací oxidu sírového



Postup výroby probíhá v několika krocích :

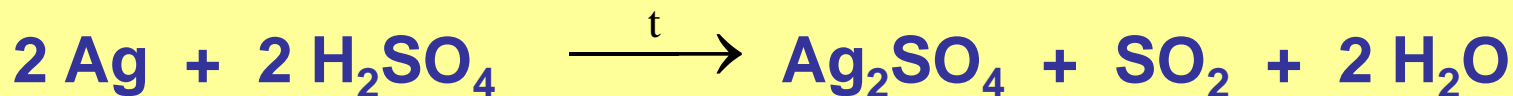
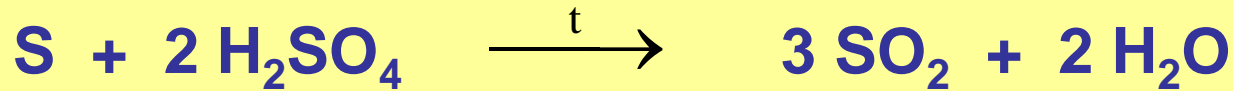
- výroba SO_2 (spalování síry, pražení pyritu apod.)
- čištění SO_2 (elektrofiltry, odstranění prachových nečistot)
- oxidace SO_2 na SO_3 (katalyticky, pomocí V_2O_5)
- hydratace SO_3 (v konc. H_2SO_4)



Síra – sloučeniny - kyselina sírová

Koncentrovaná kyselina sírová má (zvláště za tepla) mohutné oxidační a dehydratační účinky.

Dehydratace je obvykle spojena se “**zuhelňováním**” organických látek.



Síra – sloučeniny - kyselina sírová

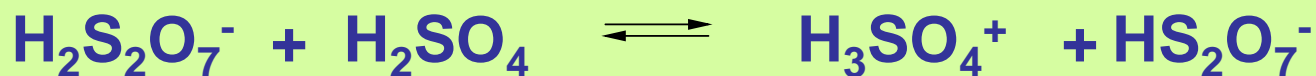
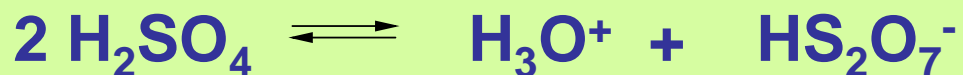
Kyselina sírová jako nevodné rozpouštědlo

V bezvodé kyselině sírové však dochází nejen k autoprotolýze :



sulfatacidium

ale i k dalším rovnovážným reakcím



sulfatacidium

⇒ čistá bezvodá H_2SO_4 není v kapalném stavu jednoduchou látkou, ale obsahuje nejméně sedm dobře definovaných částic ve vzájemné dynamické rovnováze.

Síra – sloučeniny - *hydrogensírany*



- vesměs dobře rozpustné;
- v krystalickém stavu lze získat pouze soli alkalických kovů.
- nejsou termicky stálé, za zvýšené teploty se rozkládají na disírany :

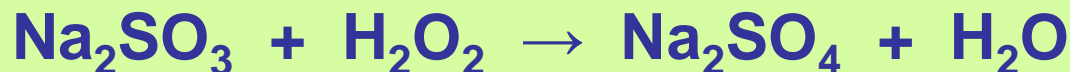
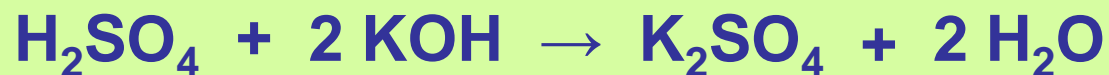


- používají se pro na tzv. **kyselé tavení** – převádění obtížně rozpustných oxidů (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 aj.) na rozpustné sírany.

Síra – sloučeniny - sírany

- SO_4^{2-} - známe téměř ode všech kovů.
- jsou většinou dobře rozpustné, pokud není barevný kation, jsou bezbarvé.
- špatně rozpustné jsou sírany alkalických zemin, PbSO_4 , omezeně rozpustný je Ag_2SO_4 .

Příprava



Síra – sloučeniny - sírany

Použití síranů

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - hnojivo

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Glauberova sůl)

výroba Na_2CO_3

**skalice $\text{M}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Zn, Fe, Co, Mn } n = 7$),
event. $\text{M} = \text{Cu, Mn, Cr; } n = 5$),**

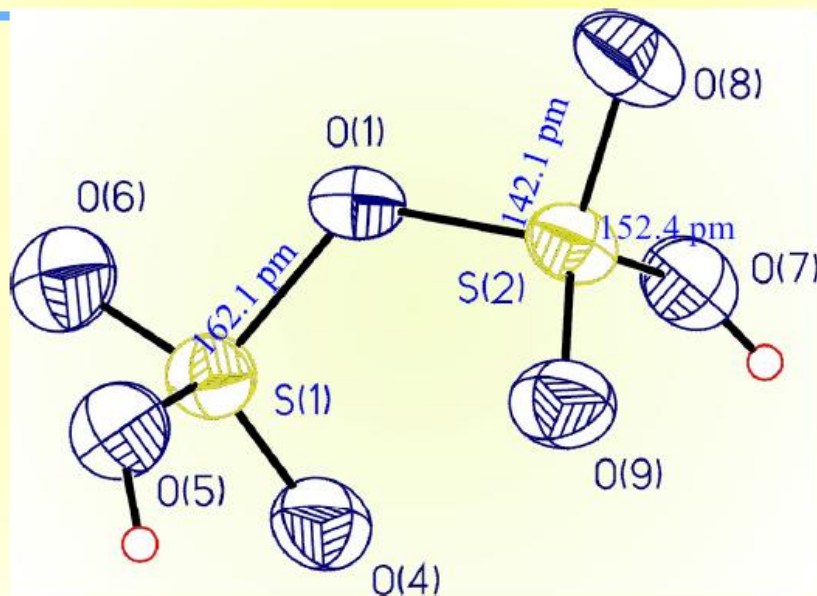
kamence $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Na, K, NH}_4, \text{Rb, Cs aj.}; \text{M}^{\text{III}} = \text{Al, Cr, Fe, Mn, Ti, V aj.}$)

sádra $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$

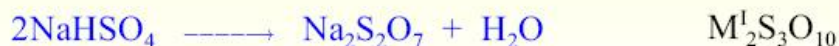
baryt BaSO_4 (rtg. vyšetření, součást lithoponu)

Síra – sloučeniny - kyseliny polysírové a jejich soli

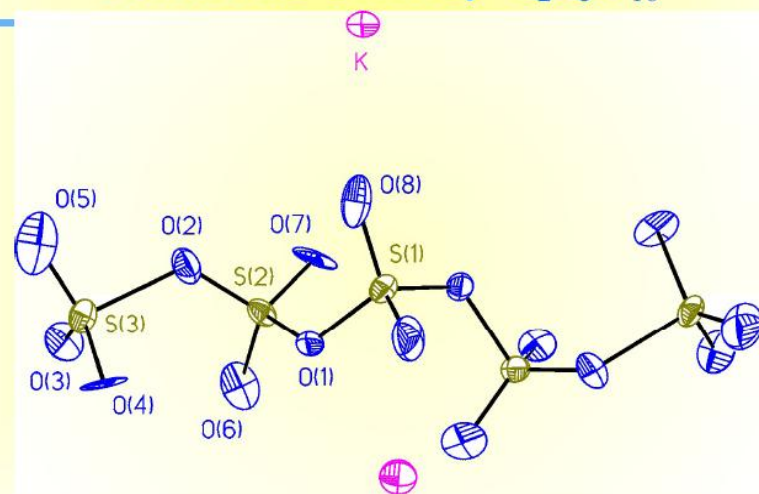
Kyselina disírová



Vznikají kondenzací,
jejich soli jsou produktem
neutralizace.



Pentasilán draselný $\text{K}_2\text{S}_5\text{O}_{16}$

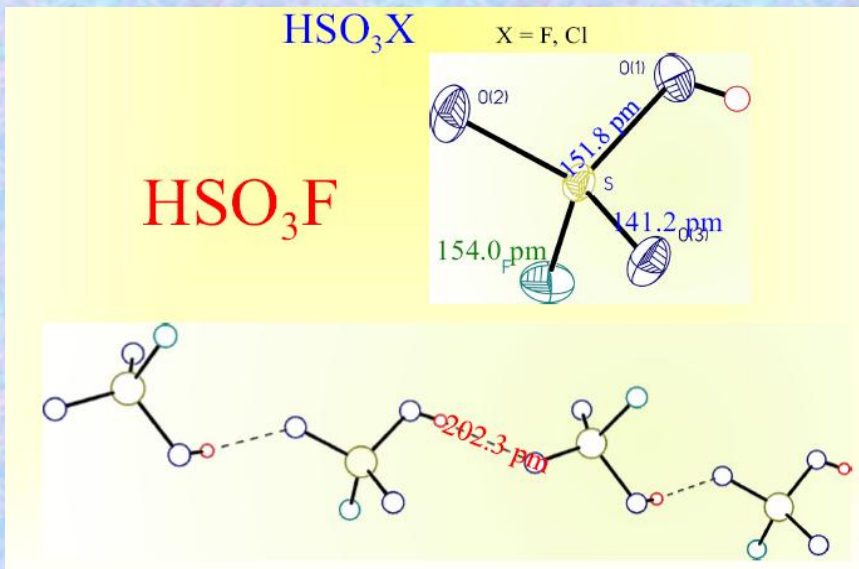


S - O 159.2, 150.7, 166.7, 182.3 pm
S = O 139.8 - 142.9 pm

➤ Vedle disíranů byly připraveny i soli kyselin trisírové $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$, tetrasírové $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$ a pentasilánové $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_{16}$.

➤ Ve vodných roztocích se však okamžitě hydrolyzují na hydrogensíranu (resp. kyselinu sírovou)

Síra – sloučeniny - kyseliny halogenosírové a jejich soli



Praktický význam má kyselina chlorosírová, kterou lze získat zaváděním suchého chlorovodíku do olea $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ a následnou destilací :



kyselina
chlorosírová

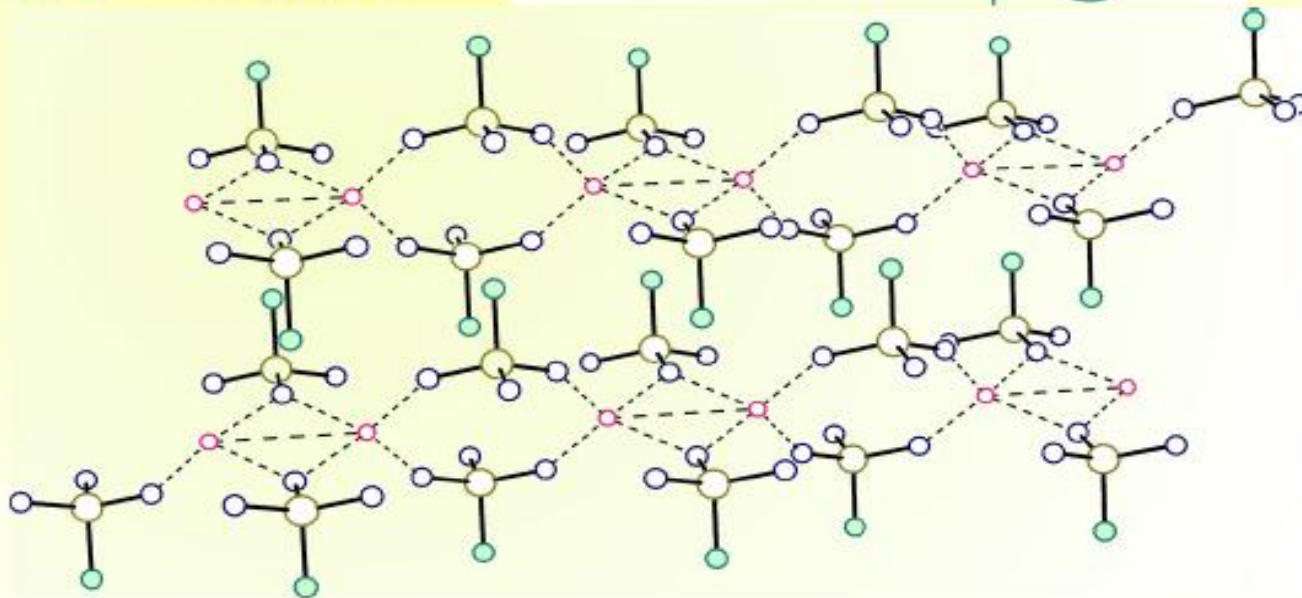
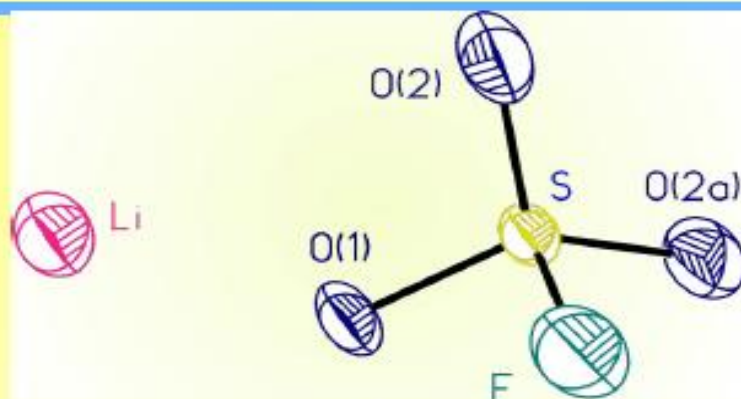
Použití:

- k halogenacím
- k přípravě tzv. sulfochloridů, $\text{Ar-SO}_2\text{Cl}$, prekurzorů pro přípravu sulfonamidů
-
- Kyselina chlorosírová je, podobně jako chloridy sulfurylu i thionylu, extrémně citlivá na vlhkost.

Kyselina fluorosírová je méně citlivá vůči hydrolyze, slouží jako **fluorační činidlo**.

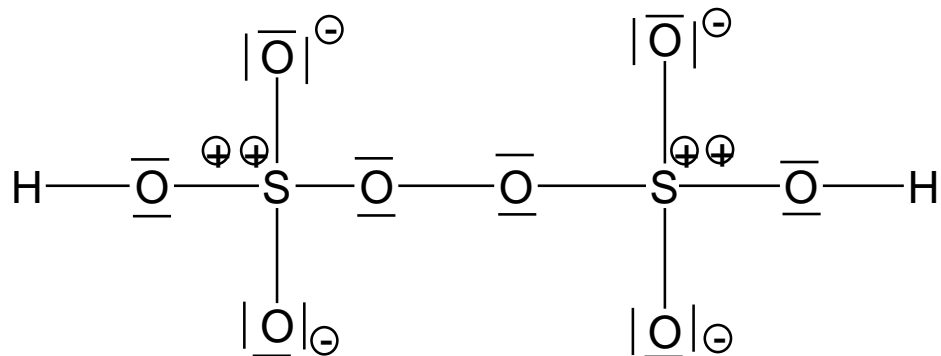
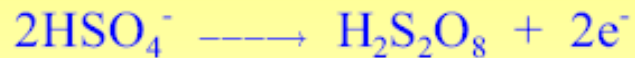
Fluorosíran lithný

S - F 155.6 pm
S - O1 145.6 pm
S - O2 140.1 pm
Li ... O1 204.6 pm
Li ... O2 190.4 pm
Li ... Li 296.7 pm



Síra – sloučeniny - peroxokyseliny

H₂S₂O₈ kyselina peroxodisírová



- hygroskopická krystalická látka (t. tání 65 °C).

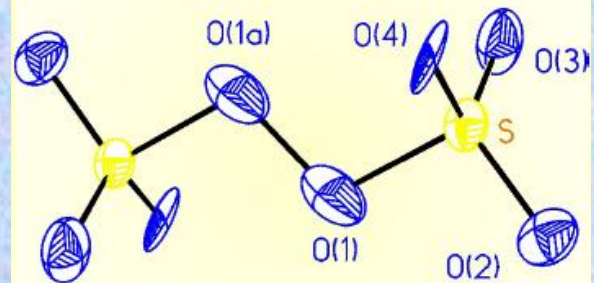
- vzniká anodickou oxidací středně koncentrovaných roztoků kyseliny sírové.



S - O1 164.6 pm

S = O 142.1 -142.9 pm

$\angle \text{O1a} - \text{O1} - \text{S}$ 106.2°



- soli jsou vesměs dobře rozpustné,
- důležité jsou **K₂S₂O₈** a **(NH₄)₂S₂O₈**, (silná oxidační činidla)
- oxidují např. Mn²⁺ na manganistany, Cr³⁺ na chromany, Pb²⁺ na PbO₂ apod.
- vyrábějí se anodickou oxidací odpovídajících hydrogensíranů

Síra – sloučeniny - peroxokyseliny

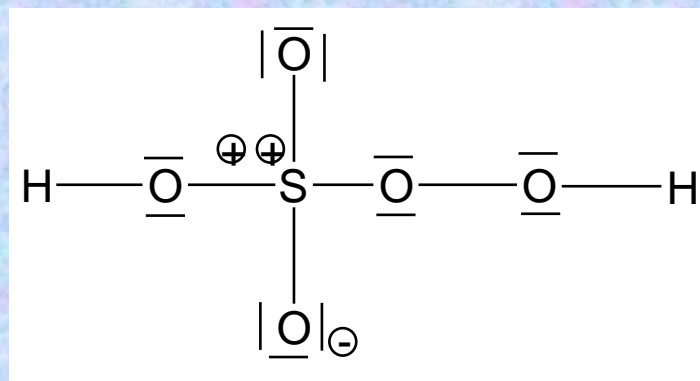
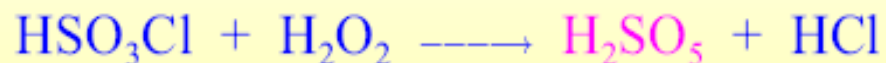
Kyselina peroxodisírová je důležitým meziproduktem při výrobě peroxidu vodíku.

Hydrolýzou poskytuje jako konečné produkty H_2SO_4 a H_2O_2 .
Tato hydrolýza probíhá stupňovitě :



Kyselina peroxosírová

Kyselina Caroova H_2SO_5 (1898) b.t. 45 °C



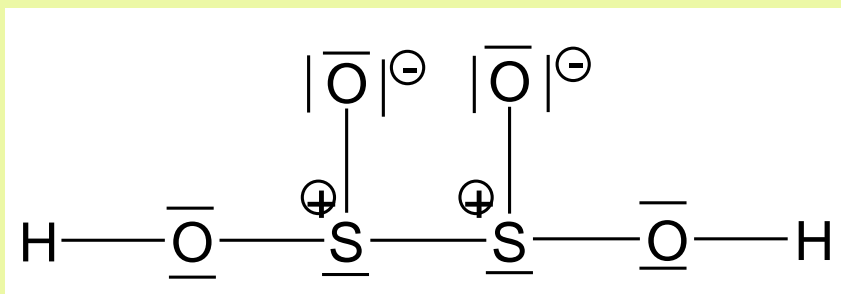
Vzhledem k nízké stabilitě kyseliny i jejích solí M^+HSO_5 (odštěpují kyslík) postrádají tyto látky praktické použití.

Síra – sloučeniny - oxokyseliny s vazbou S—S

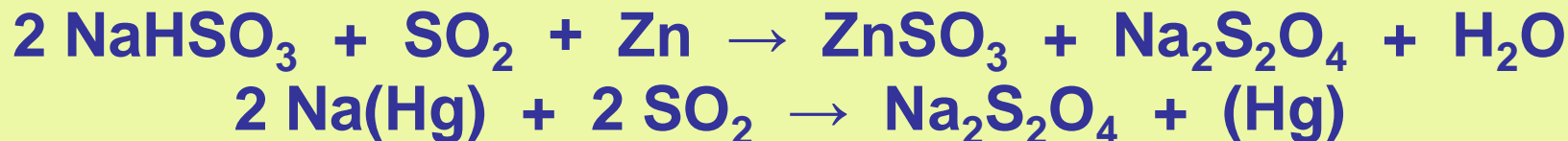
Síra (podobně jako v tabulce sousedící fosfor) je schopna tvořit poměrně pevné homoatomické vazby **S—S** ⇒ existuje řada kyselin, resp. jejich solí, obsahujících větší počet atomů síry.

Atomy síry mohou být v těchto kyselinách buď stejnocenné ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$) nebo v různých oxidačních stupních ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ aj.).

Kyselina dithioničitá $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ není známa ve volném stavu.

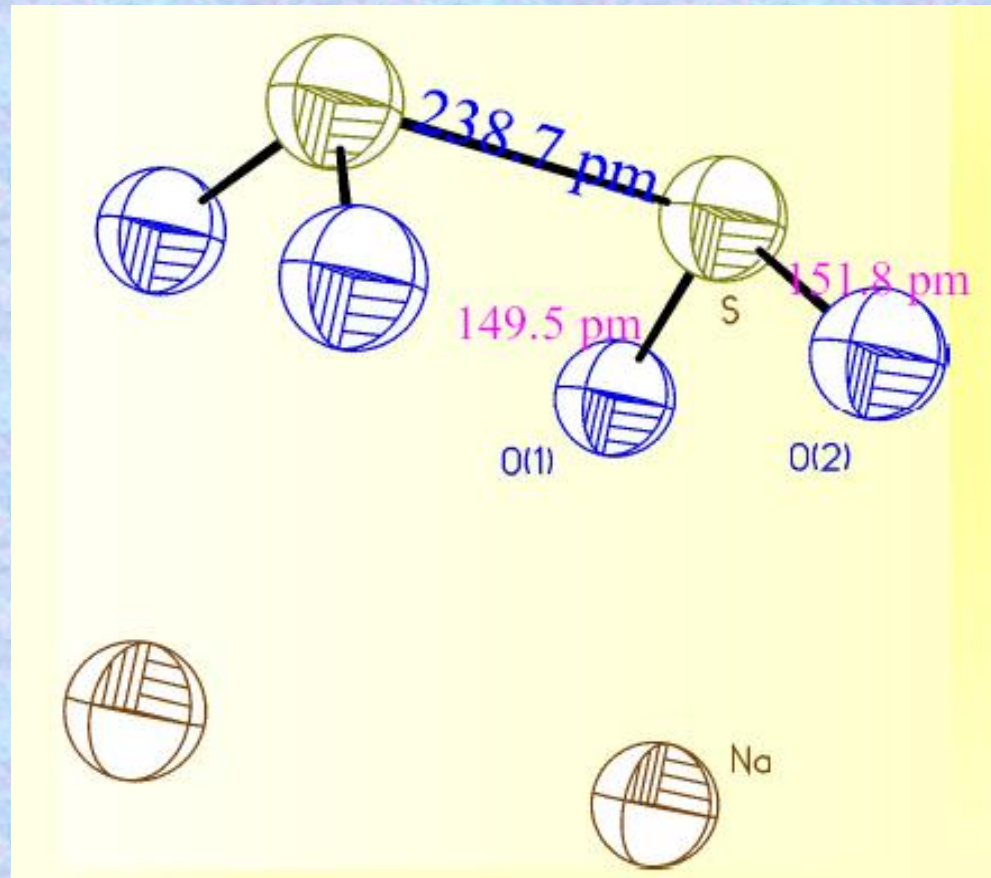


Její soli, v bezvodém stavu stabilní, se vyrábějí redukcí SO_2 , resp. siřičitanů, v ochranné atmosféře dusíku či argonu :



Síra – sloučeniny - oxokyseliny s vazbou S—S

Dithioničitan sodný



Použití dithioničitanů je značné.

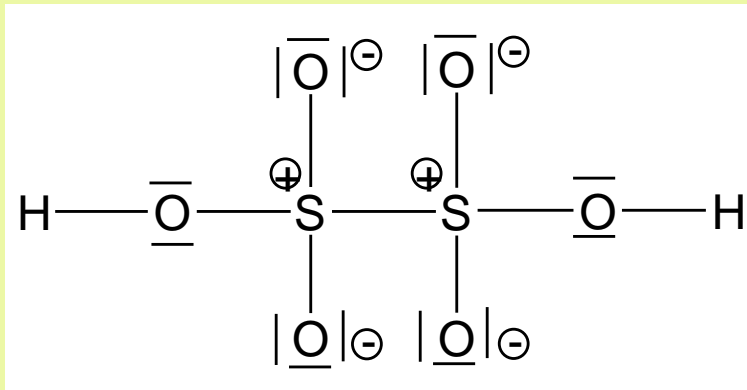
Slouží jako redukční činidla při barvení, k bělení buničiny, slámy, hlíny, mýdel a k redukcím v chemickém průmyslu.

Síra – sloučeniny - oxokyseliny s vazbou S—S

Kyselina dithionová $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$

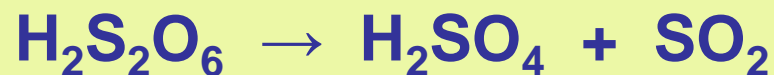
Je silnou dvojsytnou kyselinou.

Nelze ji připravit v bezvodém stavu, stálejší jsou její soli. Jak vyplývá z elektronového vzorce



Ize očekávat vzhledem k indukovaným kladným nábojům na atomech síry značné prodloužení vazby S-S (215 pm).

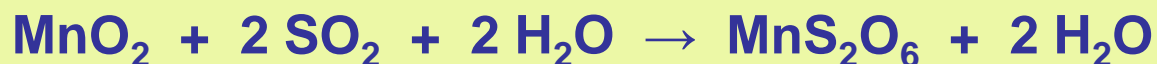
Kladné náboje způsobují i jejich odpuzování, projevující se disproportionací (v kyselém prostředí)



Síra – sloučeniny - oxokyseliny s vazbou S—S

Dithionany $M_2S_2O_6$

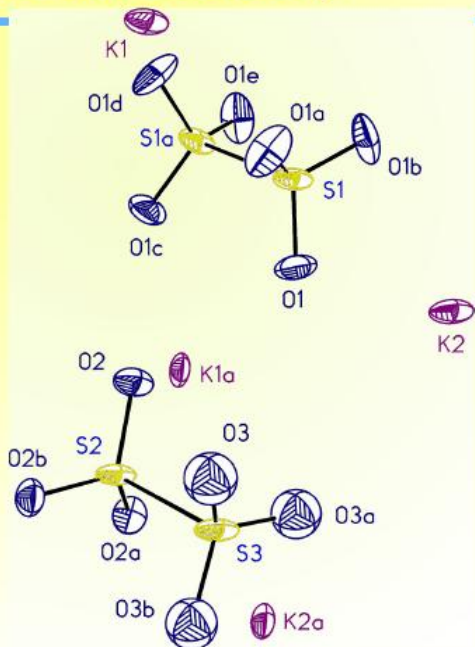
Lze je získat oxidací SO_2 slabšími oxidačními činidly (ve vodném prostředí),



Dithionan draselný

S1 - O 144.6 pm
S1 - S1a 215.3 pm

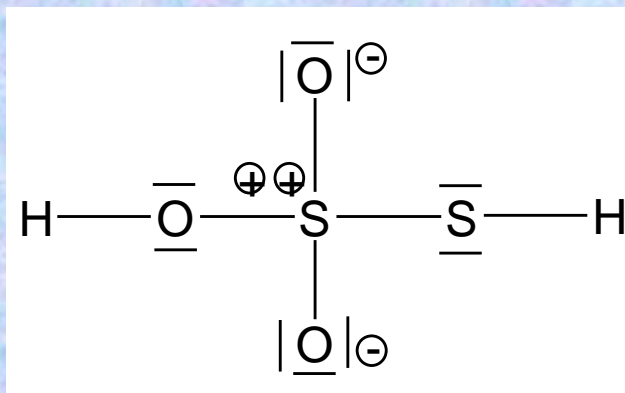
S2 - O 145.6 pm
S2 - S3 213.7 pm



Dithionany nemají větší praktické použití.

Síra – sloučeniny - oxokyseliny s vazbou S—S

Kyselina thiosírová $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$

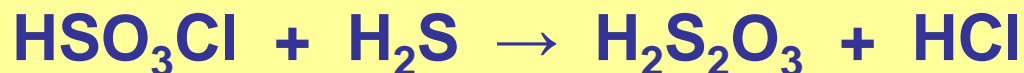


Volná kyselina je nestálá.

Při teplotách málo pod 0 °C se bezvodá $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ rozkládá.



V bezvodém stavu se dá připravit jen při -78 °C reakcemi v etheru



Síra – sloučeniny - oxokyseliny s vazbou S—S

Po okyselení roztoku thiosíranů probíhá řada paralelních reakcí, jejichž mechanismus není zcela znám.

Reakční směs obsahuje síru (i jako cyklo-S₆), SO₂, H₂S, H₂S_n i H₂SO₄ (zjednodušeně)

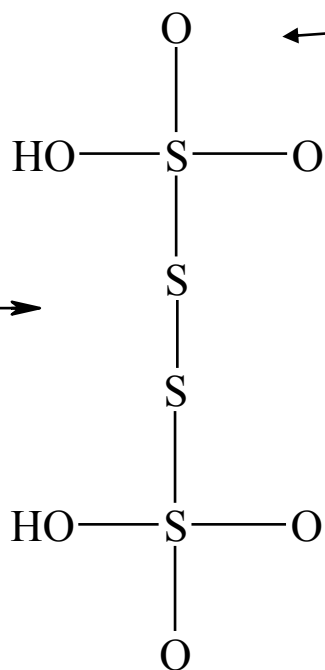
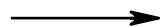
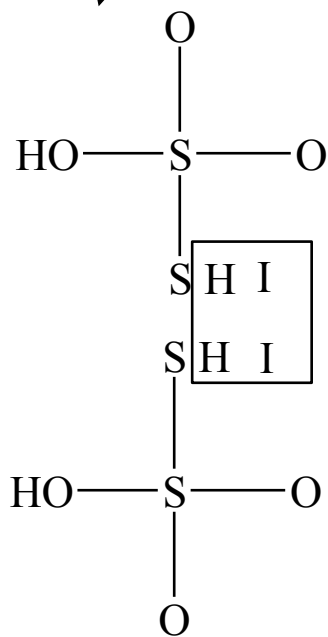
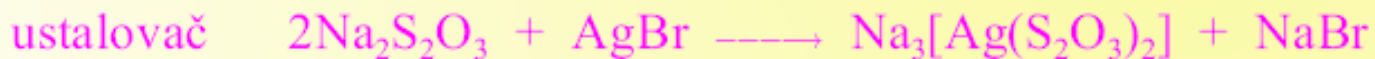
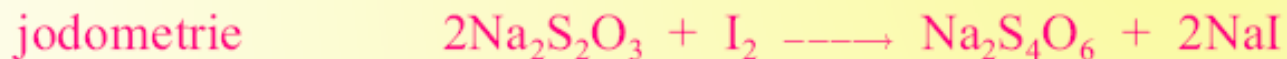


Thiosíraný – v krystalickém stavu stálé



Síra – sloučeniny - oxokyseliny s vazbou S—S

Thiosířany vykazují slabé redukční vlastnosti.



důkaz stavby thiosířanů
i tetrathionanů (a obecně
polythionových kyselin)

Průmyslově se vyrábí
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, používaný
jako ustalovač ve fotografii a
v analytické praxi.

Síra – sloučeniny - oxokyseliny s vazbou S—S

Kyseliny polythionové $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$; $n = 3 - 12$

- Směs těchto kyselin vzniká při reakci $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ ve vodném prostředí v tzv. **Wackenroderově** roztoku.
- Systém následných a paralelních reakcí je velmi složitý, reakční směs po čase obsahuje vedle síranů, siřičitanu, thiosíranů i směs polythionových kyselin po $n = 6$.
- Látky jsou krajně nestálé, nemají praktický význam (kromě $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

Příprava



Síra – sloučeniny - halogenidy síry

Pozn. - jodidy neexistují

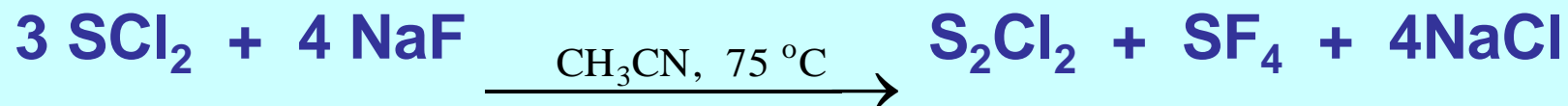
fluoridy	chloridy	bromidy
SSF_2 (t.v. $-10,6\text{ }^\circ\text{C}$)	S_nCl_2 oranž. kap.	S_nBr_2 tm.červ. kap.
S_2F_2 (t.v. $15\text{ }^\circ\text{C}$)	S_2Cl_2 žl (t.v. $138\text{ }^\circ\text{C}$)	S_2Br_2 červ. (t.v. $54\text{ }^\circ\text{C}$)
SF_4 (t.v. $-38\text{ }^\circ\text{C}$)	SCl_2 červ. (t.v. $59\text{ }^\circ\text{C}$)	
SF_6 (subl. $-64\text{ }^\circ\text{C}$)	SCl_4 kr., rozkl. $-31\text{ }^\circ\text{C}$	
S_2F_{10} (t.v. $30\text{ }^\circ\text{C}$)		

Halogenidy síry jsou kovalentní sloučeniny, v nichž vazby S-X jsou značně polární \Rightarrow jejich vysoká reaktivita (s výjimkou SF_6)

S fluorem reaguje síra exotermicky za vzniku SF_6 (a malého množství S_2F_{10}) - neobyčejně stálý nereaktivní plyn (nerozkládá se ani při $500\text{ }^\circ\text{C}$, nereaguje ani s taveninou KOH).

Síra – sloučeniny - halogenidy síry

SF₄ - vysoce reaktivní plyn



Vodou se velmi snadno hydrolyzuje na HF a SO₂,
používá se jako účinné vysoce selektivní fluorační činidlo.

Převádí: >C=O, >CF₂, —COOH na —CF₃
=P(O)OH, P=O, PF₂ na =PF₃
I₂O₅ na IF₇

Síra – sloučeniny - halogenidy síry

S₂Cl₂ – dichlordisulfan (chlorid sirný)₁

➤ žlutá páchnoucí kapalina (t.varu 138 °C).

➤ Vodou se snadno hydrolyzuje za vzniku řady produktů (HCl, H₂S, S, SO₂, H₂SO₄ i polythionové kyseliny).

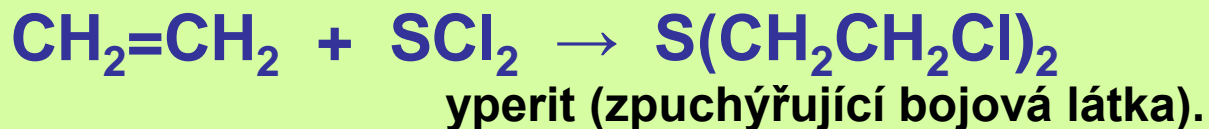
➤ Používá se jako rozpouštědlo síry při vulkanizaci kaučuku, při výrobě CS₂

SCl₂ dichlorsulfan (chlorid sirnatý). vzniká chlorací při pokojové teplotě

➤ třeseňově zbarvený

➤ není příliš stálý, snadno se hydrolyzuje.

➤ adice na násobné vazby,



Reakcí SCl₂ s kapalným chlorem vzniká bílý krystalický SCl₄. Nestálá látka se rozkládá už při -30 °C a pravděpodobně má stavbu SCl³⁺Cl⁻.

Síra – sloučeniny - halogenidy kyselin

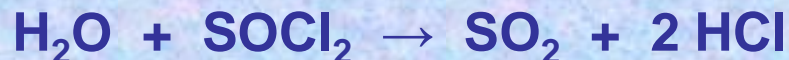
Halogenidy kyseliny siřičité – halogenidy thionylu

SOF_2	plyn, t.varu $-44\text{ }^\circ\text{C}$
SOCIF	plyn, t.varu $12\text{ }^\circ\text{C}$
SOCl_2	kapalina, t.varu $76\text{ }^\circ\text{C}$
SOBr_2	červenožlutá kapalina, t.varu $14^0\text{ }^\circ\text{C}$

Nejdůležitější látkou je thionylchlorid SOCl_2 , vysoce reaktivní kapalina štiplavého zápachu



Praktický význam mají jeho reakce s hydroxylovými sloučeninami :



V anorganické chemii SOCl_2 jako elegantní dehydratační činidlo (při dehydrataci krystalohydrátů chloridů kovů),

Jako nevodné ionizující rozpouštědlo (podobně jako kapalný SO_2).

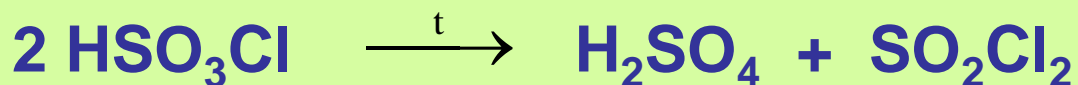
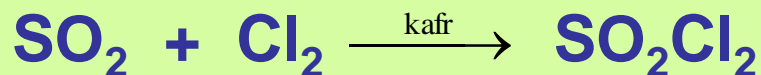
Síra – sloučeniny - halogenidy síry

Halogenidy kyseliny sírové – halogenidy sulfurylu

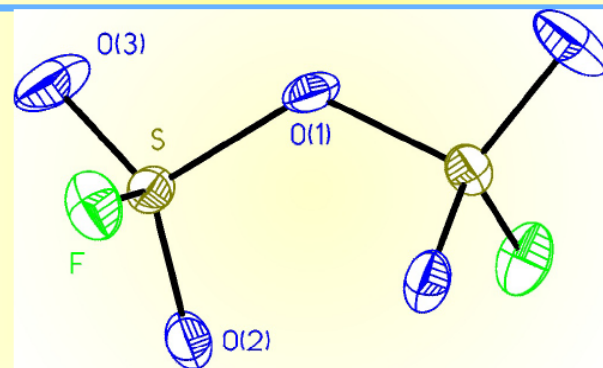
SO_2F_2 (plyn, t.varu $-55\text{ }^\circ\text{C}$)

SO_2Cl_2 (kapalina, t.varu $69\text{ }^\circ\text{C}$).

Mimo to existují i směsné SO_2FCl , SO_2FBr a SO_2ClBr .



Fluorid disulfurylu

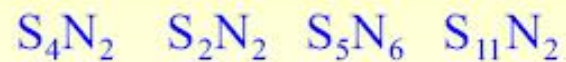
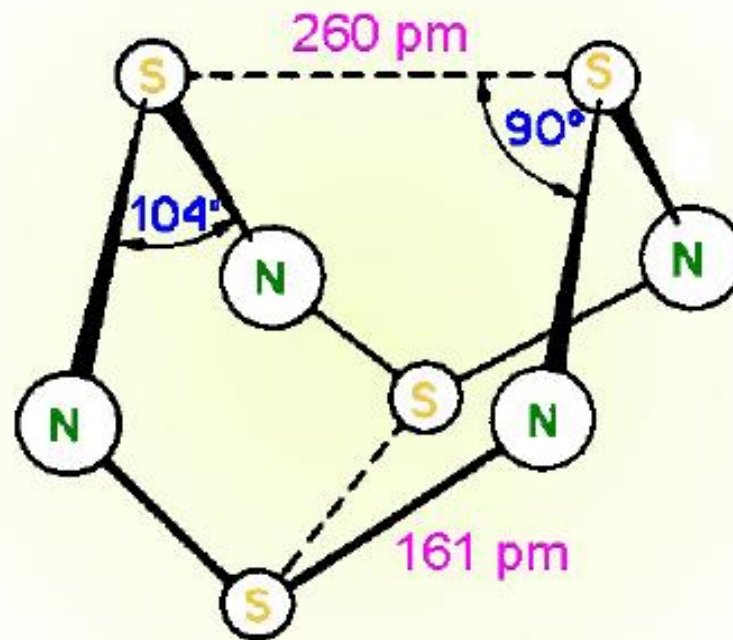
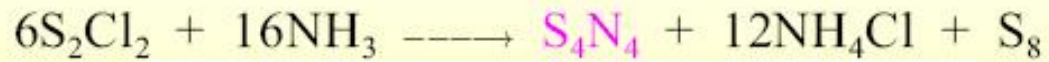


S - O1 161.1 pm
S - O 139.5, 140.2 pm
S - F 152.1 pm
 $\angle \text{O2} - \text{S} - \text{O3}$ 125.4°
 $\angle \text{S} - \text{O1} - \text{S}'$ 123.4°

Praktické využití má jen SO_2Cl_2 v organické syntéze při substituci $-\text{OH}$ skupin chlorem či $-\text{SO}_2\text{Cl}$ skupinou.

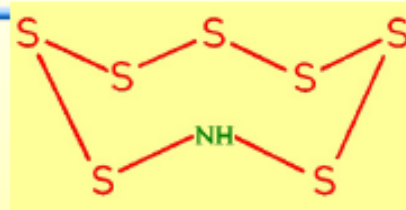
Hydrolyzou poskytuje H_2SO_4 a HCl , amonolýzou $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$.

Nitridy síry



SN - sloučeniny

imidy síry $S_n(NH)_{8-n}$



thiazylhalogenidy $N \equiv S-X$ $(NSX)_n$ (n = 3, 4 pro F, n = 3 pro Cl)

S^{VI}

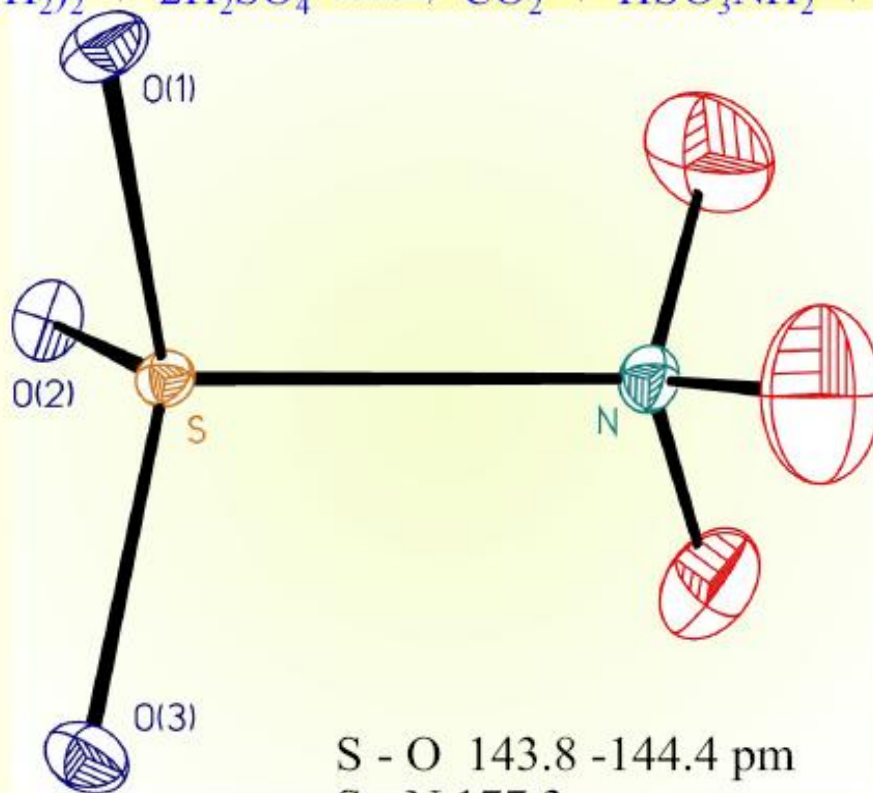
trifluorid thiazylu $N \equiv SF_3$

sulfanurhalogenidy $(NSXO)_3$



Síra – sloučeniny s vazbou S - N

Kyselina amidosírová HSO_3NH_2



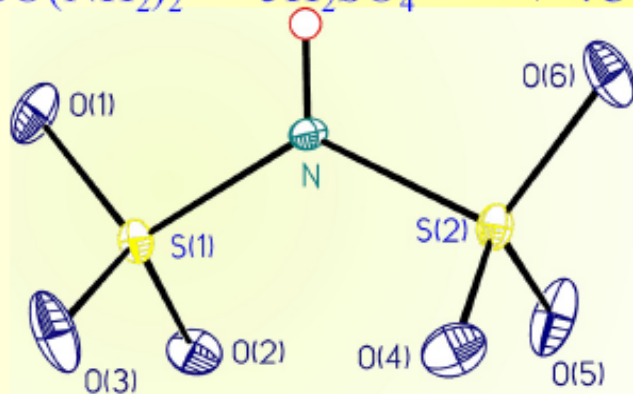
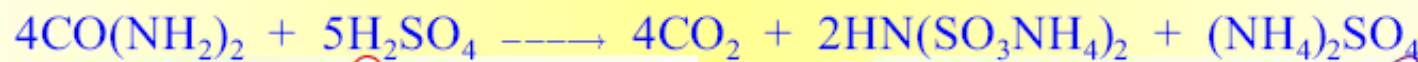
S - O 143.8 -144.4 pm

S - N 177.3 pm

N - H 103.4 - 103.6 pm

Síra – sloučeniny s vazbou S - N

Kyselina imido-bis(sírová) $\text{HN}(\text{SO}_3\text{H})_2$

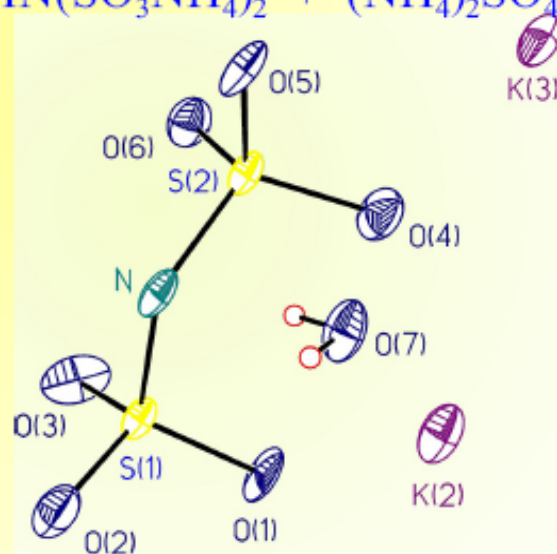


S - N 166.4, 166.5 pm
S - O 143.8 - 145.1 pm

K(2)



K(1)



S1 - N 160.8 pm

S2 - N 159.9 pm

S - O 145.6 - 147.6 pm

$\angle \text{S(1)-N-S(2)} = 121.0^\circ$

kyselina nitrido-tris(sírová) $\text{N}(\text{SO}_3\text{H})_3$



VII. skupina PS, ns^2np^5

Fluor, chlor, brom, jod, astat

Charakteristika:

název *halogeny* (halové prvky) je odvozen z řečtiny a znamená *solitvorný*.

se silně elektronegativními prvky jako je kyslík nebo fluor lze očekávat tvorbu až formálního oxidačního stupně **VII+** (např. HClO_4 , IF_7)

s elektropozitivnějšími prvky očekáváme tvorbu oxidačního stupně **-I**.

Fluor je neelektronegativnější prvek vůbec a známe tedy pouze sloučeniny obsahující fluor v oxidačních stupních 0 a -I.

Vlastnosti prvků VII. sk. PS

	F	Cl	Br	I	At
atomové číslo	9	17	35	53	85
At. hmotnost rel.	18,998403	35,453	79,904	126,9045	209,99
hustota kapaliny (při C)	1,513 (-188)	1,655 (-70)	3,187 (0)	3,960 (120)	- -
teplota tání C	-218,6	-101,0	-7,25	113,6	302
teplota varu C	-188,1	-34,0	59,50	185,2	330
iont. poloměr pro X ⁻ [pm]	133	184	196	220	-
I. ionizační energie [kJ/mol]	1680,6	1255,7	1142,7	1008,7	(926)
elektronegativita (Allred-Rochow)	4,10	2,83	2,74	2,21	1,96

Halogeny – vazebné poměry

- Charakter vazeb ve sloučeninách závisí jak na halogenu samotném, jeho oxidačním stupni, tak i na prvku se kterým se vazba tvoří.
- Od ostatních halogenů se v tomto ohledu dosti liší fluor, jehož vazby k ostatním prvkům mají, do značné míry, iontový charakter.
- Např. v HF je iontovost vazby přibližně 60 %, zatímco v HCl činí podíl iontovosti pouze 20 %.
- Kovalentní atom fluoru tvoří prakticky vždy jedinou vazbu σ s výjimkou, kdy se uplatňuje jako můstek nebo v iontu H_2F^+ .
- Ostatní halogeny tvoří běžně sloučeniny s větším počtem vazeb σ , např. kyslíkaté sloučeniny nebo **interhalogenové sloučeniny**, zvláště pak s fluorem.
- S rostoucím protonovým číslem se ve sloučeninách s větším počtem vazeb mohou uplatňovat mimo orbitalů **s** a **p** rovněž orbitaly **d** a v případě jodu i orbitaly **f**.

Halogeny – výskyt

F 544 ppm

fluoroapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$

kryolit Na_3AlF_6

kazivec (fluorit) CaF_2

Br 2.8 ppm

slané bažiny (až 0.5 %)

mořská voda (65 ppm)

Cl 126 ppm

halit NaCl

.

.

.

I 0.46 ppm

NaIO_3 v chilském ledku NaNO_3

slaná jezera a bažiny (až 100 ppm)

Fluor - výroba

Fluor je extrémně reaktivní prvek, který se slučuje prakticky se všemi prvky.

získává se **výhradně elektrolyticky** elektrolýzou taveniny

KF : HF = 1:1 až 1:3 při teplotách mezi 72 – 240 °C

vysokoteplotní elektrolýzér pro směs KF:HF 1:1, nízkoteplotní pro směs KF:HF 1:3)

Výrobní zařízení -

elektrolýzér z čistého niklu nebo Monelova kovu (slitina Cu – Ni)

ocelová katoda

uhlíková anoda

oddělené elektrodové prostory.

Fluor se dodává v tlakových lahvích, nebo se připravuje pro laboratorní účely elektrolyticky v malých elektrolýzérech výše popsaným způsobem.

Chlor - výroba

- **Elektrolýza**, nejčastěji jako vedlejší produkt při výrobě hydroxidu sodného.
- Elektrolytem je téměř nasycený roztok chloridu sodného ve vodě (**solanka**).
- Výrobní zařízení:
 - uhlík (anoda)
 - ocel (katoda)
 - prostory elektrod jsou odděleny
 - běžná teplota
- Za zvýšené teploty však vzniká **chlornan a chlorečnan** - pak nejsou naopak elektrodové prostory odděleny a je zajištěno míchání elektrolytu.
- O konečném produktu pak rozhoduje teplota reakční směsi (viz dále).
- Do laboratoří se dodává chlor v tlakových lahvích.

Chlor - příprava

v menších se chlor množstvích připravuje reakcemi:



Chlor vzniká rovněž rozkladem chlornanu (např. chlorového vápna) kyselinou chlorovodíkovou.

Nejprve je vytěsněna slabší kyselina chlorná a následně proběhne reakce:



Brom – výroba a příprava

Brom se průmyslově vyrábí výhradně **oxidací bromidů chlorem**.

Zdrojem je nejčastěji solanka z Mrtvého moře, nebo ze slaných michiganských bažin.

V laboratoři se připravuje nejčastěji reakcí bromidu s vhodným oxidačním činidlem, např. dichromanem draselným, v přítomnosti kyseliny sírové:

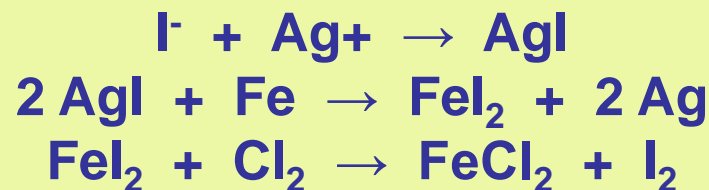


Do laboratoří se dodává v zatavených skleněných ampulích z tmavého skla v bezpečnostním balení obsahujícím inertní materiál.

Jod – výroba a příprava

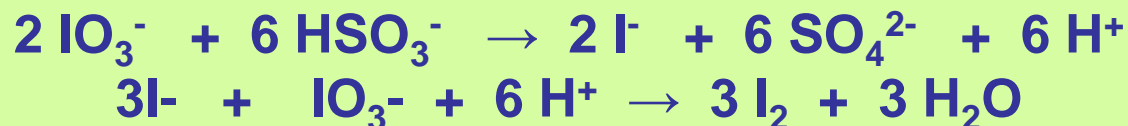
Jod se průmyslově vyrábí několika způsoby:

- Nejčastěji se ze solanky **vytěsní chlorem** a následně se vyhájí proudem vzduchu. Surový produkt se čistí sublimací.
- Z přečištěné solanky se jod někdy vyrábí reakcí s dusičnanem stříbrným postupem, který vystihují rovnice:



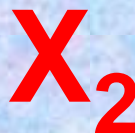
přičemž stříbro se po rozpuštění v kyselině dusičné vrací zpět do výrobního procesu.

Z jodičnanu obsaženého v chilském ledku se jod vyrábí tak, že se nejprve redukcí siřičitanem převede část jodičnanu na jodid, který pak reaguje s jodičnanem za vzniku volného jodu:



Halogeny - vlastnosti

Všechny halogeny vytvářejí ve volném stavu dvouatomové molekuly

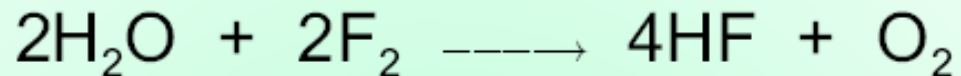


- Atomy prvků jsou v těchto molekulách vázány jednoduchou σ -vazbou, (viz MO diagram)
- U halogenů s vyšším atomovým číslem rozšířena o příspěvek π_d -vazby, vznikající částečným překryvem p a d orbitalů.
- Všechny halogeny jsou barevné \Rightarrow absorbují elektromagnetické záření ve viditelné oblasti spektra.
- Zbarvení se prohlubuje s rostoucím atomovým číslem v důsledku posunu absorpčního pásu k delším vlnovým délkám.
- Tato vlastnost vysvětluje, proč jsou reakce halogenů ovlivnitelné světlem.

Halogeny - rozpustnost

Rozpustnost ve vodě

- U **fluoru** se o rozpustnosti ani nemluví (reaguje)



- **Rozpustnost chloru a bromu** ve vodě dovoluje vznik **klathrátů**, které se z vody po ochlazení těchto roztoků vyloučí v krystalické podobě.
- **Jod** se rozpouští v čisté vodě jen málo.
- V přítomnosti jodidů se však rozpustnost, v důsledku vzniku polyjodidů, značně zvýší.



Halogeny jsou dobře rozpustné v nepolárních rozpouštědlech

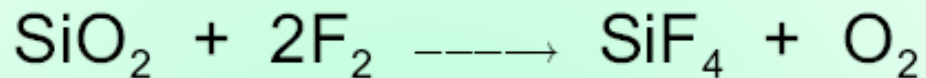
(**sirouhlík, diethylether, chloroform, chlorid uhličitý, ethanol** aj.)

Halogeny – reaktivita fluoru

Všechny halogeny jsou velmi reaktivní

Fluor reaguje velmi prudce s většinou prvků.

- S vodíkem reaguje za výbuch ještě při teplotách kolem -252 °C .
- Přímo nereaguje pouze s některými kovy (Cu, Ni) ale také s dusíkem.
- Fluor reaguje také s většinou sloučenin tak, že v nich oxiduje elektronegativnější složky:



- S kyslíkem reaguje fluor v doutnavém elektrickém výboji, za nízkých teplot, za vzniku nestálého difluorid dikyslíku O_2F_2 .

Halogeny – reaktivita chloru

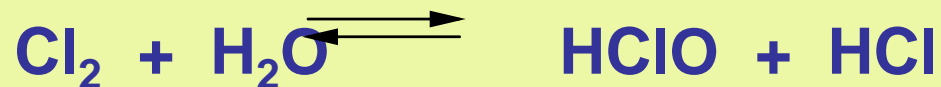
Chlor reaguje rovněž s velkou většinou prvků přímo.

Reakce mívají prudký průběh.

S vodíkem hoří chlor po zapálení nebo ozáření světlem, za vzniku chlorovodíku.

Neslučuje se přímo pouze s kyslíkem a dusíkem.

Reakcí s vodou vzniká pomalu kyselina chlorná a chlorovodíková:



Halogeny – reaktivita bromu a jodu

Brom a jod se chemicky podobají chloru avšak jejich reaktivita je podstatně nižší.

Oxidační účinky volných halogenů klesají s rostoucím atomovým číslem.

Z halogenidů je tedy možno vytěsnit volný halogen halogenem s nižším atomovým číslem.

Halogeny – užití volných halogenů

Všechny halogeny v elementárním stavu jsou silná oxidační činidla, což vede k řadě praktických aplikací (chlorování vody, jodová tinktura).

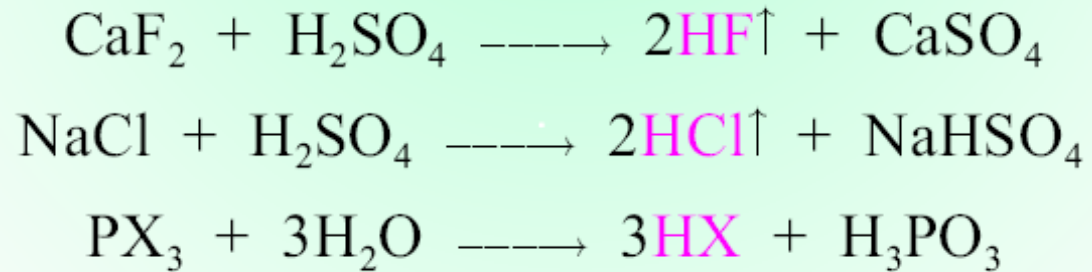
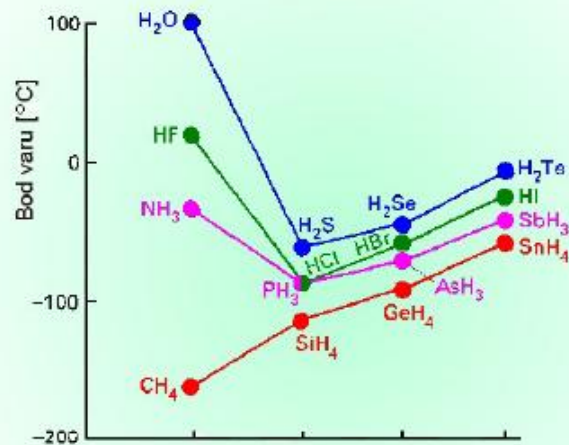
Velmi rozsáhlá je chemie halogenderivátů organických sloučenin, používaných jako rozpouštědla, v průmyslu plastických hmot apod.

Sloučeniny halogenů – halogenovodíky a halogenidy

Halogenovodíky jsou binární sloučeniny vodíku s halogeny a oxidační číslo halogenu v nich je -1 .

	HF	HCl	HBr	HI
teplota tání C	-83,4	-114,7	-88,6	-51,0
teplota varu C	19,5	-84,2	-67,1	-35,1
$\Delta H^\circ_{\text{sluč}}$ (při 298,15 K) [kJ/mol]	-271,12	-92,31	-36,4	26,48
dipólový moment $\mu \cdot 10^{30}$ [C.m]	5,79	3,56	2,62	1,27

Sloučeniny halogenů – halogenovodíky a halogenidy



$\text{PCl}_3, \text{PBr}_3$

Vliv vodíkových můstků na t.v.

HF (g) a kyselina fluorovodíková reaguje s oxidem křemičitým (a tedy i se sklem) za vzniku fluoridu křemičitého:



Sloučeniny halogenů – halogenovodíky a halogenidy

Kyselina jodovodíková a bromovodíková podléhají při styku se vzduchem oxidaci a uvolňuje se halogen.

K vytěsnění těchto halogenovodíků nelze použít kyselinu sírovou pro její oxidační účinky \Rightarrow



Menší množství kyseliny jodovodíkové je možno připravit např. reakcemi jodu se sulfanem:

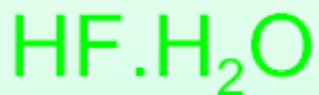


nebo s hydrazinem ve vodě:



Sloučeniny halogenů – halogenovodíky a halogenidy

Volné halogenovodíky tvoří s vodou definované hydráty



Vodné roztoky halogenovodíků

označujeme jako ***kyseliny halogenovodíkové***.

Síla těchto kyselin roste s rostoucím atomovým číslem halogenu.

Kyselina fluorovodíková se chová jako slabá kyselina s $pK_a = 3,14$ při 25 °C (důsledek tvorby vodíkových můstků),

Následující kyseliny halogenovodíkové jsou silné kyseliny, které jsou ve vodných roztocích zcela disociovány.

Všechny halogenovodíky tvoří s vodou **azeotropní směsi**:

HF 35 %

HCl 20 %

HBr 48 %

HI 57 %

Koncentrovaná **kyselina fluorovodíková** přichází na trh nejčastěji o koncentraci 40 %, koncentrovaná **kyselina chlorovodíková** 36 %.

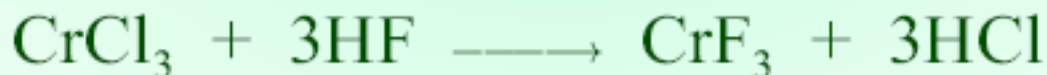
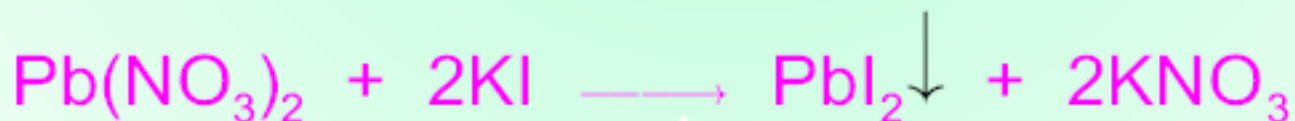
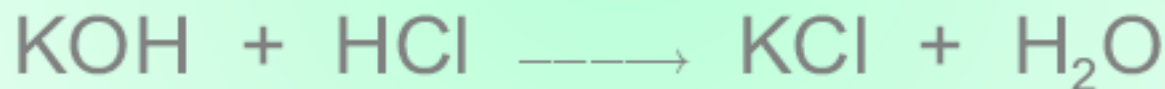
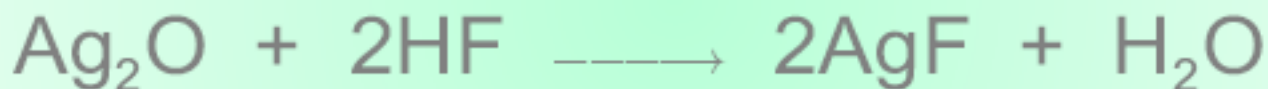
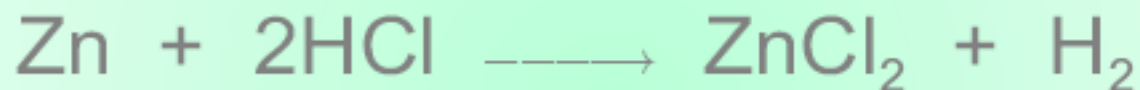
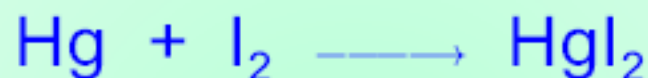
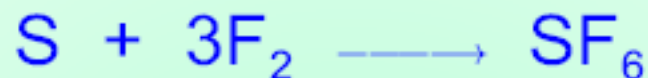
Posledně jmenovaná kyselina má značný praktický význam a je vyráběna pro průmyslové účely ve velkých množstvích.

Sloučeniny halogenů – halogenovodíky a halogenidy

Iontové

Polymerní

Molekulové



Sloučeniny halogenů – iontové halogenidy

- Iontové halogenidy, vazba má do značné míry iontový charakter
- Je možno chápat jako soli halogenovodíkových kyselin.
- Patří sem kromě halogenidů alkalických kovů a kovů alkalických zemin i halogenidy některých přechodných kovů (prvků vzácných zemin a thoria).
- S rostoucím poměrem náboje iontu k jeho poloměru se zvyšuje kovalentní charakter vazby.
- S rostoucím poloměrem halogenidového aniontu se zvyšuje jeho polarizovatelnost a tím rovněž kovalentní charakter vazby.
- Halogenidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin představují základní strukturní typy iontových sloučenin (typ NaCl, CsCl, CaF₂ apod.)
- Většina těchto halogenidů se vyznačuje vysokými teplotami tání a v roztaveném stavu vede elektrický proud.
- Pokud jsou rozpustné ve vodě, chovají se většinou jako silné elektrolyty.

Sloučeniny halogenů – iontové halogenidy

Ve vodě rozpustné halogenidy se z roztoků vylučují často jako krystalohydráty



Některé z nich lze dehydratovat prostým zahříváním hydrátu



jiné se při tomto procesu hydrolyzují



V některých případech je možno získat bezvodé soli zahříváním jejich hydrátů v proudu suchého halogenovodíku nebo odstraněním vody vhodným dehydratačním činidlem:



Sloučeniny halogenů – iontové halogenidy

- Ve vodě špatně rozpustné chloridy, bromidy a jodidy jsou :



- Velmi špatně jsou ve vodě rozpustné **fluoridy kovů alkalických a vzácných zemin**.
- **Chlorid a bromid rtuťnatý** nejsou ve vodných roztocích prakticky vůbec disociovány,
- Rozpouštějí se jako ve formě nedisociovaných elektroneutrálních molekul **HgX₂**.

Sloučeniny halogenů – kovalentní halogenidy

Strukturně velmi pestrá skupina látek

Jednoduché molekuly

zachovávají si molekulovou strukturu i v pevném stavu



halogenidy nekovů – S, N, P, ale i polokovů, jako např. Si, Te, Se, As, Sb.

- vesměs kapaliny, které vedou velmi špatně elektrický proud.
- mají relativně nízké teploty tání a varu,
- většinou plynné, nebo kapalné, případně snadno sublimující látky

Sloučeniny halogenů – kovalentní halogenidy

Vysoce kondenzované systémy

s nekonečnými atomovými strukturami, vytvářejícími řetězce, vrstvy, případně prostorové systémy.

⇒ halogenidy kovů s elektronegativitami v intervalu asi 1,5 – 2,2 v oxidačních stupních III a II (výjimečně I).

Řada chloridů s vrstevnatou strukturou typu CdCl_2

(bezvodý CrCl_3 , FeCl_2 , MnCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 aj.).

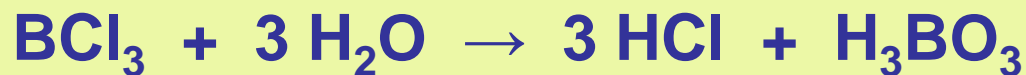
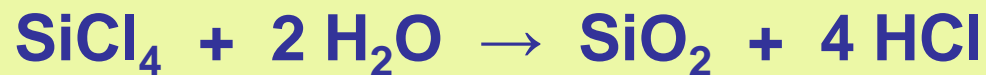
Ve srovnání s iontovými halogenidy mají rovněž nižší teploty tání a varu, případně snáze sublimují.

Některé z nich zachovávají dimerní uspořádání i v plynném stavu.

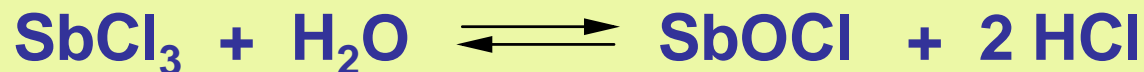


Sloučeniny halogenů – kovalentní halogenidy

Některé halogenidy se vodou prudce hydrolyzují za vzniku příslušného halogenovodíku. Těchto reakcí se využívá k jejich přípravě.



V některých případech, např. použijeme-li k hydrolyze vodný roztok příslušné kyseliny, dochází jen k částečné hydrolyze, která vede ke vzniku halogenoxidů:



Pozn.:

Tyto reakce mají charakter rovnováh a hydrolyza může být značně potlačena přidávkem příslušné kyseliny do reakční směsi a tím posunutí rovnováhy ve prospěch výchozích reaktantů.

Sloučeniny halogenů – kovalentní halogenidy

SF₆, CF₄, NF₃, CCl₄ apod.

jsou značně inertní, nereagují s vodou, ani se s ní nemísí.

Tuto skutečnost vysvětlujeme nepřítomností vhodných orbitalů (vakantních *d* orbitalů) na centrálním atomu.

Pravděpodobný mechanismus hydrolyzy je založen na přijetí volného elektronového páru lokalizovaném na atomu kyslíku v molekule vody vhodným vakantním orbitalem na centrálním atomu těchto halogenidů.

Sloučeniny halogenů – polyhalogenidy

Halogenidové anionty, které vznikají disociací halogenidů v roztocích mají schopnost vytvářet s molekulami volných halogenů dukty,



Schopnost tvořit polyhalogenidy roste s rostoucím atomovým číslem



U jodu jsou známy polyhalogenidy až do



Adovat se mohou i molekuly nestejných halogenů a interhalogenových sloučenin:



Tuhé polyhalogenidy alkalických kovů se snadno rozkládají na volný halogen a halogenid.

Interhalogeny

Chemická podobnost halogenů je jednou z příčin, proč jsou schopny vytvářet sloučeniny označované jako *interhalogeny*.

Interhalogenové sloučeniny jsou těkavé nízkomolekulární látky.

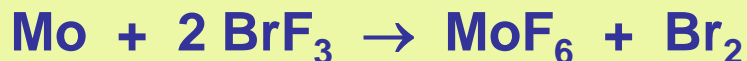
- Jsou velmi reaktivní a svou reaktivitou velmi připomínají volné halogeny.
- Mají žlutou, červenou nebo hnědočervenou barvu a vznikají nejčastěji přímou syntézou.
- S vodou reagují za vzniku HY a kyslíkaté kyseliny elektropozitivnějšího halogenu s odpovídající oxidačním stavem halogenu X:



- V bezvodém prostředí tvoří v některých případech s halogenidovými ionty komplexní iontové interhalogenové sloučeniny, např.:



- Některé z interhalogenů nalézají využití jako halogenační činidla:



typ	vzorec	vlastnosti	Struktura
XY	CIF	bezbarvý plyn teplota tání -156 C teplota varu -101 C	<i>sp</i> lineární
	BrF	světle hnědý plyn teplota tání -33 C teplota varu 20 C	
	IF	nestálý při 20 C	
XY ₃	CIF ₃	bezbarvý plyn teplota tání -83 C teplota varu 12 C	<i>sp³d</i> tvar „T“
	BrF ₃	žl. zelená kapalina teplota tání $8,8\text{ C}$ teplota varu 126 C	
XY ₅	CIF ₅	plyn	<i>sp³d²</i> tetragonální pyramida
	IF ₅	bezbarvá kapalina teplota tání $9,6\text{ C}$ teplota varu 97 C	
XY ₇	IF ₇	bezbarvý plyn teplota tání $5,5\text{ C}$ sublimuje $4,5\text{ C}$	<i>fsp³d²</i> pentagonální bipyramida

Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

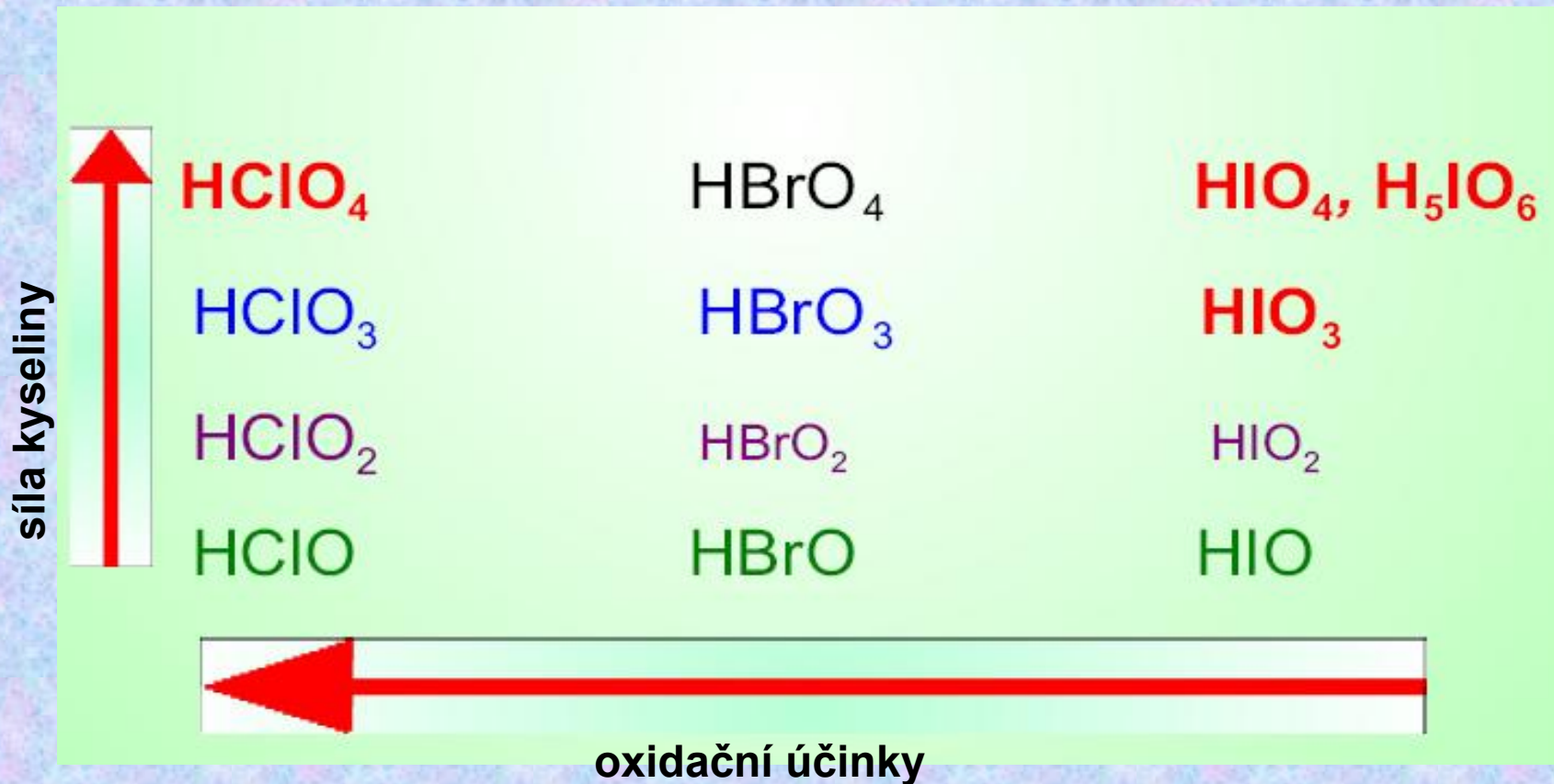
Oxidy

Cl_2O – chlorný ClO_2 – chloričitý Cl_2O_6 – chlorový Cl_2O_7 – chloristý

Br_2O – bromný a BrO_2 – bromičitý

I_2O_5 - jodičný

Oxokyseliny halogenů

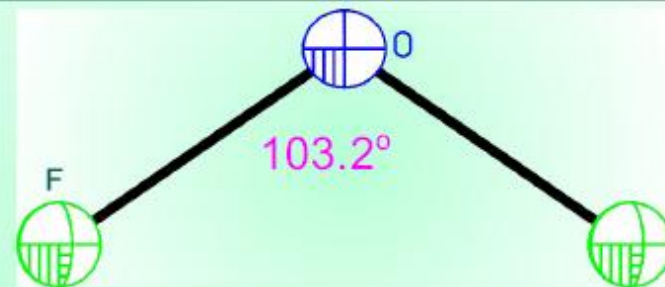


Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

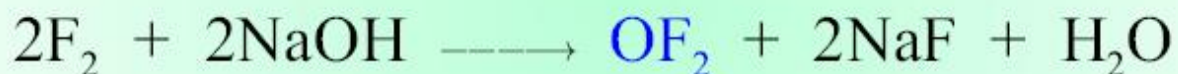
Fluoridy kyslíku

Difluorid kyslíku OF_2

b.v. $-145\text{ }^\circ\text{C}$



2 % roztok



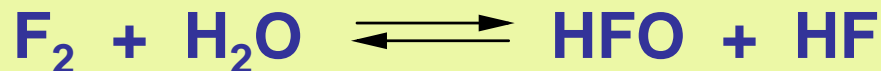
Difluorid dikyslíku O_2F_2

Difluorid tetrakyslíku O_4F_2

Oproti například oxidům chloru, je tento fluorid neexplozivní a poměrně stálý.

Chová se však jako velmi silné oxidační činidlo.

Fluorací ledu při nižších teplotách vzniká velmi nestálá „kyselina fluorná“:



Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

Oxidy chloru - poměrně nestálé endotermní látky, které se rozkládají za výbuchu na kyslík a chlor.

Oxid chlorný Cl_2O

b.v. 2 °C

Příprava reakcí chloru s oxidem rtuťnatým za chlazení vzniká Cl_2O :



Průmyslově se získává oxid chlorný reakcí chloru s vlhkým uhličitanem sodným:



Jde o žlutohnědý plyn, který se po zahřátí explozivně rozkládá.

Je *anhydridem kyseliny chlorné*:



Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

Kyselina chlorná

vzniká při reakci chloru s vodou



- nestálá slabá kyselina ($pK_a = 7,47$ při 25 °C)
- postupně se rozkládá za vzniku kyslíku, chloru a kyseliny chlorečné.
- má silné oxidační účinky



- ⇒ oxiduje soli chromité na chromany,
- ⇒ hydroxid olovnatý na oxid olovičitý.

Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny



mimo σ -vazbu Cl – O se uplatňuje slabá interakce π_d mezi d orbitaly na atomu chloru a vhodně orientovaným p orbitalem na atomu kyslíku

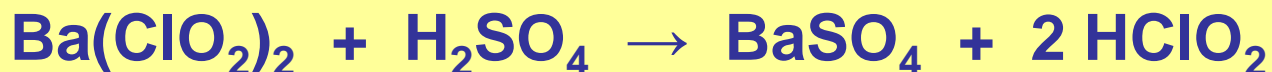
- ve vodných roztocích značně hydrolyzují.
- Připravit se dají reakcí chloru se silně chlazenými roztoky alkalických hydroxidů, nebo elektrolýzou roztoků chloridu sodného při neoddělených elektrodových prostorech opět za silného chlazení.
- Roztoky chlornanů mají bělicí a desinfekční účinky.
- Roztokem chlornanu sodného je například čisticí a desinfekční prostředek známý jako **SAVO**.
- Ve velkých množstvích se rovněž vyrábí tzv. **chlorové vápno**, které má složení nejbližší vzorci **Ca(ClO)Cl** (chlorid-chlornan vápenatý), které slouží jako účinné desinfekční činidlo.
- Při vyšších teplotách se chlornany disproportionují za vzniku chlorečnanu a chloridu:



Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

Kyselina chloritá a chloritany

➤ volná **kyselina chloritá** je velmi nestálá a je možno připravit její zředěné roztoky, například vytěsněním z jejich solí:



➤ středně silná kyselina s hodnotou $pK \approx 2$.

➤ má silné oxidační účinky

Chloritany vznikají vedle chlorečnanu reakcí oxidu chloričitého s roztoky alkalických hydroxidů:



Chloritany mají rovněž silné oxidační a dezinfekční účinky.

Anion má lomený tvar s úhlem O—Cl—O $110,5^\circ$ což je v souladu s předpokladem hybridizace sp^3 centrálního atomu.

Vazby Cl—O mají z důvodů interakce π_d částečně násobný charakter.

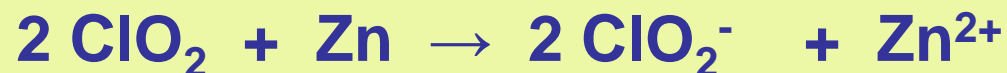
Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

Chloritany

- lze připravit reakcí oxidu chloričitého s roztoky peroxidů:



- nebo reakcí se zinkovým prachem



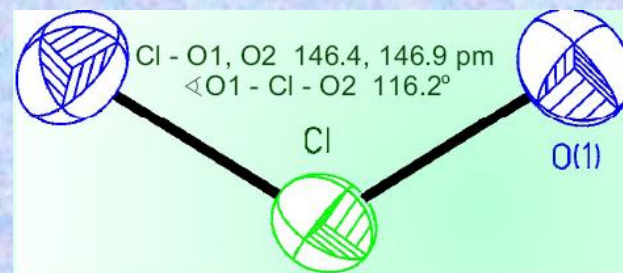
- zahříváním vodných roztoků se chloritany disproportionují:



Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

Oxid chloričitý

b.v. 11°C



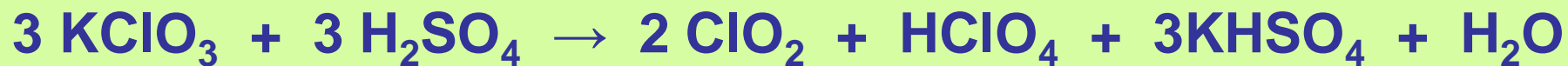
Žlutohnědý plyn, který lze snadno zkapalnit.

V kapalném stavu a ve vysokých koncentracích je značně nestálý a snadno exploduje.

Rozpouští se za vývoje tepla velmi dobře ve vodě, roztok je tmavozelený a obsahuje až 8 g oxidu na 1000 g vody.

Z tohoto roztoku lze získat hydrát oxidu chloričitého s proměnlivým složením

Vznik ClO₂



nebo lépe (bezpečněji) s kyselinou šťavelovou:



Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

Pozor!

Přelití pevného chlorečnanu koncentrovanou kyselinou sírovou je velmi nebezpečné. V případě přítomnosti organických látek v takové směsi, dojde k okamžitému výbuchu. Pokud nejsou organické látky přítomny může explodovat samotný oxid chloričitý.

Ve velmi čisté podobě vzniká rovněž reakcí:



Laboratorně a průmyslově se získává reakcí:



Oxid chloričitý se uplatňuje:

- zejména v bělicím procesu při výrobě celulózy, neboť ji nepoškozuje
- jako dezinfekční prostředek v ochraně předmětů kulturního dědictví

Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

Kyselina chlorečná



- v čisté podobě ji nelze připravit
- samovolně se rozkládá při koncentracích nad 30 % za vzniku chloru, kyseliny chloristé a kyslíku a při vyšších koncentracích vzniká ještě oxid chloričitý.



- roztoky kyseliny chlorečné mají velmi silné oxidační účinky.

Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

Chlorečnany

Chlorečnany vznikají disproportionací chloru v horkých roztocích hydroxidů alkalických kovů nebo alkalických zemin



Výroba chlorečnanu draselného Liebigovou metodou



Obě soli se rozdělují následnou krystalizací, založenou na velkých rozdílech v rozpustnosti obou solí ve vodě.

Dnes se však vyrábějí chlorečnany výhradně elektrolýzou téměř nasycených roztoků chloridu sodného při neoddělených elektrodových prostorech a za horka.

Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

Vlastnosti chlorečnanů

Čisté chlorečnany alkalických kovů se termicky rozkládají za vzniku chloristanu:



ale současně také v přítomnosti nečistot, nebo katalytickým účinkem např. oxidu manganického již za nižších teplot.



Chlorečnan draselný je součástí pyrotechnických výrobků jako například směsi na výrobu zápalkových hlaviček.

Chlorečnan sodný – TRAVEX (herbucid)

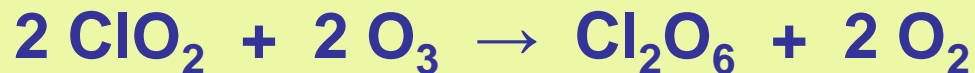
Pozor !

Směsi chlorečnanů s organickými látkami velmi snadno vybuchují!

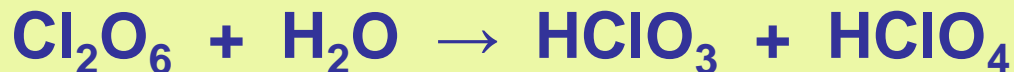
Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

Oxid chlorový t. v. 4 °C

Tmavočervená kapalina, vzniká působením ozonu na oxid chloričitý



Hydrolyza vede k disproportionaci



S roztoky hydroxidů reaguje oxid chlorový za vzniku **ekvimolární směsi chlorečnanu a chloristanu**.

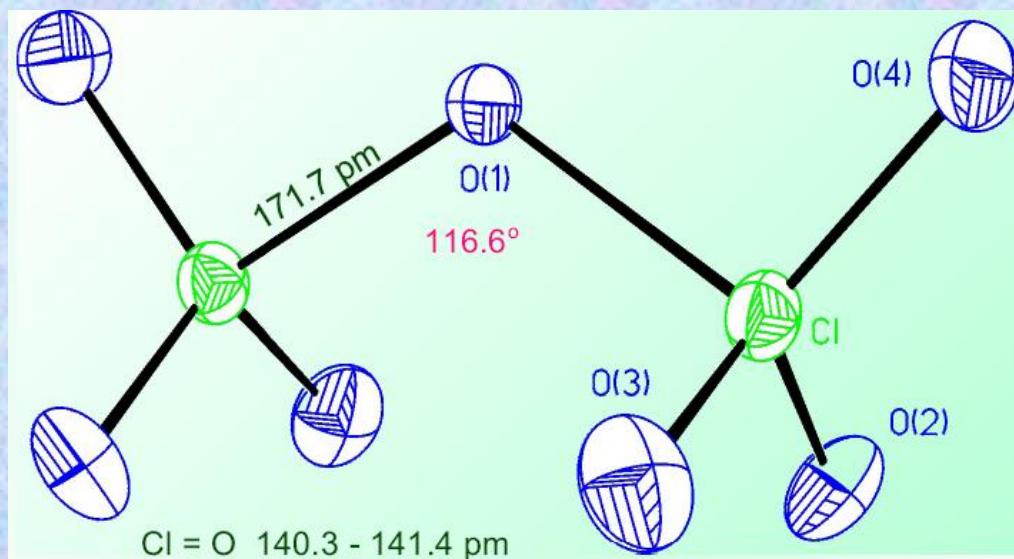
Reakce s chloridem nitrosylu



Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

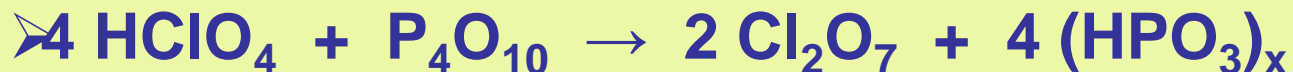
Oxid chloristý t. v. 83 °C

bezbarvá olejovitá kapalina



➤ Snadno vybuchuje prudkým zahřátím nebo stykem s organickými látkami

➤ Vzniká dehydratací bezv. kyseliny chloristé P₄O₁₀ při teplotě -10 °C



➤ Z reakční směsi ho lze získat snadno opatrnou vakuovou destilací

➤ Jeho reakcí s vodou vzniká zpět kyselina chloristá, je tedy jejím anhydridem

Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

Kyselina chloristá



- Z reakční směsi se izoluje vakuovou destilací jako bezvodá.
- V prodeji je 72 % kyselina (azeotropní směs s teplotou varu 203 °C)
- Tato velmi silná kyselina (prakticky nesilnější známá kyselina) se s vodou mísí v každém poměru a její roztoky jsou stálé.
- S vodou tvoří pevný monohydrát, který je možno formulovat jako chloristan hydroxonia $\text{H}_3\text{O}^+ \text{ClO}_4^-$

I tato kyslíkatá kyselina chloru má silné oxidační účinky, ale je kineticky značně inertní a ve zředěných roztocích probíhají její reakce velmi pomalu.

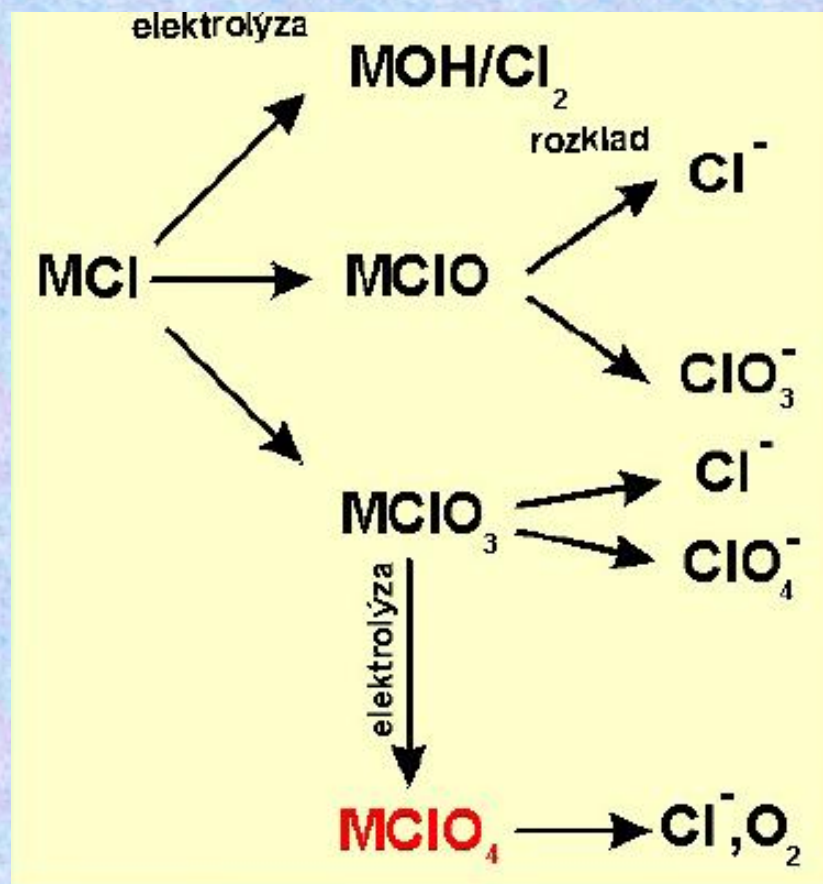
Pozor !

V koncentrovaném stavu již při koncentracích kolem 70 % však při styku s oxidovatelnými látkami, zejména organickými, vybuchuje.

Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

Chloristany

- **Chloristany** se průmyslově vyrábějí elektrolytickou oxidací chlorečnanů (ocelová katoda, anoda z platiny nebo oxidu olovičitého)
- Využití nacházejí zejména jako zdroj pro výrobu kyseliny chloristé a při výrobě **chloristanu amonného**, který slouží v současnosti k výrobě tuhých paliv pro pohonné systémy raket.
- **Chloristan draselný** je rovněž využíván jako součást pyrotechnických složí.
- **Chloristan hořečnatý** je silně hygroskopický a má využití jako sušidlo pod označením *anhydron*.
- **Chloristan hořečnatý** slouží rovněž jako pevný elektrolyt v tzv. suchých člancích.



Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

Oxid bromný



S vodou reaguje oxid bromný za vzniku kyseliny bromné



Kyselina bromná

vzniká disproportionační hydrolýzou bromu (podobně jako u chloru)



Její soli vznikají rovněž obdobně jako je tomu u chloru, reakcí bromu s roztoky alkalických hydroxidů za silného chlazení:



Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

Oxid bromičitý

je produktem reakce ozonu s bromem při teplotě - 78 °C v CF₃Cl jako rozpouštědle:

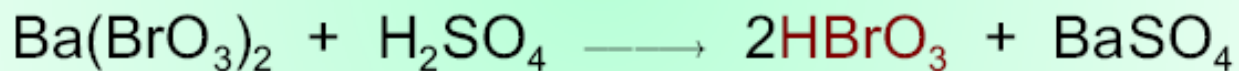
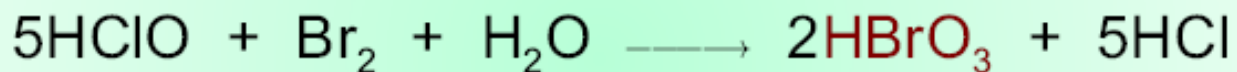


Oxid bromičitý se disproportionuje v roztocích alkalických hydroxidů:



Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

Kyselina bromičná



Chemicky se vodné roztoky kyseliny bromičné podobají kyselině chlorečné, mají silné oxidační účinky.

Volný brom se disproportionuje v horkých roztocích alkalických hydroxidů obdobně jako chlor:



Bromičnany

jsou termicky nestálé a při žhání se rozkládají



Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

Kyselina bromistá

Větší množství bylo poprvé připraveno oxidací bromičnanu vodným roztokem XeF₂:



Kyselinu bromistou lze bez rizika zahustit na koncentraci asi 55%.

Volná, koncentrovaná bromistá je silné oxidační činidlo, které rychle rozpouští i korozi vzdorné oceli.

Bromistany

V současnosti se však připravují bromistany výhradně reakcí:



Zředěné roztoky bromistanů se chovají jako mírná oxidační činidla.

Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

Oxidy jodu

Jediným pravým oxidem jodu je I_2O_5 +



Oxid jodičný

➤ lze získat termickou dehydratací kyseliny jodičné při 240 °C



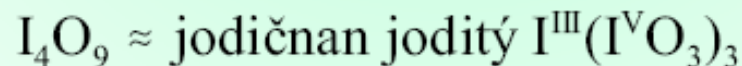
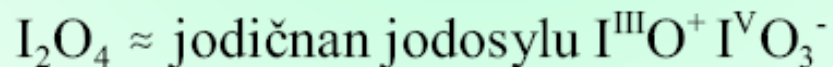
➤ dalším zahříváním nad 300 °C dochází k rozkladu oxidu na prvky.

➤ oxid jodičný je anhydridem kyseliny jodičné.

Detekce CO



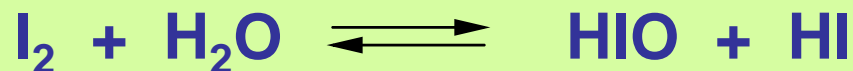
Ostatní binární sloučeniny jodu s kyslíkem



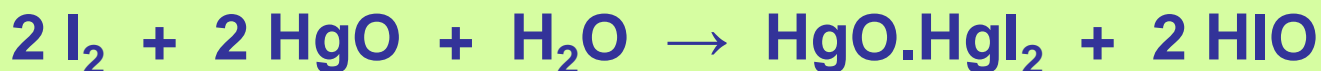
Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

Kyselina jodná - nestabilní, velmi slabá kyselina

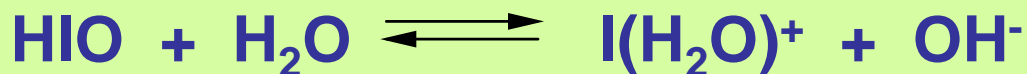
Vzniká podobně jako chloru a bromu reakcí prvku s vodou



nebo reakcí jodu s oxidem rtuťnatým



Ve vodných roztocích se může ionizovat i jako zásada:

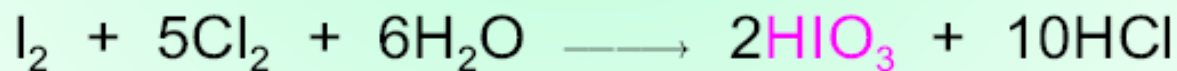
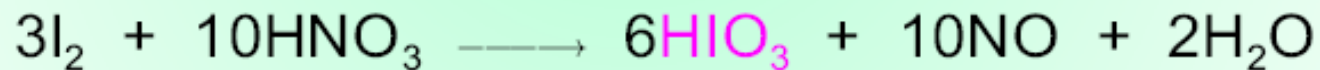


- Má oxidační účinky a rozkládá se disproportionačně na jodičnan a jodid.
- Její soli vznikají obdobně jako chlornany a bromnany reakcí volného jodu s chlazenými roztoky alkalických hydroxidů

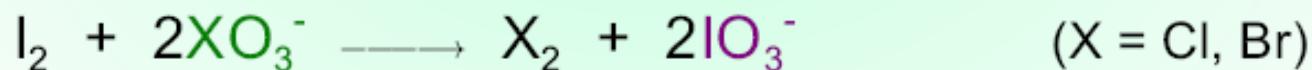


Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

Kyselina jodičná



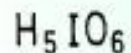
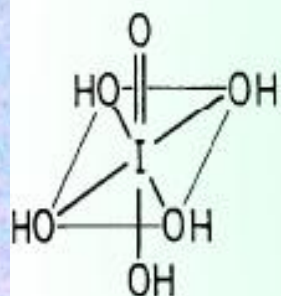
Jodičnany



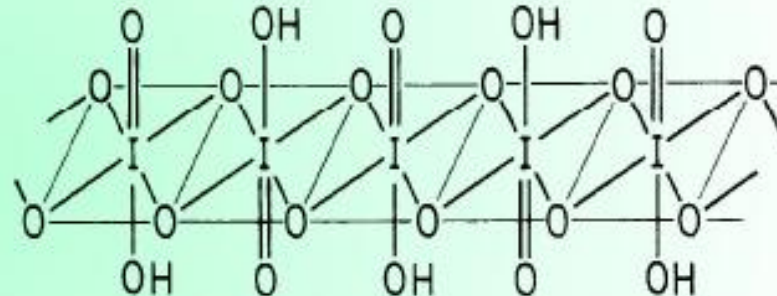
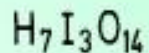
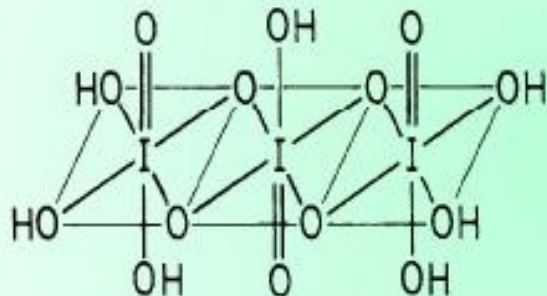
Kyselina i soli mají silné oxidační účinky.

Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

Kyseliny jodisté



kyselina
orthojodistá



kyselina metajodistá

Tetraoxojodistany je možno připravit také oxidací jodičnanu chlornanem



Sloučeniny halogenů – kyslíkaté sloučeniny

Kyselina pentahydrogenjodistá (orthoiodistá)

Vzniká termickým rozkladem některých jodičnanů



Soli této kyseliny vznikají rovněž oxidací jodičnanů chlorem v alkalickém prostředí



Termický rozklad kyseliny probíhá na oxid jodičný, kyslík a vodu.

Vlastnosti kyseliny jodisté

- Silné oxidační účinky,
- Oxiduje například ionty Mn(II) ve vodném prostředí kvantitativně až na manganistany.
- Na rozdíl od chloristanů, vystupuje anion ochotně jako ligand v komplexních sloučeninách
- Oktaedrické anionty hexaoxojodistanové mohou vázat bidentátně za vzniku chelátového kruhu
- Uplatňuje se jako jeden z ligandů stabilizujících centrální atomy ve vysokých oxidačních stupních.

ASTAT

- Chemie astatu je málo prozkoumána (radioaktivní prvek s velmi krátkým poločasem přeměny)
- ^{211}At má poločas rozpadu 7,21 hodin, bez praktického významu.
- Astat může existovat v oxidačních stupních 0, -I, V a možná I (nebo III) a VII.
- Je jediným halogenem, který v oxidačním stupni 0 až V nepodléhá disproportionačním reakcím.
- Astat poskytuje interhalogenové sloučeniny typu AtX , extrahovatelné do chloridu uhličitého.
- Jediné praktické využití by mohlo být v lékařství, kde jeho použití k ničení nemocných tkání štítné žlázy by bylo vhodnější, než v současnosti praktikované aplikace radioaktivního jodu.

VIII. skupina PS - Vzácné plyny

Helium, neon, argon, krypton, xenon, radon

He, Ne a Ar netvoří žádné známé stabilní sloučeniny.

Sloučeniny **Kr a Xe** jsou známy.

Rn je patrně schopen tvořit stabilní fluoridy, případně i další sloučeniny, ale vzhledem k tomu, že nemá žádné stabilní izotopy, nelze očekávat valný význam těchto sloučenin.

Vzácné plyny - vlastnosti

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
atomové číslo	2	10	18	36	54	86
relativní atomová hmotnost	4,00260	20,179	39,948	83,80	131,29	222
teplota tání C	-	-248,61	-189,37	-157,2	-111,8	-71
teplota varu C	-268,93	-246,06	-185,86	-153,35	-108,13	-62
I. ionizační potenciál (eV)	24,58	21,56	15,76	14,00	12,13	10,75
výparné teplo (kJ/mol)	0,08	1,74	6,52	9,05	12,65	18,1
rozp. ve vodě (cm ³ /kg)	8,61	10,5	33,6	59,4	108,1	230

Vzácné plyny - výskyt

Helium:

- druhý nejrozšířenější prvek v nám známé oblasti vesmíru (23%).
- vzniká v nitrech hvězd jako produkt jaderné fuze atomů vodíku.
- helium, které se vyskytuje na Zemi, je stejně jako ^{40}Ar produktem radioaktivního rozpadu (^4He vzniká α -rozpadem z těžkých prvků, ^{40}Ar vzniká z ^{40}K záchytem elektronu tzv. K-záchytem).
- vzácné plyny tvoří asi 1 % zemské atmosféry.
- **He** se levněji získává ze zásob zemního plynu po zkapalnění ostatních složek. Jeho obsah značně kolísá podle naleziště plynu v rozsahu 0,4-7 %.

Neon, argon, krypton, xenon- ve vzduchu

Radon se získává jako produkt radioaktivního rozpadu Ra.

Využití Rn je pro jeho krátký poločas rozpadu (3,824 dne) značně omezeno.

Radon rovněž představuje určitý problém související s životním prostředím. Tzv. radioaktivní emanace, uvolňován z hornin (např. ze žuly) a může se nahromadit ve škodlivých koncentracích v obytných prostorech.

Vzácné plyny - použití

Využití He a Ar spočívá zejména v jejich inertnosti, zejména v metalurgii při chemických syntézách - vytváření inertní atmosféry např. při svařování.

Helium

- jako nosný plyn v plynové chromatografii a
- má stále větší význam v souvislosti s praktickým využíváním supravodivosti, protože má nejnižší teplotu varu ze všech prvků a slouží tedy jako chladivo v kryotechnice
- má současně v plynném stavu vysokou teplotní vodivost ⇒ chladicí medium ve vysokoteplotních jaderných reaktorech.

Vzácné plyny - klathráty

Název tohoto typu látek je odvozen z latinského *clathratus* (uzavřený do klece).

Pojem hostitele a hosta

Tvoří je **Ar, Kr, a Xe** (host) ale také jiné, molekulární plyny (SO_2 , O_2 , N_2 , CO), případně i jiné molekuly.

Jedná se o zvláštní uspořádání molekul v krystalu „hostitele“, kde subsystém vazeb vytváří dutiny, do kterých mohou být uzavřeny atomy, nebo molekuly obecně různých látek, které jsou v nich pak vázány pouze slabými van der Waalsovskými silami.

Tyto látky mají nestechiometrické složení, které se blíží nějaké limitní hodnotě a nepovažujeme je za sloučeniny vzácných plynů ve smyslu tvorby chemické vazby.

Vzácné plyny - klathráty

- **Klathráty** jsou relativně stálé, ale plyn se z nich uvolňuje při teplotě tání.
- Vznikají krystalizací z vody nasycené plynem za tlaku 1- 4 MPa.
- Jejich praktické použití je spojeno s potřebou zabránit úniku radioaktivních izotopů vzácných plynů, které vznikají v jaderných reaktorech.
- Za vysokého tlaku se mohou tvořit klathráty, které obsahují až 20 % argonu.

Látkou, která vytváří klathráty s Ar, Kr, a Xe je například **hydrochinon**.
Jejich složení se blíží limitní hodnotě poměru **plyn : hydrochinon 1:3**.

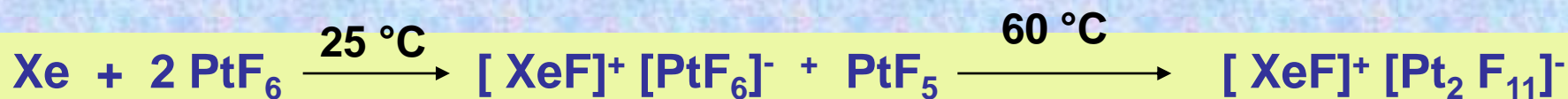
Další příklady: **8Kr. 46 H₂O**

Vzácné plyny – sloučeniny vzácných plynů

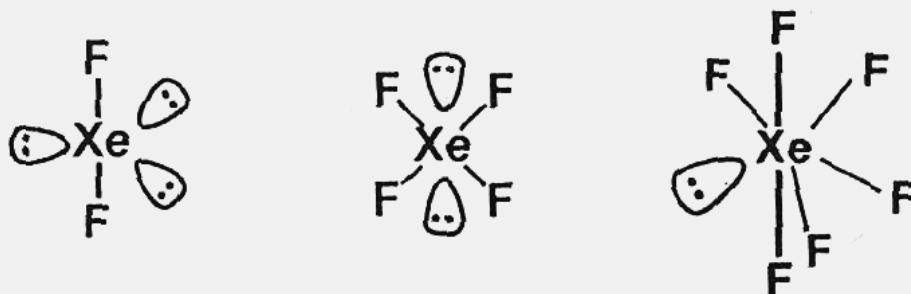
Stabilní izolovatelné chemické sloučeniny, charakterizovatelné jako chemická individua, tvoří pouze **Kr a Xe**.

Sloučeniny radonu lze těžko izolovat pro jeho vysokou aktivitu, která je příčinou jejich rychlé radiolýzy.

N. Bartlettem a D.H. Lochmanem v roce 1962, kdy byla připravena reakcí Xe s PtF₆ první jeho skutečná sloučenina .



Po tomto objevu však byly relativně rychle za sebou připraveny fluoridy **XeF₂** a **XeF₄**. Tyto reakce pak představují skutečný počátek chemie vzácných plynů.



Obr.č. 10.1. Fluoridy xenonu

Vzácné plyny – sloučeniny xenonu

Oxidační stav	Vzorec	Teplota tání (C)	Stereochemie	
II	XeF ₂	129	D _{∞h}	lineární
IV	XeF ₄	117,1	D _{4h}	čtvercová
VI	XeF ₆	49,5		deformovaný oktaedr
	XeOF ₄	-46	C _{4v}	čtvercová pyramida
	XeO ₂ F ₂	30,8	C _{2v}	
	CsXeOF ₅			deformovaný oktaedr
	KXeO ₃ F			čtvercová pyramida
	XeO ₃	exploduje	C _{3v}	pyramidální
VIII	XeO ₄	-35,9	T _d	tetraedr
	XeO ₃ F ₂	-54,1	D _{3h}	trigonálně bipyramidální
	Ba ₂ XeO ₆	>300 rozklad	O _h	oktaedr

Vzácné plyny – fluoridy

- Připravují se přímou syntézou, přičemž na vzájemném poměru $\text{Xe}:\text{F}_2$, tlaku a teplotě závisí složení získaného produktu.
- Reakce se provádějí v uzavřených niklových nádobách.
- Produkty jsou bílé krystalické látky.

XeF_2 komerčně dostupný, nemají tyto látky zatím praktického významu.

Z hlediska základního výzkumu však představují tyto sloučeniny velmi zajímavé objekty, zejména pokud jde o studium vazebných poměrů v nich.

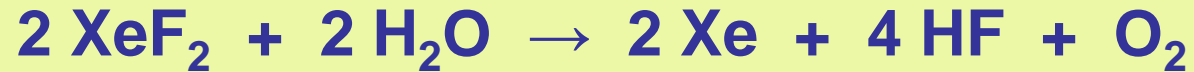
Pokud jde o sloučeniny dalších vzácných plynů, byly popsány některé sloučeniny kryptonu, z nichž nejlépe prostudovanou látkou je KrF_2 . Stabilní je ovšem jen do teploty kolem -153 °C .

Vzácné plyny – fluoridy xenonu

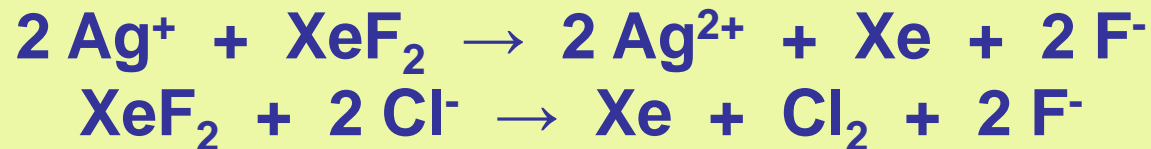
XeF₂

je lineární, dobře se rozpouští ve vodě a jeho roztoky jsou při teplotě kolem 0 °C a v neutrálním prostředí celkem stálé.

V přítomnosti zásad probíhá rychlá hydrolýza:



Vodný roztok XeF₂ je slabé fluorační a silné oxidační činidlo:



ale také:



a oxiduje rovněž i soli chromité až na chromany.

Vzácné plyny – fluoridy xenonu

XeF_4

Čtvercová molekula, symetrie D_{4h} .

- snadno sublimuje
- reakce jsou obdobné jako u XeF_2 , ale je silnějším fluoračním činidlem:



Hydrolýze však podléhá velmi snadno:



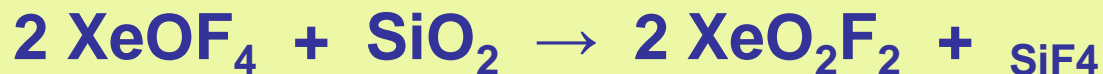
ale průběh hydrolýzy má složitý mechanismus.

Vzácné plyny – fluoridy xenonu

XeF₆

- je těkavější než fluorid xenoničitý.
- vodou se rozkládá velmi prudce a ve směsi produktů je opět obsažen explozivní oxid xenonový.

Fluorid xenonový je silným fluoračním činidlem, které napadá i sklo:



Tvar molekuly XeF₆ je podnes předmětem zájmu chemiků. Jisté je, že se v plynné fázi nejedná o jednoduchý oktaedr a v pevné fázi jsou známy nejméně čtyři různé formy XeF₆.

Vzácné plyny – fluorid-oxidy xenonu

Vznikají jak již bylo dříve zmíněno jako meziprodukty při velmi opatrné hydrolýze, např.:



nebo reakcí fluoridů, případně jiných fluorid oxidů s oxidy:



Jsou to těkavé, bezbarvé kapaliny, nebo nízkotající látky, které podléhají ve vodných roztocích hydrolýze.

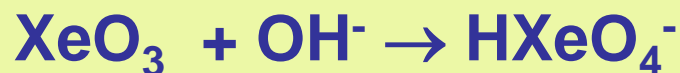
Existují sice sloučeniny s vazbami Xe-N a Xe-C, které však nejsou příliš stabilní.

Vzácné plyny – kyslíkaté sloučeniny xenonu

XeO₃

- je velmi nebezpečný, silně explozivní
- Vzniká hydrolýzou fluoridů xenonu
- Ve vodě je velmi silným oxidačním činidlem.
- Jeho reakce jsou však pomalé (je kineticky inertní).
- tyto roztoky bývají označovány jako kyselina xenonová a jsou stálé, pokud neobsahují oxidovatelné látky, nebo zásady.

V zásaditém prostředí vznikají přechodně xenonany:



ale ty se zvolna disproportionují za vzniku **xenoničelanů a volného xenonu**:



Vzácné plyny – kyslíkaté sloučeniny

Xenoničelany

výhradně se získávají srážením roztokem XeO_3 s roztokem NaOH za přítomnosti ozonu.



koncentrovanou kyselinou sírovou se rozkládá za chladu, kdy lze připravit XeO_4 , plyn, který je podobně jako XeO_3 , silně explozivní.