

Zdeněk Mička, David Havlíček, Ivan Lukeš,  
Jiří Mosinger, Pavel Vojtíšek

# Základní pojmy, příklady a otázky z anorganické chemie



UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE  
NAKLADATELSTVÍ KAROLINUM  
PRAHA 2003

Středočeská vědecká knihovna v Kladně



3179353975

# OBSAH

<b>Předmluva</b> .....	<b>3</b>
<b>1. CHEMICKÉ NÁZVOSLOVÍ</b> (Z.Mička, J.Mosinger).....	<b>7</b>
1.1. Obecné zásady.....	7
1.2. Oxidační číslo.....	8
1.3. Názvy iontů.....	10
1.4. Názvosloví oxidů.....	11
1.5. Podvojně sloučeniny s vodíkem, bezkyslíkaté kyseliny.....	12
1.6. Soli bezkyslíkatých kyselin.....	13
1.7. Oxokyseliny.....	14
1.8. Soli oxokyselin.....	16
1.9. Funkční deriváty oxokyselin.....	18
1.9.1. Deriváty vzniklé substitucí atomu kyslíku.....	18
1.9.2. Deriváty vzniklé substitucí -OH skupiny.....	19
1.10. Podvojně, potrojně atd. soli, smíšené soli.....	20
1.10.1. Kationty.....	20
1.10.2. Anionty.....	21
1.11. Krystalosolváty a adiční sloučeniny.....	21
1.12. Podvojně oxidy a hydroxidy.....	22
1.13. Organokovové sloučeniny.....	22
1.14. Koordinační sloučeniny.....	22
1.14.1. Základní pojmy.....	22
1.14.2. Vzorce a názvy jednojaderných komplexů - obecná pravidla.....	23
1.14.3. Názvy ligandů a jejich zkratky.....	24
1.14.4. Izomerie koordinačních sloučenin.....	26
1.14.5. Komplexní sloučeniny s můstkovými ligandy.....	29
1.14.6. Vícejaderné komplexy s vazbou mezi centrálními atomy.....	29
1.14.7. Koordinační sloučeniny s nenasycenými molekulami a skupinami.....	29
1.14.8. Heteropolykyseliny a jejich soli.....	30
<b>2. CHEMICKÉ ROVNICE</b> (Z.Mička, J.Mosinger).....	<b>36</b>
2.1. Obecné zásady.....	36
2.2. Jednoduché chemické rovnice.....	37
2.3. Oxidačně-redukční rovnice.....	41
<b>3. CHEMICKÁ VAZBA</b> (Z.Mička, I.Lukeš, P.Vojtíšek).....	<b>54</b>
3.1. Výstavba elektronového obalu.....	54
3.2. Kovalentní a iontová vazba.....	63
3.3. Molekulové orbitály.....	69
3.4. Tvary a symetrie molekul nepřechodných prvků.....	75
3.5. Vazba v koordinačních sloučeninách.....	82
<b>4. KRYSTALOGRAFIE A KRYSTALOCHEMIE</b> (Z.Mička, D.Havlíček).....	<b>88</b>
4.1. Geometrie krystalových mříží.....	88
4.2. Symetrie vnějšího tvaru a struktury krystalů.....	94
4.3. Krystalochemie, významné strukturální typy sloučenin.....	98
<b>5. SYSTEMATICKÁ ANORGANICKÁ CHEMIE V OTÁZKÁCH</b> (I.Lukeš).....	<b>103</b>
<b>DODATKY</b> .....	<b>129</b>

# 1. CHEMICKÉ NÁZVOSLOVÍ

## 1.1. Obecné zásady

České chemické názvosloví (nomenklatura) je podvojně, názvy velké většiny anorganických sloučenin jsou složeny z podstatného a přídavného jména. Podstatné jméno udává druh sloučeniny a je odvozeno od elektronegativnější části sloučeniny. Přídavné jméno charakterizuje elektropozitivní část sloučeniny a má zakončení vyjadřující její oxidační číslo (viz 1.2.). Název elektronegativní části (aniontu) je uváděn před názvem složky pozitivní - kationtu (např. chlorid sodný, síran draselný). Ve vzorci naopak předchází elektropozitivní část elektronegativní ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  apod).

Je-li elektronegativní část tvořena atomy jediného prvku, tvoří se její název připojením koncovky *id* (např. oxid, bromid, hydrid). Je-li elektronegativní část tvořena atomy více než jednoho prvku, lze atom jednoho z těchto prvků označit jako základní (centrální). Název elektronegativní části se pak vytvoří ze základu názvu centrálního atomu a zakončení podle příslušného oxidačního čísla (např. chlornan, dusičnan, viz 1.2., TAB.1.). Pro víceatomové skupiny je možno používat názvoslovných pravidel platných pro koordinační sloučeniny (viz.1.14).

K upřesnění počtu atomů, atomových skupin, iontů či ligandů používáme v názvu řecké jednoduché číslovkové předpony, v případě složitějších iontů či ligandů, kde by mohlo dojít k nejednoznačnosti, dáváme přednost násobným číslovkovým předponám.

Číslovkové předpony jednoduché:

<i>Číslo</i>	<i>Předpona</i>	<i>Číslo</i>	<i>Předpona</i>
1	mono	11	hendeka, undeka
2	di	12	dodeka
3	tri	19	nonadeka
4	tetra	20	íkosa
5	penta	21	henikosa
6	hexa	22	dokosa
7	hepta	23	trikosa
8	okta	29	nonakosa
9	ennea, nona	30	triakonta
10	deka	31	hentriakonta

Číslovkové předpony násobné:

Číslo	Předpona
2x	bis
3x	tris
4x	tetrakis
5x	pentakis
6x	hexakis
7x	heptakis
8x	oktakis

U polymerních sloučenin lze v názvu vyjádřit stupeň polymerizace přídavným jménem, které je složeno z příslušné číslovky a koncovky *-merní*.

Příklady:

vzorec	název
$N_2O_4$	oxid dusičitý dimerní
$(SO_3)_x$	oxid sírový polymerní
$Al_2Cl_6$	chlorid hlinitý dimerní

## 1.2. Oxidační číslo

Oxidační číslo prvku je základním pojmem, na němž je vybudováno názvosloví anorganické chemie.

Oxidační číslo prvku v jakémkoliv chemickém stavu je elektrický náboj, který by byl přítomen na atomu prvku, kdyby elektrony v každé vazbě z tohoto atomu vycházející náležely elektronegativnějším partneru. Z definice vyplývá, že atomy v základním stavu (např. Fe) a ve stejnojaderných molekulách ( $Cl_2$ ,  $P_4$ ) mají oxidační číslo rovno nule. Součet oxidačních čísel prvků vynásobených počtem jejich atomů v molekule je roven nule a v případě iontu odpovídá jeho náboji. Při určování oxidačních čísel můžeme využít i dalších pravidel:

- 1) Vodík má ve sloučenině oxidační číslo I s výjimkou hydridů kovů a hydrido-sloučenin
- 2) Kyslík má oxidační číslo -II s výjimkou peroxidů, peroxosloučenin a sloučenin s fluorem
- 3) Fluor má vždy oxidační číslo -I
- 4) Kovy mají ve sloučeninách jen kladná oxidační čísla s výjimkou některých komplexních sloučenin
- 5) Maximální kladné oxidační číslo prvku nemůže být vyšší než je číslo skupiny periodické soustavy, do které je zařazen s výjimkou některých přechodných kovů (Cu, Ag, Au).

Oxidační číslo tak jak bylo zavedeno, je pojem formální a v mnoha případech neodpovídá skutečné elektronové konfiguraci v molekule. Potíže s určováním oxidačního čísla mohou nastat v těch případech, jsou-li ve sloučenině vázány prvky se stejnou hodnotou elektronegativity, např. u  $\text{NCl}_3$ . V takových případech rozhoduje o hodnotě oxidačního čísla prvku chemické chování sloučeniny.

K označení oxidačních čísel prvků používáme římských číslic (u záporných s uvedením znaménka před číslicí). V českém anorganickém názvosloví vyjadřujeme oxidační čísla pomocí obecně platných zakončení - viz TAB.1.

TAB.1.

Kladné oxidační číslo	Zakončení u kationtů	Zakončení u aniontů (řídí se ox. stupněm základního prvku)
I	-ný	-nan
II	-natý	-natan
III	-itý	-itan
IV	-ičitý	-ičitan
V	-ečný, -ičný	-ečnan, ičnan
VI	-ový	-an
VII	-istý	-istan
VIII	-ičelý	-ičelan

V případě záporného oxidačního čísla prvku používáme u aniontů zakončení *-id* bez ohledu na jeho velikost.

U velké skupiny nevalenčních a nestechiometrických sloučenin (např. boridů, karbidů, silicidů, nitridů, binárních sloučenin prvků 3. a 5. hl. podskupiny apod.) nelze valenčních konovek použít. V názvu proto uvádíme elektro pozitivní složku v genitivu a počet atomů téhož prvku vyjadřujeme číslovkovou předponou.

Příklady:

<i>vzorec</i>	<i>název</i>
$\text{Ti}_3\text{B}_4$	tetraborid trititanu
$\text{Fe}_3\text{C}$	karbid triželeza
$\text{Cu}_5\text{Si}$	silicid pentamědi
$\text{Mn}_6\text{N}_5$	pentanitrid hexamanganu

### 1.3. Názvy iontů

Náboje iontů se na rozdíl od oxidačních čísel vyjadřují arabskými číslicemi s uvedením znaménka za číslicí. Pro názvy kationtů platí:

Jednoatomové kationty mají názvy tvořené od názvu prvku se zakončením používaným u oxidačních čísel např.:

$K^+$	kation draselný	$Ga^{3+}$	kation gallitý
$Ca^{2+}$	kation vápenatý	$Ce^{4+}$	kation ceričitý

Víceatomové kationty odvozené adicí protonů mají zakončení *-onium* nebo *-ium* např.:

$PH_4^+$	fosfonium	$N_2H_5^+$	hydrazinium
$H_3O^+$	oxonium	$NH_4^+$	amonium

Pouze amonium a jeho deriváty mají v podvojných názvech sloučenin zakončení *-ný*, ostatní jsou vždy v genitivu.

$NH_4Cl$	chlorid amonný	$(N_2H_5)Cl$	chlorid hydrazinia
$[N(CH_3)_4]Br$	bromid tetramethylamonný	$(H_3O)ClO_4$	chloristan oxonia

Pro víceatomové kationty, které jsou odvozeny z jednoatomových kationtů adicí jiných iontů nebo neutrálních molekul, používáme názvosloví koordinačních sloučenin (viz. 1.14).

Názvy aniontů:

Názvy jednoatomových aniontů mají zakončení *-id*:

	<i>anion</i>		<i>anion</i>		<i>anion</i>
H <sup>-</sup>	hydridový	O <sup>2-</sup>	oxidový	N <sup>3-</sup>	nitridový
D <sup>-</sup>	deuteridový	S <sup>2-</sup>	sulfidový	P <sup>3-</sup>	fosfidový
F <sup>-</sup>	fluoridový	Se <sup>2-</sup>	selenidový	As <sup>3-</sup>	arsenidový
Cl <sup>-</sup>	chloridový	Te <sup>2-</sup>	telluridový	Sb <sup>3-</sup>	antimonidový
Br <sup>-</sup>	bromidový			C <sup>4-</sup>	karbidový
I <sup>-</sup>	jodidový			B <sup>3-</sup>	boridový

Zakončení *-id* mají i některé víceatomové anionty:

	<i>anion</i>		<i>anion</i>
OH <sup>-</sup>	hydroxidový	HF <sub>2</sub> <sup>-</sup>	hydrogendifluoridový
O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	peroxidový	N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	azidový
O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	hyperoxidový (superoxidový)	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	amidový
O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ozonidový	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>	imidový

$S_2^{2-}$	disulfidový	$CN^-$	kyanidový
$S_n^{2-}$	polysulfidový	$SCN^-$	thiokyanatanový (rhodanidový)
$I_3^-$	trijodidový	$C_2^{2-}$	acetylidový

Názvy aniontů odvozených od kyslíkatých kyselin mají zakončení podle oxidačního čísla centrálního atomu. Např.:

	<i>anion</i>		<i>anion</i>
$NO_2^-$	dusitanový	$PO_4^{3-}$	fosforečnanový
$ClO_3^-$	chlореčnanový	$SO_4^{2-}$	síranový
$XeO_6^{4-}$	xenoničelanový	$CO_3^{2-}$	uhličitanový

## 1.4. Názvosloví oxidů

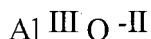
Název každého oxidu se skládá podle shora uvedeného obecného principu z podstatného jména *oxid* a přídavného jména s valenční příponou. Kyslík má v oxidech vždy oxidační číslo -II, oxidační číslo elektropozitivní složky určuje valenční příponu - viz TAB.2.

TAB.2.

Oxidační stupeň prvku (M)	Obecný vzorec oxidu	Přípona přídavného jména	Příklad
I	$M_2O$	-ný	oxid draselný
II	$MO$	-natý	oxid beryllnatý
III	$M_2O_3$	-itý	oxid boritý
IV	$MO_2$	-ičitý	oxid uhličitý
V	$M_2O_5$	-ečný, -ičný	oxid fosforečný
VI	$MO_3$	-ový	oxid sírový
VII	$M_2O_7$	-istý	oxid chloristý
VIII	$MO_4$	-ičelý	oxid osmičelý

Chceme-li odvodit vzorec oxidu, jehož název známe, můžeme se řídit podle valenční koncovky oxidu a zařadit daný oxid do obecného vzorce v TAB.2. Vzorec můžeme také odvodit, např. pro oxid hlinitý, takto:

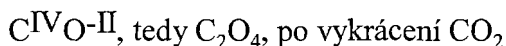
- 1) Podle valenční přípony přídavného jména určíme oxidační číslo kationtu (-itý, valenční přípona pro oxidační číslo III)
- 2) Napíšeme vedle sebe symbol daného prvku a kyslíku a vpravo nahoře vyznačíme oxidační číslo:



3) Počet atomů ve vzorci se číselně rovná oxidačnímu stupni druhého prvku a naopak, vzorec oxidu hlinitého je tedy



Pro lichá oxidační čísla platí postup tak, jak byl uveden, pro sudá oxidační čísla získané stechiometrické faktory ještě krátíme dvěma, např. pro oxid uhličitý



Potřebujeme-li naopak odvodit název sloučeniny dané vzorcem, volíme opačný postup.

## 1.5. Podvojně sloučeniny s vodíkem, bezkyslíkaté kyseliny

U některých anorganických sloučenin používáme jednoslovné názvy. Jsou to:

1) Některé binární sloučeniny vodíku s nekovy. V názvu se na prvním místě uvádí název elektronegativnějšího prvku nebo atomové skupiny s koncovkou *-o* a připojuje se slovo *-vodík*.

HF	fluorovodík
H <sub>2</sub> S	sirovodík
HCN	kyanovodík

Chová-li se příslušná látka jako kyselina, je třeba připojit koncovku *-ová*, např. kyselina fluorovodíková, kyanovodíková apod.

2) Binární sloučeniny vodíku s prvky 3, 4, 5 a 6 hlavní podskupiny periodického systému. Název se tvoří připojením zakončení *-an* ke kmenu nebo části kmene latinského názvu prvku např.:

AlH <sub>3</sub>	alan	H <sub>2</sub> S	sulfan
SiH <sub>4</sub>	silan	H <sub>2</sub> Se	selan
PH <sub>3</sub>	fosfan	H <sub>2</sub> Te	tellan

Výjimkou jsou názvy: methan (CH<sub>4</sub>) a další uhlovodíky, amoniak (NH<sub>3</sub>), hydrazin (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) a voda (H<sub>2</sub>O).

Homologické sloučeniny s větším počtem atomů základního prvku mají v názvu řeckou číselnou předponu např.:

P <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	difosfan	H <sub>2</sub> S <sub>n</sub>	polysulfan
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	disulfan	Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	disilan

3) Sloučeniny, které můžeme považovat za deriváty binárních sloučenin vodíku uvedených pod ad 2). K upřesnění substituce používáme číslovkové předpony. V některých případech můžeme použít též název podvojný. Např.:

SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	dichlorsilan	P <sub>2</sub> I <sub>4</sub>	tetraioddifosfan
----------------------------------	--------------	-------------------------------	------------------



SiCl<sub>4</sub> tetrachlorsilan (nebo chlorid křemičitý) S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dichlordisulfan  
 As(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> trimethylarsan

4) Pro podvojně sloučeniny vodíku s elektropozitivnějšími prvky (I. a II. hlavní podskupiny) používáme víceslovných názvů. Tvoří se z podstatného jména hydrid a přídavného jména ukončeného valenční příponou charakterizující příslušný kov. Např. NaH je hydrid sodný, CaH<sub>2</sub> je hydrid vápenatý apod.

## 1.6. Soli bezkyslíkatých kyselin

Jejich vzorce lze odvodit náhradou kationtu vodíku v molekule kyseliny příslušným kationtem (jednoatomovým či víceatomovým). Z nejběžnějších sloučenin jde o soli halogenovodíkových kyselin, tj. o halogenidy, a o soli kyseliny sirovodíkové, sulfidy.

V halogenidech udává počet halogenidových iontů (X) v molekule přímo oxidační číslo základního prvku (M).

<i>Obecný vzorec</i>	<i>Příklad</i>	<i>Název</i>
MX	NH <sub>4</sub> Cl	chlorid amonný
MX <sub>2</sub>	BaF <sub>2</sub>	fluorid barnatý
MX <sub>3</sub>	PBr <sub>3</sub>	bromid fosforitý
MX <sub>4</sub>	CCl <sub>4</sub>	chlorid uhličitý
MX <sub>5</sub>	PCl <sub>5</sub>	chlorid fosforečný
MX <sub>6</sub>	WF <sub>6</sub>	fluorid wolframový
MX <sub>7</sub>	IF <sub>7</sub>	fluorid jodistý
MX <sub>8</sub>	OsF <sub>8</sub>	fluorid osmičelý

Podobně se tvoří názvy kyanidů (solí kyseliny kyanovodíkové, HCN), např. KCN, kyanid draselný, rhodanidů (solí kyseliny rhodanovodíkové - přesněji thiokyanaté HSCN), např. Fe(SCN)<sub>3</sub>, thiokyanatan železitý, též hydroxidů (kde aniontem je hydroxidový anion OH<sup>-</sup>) např. Ba(OH)<sub>2</sub> je hydroxid barnatý, hyperoxidů (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) a ozonidů (O<sub>3</sub><sup>-</sup>).

Sulfidy jsou soli odvozené od kyseliny sirovodíkové H<sub>2</sub>S, obsahující síru v oxidačním čísle -II. Jsou to formální analoga oxidů, jejich vzorce a názvy se tvoří stejným způsobem jako oxidy.

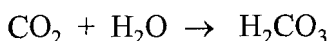
<i>Obecný vzorec</i>	<i>Příklad</i>	<i>Název</i>
M <sub>2</sub> S	K <sub>2</sub> S	sulfid draselný
MS	BaS	sulfid barnatý
M <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	sulfid arsenitý
MS <sub>2</sub>	GeS <sub>2</sub>	sulfid germaničitý

$M_2S_5$	$Sb_2S_5$	sulfid antimoničný
$MS_3$	$WS_3$	sulfid wolframový
$M_2S_7$	$Mn_2S_7$	sulfid manganistý
$MS_4$	$OsS_4$	sulfid osmičelý

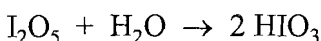
Podobně jako názvy a vzorce sulfidů se tvoří také vzorce peroxidů (formálně soli peroxidu vodíku  $H_2O_2$ ). Můžeme si je též představit jako obdobu oxidů náhradou kyslíku peroxidovou skupinou  $O_2^{2-}$ . Oxidační číslo kyslíku v peroxidech je -I. Např.  $BaO_2$  je tedy peroxid barnatý.

## 1.7. Oxokyseliny

Názvy oxokyselin jsou složeny z podstatného jména kyselina a z přídavného jména, které podle valenční přípony charakterizuje oxidační číslo základního prvku stejně jako u oxidů. Vzorec kyseliny lze odvodit od vzorce oxidu formální adicí molekuly vody. Např. pro odvození vzorce kyseliny uhličitě napíšeme vzorec oxidu uhličitěho a přičteme molekulu vody:



Podobně vzorec kyseliny jodičné lze odvodit takto:



Přehled obecných vzorců kyselin odvozených naznačeným způsobem pro nejjednodušší případy (poměr oxid : voda = 1 : 1) uvádí následující tabulka.

TAB.3.

<i>Oxidační stupeň základního prvku (M)</i>	<i>Koncovka přídavného jména</i>	<i>Obecný vzorec</i>
I	-ná	$HMO$
II	-natá	$H_2MO_2^*$
III	-itá	$HMO_2$
IV	-ičitá	$H_2MO_3$
V	-ečná, -ičná	$HMO_3$
VI	-ová	$H_2MO_4$
VII	-istá	$HMO_4$
VIII	-ičelá	$H_2MO_5$

\*Pozn.: Kyseliny ani od nich odvozené soli nejsou u tohoto typu známy

Některé prvky tvoří od téhož oxidačního čísla více typů kyselin a od nich odvozených solí. Formálně jde o různé hydratované oxidy, jak ukazuje následující tabulka. Podle dřívějších názvoslovných zásad byly tyto kyseliny vzájemně rozlišovány předponami meta-, meso-,

pyro-, para-, ortho- aj. Předpony neměly exaktní význam, vyjadřovaly pouze poměrný stupeň hydratace (meta- nejnižší, ortho- nejvyšší). Současné názvosloví zpřesňuje názvy těchto kyselin předponou *hydrogen-*, která s příslušnou řeckou číselnou předponou vyjadřuje počet odštěpitelných atomů vodíku v molekule kyseliny, tj. sytnost kyseliny. Předpona mono- pro jeden vodík se většinou vynechává. K rozlišení kyselin je možno použít také zásad názvosloví koordinačních sloučenin (viz.1.14). V tomto případě neuvádíme v názvu počet odštěpitelných atomů vodíku, ale počet atomů kyslíku vázaných na základní atom aniontu. Atomy kyslíku označujeme předponou *oxo-* a jejich počet řeckou číslovkovou předponou.

<i>Příklad</i>	<i>Název</i>	<i>Koordinační název</i>
$B_2O_3 + H_2O \rightarrow 2HBO_2$	kys. hydrogenboritá	kys.dioxoboritá
$+ 3H_2O \rightarrow 2H_3BO_3$	kys.trihydrogenboritá	kys.trioxoboritá
$SiO_2 + H_2O \rightarrow H_2SiO_3$	kys.dihydrogenkřemičitá	kys.trioxokřemičitá
$+ 2H_2O \rightarrow H_4SiO_4$	kys.tetrahydrogenkřemičitá	kys.tetraoxokřemičitá
$P_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HPO_3$	kys.hydrogenfosforečná	kys.trioxofosforečná
$+ 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4$	kys.trihydrogenfosforečná	kys.tetraoxofosforečná
$TeO_3 + H_2O \rightarrow H_2TeO_4$	kys.dihydrogentellurová	kys.tetraoxotellurová
$+ 3H_2O \rightarrow H_6TeO_6$	kys.hexahydrogentellurová	kys.hexaoxotellurová

Obsahuje-li molekula kyseliny více atomů téhož základního prvku ve stejném oxidačním čísle, mluvíme o izopolykyselinách. Počet atomů základního prvku vyjádříme v názvu řeckou číslovkovou předponou. Můžeme udat i počet odštěpitelných atomů vodíku, opět předponou *hydrogen-* s řeckou číslovkovou předponou.

<i>Příklad</i>	<i>Název</i>
$H_2Si_2O_5$	kys.(dihydrogen)dikřemičitá
$H_4P_2O_7$	kys.(tetrahydrogen)difosforečná
$H_2S_2O_7$	kys.(dihydrogen)disírová
$H_4I_2O_9$	kys.(tetrahydrogen)dijodistá
$H_2B_4O_7$	kys.(dihydrogen)tetraboritá
$H_5P_3O_{10}$	kys.(pentahydrogen)trifosforečná

Odvozujeme-li název kyseliny ze vzorce, musíme především zjistit oxidační číslo (*m*) základního prvku (M). Ten zjistíme snadno, neboť vzhledem k elektroneutralitě molekuly kyseliny obecného vzorce  $H_xM_y^{m+}O_z$  platí:

$$x.(+1) + y.m + z.(-2) = 0$$

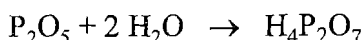
*x*, *y* a *z* známe, řešením rovnice určíme neznámou *m*, tedy hledané oxidační číslo základního prvku M.

Tak např. chceme-li odvodit název pro  $H_4I_2O_9$  platí:

$$4.(+1) + 2.m + 9.(-2) = 0, \text{ tedy } m = 7$$

Jod má oxidační číslo VII, v molekule jsou dva tyto atomy jodu, název je tedy kyselina dijodistá. Název můžeme dále zpřesnit udáním počtu odštěpitelných atomů vodíku (kyselina tetrahydrogendijodistá) nebo podle zásad názvosloví koordičních sloučenin (kyselina enneaoxidijodistá).

Odvození vzorce kyseliny z názvu pro jednoduché případy bylo již naznačeno v úvodu této kapitoly. Pokud je v názvu složitější molekuly vedle počtu základních atomů uveden i počet atomů vodíku nebo kyslíku, je třeba nalézt takový poměr molekul vody a příslušného oxidu, který těmto počtům vyhovuje. Tak např. chceme odvodit vzorec kyseliny tetrahydrogendifosforečné. Z názvu vyplývá, že kyselina obsahuje 4 atomy vodíku a 2 atomy fosforu (v oxidačním stupni V). Těmto poměrům vyhovuje rovnice:



Hledaný vzorec oxokyseliny je tedy  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

## 1.8. Soli oxokyselin

Podobně jako u solí bezkyslíkatých kyselin se soli oxokyselin odvozují náhradou odštěpitelných kationtů vodíku v molekule kyseliny příslušným kationtem (jednoatomovým či víceatomovým).

Název soli se skládá z podstatného a přídavného jména. Aniontová složka je vyjádřena podstatným jménem, vytvořeným z přídavného jména dané kyseliny přidáním koncovky *-an*. Výjimkou je oxidační číslo VI, kde používáme podstatného jména vzniklého zkrácením přídavného jména a koncovky *-an*. Solí kyseliny sírové je tedy síran a nikoli sírovan. Podstatné jméno aniontové složky lze též odvodit z oxidačního čísla základního prvku, jak je uvedeno v TAB.1. Název kationtu soli je tvořen přídavným jménem, jehož valenční koncovka určuje oxidační číslo kationtu - viz TAB.1.

Příklady na zakončení podstatného jména soli:

<i>kyselina</i>	<i>sůl</i>
chlorná	chlornan
boritá	boritan
uhličitá	uhličitan
fosforečná	fosforečnan
sírová	síran
chloristá	chloristan
osmičelá	osmičelan

Vzorec soli oxokyseliny sestavíme z jejího názvu takto:

1) Podle podstatného jména určíme kyselinu, od které je sůl odvozena a napíšeme vzorec kyseliny.

2) Zjistíme náboj aniontu vzniklého po odtržení kationtu (kationtů) vodíku z molekuly kyseliny.

3) Napíšeme vedle sebe kation a anion (v tomto pořadí) i s náboji (náboj kationtu je dán valenční příponou). Doplňme stechiometrické faktory. Počet kationtů v molekule je dán počtem záporných nábojů aniontů a naopak počet aniontů je určen počtem kladných nábojů kationtu. Přitom platí zásada, že poměr aniontů a kationtů musí být vyjádřen nejjednodušším způsobem.

Příklady:

<i>Název</i>	<i>Vzorec</i>	<i>Název</i>	<i>Vzorec</i>
Fosforečnan draselný	$K_3PO_4$	Chloristan lithný	$LiClO_4$
Chlorečnan barnatý	$Ba(ClO_3)_2$	Chroman barnatý	$BaCrO_4$
Dusičnan thoričitý	$Th(NO_3)_4$	Difosforečnan vápenatý	$Ca_2P_2O_7$
Síran hlinitý	$Al_2(SO_4)_3$	Jodistan draselný	$KIO_4$
Dusitan amonný	$NH_4NO_2$		

Při odvození názvu soli oxokyseliny z jejího vzorce je třeba si nejprve uvědomit oxidační číslo kationtu (Me) podle postavení daného prvku v periodickém systému. Oxidační číslo základního prvku aniontu (M) zjistíme stejným způsobem jako u kyselin. Pro sůl obecného vzorce  $Me_x^{n+}(M_y^{m+}O_z)_j$  řešením rovnice:

$$x.n + (y.m + z.(-2)).j = 0 \text{ pro neznámou } m.$$

Jako příklad odvodíme název pro  $Ba(ClO_4)_2$ :

$$1.(+2) + /1.m + 4.(-2)/.2 = 0 \quad m = 7$$

Chlor má tedy oxidační číslo VII, tomu odpovídá přípona -istan, baryum je v oxidačním čísle II, tomu odpovídá zakončení -natý, tedy chloristan barnatý.

Příklady:

<i>vzorec</i>	<i>název</i>
$Li_3PO_4$	fosforečnan lithný
$Ca(NO_3)_2$	dusičnan vápenatý
$NH_4ClO_3$	chlorečnan amonný
$Al_2(SO_4)_3$	síran hlinitý
$Mg(MnO_4)_2$	manganistan hořečnatý

U vícesytných kyselin postupnou náhradou odštěpitelných kationtů vodíku jinými kationty lze odvodit řadu solí, obsahujících nesubstituované atomy vodíku. V názvech takových solí označujeme nesubstituované atomy vodíku předponou *hydrogen-* a jejich počet řeckou číslovkovou předponou. Atomy vodíku, které nelze nahradit kationtem, se v názvu neuvádějí. K upřesnění názvu můžeme označit číslovkovou předponou i počet ostatních kationtů. Postup při odvozování vzorců a názvů těchto látek zůstává stejný jako u ostatních oxokyselin.

Např.:

<i>vzorec</i>	<i>název</i>
Ca (HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	hydrogenuhličitan vápenatý
Na <sub>2</sub> H <sub>3</sub> IO <sub>6</sub>	trihydrogenjodistan (di)sodný
Na <sub>3</sub> H <sub>2</sub> IO <sub>6</sub>	dihydrogenjodistan (tri)sodný
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	hydrogenfosforečnan (di)draselný
MgH <sub>2</sub> As <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	dihydrogendiarseničnan hořečnatý
K <sub>2</sub> HPO <sub>3</sub>	fosforitan draselný
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	fosforan sodný

## 1.9. Funkční deriváty oxokyselin

Funkční deriváty oxokyselin jsou sloučeniny formálně odvozené od kyselin náhradou skupin -OH, nebo atomů kyslíku jinými skupinami.

### 1.9.1. Deriváty vzniklé substitucí atomu kyslíku

#### *Peroxokyseliny*

Příponou *peroxo-* připojenou k názvu oxokyseliny vyznačujeme záměnu -O- v molekule za skupinu -O-O-.

Příklady:

<i>Vzorec</i>	<i>Název</i>	<i>Vzorec</i>	<i>Název</i>
H <sub>2</sub> SO <sub>5</sub>	kys.peroxosírová	H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	kys.peroxodisírová
H <sub>3</sub> PO <sub>5</sub>	kys.peroxofosforečná	H <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	kys.peroxodifosforečná
H <sub>2</sub> CO <sub>4</sub>	kys.peroxouhličítá	HNO <sub>4</sub>	kys.peroxodusičná

#### *Thiokyseliny*

Kyseliny odvozené od oxokyselin záměnou kyslíku sírou nazýváme souhrnně thiokyseliny. Názvy tvoříme připojením předpony *thio-* k názvu příslušné kyseliny. Počet atomů kyslíku se obvykle vynechává. Je-li v molekule nahrazeno více kyslíkových atomů sírou, vyznačíme jejich počet řeckou číslovkovou předponou.

Příklady:

<i>Vzorec</i>	<i>Název</i>	<i>Vzorec</i>	<i>Název</i>
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	kys.thiosírová	H <sub>3</sub> AsS <sub>3</sub>	kys.trithioarsenitá
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	kys.thiosířičítá	H <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>	kys.tetrathioarseničná
HSCN	kys.thiokyanatá	H <sub>2</sub> CS <sub>3</sub>	kys.trithiouhličítá
H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	kys.dithiofosforečná		

Podobně jako předpony *thio-* můžeme v analogických případech použít předpony *seleno-* nebo *telluro-* pro deriváty odvozené substitucí atomu kyslíku za selen resp. tellur.

### 1.9.2. Deriváty vzniklé substitucí -OH skupiny

Hydroxylové skupiny v molekulách oxokyselin mohou být nahrazeny jinými funkčními skupinami, např. halogenidovými skupinami, skupinou  $-\text{NH}_2$ , dvě skupiny  $-\text{OH}$  jednou skupinou  $=\text{NH}$  nebo tři skupiny  $-\text{OH}$  jednou skupinou  $\equiv\text{N}$ . Pokud nejsou nahrazeny všechny skupiny  $-\text{OH}$  a látka zůstává kyselinou, tvoří se její název podle pravidel koordinačního názvosloví (viz 1.14.), tzn. v přídavném jménu názvu kyseliny je řeckými předponami označen počet a druh atomů či skupin vázaných na základní (centrální) atom aniontu. Jednotlivé skupiny (ligandy) jsou v názvu odděleny pomlčkou.

Jistou výjimku tvoří atomy kyslíku, které je možno v názvu vynechávat (to je pravidlem u *amido-*, *imido-* a *nitrido-* kyselin).

Pro shora uvedené substituenty používáme těchto předpon:

<i>substituent</i>	<i>předpona</i>	<i>substituent</i>	<i>předpona</i>
-F	fluoro-	$-\text{NH}_2$	amido-
-Cl	chloro-	$=\text{NH}$	imido-
-Br	bromo-	$\equiv\text{N}$	nitrido-
-I	jodo-		

Příklady:

<i>Vzorec</i>	<i>Název</i>
$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$	kys.amidosírová
$\text{NH}(\text{SO}_3\text{H})_2$	kys.imido-bis(sírová)
$\text{N}(\text{SO}_3\text{H})_3$	kys.nitrido-tris(sírová)
$\text{HSClO}_3$	kys.chloro-trioxosírová (chlorosírová)
$\text{HPF}_2\text{O}_2$	kys.difluoro-dioxofosforečná (difluorofosforečná)

Úplnou náhradou hydroxylových skupin v molekule kyseliny jinými skupinami odvozujeme sloučeniny, které již nemají odštěpitelný vodík. Názvy těchto sloučenin obsahují buď podstatné jméno formálního substituentu kyseliny (fluorid, chlorid, bromid, jodid, amid apod.) a název kyseliny v genitivu (např.  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  je chlorid kyseliny sírové) nebo se v nich uplatňuje názvosloví charakteristických atomových skupin obsahujících kyslík. Tyto skupiny mají zakončení *-yl*. Při tvoření názvů sloučenin používáme názvů atomových skupin v genitivu. Podstatným jménem je opět formální substituent kyseliny. Jeho počet je v případě potřeby vyznačen řeckou číslovkovou předponou. Mají-li atomové skupiny stejného složení a různý náboj, lze jej vyznačit v závorce.

Přehled nejběžnějších neutrálních a elektro pozitivních atomových skupin s uvedením jejich náboje:

<i>Atomová skupina</i>	<i>Název</i>	<i>Atomová skupina</i>	<i>Název</i>
CO	karbonyl	SO <sub>2</sub>	sulfuryl
NO	nitrosyl	CrO <sub>2</sub>	chromyl
NO <sub>2</sub>	nitryl	UO <sub>2</sub>	uranyl (1-) příp. (2-)
SO	thionyl	VO	vanadyl (1-) příp. (2-); (3+)
		PO	fosforyl

Příklady:

<i>Vzorec</i>	<i>Název</i>	<i>Vzorec</i>	<i>Název</i>
COCl <sub>2</sub>	chlorid karbonylu	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	dichlorid sulfurylu
NOHSO <sub>4</sub>	hydrogensíran nitrosylu	CrO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	difluorid chromylu
SOCl <sub>2</sub>	dichlorid thionylu	UO <sub>2</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	diamid uranylu

## 1.10. Podvojn $\acute{e}$ , potrojn $\acute{e}$ atd. soli, sm $\acute{i}$ šen $\acute{e}$ soli

Jsou to sloučeniny, které obsahují v molekule při společném kationtu různé anionty, nebo naopak různé kationty vázané na stejn $\acute{y}$  anion.

Tvoření názvů podvojných a sm $\acute{i}$ šených solí se obecně řídí pravidly uvedenými v kap.1.1.

### 1.10.1. Kationty

Ve vzorcích podvojných a sm $\acute{i}$ šených solí se jednotlivé kationty s výjimkou vodíku uvádějí v pořadí rostoucích oxidačních čísel kationtů, při stejném oxidačním čísle v abecedním pořadí symbolů prvků. Víceatomové kationty (např.amonný) se uvádějí poslední ve skupině kationtů stejného oxidačního čísla.

V názvech se názvy kationtů oddělují pomlčkou a všechny kromě posledního mají za valenční příponou koncovku *-o-*. V názvech solí je pořadí kationtů stejné jako ve vzorcích. Počet kationtů stejného druhu je upřesněn řeckou číslovkovou předponou u názvu daného kationtu.

Příklady:

<i>Vzorec</i>	<i>Název</i>
KMgF <sub>3</sub>	fluorid draselno-hořečnatý
NaTl(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	dusičnan sodno-thallný
KNaCO <sub>3</sub>	uhličitan draselno-sodný
Na <sub>2</sub> Mg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	uhličitan disodno-hořečnatý
KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	síran draselno-hlinitý
NaNH <sub>4</sub> HPO <sub>4</sub>	hydrogenfosforečnan sodno-amonný



## 1.10.2. Anionty

Ve vzorcích i názvech smíšených, podvojných, potrojných atd. solí se anionty uvádějí v abecedním pořadí symbolů prvků, resp. centrálních atomů aniontů. Názvy jednotlivých aniontů se oddělují pomlčkou. Počet aniontů stejného druhu je upřesněn řeckou číslovkovou předponou u názvu daného aniontu. V případě víceatomového aniontu se používá násobné řecké číslovkové předpony (bis-, tris- apod.), název aniontu je v kulaté závorce.

Ve funkci aniontu mohou vystupovat i ionty oxidové nebo hydroxidové. Tyto soli bývají označovány skupinovým názvem "zásadité soli". Ionty  $O^{2-}$  a  $OH^-$  se ve vzorcích pro odlišení od kyslíkových atomů oxokyselin oddělují kulatými závorkami.

Příklady:

<i>Vzorec</i>	<i>Název</i>
$Na_6ClF(SO_4)_2$	chlorid-fluorid-bis(síran) hexasodný
$Ca_5F(PO_4)_3$	fluorid-tris(fosforečnan) pentavápenatý
$Cu_3(CO_3)_2F_2$	bis(uhličitan)-difluorid triměďnatý
$PbClF$	chlorid-fluorid olovnatý
$KMgClSO_4$	chlorid-síran draselno-hořečnatý
$MgCl(OH)$	chlorid-hydroxid hořečnatý
$BiCl(O)$	chlorid-oxid bismutitý

## 1.11. Krystalosolváty a adiční sloučeniny

Počet molekul rozpouštědla v krystalosolvátech se vyjádří v názvu číslovkovou předponou. Název základní sloučeniny uvádíme v genitivu.

Příklady:

<i>Vzorec</i>	<i>Název</i>
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	dihydrát chloridu barnatého
$CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$	hemihydrát síranu vápenatého
$NaBO_2 \cdot H_2O_2$	peroxohydrát boritanu sodného

Pro krystalohydráty je možné používat i názvů používaných pro adiční sloučeniny. Zde je v názvu počet molekul složek vyznačen arabskými čísly uvedenými v závorce a oddělenými dvojtečkou. Ve vzorci je počet molekul složek vyznačen čísly před vzorcem každé složky.

Příklady:

<i>Vzorec</i>	<i>Název</i>
$3CdSO_4 \cdot 8H_2O$	síran kademnatý - voda (3:8)
$NH_3 \cdot BF_3$	amoniak - fluorid boritý (1:1)

## 1.12. Podvojn  oxidy a hydroxidy

Sloučeniny, u nichž neni prokázáno, že v jejich struktuře existují vedle kationtů i definovan  oxoanionty nebo hydroxoanionty, je nutné nazývat podvojnými oxidy nebo hydroxidy. Ve vzorcich a názvech se atomy uvádějí ve stejn m pořadí jako u podvojných solí.

P iklady:

<i>Vzorec</i>	<i>Název</i>
$\text{CaTiO}_3$	trioxid vápenato-titaničitý
$\text{NaNbO}_3$	trioxid sodno-niobi�n�
$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	hydrát heptahydroxidu vápenato-hlinitého

## 1.13. Organokovov  sloučeniny

V organokovových sloučeninách je uhlík bezprostředn  vázán k atomu jiného prvku n    vodíku, uhlíku, dusíku, kyslíku nebo halogenu. Při ps n  n zvv se pou iv  tzv. racionálních n zvv prvků (viz. TAB.II.) a neoznačuje se oxida n   islo kovu pomocí valenční koncovky. Pořadí složek ve vzorci a názvu je určeno abecedním po ad m, přičemž ozna en  pro organick  zbytky a atomy vodíku se uvádí před název kovu. Názvy aniontových ligandů formou zakončení za název kovu. Při ps n  vzorců se nepou iv  hranatých závorek.

P iklady:

<i>vzorec</i>	<i>název</i>
$(\text{CH}_3\text{Li})_n$	methyllithium
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$	tetraethylplumbium
$(\text{CH}_3\text{MgI})_n$	methyilmagnesiumjodid
$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgOH}$	fenylhydrargyriumhydroxid

V některých případech lze sloučeniny pojmenovat jako substitu n  deriváty podvojných sloučenin kovů s vodíkem.

P iklad:

$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$	tetraethylplumban
-------------------------------------	-------------------

## 1.14. Koordinační sloučeniny

### 1.14.1. Základní pojmy

Koordinační sloučeninou ( astic )  ili komplexem se rozumí molekula či ion, v němž jsou k atomu či iontu M (centrálnímu atomu) vázány dal i atomy či atomov  skupiny

L (ligandy) tak, že jejich počet převyšuje oxidační číslo atomu M. Atomy přímo vázané na centrální atom označujeme jako donorové a jejich počet udává koordinační číslo. Ligand vázaný na centrální atom má buď jeden donorový atom, potom ligand označujeme jako jednovazný (monodentátní), nebo více donorových atomů, potom ligand označujeme jako dvojevazný (bidentátní), trojevazný (tridentátní) atd. Komplex, v němž je vícevazný ligand vázán alespoň dvěma donorovými atomy k témuž centrálnímu atomu, nazýváme chelát. Komplex se dvěma nebo více centrálními atomy se nazývá dvojjaderný, trojjaderný, atd. Centrální atomy ve vícejaderném komplexu jsou navzájem vázány buď přímo vazbou kov-kov nebo prostřednictvím tzv. můstkového ligandu.

### 1.14.2. Vzorce a názvy jednojaderných komplexů - obecná pravidla

#### *Názvy*

V názvu koordinační sloučeniny se stejně jako u jednoduchých sloučenin uvádí na prvním místě název aniontu (jednoduchého či komplexního), který má tvar podstatného jména. Název kationtu (jednoduchého či komplexního) má tvar přídavného jména. V názvu jakékoliv komplexní částice (kationtové či aniontové) se udává nejprve počet daných ligandů (řeckou nebo latinskou číslovkovou předponou), následuje název příslušného ligandu a název centrálního atomu, jehož zakončení je určeno jeho oxidačním číslem.

Číslovkové předpony užíváme zpravidla jednoduché. U složitějších ligandů, kde může dojít k nejednoznačnosti, používáme násobné číslovkové předpony, název ligandu je pak v kulaté závorce.

Obsahuje-li komplex více druhů ligandů, ty se v názvu komplexní částice řadí podle svého abecedního pořadí a oddělují se navzájem pomlčkou. Pomlčka se dává pouze mezi názvy ligandů, poslední ligand se od názvu centrálního atomu již neodděluje.

Je-li oxidační číslo centrálního atomu rovno nule, je název centrálního atomu v nominativu nebo genitivu, vždy bez valenční přípony. U záporných oxidačních čísel má centrální atom koncovku *-id*.

Koordinační sloučenina může mít komplexní pouze část kationtovou (kationtový komplex) nebo aniontovou (aniontový komplex), nebo může obsahovat komplexní kation i anion. Je-li komplexní částice bez náboje (komplexní neelektrolyt), avšak oxidační číslo centrálního atomu je odlišné od nuly, je název tvořen přídavným jménem, jako v případě komplexního kationtu, pak následuje slovo "komplex".

Pokud to vyžaduje jednoznačnost názvu, píšeme za název komplexní částice do kulaté závorky buď oxidační číslo centrálního atomu římskou číslicí (Stockovo číslo) nebo arabskou číslicí náboj celé částice (Ewensovo-Bassettovo číslo).

### Vzorce

Ve vzorci koordinační sloučeniny, stejně jako u jednoduchých sloučenin, se uvádí na prvním místě označení kationtu (jednoduchého či komplexního) následované označením aniontu (jednoduchého či komplexního). Ve vzorci komplexní částice (komplexní anion, komplexní kation, komplexní neelektrolyt) se uvádí na prvním místě symbol centrálního atomu. Za ním pak následují vzorce ligandů v abecedním pořadí. Vzorec celé komplexní částice se dává do hranaté "Wernerovy" závorky.

Odvozování vzorců koordinačních sloučenin z jejich názvů vyžaduje v podstatě pouze znalost valenčních přípon označujících oxidační číslo centrálního atomu a předpon, označujících ligandy. Vzorec komplexní částice je názvem prakticky diktován (s přehozením pořadí centrální atom - ligandy), její náboj zjistíme jako součet nábojů všech iontů v ní obsažených. Pro další postup platí stejná pravidla jako u jednoduchých solí.

### 1.14.3. Názvy ligandů a jejich zkratky

#### a) Aniontové ligandy.

Většina ligandů nese záporný náboj. Pro jejich pojmenování se používá obecně název "aniono". Názvy těchto komplexů jsou zakončeny příponou *-o*, kterou klademe za zkrácený nebo úplný název aniontu.

Přehled nejdůležitějších aniono ligandů:

<i>Vzorec</i>	<i>ion</i>	<i>ligand</i>
F <sup>-</sup>	fluorid	fluoro
Cl <sup>-</sup>	chlorid	chloro
Br <sup>-</sup>	bromid	bromo
I <sup>-</sup>	jodid	jodo
O <sup>2-</sup>	oxid	oxo
OH <sup>-</sup>	hydroxid	hydroxo
O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	peroxid	peroxo
H <sup>-</sup>	hydrid	hydrido
S <sup>2-</sup>	sulfid	thio
S <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	disulfid	disulfido
HS <sup>-</sup>	hydrogensulfid	merkapto
CN <sup>-</sup>	kyanid	kyano
SCN <sup>-</sup>	thiokyanatan (rhodanid)	thiokyanato (rhodano)
CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>	methoxid	methoxo
CH <sub>3</sub> S <sup>-</sup>	methanthiolat	methanthiolato
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	síran	sulfato
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	siřičitan	sulfito

$S_2O_3^{2-}$	thiosíran	thiosulfato
$CO_3^{2-}$	uhličitan	karbonato
$PO_4^{3-}$	fosforečnan	fosfato
$H_2PO_4^-$	dihydrogenfosforečnan	dihydrogenfosfato
$HPO_3^{2-}$	fosforitan	fosfito
$H_2PO_2^-$	fosforan	hypofosfito
$NO_2^-$	dusitan	nitro, nitrito
$NO_3^-$	dusičnan	nitrato
$CH_3COO^-$	octan	acetato
$CH_2NH_2COO^-$	glycinát	glycinato
$C_2O_4^{2-}$	oxalát	oxalato
$(CH_2)_2(CO_2)_2^{2-}$	jantaran	sukcinato
$CH_3COCO_2^-$	pyruvát	pyruvato
$CH_3CONH^-$	acetamid	acetamido

#### b) Neutrální ligandy

Výsadní postavení mají následující 4 elektroneutrální ligandy, které vyjadřujeme speciálními názvy, nepíšeme do kulatých závorek a jejich počet vyjadřujeme jednoduchou číslovkovou předponou.

<i>vzorec</i>	<i>ligand</i>
$H_2O$	aqua
$NH_3$	ammin
$CO$	karbonyl
$NO$	nitrosyl

Názvy ostatních neutrálních ligandů jsou totožné s názvy sloučenin a píší se do kulatých závorek.

<i>vzorec</i>	<i>ligand</i>
$N_2$	dinitrogen
$C_2H_4$	ethylen

#### c) Organické radikály

Pokud jako ligand vystupuje organický radikál, např. fenyl  $C_6H_5^\bullet$ , methyl  $CH_3^\bullet$ , ethinyl  $C_2H^\bullet$ , cyklopentadienyl  $C_5H_5^\bullet$  apod., považuje se za anion. Název ligandu je však bez koncovky -o.

d) U některých ligandů se pro lepší přehlednost vzorců používá jejich zkratky. Zkratky se píší malými písmeny a dávají se do malé kulaté závorky.

<i>ligand</i>	<i>zkratka</i>
pyridin	py
ethylendiamin	en
oxalato (H <sub>2</sub> ox - kyselina šťavelová)	ox
ethylendiamintetraacetato (H <sub>4</sub> edta - kyselina ethylendiamintetraoctová)	edta

Příklady na tvoření názvů koordinačních sloučenin:

<i>Vzorec</i>	<i>Název</i>
K <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ]	hexachloroplatičitan draselný
K <sub>3</sub> [CoI(CN) <sub>5</sub> ]	jodo-pentakyanokobaltitan draselný
Na <sub>3</sub> [Ag(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	bis(thiosulfato)sířbrnan(3-) sodný
K <sub>4</sub> [Ni(CN) <sub>4</sub> ]	tetrakyanonikl tetradraselný
Na[B(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]	tetrafenylboritan sodný
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl]Cl <sub>2</sub>	chlorid pentaammin-chlorokobaltitý
[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> H <sub>2</sub> OCl]SO <sub>4</sub>	síran tetraammin-aqua-chlorochromitý
[Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ][SbCl <sub>6</sub> ]	hexachloroantimoničnan tetraaqua-dichlorochromitý
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]	diammin-dibromoplatnatý komplex
[CoH(CO) <sub>4</sub> ]	hydrido-tetrakarbonylkobaltný komplex
Na[Co(CO) <sub>4</sub> ]	tetrakarbonylkobaltid(1-) sodný nebo tetrakarbonylkobaltid (-I) sodný
[FeCl <sub>2</sub> (py) <sub>4</sub> ]	dichloro-tetrakis(pyridin)železnatý komplex

#### 1.14.4. Izomerie koordinačních sloučenin

Izomerie je jev, který je v koordinační chemii velmi rozšířený. Může k ní docházet mnoha způsoby, nejdůležitější typy izomerií jsou dále uvedeny.

##### a) Vazebná izomerie

Některé vícedonorové ligandy se mohou koordinovat různým způsobem. U některých ligandů je tato skutečnost vyjádřena odlišným názvem ligandu např.:

<i>Obecný vzorec</i>	<i>způsob koordinace ligandu</i>	<i>název ligandu</i>
M-NO <sub>2</sub>	ligand je vázán přes N	nitro
M-ONO	ligand je vázán přes O	nitrito
M-SCN	ligand je vázán přes S	thiokyanato
M-NCS	ligand je vázán přes N	izothiokyanato

U ostatních píšeme za název symboly donorových atomů a oddělujeme je pomlčkou. Např. u glycinu jsou celkem 4 vazebné možnosti:

<i>Obecný vzorec</i>	<i>způsob koordinace ligandu</i>	<i>ligandový název</i>
M-OCOCH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	aniontový ligand je vázán přes O	glycinato- <i>O</i>
M-OCOCH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub>	neutrální ligand je vázán přes O	(glycin- <i>O</i> )
M-NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	neutrální ligand je vázán přes N	(glycin- <i>N</i> )
$  \begin{array}{l}  \diagup \\  \text{NH}_2\text{-CH}_2 \\  \diagdown \\  \text{M}  \end{array}  $	aniontový ligand je vázán přes O a N	glycinato- <i>O,N</i>
O - CO		

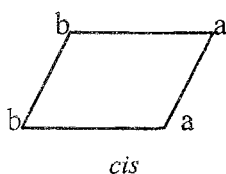
### b) Ligandová izomerie

Jestliže se koordinují izomerní ligandy (shodný sumární, rozdílný strukturní vzorec), jejich odlišnost je přirozeně vyjádřena názvem ligandu. Např.:

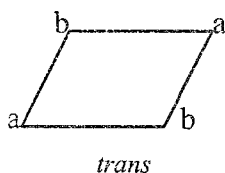
H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH(NH <sub>2</sub> )CH <sub>3</sub>	1,2-propandiamin
CH <sub>3</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	N-methylethylendiamin

### c) Geometrická izomerie

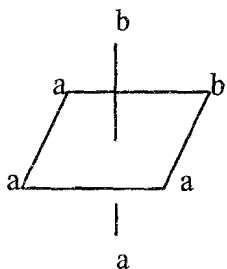
V případě, že se komplexy liší svým geometrickým uspořádáním ligandů v koordinační sféře, k upřesnění struktury používáme předpony *cis*, *trans*, *fac* a *mer*. Předpony píšeme malými písmeny (kurzivou nebo podtrženě) a oddělujeme je pomlčkou. Na obrázcích jsou znázorněny planární struktury sloučenin s koordinačním číslem 4 typu [MA<sub>2</sub>B<sub>2</sub>] a koordinačním číslem 6 typu [MA<sub>4</sub>B<sub>2</sub>], u kterých se uplatňuje izomerie *cis-trans*. Dále struktury s koordinačním číslem 6 typu [MA<sub>3</sub>B<sub>3</sub>] a izomerií *fac-mer*.



*cis* - [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]  
*cis*-diammin-dichloroplatnatý komplex



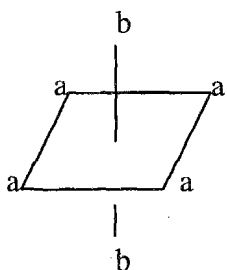
*trans* - [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]  
*trans*-diammin-dichloroplatnatý komplex



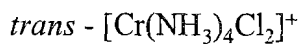
*cis*



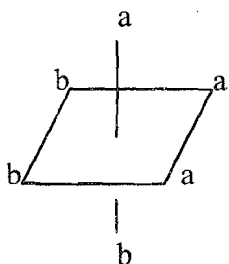
*cis*-tetraammin-dichlorochromitý kation



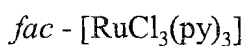
*trans*



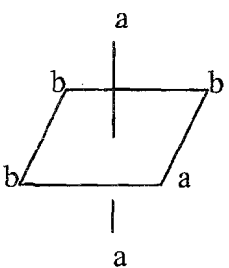
*trans*-tetraammin-dichlorochromitý kation



*fac*



*fac*-trichloro-tris(pyridin)ruthenitý komplex



*mer*



*mer*-trichloro-tris(pyridin)ruthenitý komplex

#### d) Ionizační izomerie

Ionizační izomerie spočívá v rozdílné elektrolytické disociaci komplexů stejného sumárního vzorce. Dochází zde k výměně iontů mezi koordinační a iontovou sférou komplexu. Tuto skutečnost lze vystihnout vzorci např.:



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_4]\text{Br}$  bromid pentaammin-sulfatokobaltitý

a

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{SO}_4$  síran pentaammin-bromokobaltitý

### 1.14.5. Komplexní sloučeniny s můstkovými ligandy

V názvu koordinační částice se můstkový ligand označí řeckým písmenem  $\mu$ , které je odděleno od následujícího názvu pomlčkou. Více můstkových skupin téhož druhu vyznačujeme číslovkovou předponou, která je oddělena od symbolu můstku pomlčkou: di- $\mu$ , tri- $\mu$  a pod. Můstkové ligandy se uvádějí spolu s ostatními v abecedním pořadí, v případě symetrického uspořádání komplexu vzhledem k můstku lze využít násobných předpon.

Příklady:

$[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{OH}](\text{SO}_4)_2$  síran enneaammin- $\mu$ -hydroxo-hydroxodichromitý

$[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_5$  chlorid  $\mu$ -hydroxo-bis(pentaamminchromitý)

$[(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{CO})_3]$  tri- $\mu$ -karbonyl-bis(trikarbonylželezo)

### 1.14.6. Vícejaderné komplexy s vazbou mezi centrálními atomy

V případě, že koordinační sloučeniny s přímou vazbou kov-kov jsou symetrické, používáme v názvech násobných číslovkových předpon.

Příklad:

<i>vzorec</i>	<i>název</i>
$[(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5]$	bis(pentakarbonylmangan)
$[\text{Br}_4\text{Re}-\text{Re}\text{Br}_4]^{2-}$	bis(tetrabromorhenitan)(2-)

### 1.14.7. Koordinační sloučeniny s nenasycenými molekulami a skupinami

U řady komplexů nelze přesně specifikovat donorové atomy, protože vazby kov-ligand se účastní  $\pi$ -elektronový systém. Ligandy tohoto typu označujeme řeckým písmenem  $\eta$  („hapto“) a indexem můžeme uvést i počet atomů, kterými se ligand váže ( $\eta^n$ )

Příklady:

<i>Vzorec</i>	<i>Název</i>
$[\text{PtNH}_3\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$	ammin-dichloro-( $\eta^2$ -ethylen)platnatý komplex
$[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$	bis( $\eta^6$ -benzen)chrom

### 1.14.8. Heteropolykyseliny a jejich soli

Názvosloví koordinačních sloučenin lze použít i pro sloučeniny se složitějšími anionty, ve kterých jsou na centrální heteroatomy (B, Si, P, As, Te, Ce, Ti, Sn) vázány oktaedrické skupiny  $\text{WO}_6$  a  $\text{MoO}_6$ .

Příklady:

<i>Vzorec</i>	<i>Název</i>
$\text{Na}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$	tetrakis(triwolframato)fosforečnan sodný
$\text{H}_4[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$	kyselina tetrakis(trimolybdato)křemičitá

Heteropolyanionty lze vyjádřit i sumárními vzorci. Názvy složek se pak uvádějí v abecedním pořadí a oddělují pomlčkami.

Příklady:

<i>Vzorec</i>	<i>Název</i>
$\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$	fosforečnano-dodekawolfram trisodný
$\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$	kyselina tetrahydrogenkřemičitano-dodekamolybdenová

**Příklad 1.1.** Napište názvy nebo vzorce níže uvedených sloučenin, případně iontů:

$\text{Na}_2\text{O}$	oxid boritý
$\text{BaO}$	oxid thalný
$\text{In}_2\text{O}_3$	oxid uhličitý
$\text{CO}$	oxid olovnatý
$\text{PbO}_2$	oxid dusičitý dimerní
$\text{XeO}_3$	oxid rheniový
$\text{Re}_2\text{O}_7$	oxid diolovnatý-olovičitý
$\text{N}_2\text{O}_5$	trikarbondioxid
$\text{Na}_2\text{O}_2$	peroxid lithný
$\text{CsO}_2$	superoxid draselný
$\text{SrO}_2$	ozonid cesný
$\text{NaHO}_2$	hyperoxid vápenatý
$\text{NaO}_3$	hydrogenperoxid lithný
$\text{HF}$	chlorovodík
$\text{HCN}$	kyselina isokyanatá
$\text{HOCN}$	kyanovodík
$\text{BH}_3$	diarsan
$\text{Sn}_2\text{H}_6$	german
$\text{Si}_3\text{H}_8$	polysulfan
$\text{B}_2\text{F}_4$	dikyan

$\text{SiH}_3\text{Cl}$   
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$

$\text{MgH}_2$   
 $\text{AlH}_3$   
 $\text{BeF}_2$   
 $\text{CrCl}_2$   
 $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$

$\text{CCl}_4$   
 $\text{NCl}_3$   
 $\text{XeF}_4$   
 $\text{ClF}$   
 $\text{As}_2\text{S}_5$   
 $\text{Fe}(\text{HS})_3$   
 $\text{KHTe}$   
 $\text{FeS}_2$   
 $\text{CSeS}$   
 $\text{Ca}(\text{HF}_2)_2$   
 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$   
 $\text{NaN}_3$   
 $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$   
 $\text{AgNH}_2$   
 $\text{CaNH}$   
 $\text{Al}_2\text{C}_3$   
 $\text{CaCN}_2$   
 $\text{CaC}_2$   
 $\text{Cu}_2\text{C}_2$   
 $\text{SiC}$   
 $\text{Mg}_2\text{C}_3$   
 $\text{V}_3\text{Si}$   
 $\text{Ca}_2\text{Si}$   
 $\text{BN}$   
 $\text{CrN}$   
 $\text{Al}_4\text{C}_3$

$\text{Al}(\text{OH})_3$   
 $\text{Co}(\text{OH})_2$   
 $\text{Tl}(\text{OH})$   
 $\text{VO}(\text{OH})_2$   
 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

$\text{H}_2\text{SeO}_3$   
 $\text{HNO}_2$   
 $\text{H}_3\text{PO}_3$   
 $\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{H}_2\text{AsO}_3$   
 $\text{H}_5\text{IO}_6$

hexachlordisilan  
tetrachlordifosfan

hydrid sodný  
hydrid vápenatý  
fluorid barnatý  
chlorid hlinitý  
jodid stříbrný

fluorid olovičitý  
fluorid xenonatý  
fluorid bromitý  
sulfid manganatý  
hydrogenselenid vápenatý  
hydrogendisulfid sodný  
trisulfid vápenatý  
trijodid draselný  
sulfid uhličitý  
dibromid - dichlorid germaničitý  
hydrogendifluorid amonný  
azid amonný  
azid sodný  
azid rtuťnatý  
azid hydrazinia  
amid barnatý  
amid křemičitý  
imid strontnatý  
kyanid vápenatý  
acetylid zinečnatý  
karbid berylnatý  
dikarbid trichromu  
karbid tetraboru  
silicid disodíku  
nitrid vápenatý  
trinitrid diwolframu

hydroxid měďnatý  
hydroxid železnatý  
hydroxid amonný  
hydroxid zirkoničitý  
hydroxid boritý

kyselina monohydrogenboritá polymerní  
kyselina fluorná  
kyselina fosforová  
kyselina bromná  
kyselina seleničitá  
kyselina trihydrogenarseničná

$H_2WO_4 \cdot H_2O$	monohydrát kyseliny molybdenové
$H_2N_2O_2$	kyselina disiřičitá
$H_{10}Si_2O_9$	kyselina hexahydrogendikřemičitá
$H_2S_2O_5$	kyselina difosforičitá
$H_2P_2O_5$	kyselina tetrasírová
$H_4P_2O_7$	kyselina nitroxylóvá
$H_2S_2O_4$	kyselina trithionová
$(H_2SiO_3)_x$	kyselina pentahydrogenjodistá (orthoiodistá)
$BAsO_4$	fosforečnan tetramethylamonný
$(H_3O)_2SO_4$	rhenistan amonný
$(N_2H_5)_2CO_3$	tetraoxoniobičnan antimonitý
$(NH_4)_2H_2PO_2$	fosforman cíničitý
$Na_3NO_4$	fosforitan barnatý
$Cd(ClO_2)_2 \cdot 2H_2O$	difosforečnan cínatý
$K_5IO_6$	dihlinitan trivápenatý
$(NH_4)_2Cr_2O_7$	trichroman didraselný
$K_2Mo_4O_{13}$	dititaničitan didraselný
$CaN_2O_2$	diboritan kobaltnatý
$NaAl_{11}O_{17}$	disiřičitan vápenatý
$(NH_4)H_2AsO_4$	dihydrogendifosforečnan vápenatý
$Na_3H_3(PO_4)_2$	dihydrogendifosforičitan sodný
$K_2H_2Sb_2O_7$	hydrogenchlorofosforečnan vápenatý
$Ca(H_3P_2O_7)_2$	pentahydrogentris(seleničitan) cesný
$CO(OH)_2$	kyselina peroxodusitá
$(NH_4)_4P_2O_8$	peroxodisíran amonný
$H_2CO_2S$	kyselina diselenosiřičitá
$Na_2S_2O_3$	thiosíran vápenatý
$Na_3AsS_3$	dihydrogendithiofosforečnan sodný
$NaSCN$	selenokyanatan vápenatý
$KSeCN$	thiokyanatan hořečnatý
$NH_2SeO_3H$	kyselina imido-bis(uhličitá)
$N(SO_3K)_3$	imido-bis(síran sodný)
$HSFO_3$	amidouhličitan amonný
$KPO_2F_2$	chloro-trioxosíran vápenatý
$COF_2$	sulfid karbonylu
$NO_2Cl$	chlorid nitrosylu
$SO_2F_2$	dichlorid selenonylu
$VOSO_4$	difluorid thionylu
$POCl_3$	difluorid chromylu
$SO_2(NH_2)_2$	dichlorid uranylu
$PO(NH_2)_3$	diamid kyseliny imido-bis(sírové)
$H_2NCN$	dikyandiamid

$\text{Na}_2\text{Sn}(\text{PO}_4)_2$	fosforečnan draselno-cínatý
$\text{CaMn}_4\text{Si}_5\text{O}_{15}$	hydrogentrikřemičitan sodno-divápenatý
$\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$	uhličitan vápenato-hořečnatý
$\text{NH}_4\text{InF}_4$	hexahydrát chloridu draselno-hořečnatého
$\text{COBrF}$	bromid-chlorid karbonylu
$\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$	uhličitan-tris(hydrogenuhličitan) pentasodný
$\text{Sn}_3(\text{OH})_2\text{O}(\text{SO}_4)$	dusičnan-tetrahydroxid tricínatý
$\text{Mg}_3(\text{OH})_4(\text{Si}_2\text{O}_5)$	oxid-fosforečnan draselno-cíničitý
$\text{MgCl}(\text{OH})$	fluorid-oxid lanthanitý
$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	oxid-hydroxid hlinitý
$\text{XeF}_4(\text{O})$	difluorid-oxid xenoničitý
$\text{CrGa}_2\text{O}_4$	tetraoxid hořečnato-dihlinitý
$\text{SnAl}_2\text{O}_4$	tetraoxid nikelnato-diželezitý
$\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )	trioxid měďnato-zirkoničitý
$\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$	chlorid hlinitý-ethanol(1:4)
$\text{SnF}_4 \cdot 4\text{XeF}_6$	fluorid xenonový-fluorid boritý(1:1)
$(\text{CH}_3)_6\text{Al}_2$	ethylkadmiumbromid
$(\text{CH}_3)_2\text{SbCl}_3$	diethylgermaniumbromid
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnLi}$	trimethylaluminium
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Sn}$	hexafenyldialuminium
$\text{Al}^{3+}$	kation ceričitý
$\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$	ion hydrazinia (1+)
$\text{SbH}^{4+}$	arsonium
$\text{H}_2\text{F}^+$	jodinium
$\text{NO}_2^-$	anion hydrogensulfidový
$\text{XeO}_6^{4-}$	anion chloritanový
$\text{ClO}^-$	anion dusitanový
$\text{SeO}_4^{2-}$	anion thiosíranový
$\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$	anion pentaboritanový(1-)
$\text{IO}_6^{5-}$	anion jodistanový(3-)
$\text{HCO}_3^-$	anion dihydrogenjodistanový(3-)
$\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$	anion selenosíranový
$\text{CS}_3^{2-}$	anion thiosíranový
$\text{H}_2\text{PO}_2^-$	anion tetrathionanový
$\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$	anion hydrogenfosforitanový
$\text{H}_3(\text{SeO}_3)_2^-$	anion nitridový
$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$	tetrakis(thiokyanato)rtuťnatan zinečnatý
$\text{Na}[\text{BH}_4]$	hexahydroxocíničitan draselný
$\text{Na}[\text{B}(\text{HSO}_4)_4]$	tetranitratoboritan(1-) sodný
$\text{H}[\text{BF}(\text{OH})_3]$	diaqua-tetrahydroxohlinitan sodný

Na[Au(CN) <sub>2</sub> ]	trichloro-(ethylen)platnatan(1-) draselný
Na <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>5</sub> (NO) ]	hexafluoroarseničnan nitrosylu
NO <sub>2</sub> [PF <sub>6</sub> ]	aqua-pentachlorovanaditan sodný
Na <sub>2</sub> [Ru(OH)(NO)(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> ].2H <sub>2</sub> O	tetranitratozlatitan sodný
Na <sub>3</sub> [Ag(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) ]	diammin-tetrakis(isothiokyanato)chromitan
K <sub>2</sub> [CrNH <sub>3</sub> (CN) <sub>2</sub> (O) <sub>2</sub> (O <sub>2</sub> ) ]	amonný
K[Co(CO) <sub>2</sub> (CN)(NO) ]	pentakarbonylrhenid(1-) sodný
K[CrF <sub>4</sub> O]	disulfido-thiozlatitan(1-) draselný
Na <sub>2</sub> [Fe(CO) <sub>4</sub> ]	tetrakarbonylkobaltid(1-) sodný
[Co(en) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	chlorid pentaammin-nitrosylkobaltný
[Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O]Cl <sub>2</sub>	chlorid pentaammin-thiokyanatokobaltitý
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (NO <sub>2</sub> ) ]Cl <sub>2</sub>	chlorid pentaammin-(dinitrogen)ruthenatý(2+)
[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> OH]Cl <sub>2</sub>	bromid pentaammin-nitrokobaltitý
[Fe(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> (NO) ]Cl <sub>2</sub>	chlorid pentaammin-aquachromitý
[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ](OH) <sub>3</sub>	bromid tetraaqua-dichlorochromitý
[Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]Cl.2H <sub>2</sub> O	hydroxid diammin-tetraaquachromitý
[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ][PtCl <sub>4</sub> ]	hexachlorofosforečnan tetrachlorfosfonia
[Cr(en) <sub>3</sub> ][Fe(CN) <sub>6</sub> ]	hexachloroplatičitan pentaqua-chlorochromitý
[Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> Cl][PtCl <sub>6</sub> ]	
[Pt(py) <sub>4</sub> ][PtCl <sub>4</sub> ]	tetrakarbonylferrid(2-) tris(ethylendiammin)že- leznatý(2+)
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> ]	tetraamminbis(hydrogensulfito)ruthenatý
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ]	komplex
[Cr(NO) <sub>4</sub> ]	tetrakis(trifenylfosfin)platina
[Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	diaqua-dinitrozinečnatý komplex
[Pt(NH <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) ]	triammin-trinitratokobaltitý komplex
[Mn(CO) <sub>5</sub> NO <sub>3</sub> ]	hydrido-tetrakarbonylkobaltitý komplex
[Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> ]	bis(tetrakarbonylkobalt)
[Fe(CO) <sub>5</sub> ]	tetrakarbonyl nikel
[Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	kation pentaammin-thiokyanatokobaltitý
[Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> Cl] <sup>2+</sup>	kation tetraammin-hydrogensulfatokobaltitý
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl] <sup>2+</sup>	kation tris(ethylendiammin) kobaltitý
[Co(en) <sub>2</sub> F <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	kation aqua-triammin-dichlorochromitý
[Pt(NH <sub>3</sub> )Cl(py) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	kation tetraaqua-dichlorochromitý
[Fe(CN) <sub>5</sub> (NO) ] <sup>2-</sup>	anion tetrakyanonikelnatanový
[HgI <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	anion trichloro-(ethylen)platnatanový
[PtCl(CN) <sub>4</sub> (NO) ] <sup>2-</sup>	anion tetranitratoželezitanový
[Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	anion tetrahydroxoboritanový
[SiF <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	anion dikyanostříbrnanový
[Ni(en) <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]	chlorid pentaammin-nitrokobaltitý
[Ni(en) <sub>2</sub> (ONO) <sub>2</sub> ]	chlorid pentaammin-nitritokobaltitý
[Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ][Co(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]	bromid tetraammin-dichloroplatičitý

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	chlorid tetraammin-dibromoplatičitý
$\text{K}_2[\text{Br}_4\text{Re}-\text{ReBr}_4]$	bis(cyklopentadienyl-trikarbonylmolybden)
$[\text{OH}(\text{NH}_3)_4\text{Co}-\text{OH}-\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Cl}_3$ $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_4](\text{SO}_4)_2$	chlorid di- $\mu$ -hydroxo- $\mu$ -nitrito-O,N-bis(tri- amminkobaltitý)
$[\text{Cl}(\text{NH}_3)_3\text{Co} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl} \end{array} ]\text{Cl}_2$	di- $\mu$ -chloro-bis(tetrachloroniobičný) komplex $\mu$ -oxo-bis(pentachlororutheničitan) sodný
$[\text{Re}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}]$ $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3]$	trichloro-( $\eta^2$ -ethylen)platnatan(1-) draselný ( $\eta$ -cyklopentadienyl)-nitrosylnikelnatý komplex
$\text{H}_5[\text{B}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$ $\text{Na}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$ $\text{Li}_3\text{H}[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ $\text{K}_3[\text{CrMo}_6\text{O}_{21}]$	kyselina tetrakis(triwolframato)křemičitá tetrakis(trimolybdato)křemičitan tetralithný chromitano-hexamolybdenan trisodný kyselina jodistano-hexawolframánová

**Příklad 1.2.** Napište názvy sloučenin, případně iontů, odvoďte možné geometrické izomery a označte je strukturálními předponami:

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{py})_2]^{2+}$	$[\text{Os}(\text{OH})_2\text{O}_4]^{2-}$
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{BrCl}]$	$[\text{Ir}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+}$
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{F}_2]\text{Cl}$	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$
$[\text{RhCl}_2(\text{en})_2]^+$	$[\text{CoCl}_3(\text{py})_3]$
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$

#### Literatura:

1. Kol.: Názvosloví anorganické chemie. Academia, Praha 1974.
2. Nomenclature of Inorganic Chemistry. Blackwell, Oxford 1990.
3. Drátovský M., Bysseltová J., Haber V. a Pačesová L.: Základní pojmy, příklady a otázky z anorganické chemie. Skriptum Přírodovědecká fakulta UK, Praha 1987.
4. Hájek B., Holečková E.: Obecná a anorganická chemie. Skriptum VŠCHT, Praha 1989.

## 2. CHEMICKÉ ROVNICE

### 2.1. Obecné zásady

Chemickými rovnicemi vyjadřujeme chemické reakce, tj. děje, při kterých spolu reagují a současně zanikají výchozí látky - reaktanty a vznikají látky nové - produkty reakce. Chemická reakce charakterizuje výchozí a konečné produkty a vyjadřuje jejich vzájemné vztahy (poměry počtu molekul, látkových množství a tím i hmotnostní poměry reaktantů a produktů). Rovnost levé a pravé strany rovnice vyjadřuje znaménko „rovná se“ (=). V případě, že chemická reakce vyjadřuje rovnovážný děj, dáváme v rovnicích přednost obousměrným šipkám ( $\leftrightarrow$ ), je-li rovnováha posunuta na jednu stranu, používáme jednosměrnou šipku ( $\rightarrow$ ). Reakce probíhající v roztocích lze často vyjádřit iontovými rovnicemi. Iontové rovnice obsahují pouze ionty a nedisociované molekuly, které se reakce účastní.

Při sestavování chemických rovnic musíme předem vědět, jaké látky při dané reakci vznikají. K řešení této otázky je třeba konkrétních znalostí chemie uvažovaného pochodu. Především to platí pro oxidačně-redukční změny, kde u stejných výchozích látek může složení produktu záviset na pH prostředí, teplotě a pod. Při psaní rovnice uvádíme na pravé straně nejdříve hlavní produkty (u oxidačně-redukčních dějů produkty oxidace a redukce) a dále produkty vedlejší. Prostředí, ve kterém reakce probíhají, tj. vzorce kyselin, zásad a vody zařazujeme jako poslední.

Při vyčíslování chemických rovnic (tj. výpočtu stechiometrických koeficientů) vycházíme z pravidla, že součet atomů každého prvku na levé straně rovnice se rovná součtu atomů téhož prvku na straně pravé. Za východisko takové bilance přitom bereme některý kation nebo centrální atom složitěho iontu. Počet atomů kyslíku a vodíku dopočítáme zpravidla až nakonec a bereme vždy v úvahu, že „přebytečné“ atomy těchto prvků se mohou slučovat na vodu a naopak molekuly vody mohou tyto atomy pro reakci poskytovat. Podmínkou správně sestavené iontové rovnice je skutečnost, že algebraické součty nábojů všech iontů na levé a pravé straně rovnice se sobě rovnají. U oxidačně-redukčních rovnic musí odpovídat též počty vyměněných elektronů oxidovaných a redukováných forem.

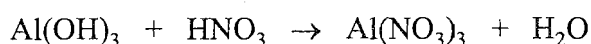


## 2.2. Jednoduché chemické rovnice

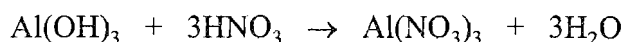
Za jednoduché chemické rovnice považujeme zápis takových reakcí, při nichž se nemění oxidační číslo žádného prvku. Tyto reakce vedou zpravidla ke vzniku látek málo disociovaných (např. neutralizace, vytěšňování slabých kyselin a zásad z jejich solí, tvorba komplexních sloučenin apod.), málo rozpustných (srážecí reakce) nebo těkavých (rozklad karbidů, silicidů, fosfidů apod. vodou nebo kyselinami a většina tepelných rozkladů pevných látek). Postup při sestavování jednoduchých chemických rovnic je patrný z dalších příkladů.

**Příklad 2.2.1.** Sestavte rovnici reakce kyseliny dusičné s hydroxidem hlinitým.

*Řešení:* Jde o neutralizační reakci, při níž vzniká dusičnan hlinitý a voda. Napíšeme si reagující složky a sloučeniny, které reakcí vznikají:

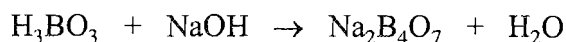


Pro vznik jedné molekuly dusičnanu hlinitého jsou zapotřebí tři dusičnanové anionty (devět atomů kyslíku), proto je nutno pro reakci vycházet ze tří molekul kyseliny dusičné. Zbývající ionty vodíkové a hydroxidové se sloučí na tři molekuly vody. Výsledná rovnice tedy je:

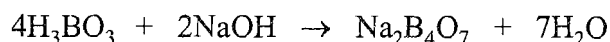


**Příklad 2.2.2.** Sestavte rovnici reakce kyseliny borité s hydroxidem sodným.

*Řešení:* Opět jde o neutralizační reakci. Víme však, že kyselina boritá vystupuje v solích zpravidla ve formě tetraboritanového aniontu. Je tedy třeba doplnit koeficienty do rovnice:

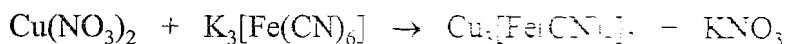


V jedné molekule tetraboritanu jsou obsaženy čtyři atomy boru; musíme tedy vycházet ze čtyř molekul kyseliny borité a ze dvou molekul hydroxidu sodného. Zbývající ionty vodíkové a hydroxidové se sloučí na 7 molekul vody:

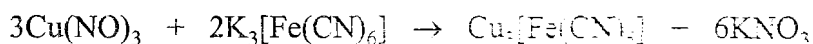


**Příklad 2.2.3.** Sestavte rovnici reakce dusičnanu měďnatého s hexakynoželezitanem draselným.

*Řešení:* Při srážecí reakci zde vzniká málo rozpustný hexakynoželezitan měďnatý a zbývající ionty draselné a dusičnanové poskytují dusičnan draselný.

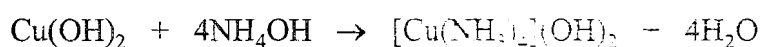
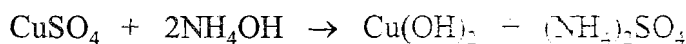


Podle složení produktu je třeba vycházet ze tří molekul  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  a dvou molekul  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Pak na jednu molekulu  $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  připadne šest molekul  $\text{KNO}_3$ .

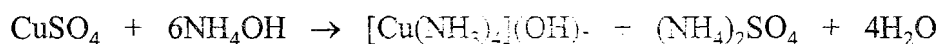


**Příklad 2.2.4.** Sestavte rovnici reakce síranu měďnatého s amoniakem.

*Řešení:* Při reakci roztoku měďnatých sloučenin (např. síranu měďnatého) s vodným roztokem amoniaku se přechodně tvoří málo rozpustný hydroxid měďnatý, který se v nadbytku amoniaku rozpouští za tvorby komplexního hydroxidu tetraamminměďnatého:

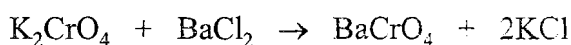
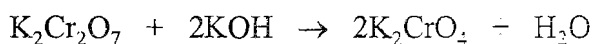


Výsledný děj lze tedy vyjádřit jedinou rovnicí:

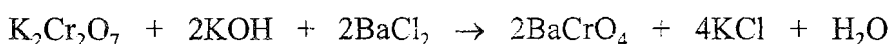


**Příklad 2.2.5.** Sestavte rovnici vzniku chromanu barnatého.

*Řešení:* Reakcí dichromanu draselného s chloridem barnatým vzniká málo rozpustný chroman barnatý. Pro úplné vysrážení málo rozpustného chromanu barnatého je zapotřebí roztok výchozího dichromanu alkalizováním převést na roztok chromanu, který s roztokem barnaté soli poskytuje chroman barnatý. Výsledný děj lze tedy vyjádřit dvěma rovnicemi dílčími:

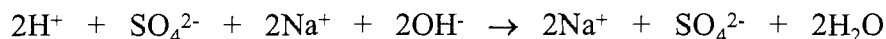


Celkový pochod charakterizuje jediná rovnice (vzniklý chroman draselný je eliminován):

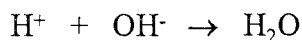


**Příklad 2.2.6.** Sestavte iontovou rovnici reakce kyseliny sírové a hydroxidu sodného.

*Řešení:* Vzhledem k tomu, že jde o reakci silné kyseliny i zásady, jsou obě reagující složky ve vodném roztoku prakticky úplně disociovány. Vznikající dobře rozpustný síran sodný zůstává rovněž v roztoku disociován. Jediná málo disociovaná látka, která při této reakci vzniká, je voda:



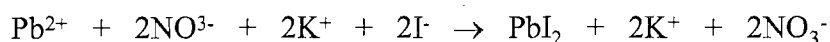
Tuto neutralizační reakci tedy lze vyjádřit iontovou rovnicí:



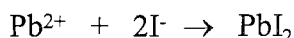
Tato rovnice je zároveň obecným iontovým zápisem každé neutralizace.

**Příklad 2.2.7.** Sestavte iontovou rovnici reakce dusičnanu olovnatého s jodidem draselným:

*Řešení:* V roztoku jsou obě reagující sloučeniny disociovány a při reakci vzniká málo disociovaný a málo rozpustný jodid olovnatý. V roztoku vedle toho budou i ionty draselné a dusičnanové:

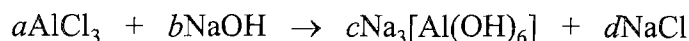


Vlastní srážecí reakce se účastní pouze ionty olovnaté a jodidové; výsledná reakce je dostatečně přesně vyjádřena iontovou rovnicí:



**Příklad 2.2.8.** Sestavte rovnici reakce chloridu hlinitého s hydroxidem sodným za vzniku hexahydroxohlinitanu sodného.

*Řešení:* Stechiometrické koeficienty lze nalézt i pomocí matematické metody (řešení soustavy rovnic o více neznámých). Tento postup, který pro jeho komplikovanost používáme jen výjimečně, zde představuje výpočet koeficientů  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  v rovnici.



Pro bilanci jednotlivých prvků (skupiny) platí:

$$\text{hliník: } a = c$$

$$\text{sodík: } b = d + 3c$$

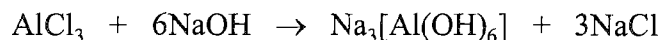
$$\text{chlor: } 3a = d$$

$$\text{hydroxyl: } b = 6c$$

Máme tak soustavu čtyř rovnic o čtyřech neznámých. Při bližším pohledu však zjistíme, že rovnice jsou vzájemně závislé a soustava má tedy nekonečně mnoho řešení. Budeme ale hledat nejmenší celá čísla, které dané soustavě rovnic vyhovují.

Evidentně může být  $c = 1$  a potom snadno  $a = 1$ ,  $b = 6$  a  $d = 3$ .

Výsledná rovnice tedy je:



**Příklad 2.2.9.** Sestavte rovnice následujících dějů:

reakce hydroxidu sodného s kyselinou tetrahydrogendifosforečnou

reakce dimerního oxidu antimonitého s kyselinou sírovou

reakce oxidu cíničitého s kyselinou sírovou

reakce hydroxidu vápenatého s kyselinou sírovou

reakce fosforečnanu vápenatého s kyselinou sírovou

reakce uhličitanu barnatého s kyselinou chlorovodíkovou

reakce síranu amonného s hydroxidem draselným

reakce chloridu vápenatého s hydroxidem amonným

reakce oxidu stříbrného s hydroxidem amonným

reakce hydroxidu zinečnatého s hydroxidem amonným

reakce chloridu draselného s hexakvanoželeznanem draselným a chloridem železitým

reakce sulfidu arsenitého se sulfidem amonným

reakce hydridu lithného s chloridem hlinitým

reakce chloridu arsenitého s tetrahydridohlinitanem lithným

reakce kyseliny chloristé s oxidem fosforečným

reakce kyseliny dusičné s kyselinou sírovou

reakce kyseliny sírové s chloridem fosforečným

reakce kyseliny sírové s oxidem sírovým

reakce chloridu arsenitého s vodou

reakce chloridu antimonitého s vodou

reakce dimerního oxidu fosforečného s vodou

reakce karbidu hlinitého s vodou

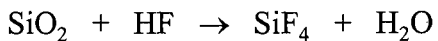
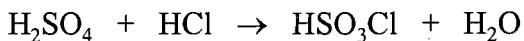
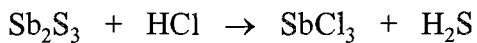
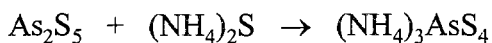
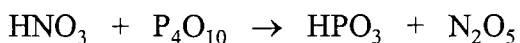
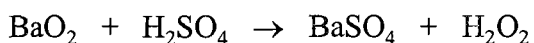
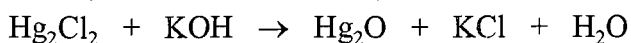
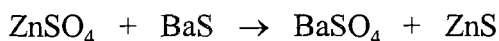
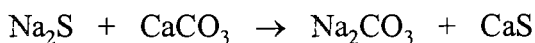
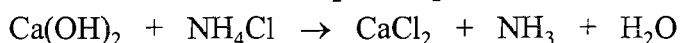
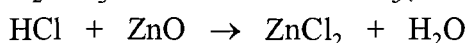
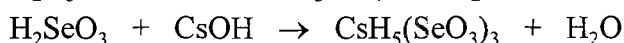
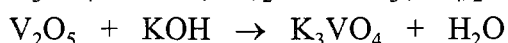
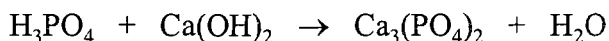
termického rozkladu kyseliny trihydrogenborité

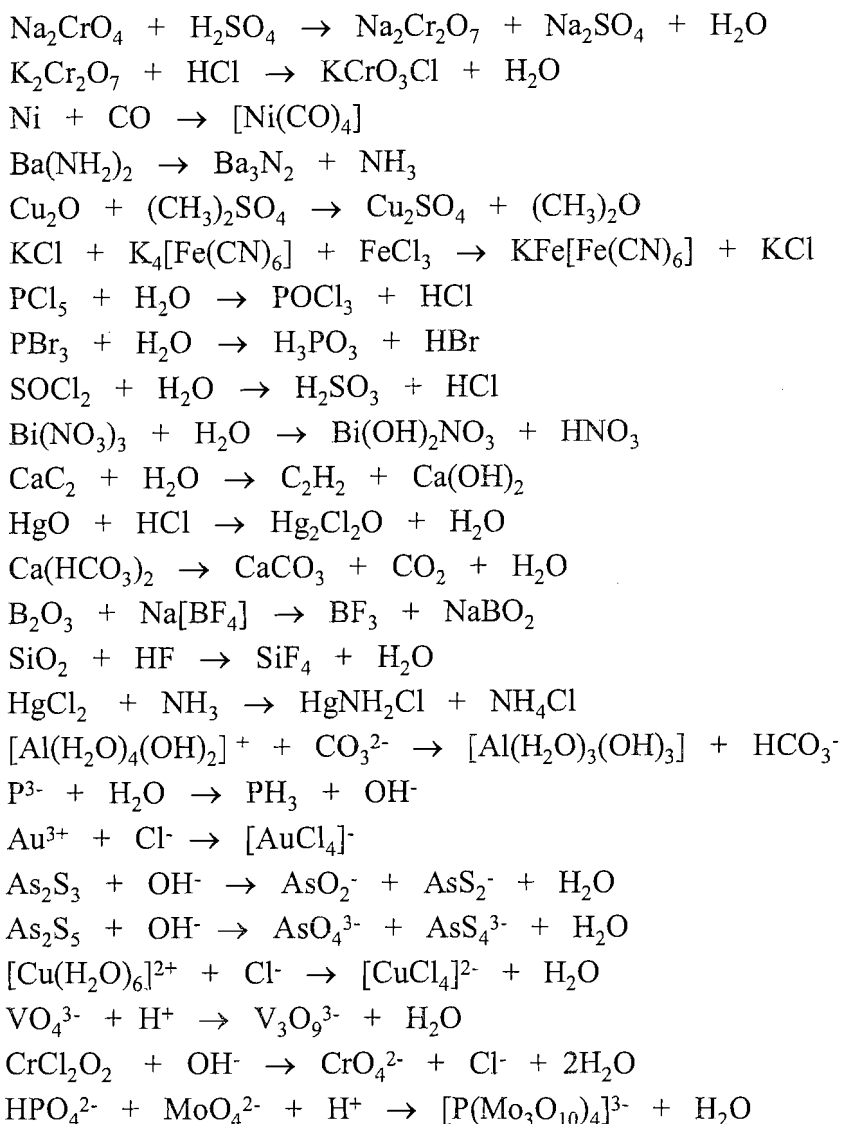
termického rozkladu vanadičnanu amonného

termického rozkladu imidu zinečnatého

termického rozkladu monohydrátu dihydrogenfosforečnanu sodného

**Příklad 2.2.10.** Doplňte koeficienty v následujících rovnicích:





### 2.3. Oxidačně-redukční rovnice

Oxidačně redukční pochody patří mezi reakce, při kterých dochází ke změnám oxidačního čísla reagujících složek. Starší definice oxidace vycházela z předpokladu, že jde o reakce, při nichž se látky slučují s kyslíkem, a naproti tomu redukce byla charakterizována slučováním látek s vodíkem. Známe však mnoho oxidačních a redukčních dějů, kterých se kyslík ani vodík přímo neúčastní.

Obecně jsou oxidační a redukční pochody spojeny se změnou oxidačního čísla reagujících složek. Vždy jde o přesun elektronů z oxidované látky na složku, která podléhá redukci. *Oxidace* je tedy pochod, při kterém dochází ke ztrátě elektronů a tím ke zvyšování oxidačního čísla. Při *redukci* jsou elektrony naopak přijímány, oxidační číslo se snižuje. Slučování s kyslíkem je tedy pouze zvláštním případem oxidace, právě tak jako slučování

s vodíkem je pouze zvláštním případem redukce. Oba děje spolu úzce souvisejí a probíhají vždycky současně, tzn. každý pochod oxidační je vždycky provázen redukcí a naopak. Nikdy nemůže probíhat pouze jeden z dějů, např. oxidace za uvolňování elektronů.

*Oxidační činidlo* je látka, která způsobuje oxidaci; sama přitom přijímá elektrony uvolněné oxidovanou látkou a redukuje se. Naopak *redukční činidlo* poskytnutím elektronů podmiňuje redukcí nějaké látky a přitom se oxidačuje. Mezi důležitá oxidační činidla patří kyslík, chlor, kyselina dusičná, dichroman draselný, manganistan draselný, příp. peroxid vodíku. Z běžných redukčních činidel lze uvést vodík, uhlík, alkalické kovy, hliník, jodovodík, sulfan, chlorid cínatý, oxid uhelnatý aj.

Míru oxidačně-redukčních schopností oxidované a redukované formy každé látky lze vyjádřit tzv. standardním potenciálem. Příklady standardních potenciálů některých důležitých systémů jsou uvedeny v TAB.III.

Velikost standardního potenciálu nám pomáhá rozhodnout, jak se budou sloučeniny chovat vzájemně vůči sobě. Elektrony přecházejí vždy od složky s nižším potenciálem ke složce s potenciálem vyšším, např.: sloučeniny železité (standardní redoxní potenciál = +0,77 V) mohou oxidovat jodidy (+0,53 V), nikoliv však bromidy (-1,09 V) ani chloridy (+1,36 V).

Podle hodnot redox potenciálů mohou být sloučeniny rozděleny zhruba do těchto skupin:

silná oxidační činidla	potenciál vyšší než 1,5 V
středně silná oxidační činidla	potenciál 1,0 - 1,5 V
slabá oxidační činidla	potenciál 0,5 - 1,0 V
slabá redukční činidla	potenciál 0,5 - 0 V
středně silná redukční činidla	potenciál 0 až -0,5 V
silná redukční činidla	potenciál pod -0,5 V

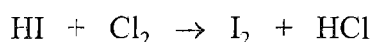
Při sestavování rovnic popisujících oxidačně-redukční děje musíme především určit látky, které se při dané reakci tvoří. Vycházíme ze znalostí systematické anorganické chemie, při dostatečných zkušenostech lze často na průběh reakce usuzovat z vlastností sloučenin, standardních potenciálů a z analogií s jinými známými reakcemi. Máme-li správně napsané všechny složky účastníci se reakce, je nutno určit, která z nich se oxidačuje a která podléhá redukcí. To vyplývá ze změny oxidačních čísel prvků jednotlivých sloučenin. Při určování těchto oxidačních čísel postupujeme způsobem popsáným v kapitole o názvosloví (kap.1.2.).

Koeficienty oxidačně redukčních rovnic je možno odvodit výpočtem, při němž vycházíme ze základní podmínky dané definicí oxidace a redukce, podle které se počet

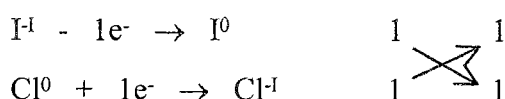
elektronů uvolněných oxidací musí rovnat počtu elektronů, které jsou spotřebovány při redukci. Koeficienty, kterými je třeba násobit jednotlivé členy rovnice, jsou úměrné počtu elektronů, uvedených v pomocných dílčích rovnicích. Pomocné rovnice přitom zahrnují pouze prvky měnící oxidační čísla a současně vykazují počty vyměňovaných elektronů. Koeficient u složky, která se oxiduje (tzn. u redukčního činidla), je dán počtem elektronů potřebných k redukci a naopak koeficient u redukující se složky (tj. u oxidačního činidla) je určen elektrony uvolněnými při oxidaci. Obě rovnice tedy násobíme čísly, která jsou v obráceném poměru k počtu elektronů. Počet molekul vody vyplyne ze zbylého počtu atomů kyslíku a vodíku.

**Příklad 2.3.1.** Napište rovnici reakce jodovodíku s chlorem.

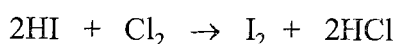
*Řešení:* Napíšeme si výchozí látky a produkty reakce:



Podle oxidačního stupně určíme, která složka se oxiduje a která redukuje. Jod má v jodovodíku oxidační číslo -I, ztrátou jednoho elektronu přechází v elementární formu s oxidačním číslem 0, oxiduje se tedy. Chlor z elementárního stavu s oxidačním číslem 0 přijetím jednoho elektronu, tj. redukcí, získává oxidační číslo -I. Napíšeme pomocné rovnice, do nichž zahrneme pouze ty atomy nebo ionty, u nichž dochází ke změně oxidačního čísla.

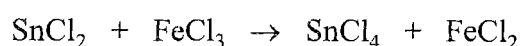


K redukci jednoho atomu chloru je zapotřebí jeden elektron, který se uvolní oxidací jednoho jodidového aniontu. Složky budou reagovat v poměru 1:1. Vzhledem k tomu, že halogeny tvoří dvouatomové molekuly, musíme upravit počet složek na poměr 2:2.

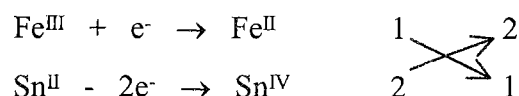


**Příklad 2.3.2.** Napište rovnici reakce chloridu železitého s chloridem cínatým.

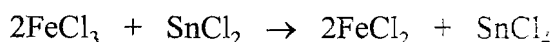
*Řešení:* Z přehledu standardních potenciálů plyne, že železo v oxidačním čísle III je schopno oxidovat cín s oxidačním číslem II za vzniku cínu s oxidačním číslem IV a železa v oxidačním čísle II.



Pomocné rovnice mají tvar

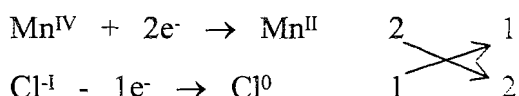


Při oxidaci cínu s oxidačním číslem II na oxidační číslo IV se uvolní dva elektrony, proto je třeba počítat s redukcí dvou molekul chloridu železitého; poměr složek bude 2:1.



**Příklad 2.3.3.** Napište rovnici reakce oxidu manganičitého s kyselinou chlorovodíkovou.

*Řešení:*

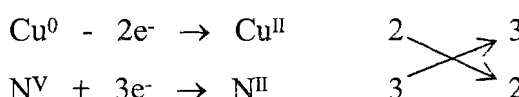
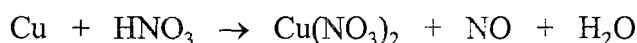


Mangan se přijetím dvou elektronů redukuje a přechází z oxidačního čísla IV na oxidační číslo II a chlor v oxidačním čísle -I se odštěpením jednoho elektronu oxiduje na elementární chlor s oxidačním číslem 0. Část chloridových aniontů však nemění svůj náboj (tedy ani oxidační číslo) a přechází beze změny v chlorid manganatý. Celkový počet čtyř molekul kyseliny chlorovodíkové, které jsou pro reakci zapotřebí, je dán součtem dvou molekul nutných k redukcí jedné molekuly oxidu manganičitého (ty podléhají oxidaci na elementární chlor) a dvou molekul, které vstupují do chloridu manganatého:

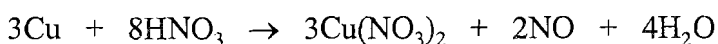


**Příklad 2.3.4.** Napište rovnici oxidace mědi zředěnou kyselinou dusičnou.

*Řešení:*



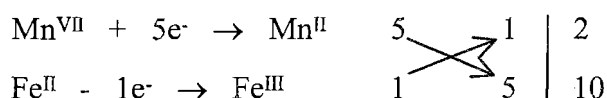
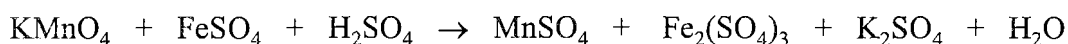
Měď v elementárním stavu s oxidačním číslem 0 se za ztráty dvou elektronů oxiduje na oxidační číslo II. Dusík, který má v kyselině dusičné oxidační číslo V, se redukuje a přijetím tří elektronů se přeměňuje v dusík s oxidačním číslem II v oxidu dusnatém. Část dusičnanových aniontů přechází beze změny oxidačního čísla dusíku do dusičnanu měďnatého, takže celkový počet molekul kyseliny dusičné je dán opět součtem dvou molekul, které podléhají redukcí na oxid dusnatý, a šesti molekul tvořících dusičnan měďnatý:



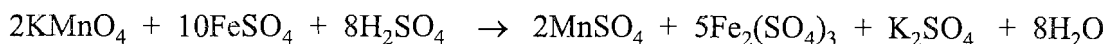


**Příklad 2.3.5.** Napište rovnici reakce manganistanu draselného se síranem železnatým v prostředí kyseliny sírové.

*Řešení:* Použití některých oxidačních nebo redukčních činidel je vázáno na určité prostředí. Vyšší oxidační číslo prvků bývá zpravidla stálější v zásaditém prostředí. Kyselé prostředí tedy podporuje oxidační účinky dané látky. Typickým příkladem tohoto chování je manganistan draselný. V silně kyselém prostředí je přijetím pěti elektronů redukován na sůl manganatou.

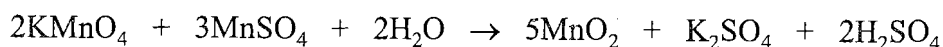
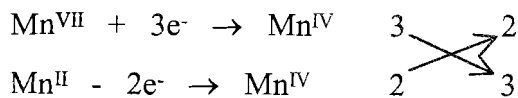
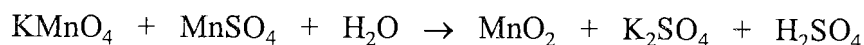


Podle pomocných rovnic spolu mají složky reagovat v poměru 1:5, ale vzhledem k tomu, že molekula síranu železitého vyžaduje sudý počet atomů železa a také v síranu draselném je zapotřebí sudý počet atomů draslíku, násobíme vypočtené koeficienty dvěma. Počet molekul kyseliny sírové je určen počtem vzniklých molekul síranu železitého a draselného. Počet molekul vody se vypočítá z počtu atomů vodíku a zbylých atomů kyslíku na levé straně rovnice.



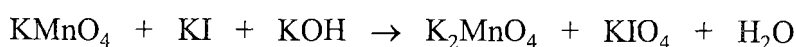
**Příklad 2.3.6.** Napište rovnici reakce manganistanu draselného se síranem manganatým v neutrálním prostředí.

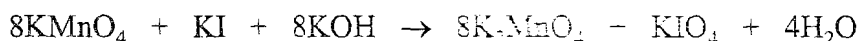
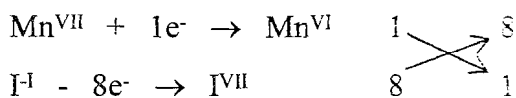
*Řešení:* V neutrálním nebo slabě kyselém prostředí se manganistan draselný redukuje přijetím tří elektronů na oxid manganičitý.



**Příklad 2.3.7.** Napište rovnici reakce manganistanu draselného s jodidem draselným v prostředí hydroxidu draselného.

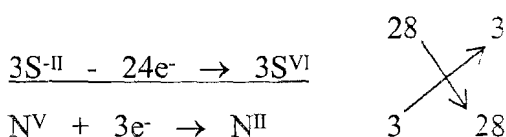
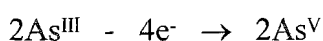
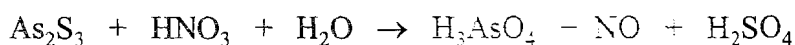
*Řešení:* V silně alkalickém prostředí probíhá redukce manganistanu draselného přijetím jednoho elektronu pouze na manganan:



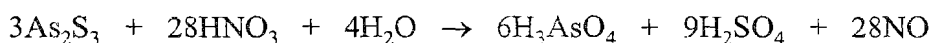


**Příklad 2.3.8.** Napište rovnici reakce sulfidu arsenitého s kyselinou dusičnou.

*Řešení:* Hledaná rovnice popisuje složitější reakci, ve které probíhá současně oxidace nebo redukce několika složek. Při reakci sulfidu arsenitého s kyselinou dusičnou dochází k oxidaci jak arsenu s oxidačním číslem III (na oxidační číslo V), tak i síry v oxidačním čísle -II (na oxidační číslo VI):

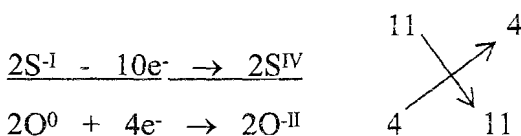
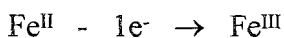
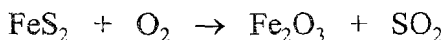


Pro správný výpočet koeficientů je zapotřebí do pomocných rovnic zahrnout počet atomů každé složky výchozí sloučeniny a tím získat celkový počet elektronů, které se při oxidaci uvolní. Molekula sulfidu arsenitého uvolní oxidací celkem 28 elektronů (4 oxidací arsenitých iontů a 24 oxidací sulfidových iontů), a proto budou složky reagovat v poměru 3:28. Porovnáním počtu atomů vodíku a kyslíku na obou stranách rovnice zjistíme, že na levou stranu rovnice je třeba připsat čtyři molekuly vody:



**Příklad 2.3.9.** Napište rovnici reakce pyritu (disulfid železnatý) s kyslíkem.

*Řešení:* Podobně jako v předcházejícím příkladu lze vypočítat koeficienty rovnice, která je základním pochodem pro výrobu oxidu siřičitého:

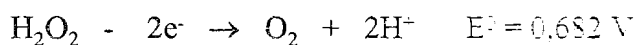
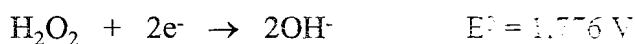


Oxidací jedné molekuly pyritu, ve kterém musíme předpokládat síru v oxidačním čísle -I, se uvolní 11 elektronů, k redukci dvou atomů kyslíku je zapotřebí 4 elektronů. Poměr složek bude 4:11.

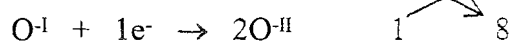
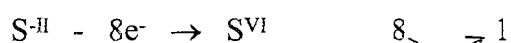
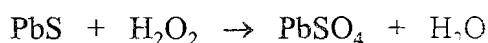


**Příklad 2.3.12.** Napište rovnici reakce peroxidu vodíku se sulfidem olovnatým.

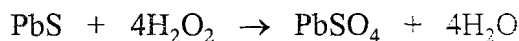
*Řešení:* Peroxid vodíku je zajímavým příkladem sloučeniny, která podle podmínek působí buď jako oxidační nebo jako redukční činidlo. Jeho reaktivita je založena na dvoji možné reakci kyslíku v oxidačním čísle -I.



V případě reakce PbS s  $\text{H}_2\text{O}_2$  reaguje peroxid vodíku jako oxidační činidlo, přijímá elektrony a kyslík v oxidačním čísle -I přechází na oxidační číslo -II.

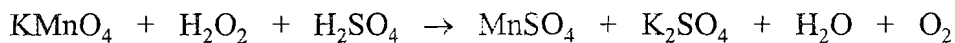


a výsledná reakce je:

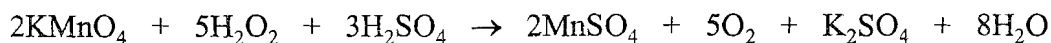


**Příklad 2.3.13.** Napište rovnici reakce peroxidu vodíku s manganistanem draselným v prostředí kyseliny sírové.

*Řešení:* V tomto případě působí peroxid vodíku jako činidlo redukční a za odštěpení dvou elektronů uvolňuje kyslík v elementárním stavu. Jak je patrné z hodnoty standardního potenciálu této reakce, není redukční působení peroxidu vodíku příliš silné, a proto peroxid vodíku reaguje tímto způsobem zejména se silnými oxidačními činidly (např.  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ , soli zlatité apod.):

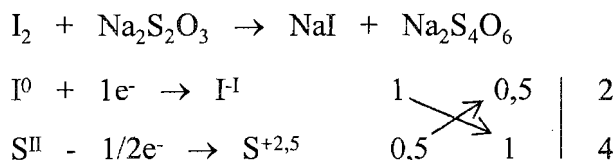


Mangan z manganistanu přijetím pěti elektronů mění svoje oxidační číslo ze VII na II a kyslík peroxidu s oxidačním číslem -I se za ztráty jednoho elektronu oxiduje na elementární kyslík s oxidačním číslem 0. Zbylé kyslíkové atomy (v  $\text{KMnO}_4$  a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) svoje oxidační číslo nemění.

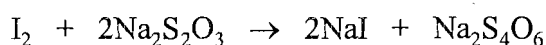


**Příklad 2.3.14.** Napište rovnici reakce jodu s thiosíranem sodným.

*Řešení:* Oxidační číslo je v některých případech pouze formální a nemusí být vždy číslo celé. Tak například pro síru v tetrathionanech vypočteme oxidační číslo 2,5 (v těchto případech označujeme oxidační číslo arabskou číslicí). I v takových případech ale lze koeficienty u jednotlivých členů rovnice vypočítat. Nejdříve je však zapotřebí vynásobením upravit pomocnou rovnici tak, aby počet elektronů byl dán celým číslem.

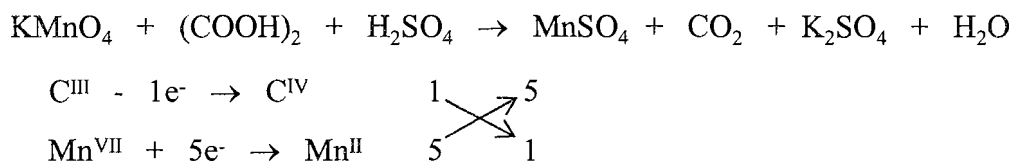


Dosažením koeficientů dostaneme:

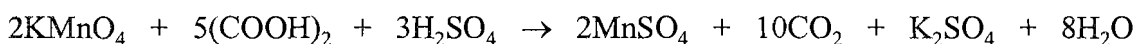


**Příklad 2.3.15.** Napište rovnici reakce kyseliny šťavelové s manganistanem draselným v kyselém prostředí.

*Řešení:* Zcela analogicky jako u anorganických látek se odvozují koeficienty rovnic, v nichž působí sloučeniny organické. Vzhledem k formálnímu významu oxidačního čísla zde často vycházejí pro uhlík vázaný v organické sloučenině neobvyklá oxidační čísla 0, I, III nebo zlomky.

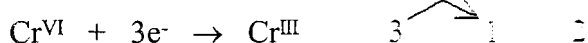
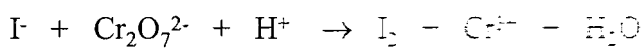


Výsledná rovnice:

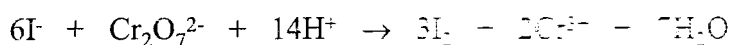


**Příklad 2.3.16.** Napište iontovou rovnici oxidace jodidových iontů dichromanovými v kyselém prostředí.

*Řešení:* Většina oxidačně-redukčních dějů probíhá ve vodném prostředí, kde jsou reagující složky přítomny v disociovaném stavu jako ionty. Tyto pochody je možno vyjádřit rovněž rovnicemi iontovými, které jsou obvykle jednodušší a mají obecnější platnost. Při výpočtu koeficientů postupujeme stejným způsobem jako u ostatních oxidačně-redukčních rovnic, pouze je nutno dodržet podmínku rovnosti celkového počtu kladných a záporných nábojů iontů na obou stranách rovnice.



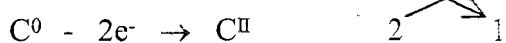
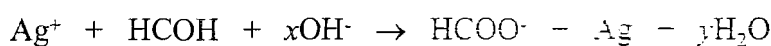
Výslednou iontovou rovnicí lze napsat:



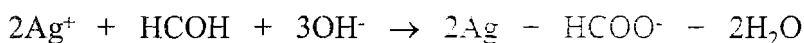
Šest kladných nábojů levé strany rovnice se rovná šest kladným nábojům na straně pravé.

**Příklad 2.3.17.** Napište iontovou rovnici reakce stříbrných iontů s formaldehydem v zásaditém prostředí.

*Řešení:* Vystupují-li v rovnici hydroxidové anionty i molekuly vody, je možno udělat správnou bilanci kyslíku a určit počet  $\text{OH}^-$  a  $\text{H}_2\text{O}$  teprve z podmínky rovnosti počtu kladných a záporných nábojů na obou stranách rovnice.

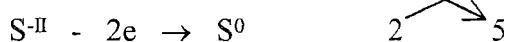
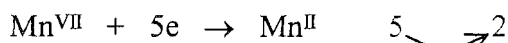


Z podmínky rovnosti náboje vyplývá pro  $x$  hodnota 3 a  $y$  se musí rovnat 2:

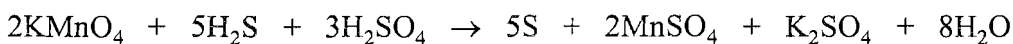


**Příklad 2.3.18.** Napište rovnici reakce sulfanu s manganistanem draselným v prostředí kyseliny sírové.

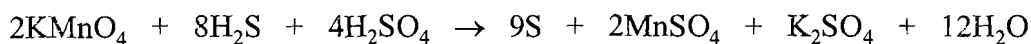
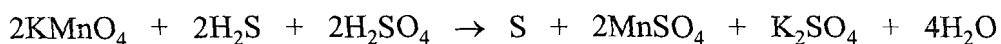
*Řešení:* Základní podmínkou správnosti oxidačně-redukční rovnice je vystižení skutečných chemických pochodů v daném systému, nikoli pouze hmotnostní bilance nebo rovnosti nábojů na obou stranách iontové rovnice. Z toho důvodu nelze pro sestavování rovnic oxidačně-redukčních reakcí doporučit metodu řešení soustavy rovnic o  $n$  neznámých, jejíž použití je ukázáno v příkladu 2.2.8. Tato metoda vychází totiž pouze z látkové bilance a u oxidačně-redukčních rovnic může vést ke koeficientům neodpovídajícím skutečnému mechanismu reakce. Chemický pochod uvedené reakce vyjadřují pomocné rovnice



a celková rovnice:



Nikoliv zdánlivě správné rovnice



a řada jiných rovnic vyhovujících hmotnostní bilanci, ale nerespektujících skutečné děje v systému.

**Příklad 2.3.19.** Sestavte rovnice následujících oxidačně-redukčních dějů:

reakce sulfidu vápenatého se síranem vápenatým

reakce oxidu křemičitého s uhlíkem

reakce sodíku s amoniakem

reakce amidu sodného s oxidem dusným

reakce dimerního oxidu dusičitého s vodou

reakce oxidu siřičitého s oxidem dusičitým ve vodném prostředí

reakce síry s kyselinou dusičnou

reakce zinku s koncentrovanou kyselinou dusičnou

reakce sulfidu měďného s kyselinou dusičnou

reakce fosfanu s kyslíkem

reakce mědi s koncentrovanou kyselinou sírovou

reakce bromovodíku s kyselinou sírovou

reakce manganistanu draselného s kyselinou chlorovodíkovou

reakce síranu železnatého s peroxidem vodíku v prostředí kyseliny sírové

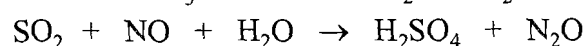
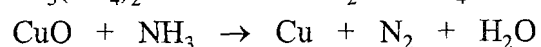
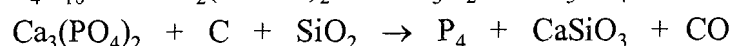
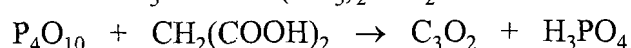
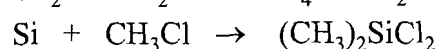
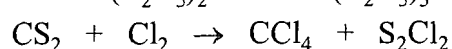
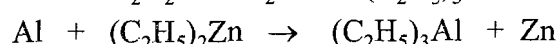
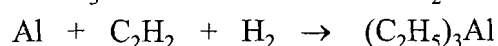
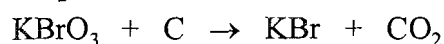
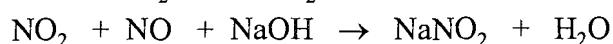
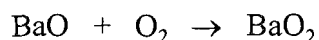
reakce oxidu měďnatého s hydrazinem

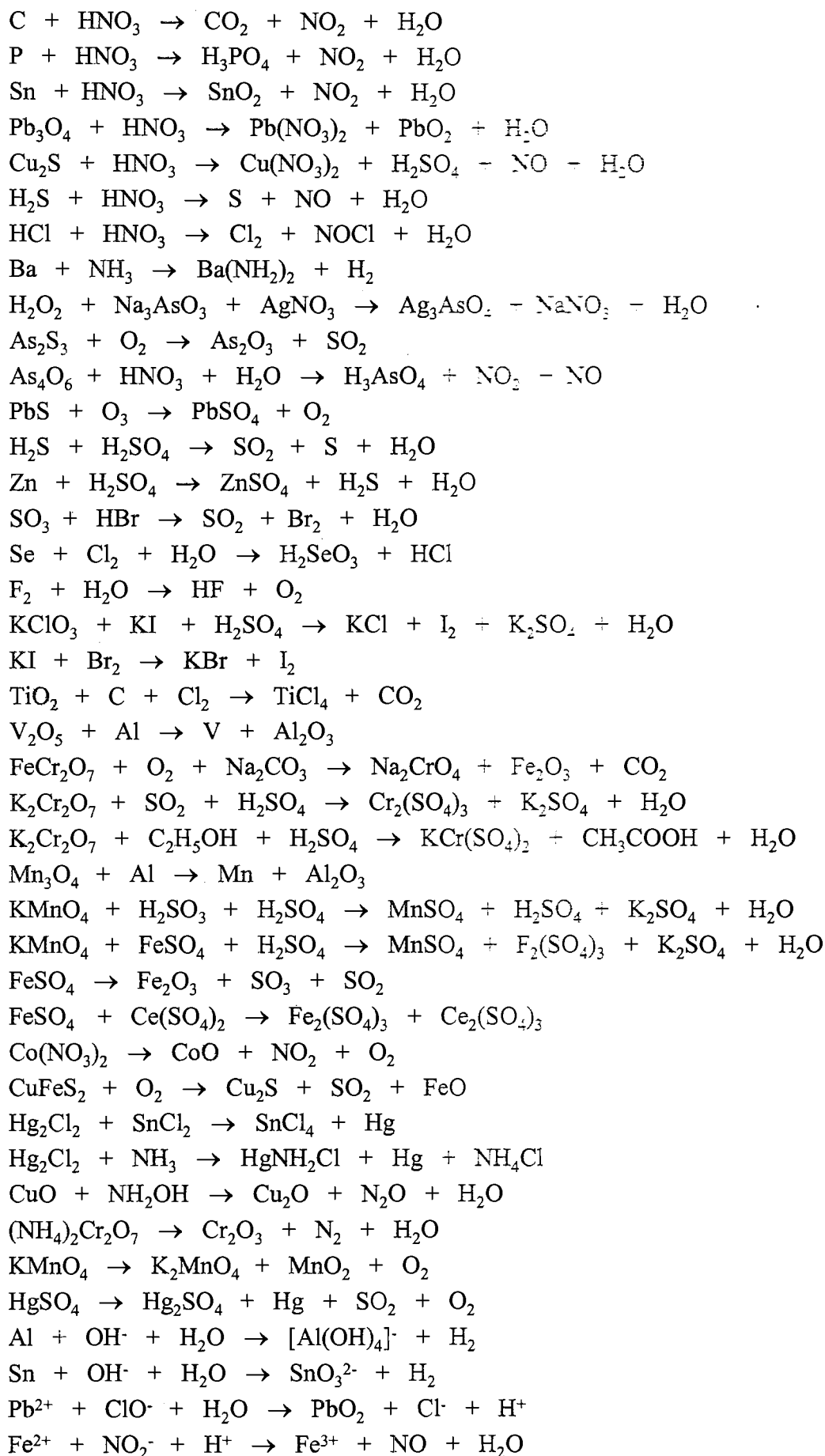
reakce dichromanu železnatého s kyslíkem a uhličitánem sodným

rozkladu dusičnanu amonného

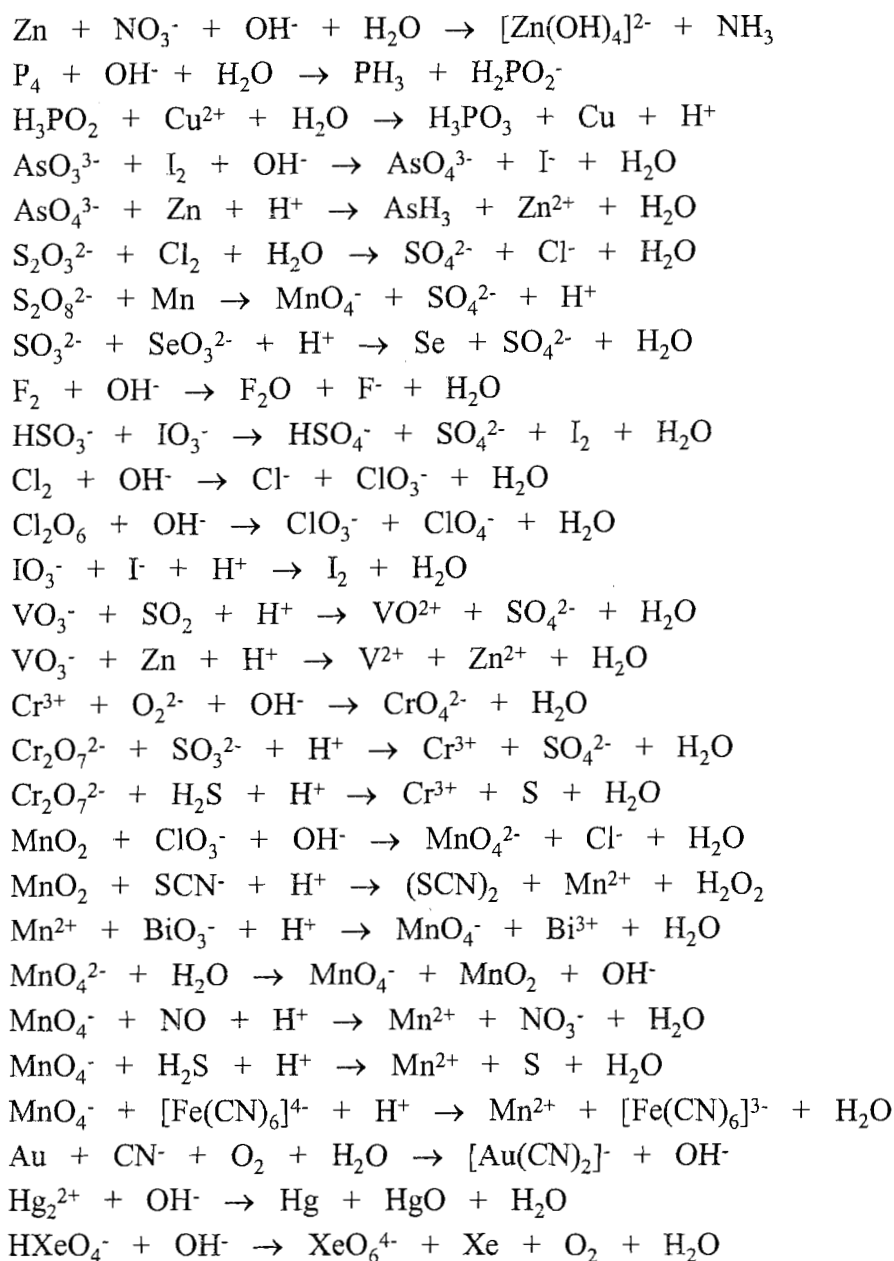
rozkladu amidu barnatého

**Příklad 2.3.20.** Doplňte koeficienty v následujících oxidačně-redukčních rovnicích:









## Literatura:

1. Drátovský M., Eysseltová J., Haber V. a Pačesová L.: Základní pojmy, příklady a otázky z anorganické chemie. Skriptum Přírodovědecká fakulta UK, Praha 1987.
2. Liptrot G. F.: Modern Inorganic Chemistry. Collins Education, London 1992.
3. Greenwood N. N., Eernshaw A.: Chemie prvků I. a II. Informatorium, Praha 1993.
4. Gillespie R. J., Humphreys D. A., Baird N. C., Robinson E. A.: Chemistry. Allyn and Bacon, INC, Boston 1986.

## 3. CHEMICKÁ VAZBA

### 3.1. Výstavba elektronového obalu

Základní pojmy:

#### Atomový orbital

Atomový orbital je funkce, která popisuje prostorové rozložení elektronu v poli jednoho atomového jádra. Může být chápán jako prostor, který je s určitou pravděpodobností obsazen elektronem nebo párem elektronů s opačným spinem. Plochy s nulovou pravděpodobností výskytu elektronu daného orbitalu nazýváme nodálními plochami.

#### Kvantová čísla ( $n, l, m_l$ )

Řešení Schrödingerovy rovnice pro atom vodíku je možné pouze pro specifické hodnoty kvantových čísel  $n, l$  a  $m_l$ . Tato kvantová čísla určují energii, tvar a prostorovou orientaci atomových orbitalů ( $s, p, d$  a  $f$  orbitaly). Vzájemné vztahy mezi kvantovými čísly určují počty orbitalů v jednotlivých vrstvách elektronového obalu atomu.

#### Elektronový spin ( $m_s$ )

Další kvantové číslo, které může nabývat hodnot pouze  $+1/2$  nebo  $-1/2$  a určuje spinový stav elektronu v orbitalu.

#### Efektivní náboj jádra ( $Z_{ef}$ )

V důsledku odstínění ostatními elektrony nepůsobí na elektron atomu jádro svým celkovým nábojem  $Z$ . Výsledný snížený náboj  $Z_{ef}$  nabývá odlišných hodnot pro různé skupiny elektronů (TAB.IV.).

#### Elektronová konfigurace

Rozdělení elektronů atomu nebo iontu v příslušných atomových orbitalech.

#### Základní stav atomu

V základním stavu atomu jsou všechny elektrony na energeticky nejnižší možné hladině.

### **Excitovaný stav**

V excitovaném stavu má atom minimálně jeden elektron na vyšší energetické hladině než v základním stavu.

### **Výstavbový princip atomových orbitalů**

Pořadí atomových orbitalů podle rostoucí energie ve víceelektronových atomech určuje výstavbový princip. V uvedeném pořadí pak v atomu elektrony jednotlivé orbitály zaplňují. Při určování energetického pořadí orbitalů, jehož znalost je nezbytná pro zápis elektronových konfigurací, využíváme jednoduchých pravidel (pravidlo  $n + l$ , výstavbový trojúhelník). Způsob obsazování atomových orbitalů je dán Pauliho principem vylučnosti a Hundovým pravidlem.

### **Pauliho princip vylučnosti**

Každý orbital může obsahovat maximálně dva elektrony s opačnými spiny; elektrony se stejnými spiny musí obsazovat různé orbitály.

### **Hundovo pravidlo**

Elektrony se na degenerovaném souboru orbitalů (orbitály se stejnou energií) rozmísťují tak, aby byl obsazen co největší počet orbitalů jediným elektronem (snaha po nejvyšším možném počtu nevykompenzovaných spinů, tj. nepárových elektronů).

### **Ionizační energie ( $I_n$ )**

Energii, kterou musíme vynaložit, abychom z atomu v základním stavu odtrhli elektron za vytvoření kationtu, nazýváme ionizační energií. Odtržení nejslaběji poutaného elektronu odpovídá 1. ionizační energii  $I_1$  (TAB.V.), vytvoření iontů s vyšším nábojem odpovídají energiím vyšších stupňů  $I_n$ .

### **Elektronová afinita ( $A_e$ )**

Energie, uvolněná při zachycení elektronu neutrálním atomem za vytvoření aniontu, odpovídá elektronové afinitě  $A_e$  (TAB.VI.). Periodické změny hodnot  $I_n$  a  $A_e$  vycházejí se změn atomových poloměrů a  $Z_{ef}$  atomů.

## Atomový poloměr

V případě kovů je za atomový poloměr považována poloviční mezijaderná vzdálenost nejbližších atomů v kovových krystalech. Vzhledem k tomu, že tyto poloměry jsou závislé na koordinačních číslech atomů, byly odvozeny průměrné relativní poloměry kovů (TAB.VII.). U nekovů je za atomový poloměr považován poloměr kovalentní, tj. polovina mezijaderné vzdálenosti dvou stejných atomů, vázaných jednoduchou vazbou (TAB.VIII.).

## Hraniční atomové orbitaly

Hraničními orbitaly atomu jsou nejvyšší obsazený atomový orbital a nejnižší neobsazený nebo zpoloviny obsazený atomový orbital. Tyto orbitaly rozhodujícím způsobem ovlivňují distribuci elektronů při tvorbě vazeb.

**Příklad 3.1.1.** Určete energetické pořadí následujících atomových orbitalů : a)  $4s$  a  $3d$ ; b)  $4f$  a  $5p$ ; c)  $4s$  a  $3p$ .

*Řešení:* K řešení problému využijeme empirického pravidla, podle kterého vzrůstají energie orbitalů s rostoucí hodnotou součtu jejich kvantových čísel  $n$  a  $l$ . Při stejném součtu  $n + l$  má menší energii orbital s menší hodnotou  $n$ .

a) Pro orbitaly  $4s$  a  $3d$  platí součty  $4 + 0 = 4$  a  $3 + 2 = 5$ . Menší energii bude mít orbital  $4s$ .

b) Pro orbitaly  $4f$  a  $5p$  platí součty  $4 + 3 = 7$  a  $5 + 1 = 6$ . Menší energii bude mít orbital  $5p$ .

c) Pro orbitaly  $4s$  a  $3p$  platí součty  $4 + 0 = 4$  a  $3 + 1 = 4$ . Zde rozhoduje velikost hlavního kvantového čísla, menší energii bude mít orbital  $3p$ .

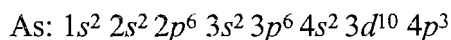
**Příklad 3.1.2.** Vysvětlete, proč zvýšení efektivního náboje jádra  $Z_{\text{eff}}$  (TAB.IV.) pro elektron na orbitalu  $2p$  je menší mezi atomem N a O než mezi atomem C a N.

*Řešení:* Při přechodu od C k N další elektron obsazuje prázdný  $2p$  orbital. Jdeme-li od N k O, další elektron musí obsadit  $2p$  orbital, který je již jedním elektronem obsazen. Zde se projeví silnější repulsní síly a tím i nižší rozdíl mezi hodnotami  $Z_{\text{eff}}$ .

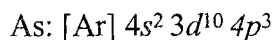
**Příklad 3.1.3.** Napište elektronovou konfiguraci atomu arsenu ( $Z = 33$ ).

*Řešení:* Nejdříve si sestavíme dostatečně rozsáhlou řadu atomových orbitalů podle vzrůstajících energií. Na jednotlivé orbitaly pak postupně formou „exponentů“ doplňujeme

elektrony. Respektujeme přitom maximální počty elektronů, jež na skupiny orbitalů mohou být umístěny. V případě arsenu tímto způsobem doplníme 33 elektronů a elektronovou konfiguraci zapíšeme:

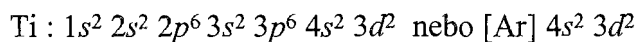


Zápis lze zjednodušit použitím symbolu nejbližší nižšího vzácného plynu, ke kterému doplníme přebývající valenční elektrony:



**Příklad 3.1.4.** Napište elektronovou konfiguraci atomu Ti.

*Řešení:* Na základě pravidel výstavby elektronového obalu odpovídá 22 elektronům atomu Ti následující elektronové konfiguraci



s dvěma 3d elektrony v různých orbitalech s paralelním spinem. Vzhledem k tomu, že od atomu Ca je energie elektronů v orbitalech 3d vyšší než v orbitalech 4s, orbitaly je nutno napsat ve výše uvedeném pořadí.

**Příklad 3.1.5.** Odvoďte elektronovou konfiguraci atomu chromu.

*Řešení:* Atomu chromu s 24 elektrony by odpovídala elektronová konfigurace  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^4$ . Snaha po dosažení minima celkové energie se u některých prvků však projevuje porušením výstavbového principu a u chromu byla experimentálně prokázána konfigurace  $[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$ . V důsledku platnosti Hundova pravidla zde konfigurace  $ns^1 (n-1)d^5$  s maximálním počtem nespárovaných elektronů vykazuje menší energii než konfigurace  $ns^2 (n-1)d^4$ . Obdobně se u některých prvků přednostně uplatňuje konfigurace  $ns^1 (n-1)d^{10}$ .

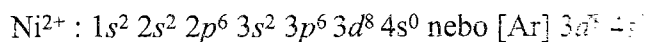
**Příklad 3.1.6.** Napište elektronovou konfiguraci atomu wolframu v základním stavu.

*Řešení:* Prvek má o 20 elektronů více než xenon, z toho 14 elektronů v orbitalech f. Z analogie s chromem lze očekávat elektronovou konfiguraci  $[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^1 5d^5$ . Skutečná konfigurace však je  $[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2 5d^4$ . Elektronové konfigurace některých těžších prvků bloku d a f vykazují odlišnosti od očekávaných trendů.

**Příklad 3.1.7.** Napište elektronovou konfiguraci iontu  $\text{Ni}^{2+}$ .

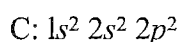
*Řešení:* Atomu niklu s 28 elektrony by podle pravidel výstavby elektronového obalu odpovídala elektronová konfigurace  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^0$ . Mezielektronové repulzní síly deseti

elektronů na orbitalech  $3d$  však vedou ke zvýšení jejich energie a výsledná elektronová konfigurace je  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^8$ . V iontu  $\text{Ni}^{2+}$ , který má o dva valenční elektrony méně než atom  $\text{Ni}$ , však význam repulzních sil klesá a elektronová konfigurace odpovídá odtržení elektronů z orbitalu  $4s$  a je:

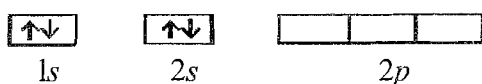


**Příklad 3.1.8.** Namalujte diagramy atomových orbitalů atomu uhlíku v základním a nejnižším excitovaném stavu.

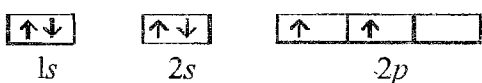
*Řešení:* Nejprve si napíšeme elektronovou konfiguraci atomu:



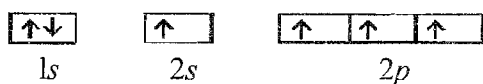
Dále namalujeme volné „rámečky“ pro jednotlivé orbitály a doplníme do  $1s$  a  $2s$  po dvou elektronech s opačným spinem:



Pak umístíme v souladu s Hundovým pravidlem po jednom elektronu se stejným spinem do dvou orbitalů  $2p$ :



Atom  $\text{C}$  v tomto stavu je schopen vytvářet dvě kovalentní vazby. Chceme-li vytvořit nejnižší excitovaný stav tohoto atomu, převedeme jeden elektron z orbitalu  $2s$  do volného orbitalu  $2p$ :



S tímto uspořádáním elektronů může atom  $\text{C}$  vytvářet čtyři kovalentní vazby.

**Příklad 3.1.9.** Vysvětlete snížení hodnoty první ionizační energie  $I_1$  atomu boru v porovnání s atomem beryllia (TAB.V.).

*Řešení:* Z atomu  $\text{B}$  je během ionizace jako první uvolněn elektron z orbitalu  $2p$ , který je vázán k jádru slaběji než dva spárované elektrony na orbitalu  $2s$  v atomu  $\text{Be}$ .

**Příklad 3.1.10.** Vysvětlete, proč 2. ionizační energie  $I_2$  atomu chromu je vyšší než  $I_2$  atomu manganu.

**Řešení:** Porovnáme-li elektronové konfigurace obou prvků (Cr: [Ar]  $3d^5 4s^1$ ; Mn: [Ar]  $3d^5 4s^2$ ) zjistíme, že odtržení druhého elektronu u chromu představuje odtržení elektronu z orbitalů  $d$ , které jsou z poloviny zaplněny (stabilní elektronová konfigurace). Tato ionizace vyžaduje vyšší energii než ionizace z orbitalů  $s$ .

**Příklad 3.1.11.** Při přechodu od atomu Li k Be výrazně klesá elektronová afinita  $A_e$  (TAB.VI.). Vysvětlete důvody poklesu.

**Řešení:** Elektronové konfigurace atomů jsou [He]  $2s^1$  a [He]  $2s^2$ . Další elektron bude v případě Li umístěn do  $2s$  orbitalu, v případě Be se obsazuje volný  $2p$  orbital, který je podstatně více odstíněn od jádra a jeho zaplnění je energeticky nevýhodné (endotermický proces).

**Příklad 3.1.12.** Vysvětlete odchylky od obecných trendů změn hodnot 1. ionizačních energií a elektronových afinit u prvků 3. periody.

**Řešení:** Hodnoty  $I_1$  a  $A_e$  ve 3. periodě vzrůstají se zvyšujícím se atomovým číslem prvku. Výjimky nacházíme:

a) v případě  $I_1$  (Mg)  $>$   $I_1$  (Al) a  $A_e$  (Na)  $>$   $A_e$  (Al); zde se projevuje větší stabilita  $3s$  elektronů oproti  $3p$  elektronům

b) v případě  $A_e$  (Mg) a  $A_e$  (Ar)  $<$  0; zcela zaplněné vrstvy nebo podvrstvy atomů nebo iontů vykazují mimořádnou stabilitu a neochotu k přijetí dalších elektronů

c) v případě  $I_1$  (P)  $>$   $I_1$  (S) a  $A_e$  (Si)  $>$   $A_e$  (P); opět se projevuje vyšší stabilita z poloviny zaplněné podvrstvy u atomu P.

**Příklad 3.1.13.** Seřadte uvedené atomy podle rostoucích atomových poloměrů:

a) Ca, Ba a Be; b) F, B a N.

**Řešení:** a) v podskupině každý následující atom obsazuje další vnější slupku atomu a atomový poloměr vzrůstá; pořadí atomů proto je Be, Ca a Ba.

b) v periodě každý následující atom sice obsahuje o jeden elektron více, ale rostoucí kladný náboj jádra způsobuje kontrakci poloměrů; pořadí atomů je F, N a B.

**Příklad 3.1.14.** Určete hraniční orbitály u atomu Be v základním stavu.

**Řešení:** Vzhledem k elektronové konfiguraci atomu Be ( $1s^2 2s^2 2p^0$ ) jsou hraničními orbitály orbitály  $2s$  (nejvyšší obsazené - HOMO) a  $2p$  (nejnižší neobsazené - LUMO).

**Příklad 3.1.15.** Určete celkový počet atomových orbitalů pro hlavní kvantové číslo  $n = 2, 3$  a  $4$ .

(4; 9; 16)

**Příklad 3.1.16.** Jaký je nejvyšší možný počet elektronů na orbitalech  $4f, 5d, 5f, 6s, 6p$ ?

(14; 10; 14; 2; 6)

**Příklad 3.1.17.** Seřadte orbitaly v uvedených trojicích podle rostoucí energie a)  $3p, 3d, 4s$ ; b)  $4s, 3d, 4p$ ; c)  $6s, 4f, 3d$ .

**Příklad 3.1.18.** Které z orbitalů s uvedenými kvantovými čísly mohou existovat a)  $n = 5, l = 2, m_l = 3$ ; b)  $n = 3, l = 3, m_l = 2$ ; c)  $n = 4, l = 0, m_l = 0$ .

(c)

**Příklad 3.1.19.** Znázorněte tvary atomových orbitalů  $1s, 2s, 2p_x, 3d_{xy}, 3d_{x^2-y^2}$  a  $3d_{z^2}$ . Kolik nodálních ploch uvedeným orbitalům náleží?

(0; 1; 1; 2; 2; 2)

**Příklad 3.1.20.** Proč se zvyšuje  $Z_{\text{ef}}$  pro  $2p$  elektrony při přechodu od B k C více než v případě  $2s$  elektronů při přechodu od Li k Be?

**Příklad 3.1.21.** Které z níže uvedených elektronových konfigurací nejsou povoleny Pauliho principem výlučnosti:

a)  $1s^2 2s^2 2p^4$     b)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^3$     c)  $1s^2 3p^1$     d)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$

(b; d)

**Příklad 3.1.22.** Napište elektronové konfigurace níže uvedených atomů a iontů v základním stavu:

C, F, Ca, Ga, Bi,  $\text{Pb}^{2+}$ , Sc,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Rh}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2-}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$ .

**Příklad 3.1.23.** Napište elektronové konfigurace základních stavů iontů: a)  $\text{In}^+$  a  $\text{In}^{3+}$ ; b)  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ ; c)  $\text{Au}^+$  a  $\text{Au}^{3+}$ . Které ionty z těchto dvojic mají vyšší hodnoty  $Z_{\text{ef}}$ ?

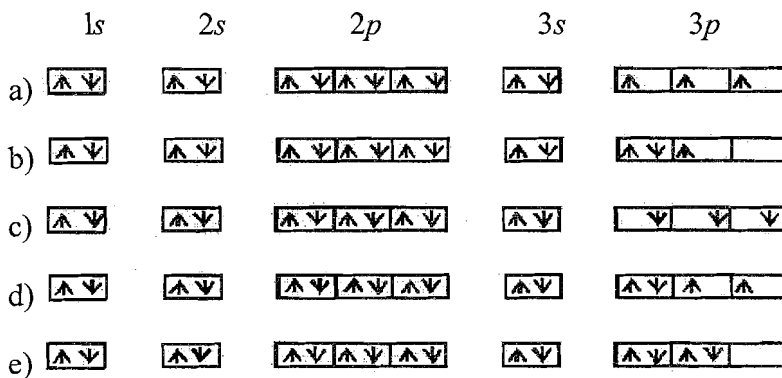


**Příklad 3.1.24.** Který prvek má v základním stavu stejnou elektronovou konfiguraci jako ion  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{N}^{3+}$ ,  $\text{N}^{3-}$ ,  $\text{O}^{1-}$ ?

**Příklad 3.1.25.** Určete prvky, jimž přísluší následující elektronové konfigurace:

a)  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10} 4p^3$  b)  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^2$  c)  $[\text{Xe}] 6s^1 5d^{10}$  d)  $[\text{Xe}] 6s^2 4f^7$  e)  $[\text{Rn}] 7s^2 5f^{10}$

**Příklad 3.1.26.** Za pomoci Hundova pravidla určete, která z následujících elektronových konfigurací neodpovídá základnímu stavu. Nalezněte atomy, jejichž základnímu nebo excitovanému stavu uvedené konfigurace odpovídají.



(b; e)

**Příklad 3.1.27.** Nalezněte v řadě prvků od vodíku k argonu ty, které:

- mají dva nespárované elektrony (jsou paramagnetické)
- nemají žádný nespárovaný elektron (jsou diamagnetické)

**Příklad 3.1.28.** Vysvětlete:

- snížení 1. ionizační energie při přechodu od fosforu k síře
- zvýšení 1. ionizační energie při přechodu od fluoru ke chloru

**Příklad 3.1.29.** Porovnejte 1. ionizační energii atomů Sr, Ba a Ra (TAB.IV.). K vysvětlení použijte představu o lanthanoidové kontrakci.

**Příklad 3.1.30.** Druhé ionizační energie některých prvků 4. periody jsou

Ca	Se	Te	V	Cr	Mn
11,87	12,80	13,58	14,15	16,50	15,64 eV

Určete orbitály, ze kterých jsou elektrony odtrhávány a vysvětlete trend v uvedených hodnotách.

**Příklad 3.1.31.** Který z dvojice uvedených prvků bude mít vyšší hodnotu 1. ionizační energie? a) Li, Na; b) Na, Mg; c) N, F; d) O, S

**Příklad 3.1.32.** Seřadte podle rostoucích hodnot 1. ionizační energie prvky:

a) F, Ne a Na

b) Ba, Cs, F, S a As

c) Fe, Co, Ni a Cu

**Příklad 3.1.33.** Proč je ionizační energie atomu O menší než atomu N, přestože je jeho elektronegativita vyšší?

**Příklad 3.1.34.** Vysvětlete, proč má atom He vyšší hodnotu ionizační energie než ostatní atomy.

**Příklad 3.1.35.** Určete, který z prvků v uvedených dvojicích (uvedena at. čísla) by měl vyšší hodnotu 1. ionizační energie a) 56 a 88; b) 6 a 7; c) 8 a 16.

**Příklad 3.1.36.** Vysvětlete pokles elektronové afinity při přechodu od atomu C k N.

**Příklad 3.1.37.** Vysvětlete, proč fluor tvoří ochotněji anion než ostatní halogeny.

**Příklad 3.1.38.** Seřadte podle rostoucích atomových poloměrů prvky: a) Ga, Se a K; b) N, As a Bi; c) Ni, Mn a Sc; d) Ce, Nd a Gd.

**Příklad 3.1.39.** Určete hraniční orbitály atomů a iontů: Mg, As, Fe, Xe,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$  a  $\text{Sm}^{3+}$ .

## 3.2. Kovalentní a iontová vazba

Základní pojmy:

### **Kovalentní vazba**

Silná přitažlivá síla, která udržuje pohromadě atomy v molekule nebo komplexním iontu a vzniká sdílením elektronového páru dvěma atomy. Každý atom přispívá ke sdílenému elektronovému páru jedním elektronem; podle počtu sdílených elektronových párů mezi dvěma atomy rozeznáváme vazbu jednoduchou, dvojnou nebo trojnou. Kovalentní vazba má výrazně směrový charakter.

### **Polární kovalentní vazba**

Kovalentní vazba, ve které elektronová hustota není rozdělena rovnoměrně vzhledem k rozdílné elektronegativitě atomů. Elektronová hustota je posunuta k elektronegativnějšímu atomu, který nese záporný parciální náboj; druhý atom má parciální náboj kladný.

### **Lewisovy strukturní elektronové vzorce**

Lewisovy strukturní elektronové vzorce poskytují obraz o vazebných poměrech ve sloučeninách s kovalentními vazbami. Schematicky znázorňují rozdělení sdílených elektronových párů a vyznačují i elektrony, které se na vazbách nepodílejí (nevazebné elektrony). Při konstrukci vzorců se využívá oktetového pravidla, tj. snahy atomů po dosažení osmi elektronů ve valenční vrstvě.

### **Rezonanční strukturní vzorce**

Molekuly (ionty) s delokalizovanými elektrony je nutno znázornit několika rezonančními strukturními vzorci, které představují mezní stavy rozložení elektronové hustoty. Skutečné rozložení elektronů je „kombinací“ rezonančních struktur. Nejnižší energii mají rezonanční struktury s nejmenšími formálními náboji atomů.

### **Formální náboj a oxidační číslo**

Formální náboj umožňuje přibližně charakterizovat rozmístění valenčních elektronů po atomovém skeletu molekuly. Je dán rozdílem mezi počtem valenčních elektronů atomu v nesloučeném stavu a počtem valenčních elektronů, které mu formálně přísluší v dané

sloučenině. Oxidační číslo představuje efektivní náboj, který má prvek ve sloučenině, jestliže všechny sdílené elektronové páry přiřadíme atomu elektronegativnějšímu (viz kap. 1.2.).

### **Vaznost**

Vazností rozumíme počet sdílených elektronových párů, které daný atom poutá k ostatním atomům.

### **Elektronegativita ( $\chi$ )**

Elektronegativita je empiricky nalezené číslo, které vyjadřuje schopnost atomu prvku přitahovat elektrony, jestliže je součástí sloučeniny. Z rozdílu elektronegativit dvojice vázaných prvků lze částečně usuzovat o charakteru (polaritě) vazby.

### **Iontová vazba**

Je-li kovalentní vazba silně polarizována, získává elektrostatický charakter. Vazebná interakce je pak výrazně založena na elektrostatických přitažlivých silách mezi kationtem a aniontem. Vazba nemá směrový charakter.

### **Iontové poloměry**

Délka vazby v iontových sloučeninách je rovna součtu poloměrů nejbližšího kationtu a aniontu ve struktuře. Iontové poloměry, tj. podíl jednotlivých iontů na celkové délce vazby jsou určovány především z experimentálních dat rentgenostrukturního studia iontových sloučenin. Takto získané hodnoty, které jsou závislé na koordinačních číslech iontů, jsou uvedeny v TAB.IX.

### **Parametry chemické vazby**

Měřitelné vlastnosti chemické vazby lze numericky vyjadřovat pomocí parametrů, mezi které patří především délka a energie vazby a dipólový moment. Délka a energie vazby korelují s řádem vazby a mezi sebou. Pevnost vazby stoupá s její rostoucí energií a klesá s délkou.

### **Délka vazby**

Délku vazby představuje rovnovážná mezijaderná vzdálenost dvou vázaných atomů. Podle charakteru vazby odpovídá součtu kovalentních, kovových nebo iontových poloměrů atomů, které jsou však závislé na řádu a polaritě vazby, koordinačním čísle apod.

### Energie vazby

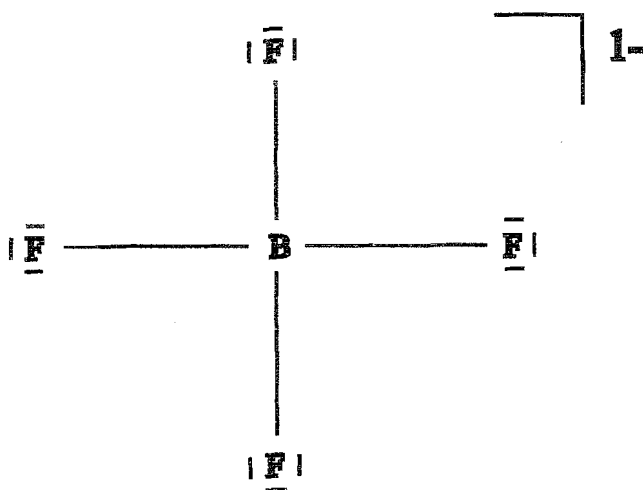
Energie vazby u dvouatomové molekuly představuje práci, kterou musíme vynaložit k disociaci na atomy. U polyatomických molekul  $AB_n$  určíme střední (průměrnou) energii vazby, které odpovídá  $n$ -tý díl energie potřebné k úplnému rozpadu celé molekuly na atomy.

### Dipólový moment ( $d$ )

Polaritu vazby ve dvouatomové molekule charakterizuje dipolový moment, který je závislý na parciálním náboji atomů a délce vazby. U polyatomických molekul je dipolový moment molekuly dán vektorovým součtem dipolových momentů všech vazeb.

**Příklad 3.2.1.** Napište Lewisův strukturní elektronový vzorec iontu  $[BF_4]^-$  a určete vaznost jednotlivých prvků.

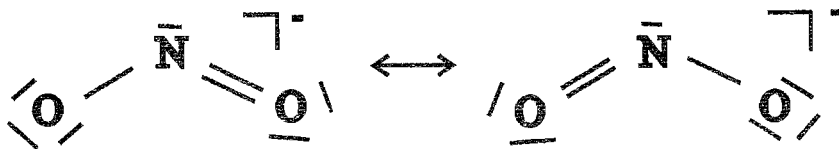
*Řešení:* Atomy aniontu vykazují dohromady  $3 + (4 \cdot 7) = 31$  valenčních elektronů; záporný náboj iontu představuje další elektron. Proto musíme ve vzorci uspořádat 32 elektronů v 16 párech kolem 5 atomů:



Záporný náboj je vyznačen u iontu jako celku, nepatří žádnému individuálnímu atomu. Bor je v aniontu čtyřvazný a fluor jednovazný.

**Příklad 3.2.2.** Napište rezonanční strukturní vzorce iontu  $NO_2^-$ .

*Řešení:* Nejdříve se pokusíme sestavit strukturní elektronový vzorec za předpokladu zachování oktetového pravidla. Úlohu lze řešit pouze za vytvoření jedné násobné vazby mezi atomy obdobného chemického charakteru, dusíkem a kyslíkem. Druhá vazba bude již jednoduchá. Pro vystižení skutečnosti, že vazebné délky i energie obou vazeb dusík-kyslík jsou stejné, je nutné uvést dva rezonanční strukturní vzorce:



**Příklad 3.2.3.** Napište rezonanční strukturní elektronové vzorce částice  $\text{ONC}^-$ . Na základě výpočtu formálních nábojů rozhodněte, který z uvedených vzorců je dominantní.

*Řešení:* S jedním atomem O, N a C a celkovým nábojem  $1^-$  má částice 16 elektronů. Můžeme proto napsat dva rezonanční vzorce:



Formální náboj (F.N.) jednotlivých atomů vypočítáme podle vzorce:

F.N. = počet valenčních elektronů nesloučeného atomu - počet elektronů nevazebných elektronových párů -  $1/2$  počtu vazebných elektronů

Pro první rezonanční vzorec zjistíme následující formální náboje atomů: kyslík  $1^-$ , dusík  $1+$  a uhlík  $1^-$ . Ve druhém vzorci jsou formální náboje atomů následující: kyslík  $0$ , dusík  $1+$  a uhlík  $2^-$ . Z porovnání formálních nábojů je zřejmé, že první vzorec odpovídá dominantnímu uspořádání atomů (nalezené formální náboje jsou bližší nule). Ve druhém vzorci by navíc příslušel nejvyšší negativní formální náboj nejméně elektronegativnímu atomu - uhlíku.

**Příklad 3.2.4.** Charakterizujte vazby v následujících sloučeninách:  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{AsF}_3$ ,  $\text{NaCl}$ .

*Řešení:* Rozdíl v elektronegativitách lze do určité míry využít k charakterizaci vazby. V případě, že rozdíl elektronegativit je roven  $0$ , tj. v molekule  $\text{Cl}_2$ , jedná se o vazbu čistě kovalentní - nepolární. U sloučenin, ve kterých je rozdíl elektronegativit menší než  $1,0$ , předpokládáme polární kovalentní vazbu, např. ve sloučenině  $\text{PCl}_3$  (rozdíl  $0,7$ ). Iontovou vazbu předpokládáme při rozdílu větším než  $2,0$ , např. ve sloučenině  $\text{K}_2\text{O}$  (rozdíl  $2,6$ ). Při rozdílu elektronegativit v rozmezí  $1,0 - 2,0$  je odhad obtížnější. Uplatňují se zde další faktory, např. způsob uspořádání iontů ve struktuře a jejich vzájemná koordinace. Pak  $\text{AsF}_3$  (rozdíl  $1,9$ ) vytváří molekuly s polární kovalentní vazbou, zatímco krystalický  $\text{NaCl}$  (rozdíl  $1,8$ ) je sloučenina s výrazně iontovou vazbou.

**Příklad 3.2.5.** Napište, které stabilní ionty budou vytvářet následující prvky: H, Be, Al, Se, La, Po, Cu, Tl, Au, Ga a Bi.

*Řešení:* Stabilní elektronové konfigurace iontů jsou nejčastěji izoelektronové s konfigurací některého vzácného plynu nebo konfigurací tzv. osmnáctky a dvacítky. Proto budou konfiguraci  $1s^2$  odpovídat ionty  $Be^{2+}$  a  $H^-$ , konfiguraci  $ns^2 np^6$  ionty  $Al^{3+}$ ,  $Se^{2-}$  a  $La^{3+}$ , konfiguraci  $ns^2 np^6 nd^{10}$  ionty  $Cu^+$  a  $Tl^{3+}$  a konfiguraci  $ns^2 np^6 nd^{10} (n+1)s^2$  ionty  $Ga^+$  a  $Tl^+$ .

*[Handwritten note: [Ar] 3d<sup>10</sup> 4s<sup>1</sup>]*

**Příklad 3.2.6.** Které ionty z následujících dvojic budou mít větší iontový poloměr:

a)  $Na^+$ ,  $F^-$  a b)  $Na^+$ ,  $K^+$ .

*Řešení:* a) Ionty  $Na^+$  a  $F^-$  jsou izoelektronové (mají stejnou elektronovou konfiguraci). Ion  $Na^+$  má však větší náboj jádra ( $Z = 11$ ) oproti  $F^-$  ( $Z = 9$ ). Jeho elektrony jsou proto podstatně silněji přitahovány elektrostatickými silami k jádru a poloměr  $Na^+$  je menší.

b) Kation  $K^+$  má náboj jádra +19,  $Na^+$  má náboj +11. Náboj jádra draslíku je však odstíněn další vrstvou osmi elektronů a jeho elektrostatické působení je stejné jako v případě sodíku. O velikosti iontů proto rozhoduje počet elektronových vrstev; ion  $K^+$  je větší.

**Příklad 3.2.7.** Odhadněte délku vazby ve sloučeninách:  $CCl_4$ ,  $SiCl_4$  a  $CO_2$ .

*Řešení:* V kovalentních sloučeninách lze délku vazby odhadnout jako součet kovalentních poloměrů atomů (TAB. VIII.). Na základě této představy vypočteme pro  $CCl_4$  vazebnou délku 176 pm (77 pm + 99 pm) a pro  $SiCl_4$  délku 216 pm (117 + 99 pm). V případě molekuly  $CO_2$  je nutné uvažovat kovalentní poměry odpovídající dvojně vazbě, tj. 66 pm + 57 pm = 123 pm.

**Příklad 3.2.8.** Na základě hodnot energií vazby (TAB.X.) rozhodněte, zda ve sloučeninách s vazbou mezi křemíkem a kyslíkem bude jednoduchá nebo dvojná vazba.

*Řešení:* Úlohu vyřešíme porovnáním energií molu  $Si = O$  dvojných vazeb a dvou molů  $Si - O$  jednoduchých vazeb. Rozdíl činí

$$2(Si - O) - (Si = O) = 2 \cdot (466 \text{ kJ}) - 640 \text{ kJ} = 292 \text{ kJ}.$$

Vazebná energie odpovídající dvěma jednoduchým vazbám  $Si - O$  je výhodnější (vyšší) než jedné dvojně vazby. Ve sloučeninách křemíku s kyslíkem jsou proto vždy přítomny čtyři jednoduché vazby, které směřují od atomu Si k vrcholům tetraedru atomů O.

**Příklad 3.2.9.** Které z uvedených molekul budou vykazovat dipólový moment:  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{P}_4$  a  $\text{NH}_3$ .

**Řešení:** Nulový dipólový moment vykazují dvouatomové molekuly prvků ( $\text{Cl}_2$ ) a souměrné stejnojaderné a různojaderné polyatomické molekuly ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{P}_4$ ). Nulový dipólový moment mají vždy různojaderné dvouatomové molekuly ( $\text{KI}$ ) a různojaderné nesouměrné polyatomické molekuly ( $\text{CH}_3\text{Cl}$  a  $\text{NH}_3$ ).

**Příklad 3.2.10.** Zjistěte podíl iontové vazby v molekule  $\text{HF}$ , která má dipólový moment  $6,08 \cdot 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$  a délku vazby  $91,7 \text{ pm}$ .

**Řešení:** Nejdříve vypočítáme parciální náboj na atomu fluoru  $Q$  z hodnot dipólového momentu  $m$  a délky vazby  $l$ .

$$Q = d/l = 6,08 \cdot 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m} / 9,17 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 6,63 \cdot 10^{-20} \text{ C}$$

Za předpokladu čistě iontové vazby by náboj na atomu fluoru odpovídal elementárnímu náboji  $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ . Podíl iontové vazby získáme porovnáním parciálního a elementárního náboje

$$6,63 \cdot 10^{-20} \text{ C} / 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 0,414 (\cdot 100) = 41,4\%.$$

**Příklad 3.2.11.** Napište Lewisův strukturní elektronový vzorec následujících molekul a iontů:  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{ICl}_2^-$  a  $\text{AlCl}_4^-$ .

**Příklad 3.2.12.** Napište rezonanční strukturní elektronové vzorce molekul a iontů:  $\text{O}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  a  $\text{CO}_3^{2-}$ .

**Příklad 3.2.13.** Napište rezonanční strukturní vzorce částic  $\text{NCO}^-$  a  $\text{NO}_2\text{F}$  a podle formálních nábojů atomů určete dominantní strukturu.

**Příklad 3.2.14.** Diskutujte trend v elektronegativitách prvků druhé periody od  $\text{Li}$  k  $\text{F}$ . Nepravidelný nárůst hodnot mezi sousedními prvky posuďte ve vztahu k hodnotám ionizačních energií.

**Příklad 3.2.15.** Určete, jaký typ vazby lze předpokládat u následujících dvojic atomů:  $\text{LiH}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{NH}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{NN}$ ,  $\text{RbBr}$ ,  $\text{SiH}$  a  $\text{AlO}$ .



**Příklad 3.2.16.** Napište, které stabilní ionty budou vytvářet prvky: Th, Ac, At, In, Hg, Sn, Ca, Bi, Po, Cr, Co a Ni.

**Příklad 3.2.17.** Odhadněte vazebnou délku v molekulách a iontech: HF, O<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> a BCl<sub>4</sub><sup>-</sup>.

**Příklad 3.2.18.** Na základě hodnot molárních vazebných energií (TAB.X.) vysvětlete, proč elementární dusík vytváří molekuly N<sub>2</sub> na rozdíl od fosforu, který tvoří molekuly P<sub>4</sub>, ve kterých je přítomno šest jednoduchých vazeb P-P.

**Příklad 3.2.19.** Určete z uvedených molekul ty, které budou vykazovat dipólový moment: H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, CS<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, HCN, CHCl<sub>3</sub>, KI, ICl, O<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub>, PCl<sub>5</sub>, CO, S<sub>8</sub>, B<sub>12</sub>.

**Příklad 3.2.20.** Vysvětlete, proč v řadě molekul HF, HCl, HBr a HI klesá dipólový moment.

**Příklad 3.2.21.** Seřadte uvedené molekuly podle rostoucích hodnot dipolových momentů: HF, KI, CO a F<sub>2</sub>.

**Příklad 3.2.22.** Molekula N<sub>2</sub>O je lineární a má dipólový moment. Napište elektronový strukturní vzorec této látky.

**Příklad 3.2.23.** Délka vazby v molekule HBr je 141 pm. Vazba je polární s příspěvkem kovalentní vazby 11,7%. Vypočítejte dipólový moment sloučeniny.

(2,64 · 10<sup>-30</sup> Cm)

### 3.3. Molekulové orbitály

Základní pojmy:

#### Molekulový orbital

Molekulový orbital představuje funkci, získanou kombinací příslušných atomových orbitalů (LCAO), která popisuje prostorovou distribuci elektronů v poli několika atomových

jader. Atomové orbitály, které mohou být kombinovány, musí mít shodnou symetrii vzhledem k ose vznikající vazby a malý rozdíl energií. Počet vznikajících molekulových orbitalů v molekule se rovná počtu kombinovaných atomových orbitalů. Molekulové orbitály rozdělujeme podle jejich symetrie vzhledem k rotaci kolem spojnice jader na orbitály  $\sigma$ ,  $\pi$  a  $\delta$ . Dolní indexy při označování molekulových orbitalů označují výchozí atomové orbitály.

### **Vazebný molekulový orbital**

Překryvem vhodných atomových orbitalů vzniká orbital molekulový. Jeho elektronová hustota je koncentrována buď na spojnici atomů ( $\sigma$ -orbitály) nebo mimo tuto spojnici ( $\pi$ -orbitály). Z hlediska energie je umístěn níže než výchozí atomové orbitály a jeho elektrony přispívají k tvorbě vazby.

### **Protivazebný molekulový orbital**

Obdobně jako vazebný molekulový orbital vzniká interakcí atomových orbitalů. Protivazebné orbitály jsou z hlediska energie umístěny nad výchozími atomovými orbitály a elektrony na nich umístěné působí zeslabování vazby.

### **Nevazebný molekulový orbital**

Orbital, který se z důvodů symetrických nebo energetických nepodílí na vazbě v molekule. Bývá lokalizován na některém z atomů a svou energií se výrazně neliší od výchozích atomových orbitalů.

### **Výstavbový princip molekulových orbitalů**

Elektronová konfigurace základního stavu molekuly odpovídá postupnému zaplňování molekulových orbitalů elektrony v pořadí jejich rostoucí energie. Jako v případě atomových orbitalů je zachován Pauliho princip a uplatněno Hundovo pravidlo. U atomů s malým energetickým rozdílem mezi orbitály  $2s$  a  $2p$  se často projevuje  $s - p$  interakce, která vede ke změně energetického pořadí vzniklých molekulových orbitalů.

### **Řád vazby**

Řád vazby vyjadřujeme jako polovinu rozdílu počtu elektronů ve vazebných a protivazebných molekulových orbitálech. Může být i neceločíselný a výrazně koreluje s vazebnou energií a vazebnou délkou.

### Delokalizace elektronů

V polyatomických molekulách jsou molekulové orbitály delokalizovány a jejich vazebné a protivazebné příspěvky spojují všechny atomy molekuly. Elektronový vazebný pár pak váže dohromady více než dva atomy molekuly.

### Distribuce elektronů

V heteroatomických molekulách přispívají vazebným molekulovým orbitalům především elektronegativnější atomy; atomy s menší elektronegativitou výrazněji ovlivňují protivazebné molekulové orbitály.

### Hraniční molekulové orbitály (HOMO, LUMO)

Hraničním molekulovým orbitalem je nejvyšší obsazený molekulový orbital (HOMO) a nejnižší neobsazený orbital (LUMO). Jejich symetrie a energie mají rozhodující vliv na mechanismy reakcí molekul.

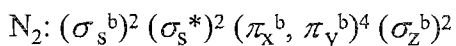
**Příklad 3.3.1.** Určete dvojice atomových orbitalů, které mají stejnou symetrii k ose vznikající vazby (osa  $z$ ) a jejichž překryv může vést ke vzniku molekulových orbitalů :  $s - p_z$ ,  $p_x - d_{xz}$ ,  $p_x - p_z$ .

*Řešení:* Molekulové orbitály vznikají jen kombinací takových atomových orbitalů, které mají (bez zřetele na znaménko) totéž magnetické kvantové číslo. Této podmínce vyhovují dvojice orbitalů  $s - p_z$  ( $m_l = 0$ ) a  $p_x - d_{xz}$  ( $m_l = 1$ ). Překryv orbitalů  $p_x$  ( $m_l = 0$ ) a  $p_z$  ( $m_l = 1$ ) ke vzniku molekulového orbitalu nevede.

**Příklad 3.3.2.** Napište elektronovou konfiguraci základního stavu molekuly  $N_2$ . Vypočítejte řád vazby.

*Řešení:* Atom dusíku leží ve 2. periodě a má k dispozici 4 atomové orbitály. V molekule  $N_2$  musíme proto uvažovat 8 molekulových orbitalů, jejichž energetické pořadí bude vzhledem k uplatnění  $s - p$  interakce  $\sigma_s^b < \sigma_s^* < \pi_x^b \equiv \pi_y^b < \sigma_z^b < \pi_x^* \equiv \pi_y^* < \sigma_z^*$

Molekula  $N_2$  obsahuje 10 elektronů, kterými postupně zaplníme molekulové orbitály podle jejich stoupající energie. Výsledná elektronová konfigurace je

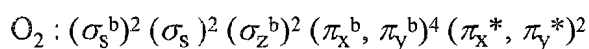


Řád vazby  $X$  vypočítáme podle vztahu

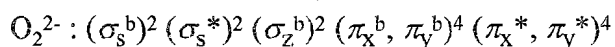
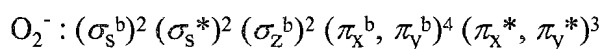
$X = \text{počet elektronů ve vazebných molekulových orbitalech} - \text{počet elektronů v protivazebných molekulových orbitalech} / 2 = (2 + 4 + 2 - 2) / 2 = 3$

**Příklad 3.3.3.** Napište elektronovou konfiguraci základního stavu molekuly  $O_2$ , superoxidového iontu  $O_2^-$  a peroxidového iontu  $O_2^{2-}$ .

*Řešení:* Molekula kyslíku má 12 valenčních elektronů. Prvních deset z nich zaplní molekulové orbitály obdobně jako v molekule  $N_2$  (viz příklad 3.3.2.), dochází pouze k záměně  $\pi_x^b$  a  $\pi_y^b$  orbitalů s orbitalem  $\sigma_z^b$  (neuplatňuje se  $s - p$  interakce). Zbývající dva elektrony odděleně obsadí degenerované orbitály  $\pi_x^*$  a  $\pi_y^*$  a mají souhlasný spin. Konfigurace molekuly je

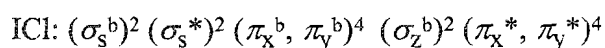


a řád vazby  $X = (2 + 2 + 4 - 2 - 2) / 2 = 2$ . V případě superoxidového a peroxidového iontu další elektrony postupně zaplňují orbitály za vzniku konfigurací



**Příklad 3.3.4.** Napište elektronovou konfiguraci základního stavu interhalogenové sloučeniny  $ICl$ .

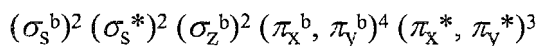
*Řešení:* Nejdříve zjistíme atomové orbitály, které budou použity ke konstrukci molekulových orbitalů. Půjde o  $3s$  a  $3p$  valenční orbitály atomu  $Cl$  a  $5s$  a  $5p$  valenční orbitály atomu  $I$ . Pro konstrukci můžeme uvažovat pořadí molekulových orbitalů obdobné pro molekulu  $N_2$  (příklad 3.3.2.). Vazebné orbitály však budou mít převážně charakter (blízkou energii) orbitalů elektronegativnějšího atomu  $Cl$ , protivazebné molekulové orbitály převážně charakter orbitalů atomu  $I$ . Molekula má 14 valenčních elektronů, které odpovídají elektronové konfiguraci:



**Příklad 3.3.5.** Kolik nepárových elektronů je přítomno v aniontu  $O_2^-$ .

*Řešení:* Napíšeme elektronovou konfiguraci (systém molekulových orbitalů) odpovídající molekule  $O_2$  a za využití Pauliho principu určíme uspořádání elektronů na

neúplně zaplněných degenerovaných orbitalech  $\pi_x^*$  a  $\pi_y^*$ . V případě uvažovaného iontu je výsledná elektronová konfigurace  $O_2^-$ :



se třemi elektrony na dvou degenerovaných molekulových orbitalech  $\pi_x^*$  a  $\pi_y^*$ . Jeden elektron musí být nepárový a částice má paramagnetické vlastnosti.

**Příklad 3.3.6.** Molekula BN je diamagnetická. Určete pořadí energií molekulových orbitalů.

*Řešení:* V případě uvedené molekuly s 8 valenčními elektrony přichází v úvahu elektronová konfigurace  $(\sigma_s^b)^2 (\sigma_s^*)^2 (\sigma_z^b)^2 (\pi_x^b, \pi_y^b)^2$  nebo za uplatnění s - p interakce konfigurace  $(\sigma_s^b)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_x^b, \pi_y^b)^4$ . Diamagnetické molekule, tj. stavu se všemi spárovanými elektrony, odpovídá konfigurace uvedená v pořadí jako druhá.

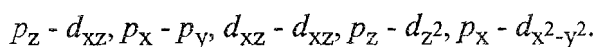
**Příklad 3.3.7.** Vysvětlete, proč je ionizační energie molekuly  $O_2$  (12,06 eV) nižší než atomárního kyslíku (13,62 eV).

*Řešení:* Při ionizaci  $O_2$  se odtrhává elektron z protivazebného molekulového orbitalu  $\pi_x^*$  nebo  $\pi_y^*$ , tedy z orbitalu s vyšší energií (méně stálého) oproti výchozím atomovým orbitalům 2p kyslíku.

**Příklad 3.3.8.** Určete hraniční molekulové orbitály molekuly  $N_2$ .

*Řešení:* Z elektronové konfigurace molekuly  $N_2$  (viz př. 3.3.2.) vyplývá, že hraničním orbitalem HOMO (nejvyšší obsazený molekulový orbital) bude  $\sigma_z^b$ . Hraniční orbitály LUMO (nejnižší neobsazený molekulový orbital) představují orbitály  $\pi_x^*$  a  $\pi_y^*$ .

**Příklad 3.3.9.** Určete dvojice atomových orbitalů, které mohou na základě vhodné symetrie vytvořit orbitály molekulové. Namalujte tvary výsledných molekulových orbitalů, určete jejich typ a vyznačte nodální plochy (osa vznikající vazby z): s - s, s -  $d_{z^2}$ ,  $p_y$  -  $p_z$ ,



**Příklad 3.3.10.** Napište elektronovu konfiguraci základního stavu molekul nebo iontů:  $\text{Be}_2$ ,  $\text{B}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{He}_2$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{C}_2^-$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{F}_2^-$ ,  $\text{CN}^-$ . Na základě elektronové konfigurace rozhodněte, které částice nemohou existovat.

**Příklad 3.3.11.** U které částice musíme na základě teorie molekulových orbitalů předpokládat zaplňování  $\pi$ -vazebných orbitalů, aniž by byla vytvořena  $\sigma$ -vazba ?

(B<sub>2</sub>)

**Příklad 3.3.12.** Určete počet nepárových elektronů v aniontu  $\text{NO}^-$  za předpokladu

- uplatnění s - p interakce
- stavu, kdy při kombinaci atomových orbitalů se interakce s - p neuplatňuje.

(2; 2)

**Příklad 3.3.13.** Využijte diagramu molekulových orbitalů  $\text{CN}$ ,  $\text{CN}^+$  a  $\text{CN}^-$  k určení řádu vazby a ke stanovení počtu nepárových elektronů těchto částic. Porovnejte délku a energii vazby.

**Příklad 3.3.14.** Přiřaďte uvedené délky vazeb (126 pm; 112 pm; 121 pm) částicím  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^+$  a  $\text{O}_2^-$ .

**Příklad 3.3.15.** Určete hraniční molekulové orbitály molekul a iontů  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2^-$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NO}^-$  a  $\text{CO}^+$ .

**Příklad 3.3.16.** Na základě teorie molekulových orbitalů vysvětlete

a) proč je ionizační energie molekuly  $\text{N}_2$  (15,56 eV) vyšší než ionizační energie atomárního dusíku (14,53 eV)

b) proč dochází snadno k ionizaci molekuly  $\text{NO}$  za vzniku částice  $\text{NO}^+$ , která se vyskytuje v řadě sloučenin, např.  $\text{NOHSO}_4$ .

### 3.4. Tvary a symetrie molekul nepřechodných prvků

Základní pojmy:

#### Hybridizace

Hybridizaci využíváme proto, abychom uvedli do souladu výslednou geometrii molekuly a její vazebné poměry. Při popisu vazby za využití teorie molekulových orbitalů pak uvažujeme namísto kombinace atomových orbitalů kombinaci hybridních orbitalů.

#### Hybridní orbital

Hybridní orbitály odvozujeme kombinací dvou nebo více orbitalů vhodné symetrie a podobné energie na stejném atomu.

#### Model VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion)

Představa, která vysvětluje tvary molekul na základě elektrostatického odpuzování párů valenčních elektronů. Takto odvozené základní tvary molekul (TAB.XI.) jsou deformovány vlivem větší repulze volných elektronových párů a v důsledku rozdílných elektronegativit atomů.

#### Nevazebný (volný, nesdílený) elektronový pár

Pár elektronů, většinou valenčních, který se nepodílí na chemické vazbě. Přesto nepřímo výrazně ovlivňuje stereochemii molekuly, např. obsazením orbitalu použitelného pro vazbu nebo odpuzováním vazebných elektronových párů.

#### Délka vazby

Vzdálenost mezi jádry dvou atomů, které jsou vázány chemickou vazbou (viz kap. 3.2.).

#### Vazebný úhel

Spojnice atomů vázaných chemickou vazbou svírají vazebný úhel.

#### Operace symetrie molekuly

Operace symetrie představuje takovou změnu orientace molekuly vzhledem k pevnému souřadnému systému, při níž dojde k záměně ekvivalentních atomů (směrů), a to pro všechny

druhy ekvivalentních atomů v molekule. Výsledné uspořádání atomů je po provedení operace symetrie nerozlišitelné od uspořádání původního.

### Prvky symetrie

Prvky symetrie jsou geometrické entity (bod, přímka, rovina), vůči kterým se operace symetrie provádějí. K úplnému popisu symetrie molekuly postačí pět prvků symetrie (identita, rotační osa, rovina a střed symetrie, rotačně reflexní osa), které jsou s příslušnými operacemi symetrie a používanými symboly uvedeny v části TAB. XIV.

### Bodové grupy symetrie molekul

Úplný soubor všech symetrických operací pro danou molekulu splňuje určité podmínky a tvoří grupu molekuly. Vzhledem k tomu, že při provedení všech operací symetrie molekuly zůstává její jeden bod nezměněn, t.j. zobrazuje se sám v sebe, charakterizuje symetrii molekuly její bodová grupa. Přehled některých bodových grup je uveden v TAB. XV.

**Příklad 3.4.1.** Jaký tvar by měla molekula metanu za předpokladu, že k vazbě budou použity nehybridizované atomové orbitaly?

*Řešení:* Z elektronové konfigurace excitovaných valenčních elektronů na nehybridizovaných orbitalech atomů uhlíku ( $[\text{He}] 2s^1 2p^3$ ) vyplývá, že k vytvoření čtyř  $\sigma$ -vazeb musí být využity orbitaly  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  a  $p_z$ . Z tvaru a symetrie těchto orbitalů je zřejmé, že tři vazby C - H (pro které bylo užito orbitalů  $p_x$ ,  $p_y$  a  $p_z$ ) budou na sebe kolmé. Symetrie orbitalu  $s$  umožňuje vazbu čtvrtého atomu vodíku v libovolném směru. Tento atom se proto umístí co možná nejdále od ostatních vodíkových atomů a výsledný tvar molekuly by odpovídal trigonální pyramidě s jedním atomem vodíku v neekvivalentní poloze, což je v rozporu s experimentálními výsledky (tvar tetraedru).

**Příklad 3.4.2.** Ve které sloučenině prvků 2. periody můžeme nalézt symetrii  $D_{4h}$ ?

*Řešení:* Symetrie  $D_{4h}$  odpovídá čtvercovému uspořádání molekuly. Prvky 2. periody mohou mít ve valenční sféře pouze čtyři elektronové páry (volné nebo vazebné). Tyto elektronové páry musejí být umístěny v souboru hybridních orbitalů, které vznikly z atomových orbitalů  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ . Do roviny  $xy$  (obdobně  $xz$ ,  $yz$ ) nemůže přispívat vždy jeden



z orbitalů  $p$  (např.  $p_z$  do roviny  $xy$ ). V rovině se mohou uplatnit pouze tři orbitály a prostorové uspořádání nemůže odpovídat čtverci.

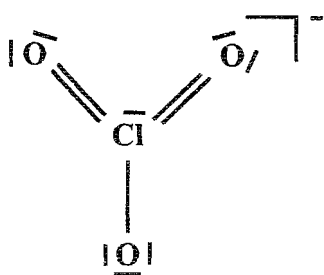
**Příklad 3.4.3.** Za využití hybridních orbitalů popište vazbu v molekulách a iontech:

a)  $\text{PCl}_3$ , b)  $\text{XeF}_4$ , c)  $\text{ClO}_3^-$  a d)  $\text{ClO}_4^-$ .

**Řešení:** a) Ze strukturního elektronového vzorce  $\text{PCl}_3$  a teorie VSEPR lze odvodit, že atom fosforu musí být obklopen čtyřmi elektronovými páry (tři páry vazebné a jeden pár nevazebný). Čtyři elektronové páry odpovídají tetraedrickému uspořádání, které vyžaduje na atomu P hybridizaci  $SP^3$ . Jeden hybridní orbital atomu fosforu je přitom obsazen volným elektronovým párem a každá kovalentní vazba P-Cl je tvořena překryvem z poloviny zaplněného  $3p$  orbitalu chloru s obdobně zaplněným hybridním orbitalem  $sp^3$  na atomu fosforu.

b) Molekula  $\text{XeF}_4$  je na základě strukturního elektronového vzorce a představy VSEPR odvozena od tvaru pravidelného oktaedru (okolí atomu Xe je tvořeno čtyřmi vazebnými elektronovými páry a dvěma páry volnými). Tomu odpovídá hybridizace  $SP^3D^2$  na atomu xenonu a molekula má tvar čtverce.

c) V případě aniontu  $\text{ClO}_3^-$  je nutné při odvozování hybridizace na středovém atomu nejdříve určit nejvýhodnější strukturní elektronový vzorec. Například při uspořádání



elektronů, znázorněném na obrázku, je zřejmé, že na atomu chloru s hybridizací  $SP^3$  je jeden hybridní orbital obsazen volným elektronovým párem a zbývající tři jsou využity pro vytvoření jednoduchých vazeb k atomu kyslíku. Překryvem dvou z poloviny obsazených  $d$  orbitalů atomu chloru (neúčastní se hybridizace) a jednou obsazených  $p$  orbitalů

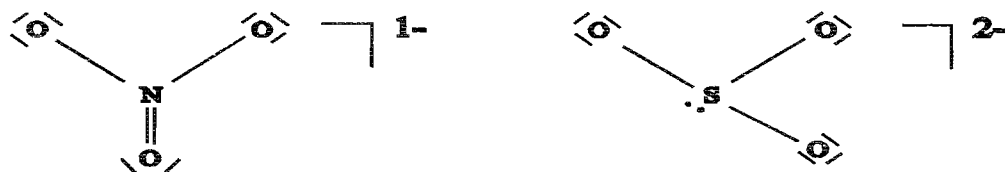
dvou kyslíkových atomů vznikají dvojné vazby. Třetí atom kyslíku s hybridizací  $SP^3$  má tři hybridní orbitály obsazené volnými elektronovými páry, elektron na posledním hybridním orbitalu zprostředkovává jednoduchou vazbu s atomem chloru. Molekula má v důsledku volného elektronového páru na atomu chloru tvar trigonální pyramidy.

d) V aniontu  $\text{ClO}_4^-$  a všech obdobných částicích typu  $\text{XO}_4^{n-}$  lze z různých rezonančních struktur odvodit, že všechny vazby X-O budou rovnocenné. Kolem středového atomu chloru lze předpokládat pravidelné rozmístění čtyř atomů ve vrcholech tetraedru a tím i hybridizaci  $SP^3$  bez volných elektronových párů. Jedním elektronem obsazené  $d$  orbitály středového atomu se pak podílejí na vytvoření příslušného počtu dvojných vazeb s jednou obsazenými  $p$

orbitály tří atomů kyslíku. Čtvrtý atom kyslíku nesoucí záporný náboj vykazuje hybridizaci  $SP^3$  a vytváří s atomem chloru jednoduchou vazbu.

**Příklad 3.4.4.** Ionty  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{SO}_3^{2-}$  mají stejné stechiometrické složení, ale liší se nábojem. Rozhodněte, zda oba ionty mají stejné prostorové uspořádání (tvar).

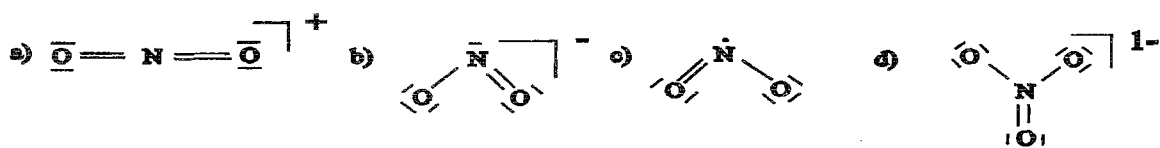
*Řešení:* Nejprve napíšeme Lewisovy elektronové strukturní vzorce obou sloučenin:



Dále vypočítáme pro každý středový atom číslo ( $n$ ), které charakterizuje tvar molekuly na základě představy VSEPR a rovná se součtu  $\sigma$ -vazeb z atomu vycházejících a jeho nevazebných elektronových párů. V případě atomu N v aniontu  $\text{NO}_3^-$  získáme  $n = 3$ , v případě atomu S v  $\text{SO}_3^{2-}$  je  $n = 4$ . Z tabulky XI. zjistíme, že aniontu  $\text{NO}_3^-$  odpovídá tvar rovnostranného trojúhelníka, zatímco anion  $\text{SO}_3^{2-}$  bude mít tvar odvozený od tetraedru, tj. tři z jeho vrcholů budou obsazeny atomy kyslíku, čtvrtý volným elektronovým párem. Výsledná struktura  $\text{SO}_3^{2-}$  bude odpovídat tvaru trigonální pyramidy.

**Příklad 3.4.5.** Seřadte následující částice podle vzrůstající hodnoty vazebného úhlu:  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_2$  a  $\text{NO}_3^-$ .

*Řešení:* Při řešení úlohy je nutné vycházet z Lewisových strukturních vzorců.



Pomocí metody VSEPR zjistíme, že v případě  $\text{NO}_2^+$  bude mít kation bez nevazebných elektronových párů ( $n = 2$ ) lineární tvar. V ostatních případech bude geometrie částice odvozena od rovnostranného trojúhelníka ( $n = 3$ ), ale pouze v případě  $\text{NO}_3^-$  budou všechny tři vrcholy obsazeny rovnocennými atomy O (vazebné úhly  $120^\circ$ ). V molekule  $\text{NO}_2$  bude jeden z vrcholů trojúhelníka obsazen nevazebným nepárovým (lichým) elektronem. Sterické působení tohoto elektronu bude menší než vazebných elektronových párů ve vazbách dusíku s kyslíkem a vazebný úhel bude větší než  $120^\circ$ . V případě  $\text{NO}_2^-$  je jeden vrchol obsazen volným elektronovým párem, jehož sterické působení je silnější než působení vazebných párů;

vazebný úhel bude menší než  $120^\circ$ . (Experimentálně nalezené hodnoty vazebných úhlů:  $\text{NO}_2^-$ :  $115^\circ$ ;  $\text{NO}_3^-$ :  $120^\circ$ ;  $\text{NO}_2$ :  $132^\circ$ ;  $\text{NO}_2^+$ :  $180^\circ$ ).

**Příklad 3.4.6.** Vysvětlete, jak se budou měnit vazebné úhly v molekulách  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$  a  $\text{SbH}_3$ .

*Řešení:* Nejprve určíme tvar molekul. Podle modelu VSEPR odpovídá tvar všech molekul s obecným vzorcem  $\text{AH}_3$  a jedním volným elektronovým párem trigonální pyramidě, odvozené od tetraedru ( $n = 4$ , viz TAB.XI.). Vzhledem k většímu stérickému působení (odpuzování) nevazebného elektronového páru umístěného na středovém atomu, lze očekávat úhly menší než v pravidelném tetraedru ( $109,5^\circ$ ). Se stoupajícím poloměrem centrálního atomu se zvětšuje vazebná vzdálenost A - H a tím klesá odpuzování mezi vazebnými elektronovými páry. Proto se bude úhel H - A - H se stoupajícím poloměrem atomu A zmenšovat. (Experimentálně byly nalezeny vazebné úhly:  $\text{NH}_3$ :  $107^\circ$ ;  $\text{PH}_3$ :  $94^\circ$ ;  $\text{AsH}_3$ :  $92^\circ$ ;  $\text{SbH}_3$ :  $91^\circ$ ).

**Příklad 3.4.7.** Určete, zda je anion  $\text{CO}_3^{2-}$  polární částice.

*Řešení:* Polární molekuly jsou charakterizovány přítomností dipólového momentu, jehož směr a velikost se nesmí měnit při provedení libovolné operace symetrie. Lze proto odvodit, že částice nemůže být polární, jestliže a) její symetrie vykazuje střed souměrnosti; b) přísluší k bodové grupě  $D_n$ ,  $D_{nh}$ ,  $D_{nd}$ , T, O a I. Prvky symetrie ( $E$ ,  $C_3$ ,  $3C_2$ ,  $S_3$ ,  $\sigma_h$  a  $3\sigma_v$ ) řadí anion  $\text{CO}_3^{2-}$  k bodové grupě  $D_{3h}$  a částice proto nevykazuje polární vlastnosti.

**Příklad 3.4.8.** Určete, zda molekula  $\text{NH}_2\text{Cl}$  je chirální.

*Řešení:* Z hlediska symetrie chirální molekuly nemohou mít nevlastní rotační osu  $S_n$ , tj. ani rovinu a střed symetrie. Molekula  $\text{NH}_2\text{Cl}$  má rovinu symetrie a proto nevykazuje chiralitu.

**Příklad 3.4.9.** Zjistěte, zda anionty stejného stechiometrického složení  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{ClO}_4^-$  mají stejné prostorové uspořádání.

(ano)

**Příklad 3.4.10.** Pomocí teorie VSEPR určete tvar následujících molekul a iontů:

$\text{HgCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{OF}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{SF}_4$ ,  $\text{XeF}_4$  a  $\text{ClO}_4^-$ .

**Příklad 3.4.11.** Jaký typ hybridizace lze očekávat v částicích uvedených v příkladu 3.4.10.

**Příklad 3.4.12.** V každé z uvedených dvojic vyhledejte molekulu z větším vazebným úhlem: a)  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , b)  $\text{PH}_3$ ,  $\text{PF}_3$ .

**Příklad 3.4.13.** Určete typ hybridizace a tvar následujících molekul a iontů:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClF}_5$ ,  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{IF}_6^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{I}_3^-$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  a  $\text{XeF}_6$ . Pokud jsou možné rezonanční struktury, napište je.

**Příklad 3.4.14.** Určete vazebné poměry částic z příkladu 3.4.13 pomocí modelu VSEPR. Které případy jsou obtížně řešitelné?

**Příklad 3.4.15.** Které z následujících částic mají rotační osu  $C_\infty$ :  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{KrF}_2$ ,  $\text{ICl}_2^-$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{SeO}_3$ ,  $\text{ClBr}^-$ ,  $\text{I}_3^-$ ,  $\text{NH}_2^-$  a  $\text{NO}_2$ .

**Příklad 3.4.16.** Které z následujících částic jsou planární:  $\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{ICl}_4^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{XeF}_6$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{BrF}_5$ ,  $\text{BrF}_4^-$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{SF}_4$ ,  $\text{IO}_2\text{F}_2^-$ ,  $\text{I}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{TeCl}_6$ ,  $\text{ClO}_4^-$  a  $\text{SOF}_4$ .

**Příklad 3.4.17.** Uveďte známé částice, které obsahují jod a liší se navzájem tvarem (geometrií). Vysvětlete jejich tvar pomocí modelu VSEPR a uveďte hybridizaci na atomu jodu.

**Příklad 3.4.18.** Diskutujte hodnoty vazebných úhlů v molekulách:  $\text{BrF}_5$ ,  $\text{SF}_4$ , a  $\text{ClF}_3$ .

**Příklad 3.4.19.** Pomocí hybridizace vysvětlete, proč je na rozdíl od cyklohexanu skelet  $\text{C}_6$  benzenu planární.

**Příklad 3.4.20.** Pomocí modelu VSEPR vysvětlete, proč anion  $\text{SnCl}_3^-$  může vystupovat jako ligand v komplexních sloučeninách s těžšími přechodnými kovy.

**Příklad 3.4.21.** Vysvětlete změny vazebných úhlů  $\text{XCX}$  v molekulách:  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{F}_2\text{CO}$ ,  $\text{Cl}_2\text{CO}$ . (Experimentálně byly zjištěny hodnoty  $116^\circ$ ;  $108^\circ$  a  $111^\circ$ ).

**Příklad 3.4.22.** Vysvětlete rozdíly ve vazebných úhlech v následujících dvojicích molekul a určete, zda budou úhly větší nebo menší než  $109.5^\circ$ : a)  $\text{NCl}_3$ ,  $\text{NF}_3$ ; b)  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PF}_3$ ; c)  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NF}_3$ . (Experimentálně nalezené hodnoty  $\text{NH}_3$ :  $107^\circ$ ;  $\text{NF}_3$ :  $102^\circ$ ;  $\text{NCl}_3$ :  $107^\circ$ ;  $\text{PF}_3$ :  $98^\circ$ ;  $\text{PCl}_3$ :  $100^\circ$ ).

**Příklad 3.4.23.** Vysvětlete, proč se mění vazebný úhel v řadě molekul  $\text{AH}_2$  od atomu kyslíku k telluru. Určete hybridizaci v těchto sloučeninách. (Experimentálně nalezené hodnoty  $\text{H}_2\text{O}$ :  $104^\circ$ ;  $\text{H}_2\text{S}$ :  $92^\circ$ ;  $\text{H}_2\text{Se}$ :  $91^\circ$ ;  $\text{H}_2\text{Te}$ :  $90^\circ$ ).

**Příklad 3.4.24.** Odvodte tvar, který předpovídá model VSEPR pro molekulu  $\text{SiFClBrI}$ . Jaký bude mít tato molekula skutečný tvar? Odvodte hybridizaci na středovém atomu.

**Příklad 3.4.25.** Naleznete rotační osu  $C_3$  v kationtu  $\text{NH}_4^+$ .

**Příklad 3.4.26.** Za pomoci obrázku vyznačte rotační osy  $C_n$  a roviny symetrie  $\sigma$  u molekul a iontů:  $\text{NH}_3$ ,  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{PCl}_5$  a  $\text{SF}_6$ .

**Příklad 3.4.27.** Uveďte, ve kterých molekulách a iontech je přítomna rotačně reflexní osa  $S_n$  a ve kterých částicích střed souměrnosti  $i$ :  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{BF}_3$  a  $\text{SO}_4^{2-}$ .

**Příklad 3.4.28.** Za pomoci tabulek určete bodové grupy následujících atomů a iontů:  $\text{NH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{SiFClBrI}$  a  $\text{BrF}_4^-$ .

( $C_s$ ,  $D_{3h}$ ,  $T_d$ ,  $C_{\infty v}$ ,  $C_1$ ,  $D_{4h}$ )

**Příklad 3.4.29.** Určete prvky symetrie orbitalů  $s$ ,  $p$ ,  $d_{xy}$  a  $d_{z^2}$ .

**Příklad 3.4.30.** Určete na základě symetrie, která z uvedených částic vykazuje dipólový moment:  $\text{NH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{SiFClBrI}$  a  $\text{BrF}_4^-$ .

**Příklad 3.4.31.** Které z následujících molekul a iontů jsou chirální:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{SiFClBrI}$  a  $\text{BrF}_4^-$ .

### 3.5. Vazba v koordinačních sloučeninách

Základní pojmy:

#### Koordinační sloučeniny, komplexní sloučeniny

Za komplexní neboli koordinační je považována taková molekula nebo ion, v nichž je atom A spojen s jinými atomy B nebo jejich skupinami C, jejichž počet převyšuje náboj nebo oxidační číslo atomu A. Atom A se pak označuje jako centrální atom a B a C jsou ligandy.

#### Donor-akceptorová vazba, koordinačně-kovalentní vazba

Oba pojmy popisují kovalentní vazbu, ve které oba vazebné elektrony pocházejí od jednoho z vazebných partnerů. Donorem elektronové hustoty může být donorový atom, násobná vazba nebo delokalizovaný  $\pi$ -systém. Akceptorem elektronové hustoty bývá nejčastěji prázdný  $d$ -orbital, ale může jím být i prázdný molekulový orbital.

#### $\sigma$ -donory

Za  $\sigma$ -donory lze považovat všechny ligandy, jejichž donor-akceptorová vazba má čistý charakter  $\sigma$  a maximum elektronové hustoty elektronového oblaku leží na spojnici donorového a centrálního atomu.

#### $\pi$ -donory

Za  $\pi$ -donorové ligandy lze považovat všechny částice, jejichž donor-akceptorová vazba má vedle  $\sigma$ -charakteru ještě charakter  $\pi$ . Tyto vazby se většinou plně nevyvíjejí a přesun elektronové hustoty nebývá vzhledem k náboji centrálního atomu zcela dokončen.

#### Zpětná donace

Vzniká vedle vazby  $\sigma$  přesunem části elektronové hustoty z  $d$ -orbitalů centrálního atomu do protivazebných  $\pi$ -orbitalů ligandu.

#### Krystalové pole, síla krystalového pole ( $\Delta$ )

Krystalové pole je elektrostatické pole, které je tvořeno zápornými náboji. Tyto náboje představují ligandy, které jsou určitým způsobem uspořádány okolo atomu kovu. Krystalové pole štěpí podle své geometrie, tj. podle uspořádání ligandů, původně degenerované  $d$ -orbitály

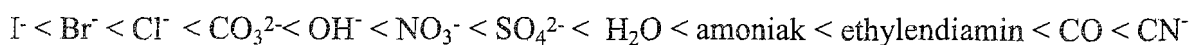
centrálního atomu. Čím je krystalové pole silnější, tím je i rozštěp energetických hladin větší. Energetický rozštěp  $d$ -orbitalů označujeme  $\Delta$  a měříme v  $\text{cm}^{-1}$ . Hodnoty  $\Delta$  jsou dostupné z elektronových spekter.

### Vysokospinové a nízkospinové komplexy

Oktaedrické komplexy, jejichž centrální atomy obsahují 4, 5, 6 nebo 7 elektronů v  $d$ -orbitech mají buď vysokospinovou nebo nízkospinovou konfiguraci elektronů. Jako vysokospinové se označují komplexy s ligandy, jejichž pole je slabé a tudíž i rozštěp  $d$ -orbitalů je malý. Elektrony zaplňují podle Hundova pravidla postupně všechny energetické hladiny  $d$ -orbitalů. Jako nízkospinové jsou označovány komplexy s ligandy, které vytváří silné pole a tudíž i rozštěp  $d$ -orbitalů je značný. Energie potřebná ke spárování elektronů je menší než  $\Delta$  a tak dojde nejprve k plnému obsazení a vzniku elektronových párů na nižší hladině.

### Ligandové pole a spektrochemická řada

Teorie ligandového pole je rozšířená teorie krystalového pole. Ligandy nejsou chápány pouze jako záporné náboje, ale jako částice, které s přechodnými kovy vytváří různě stabilní koordinační sloučeniny. Podle schopnosti štěpit  $d$ -orbitaly jsou ligandy seřazeny do tzv. spektrochemické řady. Její uspořádání je následující:



Umístění ligandů v řadě je závislé na tom, který z atomů je donorový a na tom, zda ligand vystupuje jako jednodonorový nebo vícedonorový.

### 18-ti elektronové pravidlo

Uvedené pravidlo vysvětluje stabilitu koordinačních sloučenin s plně zaplněnými valenčními orbitaly  $s$ ,  $p$  a  $d$ . Platí pouze v případě silných, nízkospinových komplexů. Proto je důležité pro organometalické sloučeniny, tzn. pro sloučeniny s vazbou kov-uhlík.

### Koordinační číslo a tvary koordinačních částic

Koordinační číslo udává počet donorových atomů, které obklopují centrální atom. Z koordinačního čísla vyplývají možné tvary koordinačních částic (TAB.XI.).

Koordinační číslo vyplývá i z elektronového uspořádání centrálního atomu, obdobně jako u jednoduchých molekul a částic.

## Izomerie koordinačních sloučenin

Možnost různého uspořádání ligandů kolem centrálního atomu v koordinačních sloučeninách stejného sumárního vzorce vede ke geometrické a optické izomerii. Příklady geometrické izomerie jsou uvedeny v kap. 1.13.4.

Izomerie optická je izomerie koordinačních částic, které nemají střed symetrie. Jeden izomer je pak zrcadlovým obrazem izomeru druhého. Jednotlivé izomery se nazývají enantiomery nebo také optické antipody.

## Konstanty stability (komplexity, nestálosti)

Termodynamické stability komplexů jsou vyjádřeny konsekutivními (dílčími) konstantami a celkovou konstantou stability  $\beta$ . Konsekutivní konstanty  $K_n$  obvykle klesají s rostoucí hodnotou  $n$ .

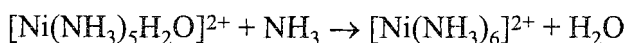
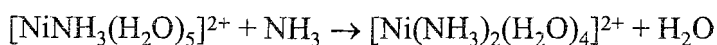
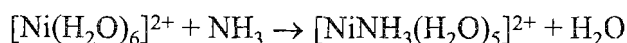
**Příklad 3.5.1.** Jaké je obsazení jednotlivých hladin  $d$ -orbitalů v iontu  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ?

*Řešení:*  $d$ -orbitaly se budou v oktaedrickém poli štěpit na hladiny  $t_{2g}$  a  $e_g$ . Ion  $\text{Fe}^{3+}$  bude mít ve valenční sféře 5 elektronů. Jelikož molekuly vody jsou slabé ligandy, vytváří pouze slabé ligandové pole a z toho vyplývá i vysokospinové uspořádání. Proto bude uplatněno Hundovo pravidlo a 3 elektrony obsadí hladinu  $t_{2g}$  (orbitaly  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  a  $d_{yz}$ ) a 2 elektrony hladinu  $e_g$  (orbitaly  $d_{x^2-y^2}$  a  $d_{z^2}$ ).

**Příklad 3.5.2.** Určete počet CO ligandů v komplexu  $\text{Fe}(\text{CO})_n$ .

*Řešení:* Elektronová konfigurace Fe je  $[\text{Ar}] 4s^2 3d^6$ , tj. 8 elektronů ve valenční sféře. Podle 18-ti elektronového pravidla musí platit, že počet všech elektronů musí být 18 a molekula CO přispívá dvěma elektrony. Proto  $18 = 8 + 2n$  a  $n = 5$ .

**Příklad 3.5.3.** Tvorba komplexních sloučenin iontu Ni ve vodném roztoku je spojena s postupným vytěšňováním molekul vody z hydrátové sféry kovového iontu a navázáním jiného ligandu (např.  $\text{NH}_3$ ), jak uvádějí následující rovnice:





Napište vztahy pro konsekutivní konstanty  $K_1$  až  $K_6$  a výraz pro celkovou konstantu komplexu  $\beta$ .

*Řešení:* Vztah pro konsekutivní (postupnou nebo dílčí) konstantu první rovnice  $K_1$  lze napsat:  $K_1 = [\text{NiNH}_3(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} / [\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \cdot [\text{NH}_3]$ .

Obdobně lze odvodit ostatní konsekutivní konstanty, např. pro  $K_6$  platí:

$$K_6 = [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} / [\text{Ni}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+} \cdot [\text{NH}_3].$$

Celková konstanta komplexu  $\beta$  se pak rovná součinu dílčích konstant:

$$\beta = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5 \cdot K_6.$$

**Příklad 3.5.4.** Jaké ionty a v jakých koncentracích se budou převážně vyskytovat v roztoku, rozpustíme-li 0,1 molu kyanidu stříbrného v 1000 ml 1M roztoku KCN. Rovnovážné konstanty charakterizující rovnovážné koncentrace komplexních iontů jsou:

$$K_1 = [\text{Ag}^+] [\text{CN}^-]^2 / [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] = 1 \cdot 10^{21}$$

$$K_2 = [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] [\text{CN}^-] / [\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}] = 0,1$$

Hydrolyzu nadbytečného kyanidu draselného neuvažujeme.

*Řešení:* Z velmi nízké hodnoty konstanty nestálosti  $K_1$  lze usoudit, že koncentrace  $\text{Ag}^+$  je zanedbatelně malá, takže tyto kationty není třeba v roztoku uvažovat. V roztoku budou tyto ionty:  $\text{K}^+$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  a  $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$ . Všechno stříbro se prakticky vyskytuje v podobě uvedených dvou komplexních iontů a jeho celková (analytická) koncentrace je tedy 0,1 M. Koncentrace kationtů draselných je rovna celkové koncentraci kyanidu draselného  $[\text{K}^+] = 1\text{M}$ . Koncentrace všech tří aniontů můžeme vypočítat ze tří rovnic o třech neznámých. První rovnice vyplývá z rovnovážné konstanty  $K_2$

$$K_2 = [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] [\text{CN}^-] / [\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}] = 0,1$$

Druhá rovnice vyjadřuje již uvedenou podmínku, že součet koncentrací komplexních aniontů je roven celkové koncentraci stříbra:

$$[\text{Ag}(\text{CN})_2^-] + [\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}] = 0,1$$

Třetí podmínku lze vyjádřit dvěma různými rovnicemi. Buď vyjdeme z úvahy, že celková koncentrace kyanidových skupin je dána součtem celkové koncentrace kyanidu draselného a stříbrného:

$$[\text{CN}^-] + 2 [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] + 3 [\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}] = 1,1$$

nebo z předpokladu, že celková koncentrace aniontů musí být ekvivalentní celkové koncentraci iontů draselných:

$$[\text{CN}^-] + [\text{Ag}(\text{CN})_2^+] + 2 [\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}] = 1,0$$

Řešením těchto tří rovnic o třech neznámých dostaneme:

$$[\text{CN}^-] = 0,811 \text{ M}; [\text{Ag}(\text{CN})_2^+] = 0,011 \text{ M}; [\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}] = 0,089 \text{ M}$$

**Příklad 3.5.5.** Jaké je obsazení jednotlivých hladin *d*-orbitalů u iontů  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  přechodných kovů v řadě od vanadu k zinku? Určete, které částice budou barevné.

**Příklad 3.5.6.** Napište, jakou elektronovou konfiguraci mají centrální atomy v uvedených komplexních iontech. Udejte typ hybridizace orbitalů centrálního atomu:

- a)  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ; b)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ; c)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ; d)  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ; e)  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ;  
f)  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ .

**Příklad 3.5.7.** Anion  $[\text{NiCl}_4]^{2-}$  je paramagnetický, anion  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  je diamagnetický. Jaká je geometrie těchto aniontů?

**Příklad 3.5.8.** Pomocí elektrostatické teorie ligandového pole znázorníte zaplnění *d*-orbitalů centrálních atomů elektrony v těchto komplexech:

- a)  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ; b)  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ ; c)  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (vysokospinový komplex);  
d)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  (nizkospinový komplex);  
e) *trans*- $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$  (vysokospinový komplex); f)  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ .

**Příklad 3.5.9.** Komplexní kation  $[\text{TiL}_6]^{3+}$  je zelený, komplexní kation  $[\text{TiR}_6]^{3+}$  je žlutý. Který z obou iontů má vyšší hodnotu síly ligandového pole?

**Příklad 3.5.10** U kterých přechodných kovů od Cr po Ni s oxidačním číslem nula mohou vzniknout jednoduché karbonyly? Navrhněte jejich vzorce a tvar molekul.

**Příklad 3.5.11.** Určete koncentraci stříbrných iontů v 0,2 M roztoku  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ . Kolik litrů plynného amoniaku je třeba zavést do 250 ml tohoto roztoku, aby koncentrace stříbrných iontů byla  $2,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

(konstanta stability  $\beta_2 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ / [\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2 = 1,39 \cdot 10^7$ ).

$$([\text{Ag}^+] = 1,53 \cdot 10^{-3} \text{ M}; 1,5 \text{ l})$$

**Příklad 3.5.12.** Měď v oxidačním čísle jedna je přítomna v roztoku v podobě komplexních aniontů  $[\text{CuCl}_2]^-$  a  $[\text{CuI}_2]^-$ , jejichž koncentrace si jsou rovny. Jaký musí být poměr koncentrací elementárních chloridových a jodidových iontů, jsou-li konstanty stability příslušných komplexů

$$[\text{CuCl}_2^-] / [\text{Cu}^+][\text{Cl}^-]^2 = 2,9 \cdot 10^6$$

$$[\text{CuI}_2^-] / [\text{Cu}^+][\text{I}^-]^2 = 1,4 \cdot 10^9$$

(45,5)

**Příklad 3.5.13.** Jaká je konstanta stability  $\beta$  komplexu  $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$  jestliže v 1000 ml roztoku, který obsahuje 0,1 molu dusitanu stříbrného a 1,5 molu dusitanu draselného, je koncentrace kationtů stříbrných rovna  $7,65 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ?

( $1,5 \cdot 10^3$ )

#### Literatura:

1. Mička Z., Lukeš I.: Anorganická chemie I (Teoretická část). Skriptum PřF UK, Praha 1998.
2. Liptrot G. F.: Modern Inorganic Chemistry. CollinsEducation, London 1992.
3. Greenwood N. N., Eernshaw A.: Chemie prvků I. a II. Informatorium, Praha 1993.
4. Gillespie R. J., Humphreys D. A., Baird N. C., Robinson E. A.: Chemistry. Allyn and Bacon, INC, Boston 1986.
5. Cotton F. A., Wilkinson G., Gaus P. L.: Basic Inorganic Chemistry. John Wiley & Sons, New York 1987.
6. Shriver D. F., Atkins P. W., Langford C. H.: Inorganic Chemistry. Oxford University Press, Oxford 1994.
7. Strauss S. H.: Guide to Solutions for Inorganic Chemistry. Oxford University Press, Oxford 1994.
8. Klikorka J., Hájek B., Votiský J.: Obecná a anorganická chemie. SNTL, Praha 1985.
9. Heslop R. B., Jones K.: Anorganická chemie. SNTL, Praha 1982.
10. Fišer J.: Úvod do molekulové symetrie. SNTL, Praha 1980.
11. Růžička A., Mezník L.: Příklady a problémy z obecné chemie. Skriptum UJEP, Brno 1987.

## 4. KRYSTALOGRAFIE A KRYSTALOCHEMIE

### 4.1. Geometrie krystalových mříží

Základní pojmy:

#### Struktura krystalu

Konkrétní rozinštění stavebních částic (atomů, iontů) krystalických látek v prostoru nazýváme strukturou krystalu. V každé krystalové struktuře existuje základní vzor (atom, ion, nejmenší počet atomů nebo iontů), opakující se translačně ve třech směrech. Struktura krystalu není dána geometrickými zákonitostmi, ale je důsledkem konfigurace fyzikálních sil v prostoru.

#### Krystalová mříž (mřížka)

Chceme-li charakterizovat geometrii struktury krystalu, můžeme v každém jejím základním vzoru vytknout tzv. mřížový nebo uzlový bod a jím základní vzor reprezentovat. Takto získaná množina bodů, z nichž každý má stejné a stejně orientované okolí, představuje krystalovou mříž. Mříž je tedy geometrickým objektem a je lhostejné, zda stavební částice krystalu budou obsazovat polohy dané mřížovými body nebo polohy jiné.

#### Základní buňka (elementární buňka)

Každou prostorovou mříž lze popsat základními vektory  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ , které vymezí rovnoběžnostěn, tj. základní buňku s mřížovými body ve vrcholech.

#### Bravaisova mříž a Bravaisova buňka

V trojrozměrném prostoru existuje celkem 14 způsobů uspořádání mřížových bodů, splňujících podmínku stejného a stejně orientovaného okolí, tj. 14 Bravaisových mříží. V každé z těchto mříží lze zvolit buňku, která vyhovuje určité smluvené konvenci. Její souměrnost musí reprezentovat maximální souměrnost mříže, buňka má mít nejvyšší počet pravých nebo stejných úhlů, nejvyšší možný počet stejných hran a její objem má být co nejmenší. Tak lze odvodit 14 Bravaisových buněk, které mohou mít mřížové body umístěny i mimo vrcholy.

#### Primitivní buňka (symbol $P$ nebo $R$ )

Základní buňka, ve které jsou mřížové body umístěny jen ve vrcholech. Symbol  $R$

označuje primitivní buňku v trigonální soustavě, v ostatních případech se používá symbol  $P$ . Buňce náleží jeden mřížový bod (8 vrcholů, kterým náleží po  $1/8$  mřížového bodu).

### **Centrovaná buňka (symbol $A, B, C$ )**

Mřížové body jsou umístěny ve vrcholech a ve středech dvou protilehlých stěn ( $A$  - centre stěn s hranami  $b$  a  $c$ ; podobně  $B$  a  $C$ ). Centrované buňce náležejí dva mřížové body.

### **Plošně centrovaná buňka (symbol $F$ )**

V plošně centrované buňce jsou uzlové body nejen ve vrcholech, ale také ve středech všech stěn. Plošně centrované buňce náležejí čtyři mřížové body.

### **Tělesně (prostorově) centrovaná buňka (symbol $I$ )**

V tělesně centrované buňce jsou uzlové body ve vrcholech buňky a také v průsečíku tělesových úhlopříček. Tělesně centrované buňce náležejí dva mřížové body.

### **Mřížové (mřížkové) parametry**

Mřížové parametry jsou absolutní hodnoty vektorů  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  poskytujících buňku a úhly, které mřížové vektory svírají. Úhel  $\alpha$  je úhel svíraný vektory  $\vec{b}$  a  $\vec{c}$ , úhel  $\beta$  je úhel svíraný vektory  $\vec{a}$  a  $\vec{c}$  a úhel  $\gamma$  je úhel svíraný vektory  $\vec{a}$  a  $\vec{b}$ .

### **Krystalové (krystalografické) soustavy**

Podle relativní velikosti mřížových parametrů lze Bravaisovy prostorové mříže rozdělit do sedmi krystalových soustav. Mřížové parametry a typy možných Bravaisových buněk pro jednotlivé soustavy udává TAB.XII.

### **Objem buňky**

Objem buňky vypočteme jako objem rovnoběžnostěnu z velikosti jeho hran a úhlů, které hrany svírají. V soustavách s úhly  $90^\circ$  jde o výpočet objemu kvádrů. V ostatních soustavách vypočítáme nejprve plochu základny a tu vynásobíme výškou rovnoběžnostěnu (TAB.XIII.).

### **Hmotnost buňky**

Součet hmotností všech atomů náležejících buňce představuje hmotnost buňky.

### Hustota buňky (hustota látky)

Hustotu buňky vypočteme jako podíl její hmotnosti a jejího objemu.

### Počet vzorcových jednotek v buňce ( $Z$ )

Vzorcovou jednotkou je míněn počet všech atomů, které vytvářejí sumární chemický vzorec látky (např. pro NaCl je vzorcovou jednotkou jeden atom sodíku a jeden atom chloru, pro síru  $S_8$  je vzorcovou jednotkou osm atomů síry). Minimální počet vzorcových jednotek v buňce je dán počtem mřížových bodů. Skutečný počet vzorcových jednotek však zjistíme jen z experimentálních dat. V případě, že v dalších příkladech není uveden počet vzorcových jednotek, atomy obsazují pouze mřížové body.

**Příklad 4.1.1.** Tetrahydrát trioxovanadičnanu kademnatého má mřížové parametry:

$a = 1332$  pm,  $b = 1034$  pm,  $c = 704$  pm,  $\alpha, \gamma = 90^\circ$  a  $\beta = 111,51^\circ$ . Určete krystalovou soustavu a vypočítejte objem základní buňky.

*Řešení:* Objem základní buňky lze vypočítat ze vztahu

$$V = a \cdot b \cdot c \cdot (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2}$$

Dosazením dostaneme

$$V = 1332 \text{ pm} \cdot 1034 \text{ pm} \cdot 704 \text{ pm} \cdot (1 - 0,3667)^{1/2} \text{ pm}^3 = 9,02 \cdot 10^8 \text{ pm}^3$$

Objem základní buňky dané sloučeniny je  $9,02 \cdot 10^8 \text{ pm}^3$  a látka dle TAB.XII. odpovídá jednoklonné krystalové soustavě.

**Příklad 4.1.2.** Sloučenina (viz příklad 4.1.1.) má hustotu  $\rho = 2,78 \text{ g.cm}^{-3}$  a její molární hmotnost je  $382,35 \text{ g.mol}^{-1}$ . Určete počet vzorcových jednotek  $\text{Cd}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  v základní buňce.

*Řešení:* Počet vzorcových jednotek  $Z$  je dán vztahem

$$Z = V \cdot \rho \cdot N_A / M(B)$$

kde  $V$  je objem základní buňky,  $\rho$  hustota látky,  $N_A$  Avogadrova konstanta a  $M(B)$  molární hmotnost látky. Dosazením dostaneme

$$Z = (9,02 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3 \cdot 2,78 \text{ g.cm}^{-3} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}) / 382,35 \text{ g.mol}^{-1} = 3,95 \approx 4$$

Základní buňka ve struktuře  $\text{Cd}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  obsahuje 4 vzorcové jednotky.

**Příklad 4.1.3.** Železo krystaluje v tělesně centrované krychlové struktuře s délkou hrany základní buňky  $a = 286$  pm. Jaký je poloměr atomu železa?

*Řešení:* Při výpočtu vycházíme ze vztahu mezi délkou hrany krychle, tělesovou a stranovou úhlopříčkou.

Jestliže délka hrany krychle je  $a$ , stranová úhlopříčka  $b$  a tělesová úhlopříčka  $c$ , pak

$$b^2 = 2a^2 \text{ nebo } b = \sqrt{2} a$$

$$c^2 = a^2 + b^2 = 3a^2 \text{ nebo } c = \sqrt{3} a$$

Z uspořádání tělesně centrované krychlové buňky je dále zřejmé, že tělesová úhlopříčka  $c$  odpovídá čtyřem poloměrům atomu kovu  $4r$ . Pak

$$r = c / 4 = \sqrt{3} a / 4 = \sqrt{3} \cdot 286 \text{ pm} / 4 = 124 \text{ pm}$$

Poloměr atomu železa je 124 pm, vzdálenost jader dvou nejbližších atomů železa je ve struktuře 248 pm.

**Příklad 4.1.4.** Vypočtete, na kolik procent je zaplněn prostor v krystalové struktuře polonia. Tento prvek krystaluje v krychlové soustavě s primitivní základní buňkou a mřížovým parametrem  $a = 334$  pm.

*Řešení:* Zaplnění prostoru ve struktuře vypočítáme porovnáním objemu jednoho atomu polonia a objemu základní buňky. Vzhledem k tomu, že atomy polonia obsazují vrcholy krychle a navzájem se dotýkají, kovový poloměr lze vyjádřit

$$r(\text{P}_0) = a/2 = 334 \text{ pm} / 2 = 167 \text{ pm}$$

a objem atomu

$$V(\text{P}_0) = (4/3) \cdot 3,14 \cdot (167 \text{ pm})^3 = 1,95 \cdot 10^7 \text{ pm}^3.$$

Objem základní buňky polonia odpovídá

$$V(\text{b}) = a^3 = (334 \text{ pm})^3 = 3,75 \cdot 10^7 \text{ pm}^3$$

Porovnáním objemů  $V(\text{P}_0)$  a  $V(\text{b})$  získáme

$$V(\text{P}_0) / V(\text{b}) = 1,95 \cdot 10^7 \text{ pm}^3 / 3,75 \cdot 10^7 \text{ pm}^3 = 0,532 \quad (. 100 = 53,2\%)$$

Ve struktuře polonia je prostor zaplněn z 53,2%.

**Příklad 4.1.5.** Určete počet vzorcových jednotek pro

a) kovové polonium, které má primitivní základní buňku a jeho atomy obsazují právě jen mřížové body,

b) kovovou měď s plošně centrovanou základní buňkou, ve které atomy obsazují jen mřížové body,

c) diamant s plošně centrovanou základní buňkou, ve které jsou umístěny další atomy tak, že každému mřížovému bodu náleží jeden další atom uhlíku.

*Řešení:* a) Na primitivní buňku polonia připadá jeden mřížový bod, který je ve struktuře obsazen jedním atomem a počet vzorcových jednotek  $Z = 1$ . Jde o jediný známý případ, kdy kov krystaluje uvedeným způsobem.

b) Kovová měď má plošně centrovanou buňku, na kterou připadají čtyři mřížové body a tím i čtyři atomy. Počet vzorcových jednotek  $Z = 4$ .

c) Plošně centrované buňce diamantu náležejí čtyři mřížové body. V buňce jsou však uloženy další čtyři atomy uhlíku a počet vzorcových jednotek  $Z = 8$ .

**Příklad 4.1.6.**  $\text{Cu}(\text{VO}_3)_2$  krystaluje v trojklonné soustavě, základní buňka jeho struktury má mřížové parametry  $a = 917$  pm,  $b = 353$  pm,  $c = 648$  pm,  $\alpha = 92,25^\circ$ ,  $\beta = 110,34^\circ$  a  $\gamma = 91,88^\circ$ . Hustota látky je  $4,35$  g.cm<sup>-3</sup>. Vypočítejte počet vzorcových jednotek v základní buňce sloučenin.

(2)

**Příklad 4.1.7.** Markasit ( $\text{FeS}_2$ ) krystaluje v kosočtverečné soustavě s parametry základní buňky  $a = 444$  pm,  $b = 541$  pm a  $c = 338$  pm. Vypočítejte počet vzorcových jednotek v základní buňce, když hustota látky je  $4,87$  g.cm<sup>-3</sup>.

(2)

**Příklad 4.1.8.** Rozměry základní buňky kosočtverečné modifikace síry jsou  $a = 1046$  pm,  $b = 1287$  pm,  $c = 2449$  pm. Buňka obsahuje 128 atomů. Zjistěte hustotu této modifikace síry.

(2,067 g.cm<sup>-3</sup>)

**Příklad 4.1.9.** Lithium krystaluje v krychlové soustavě s mřížovým parametrem  $a = 350,9$  pm, hustota lithia  $\rho = 0,534$  g.cm<sup>-3</sup>. Určete počet atomů kovu v základní buňce.

(2)



**Příklad 4.1.10.** Strukturu wolframu představuje prostorově centrována krychlová buňka a jeho hustota je  $19,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Určete délku hrany základní buňky.

(317 pm)

**Příklad 4.1.11.** Allotropické modifikace železa krystalují v krychlové soustavě.  $\gamma$ -modifikace má plošně centrovanou základní buňku s mřížovým parametrem  $a = 368 \text{ pm}$ ,  $\beta$ -modifikace prostorově centrovanou základní buňku s  $a = 290 \text{ pm}$ . Vypočítejte poměr hustot obou modifikací.

(0,98)

**Příklad 4.1.12.** Draslík krystaluje v krychlové soustavě s prostorově centrovanou elementární buňkou. Jeho hustota  $\rho = 0,86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Jaka je hodnota délky mřížového parametru  $a$ ?

(532 pm)

**Příklad 4.1.13.** Vanad má jako železo tělesně centrovanou krychlovou strukturu. Délka hrany základní buňky je 305 pm. Jaka je hustota vanadu?

(5,96  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )

**Příklad 4.1.14.** Kovový sodík má krychlovou prostorově centrovanou strukturu ( $a = 429 \text{ pm}$ ). Vypočítejte hustotu koveého sodíku.

(0,97  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )

**Příklad 4.1.15.** Argon krystaluje po ochlazení na teplotu  $-189^\circ\text{C}$  v krychlové soustavě s plošně centrovanou základní buňkou. Délka hrany základní buňky  $a = 531 \text{ pm}$ , hustota argonu  $\rho = 1,71 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Vypočítejte hodnotu Avogadrovy konstanty.

(6,022  $\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

**Příklad 4.1.16.** Olovo krystaluje v krychlové soustavě s plošně centrovanou základní buňkou. Jaky je mřížový parametr  $a$ , když atomový poloměr olova je 175 pm.

(495 pm)

**Příklad 4.1.17.** Jedna z alotropických modifikací wolframu krystaluje v krychlové soustavě a má prostorově centrovanou základní buňku s parametrem  $a = 317$  pm. Jaký je kovový poloměr wolframu?

(137 pm)

**Příklad 4.1.18.** Určete počet vzorcových jednotek pro

a) hořčík, jehož struktura odpovídá primitivní základní buňce a každému mřížovému bodu náleží další atom kovu

b) grafit s primitivní buňkou, ve které každému mřížovému bodu přísluší čtyři atomy uhlíku.

(2; 4)

## 4.2. Symetrie vnějšího tvaru a struktury krystalů

### Ideální krystal

Jestliže mřížovým bodům přiřadíme hmotnou bázi, získáme strukturu. Ideální krystalová struktura (ideální krystal) je takový hmotný systém, ve kterém každému mřížovému bodu nekonečné mříže náleží stejná a stejně orientovaná hmotná báze. Ze studia struktury je zřejmé, že kromě translace dané mřížkou jsou mezi částicemi hmotné báze vztahy dané symetrií.

### Symetrie (souměrnost) krystalů

Důležitým rysem krystalů je jejich symetrie (souměrnost), která je u ideálně vyvinutého krystalu dána pravidelným opakováním určitého motivu. Prvky souměrnosti nebo jejich kombinace, které symetrii obecných geometrických útvarů charakterizují, nazýváme grupami. Vnější tvar krystalu a jeho makroskopické vlastnosti charakterizují bodové grupy symetrie, zatímco symetrii struktury krystalu popisují prostorové grupy symetrie.

### Bodové grupy symetrie krystalů

Prvky souměrnosti nebo jejich kombinace (TAB.XIV.), které charakterizují krystal a zachovávají alespoň jeden bod prostoru nepohyblivý, nazýváme bodovými grupami. Zatímco počet bodových grup obecných geometrických útvarů je nekonečný (tzv. nekystalografické bodové grupy), je počet bodových grup pozorovaných na krystalech omezen. Každý krystal

můžeme podle jejich bodové symetrie zařadit pouze do jedné z 32 bodových grup (oddělení symetrie) (TAB.XV.) a tím jednoznačně charakterizovat jeho vnější tvar.

### **Prostorové grupy symetrie krystalů**

Pro určení symetrie struktury (vnitřní stavby) krystalu nestačí uvažovat pouze makroskopické prvky souměrnosti (bod, přímka, rovina). Je nutné uvažovat i prvky, jejichž operace zahrnují translaci základního motivu (TAB.XIV.), tedy symetrii, která se vyskytuje na úrovni vnitřní krystalové struktury. Všechny kombinace makroskopických a mikroskopických prvků symetrie, které jsou přípustné ve 14 Bravaisových mřížkách, představují 230 prostorových grup.

### **Translační (mikroskopické) prvky souměrnosti**

Translační prvky symetrie, které na rozdíl od bodové symetrie operují po celém prostoru, představují šroubové osy a skluzné roviny. Šroubové ose přísluší operace symetrie otočení spojená s translací podél osy rotace. Translační složka šroubové osy závisí na četnosti osy a z hlediska velikosti je zlomkem příslušného mřížkového parametru. Symbol  $X_n$  tedy znamená, že jde o otočení o úhel  $360^\circ/n$ , spojené s translací o délku  $t/n$  příslušné hrany základní buňky. Skluzná rovina je prvkem souměrnosti, kterému odpovídá operace symetrie složená ze zrcadlení a translace rovnoběžné s rovinou zrcadlení. Je-li translace rovnoběžná s hranami základní buňky, skluzné roviny označujeme symboly  $a$ ,  $b$ ,  $c$ . Translace ve směru stěnové úhlopříčky odpovídá skluzné rovině označované  $n$ . Skluzné roviny  $d$  mají směr translačního vektoru stejný jako roviny  $n$ , velikost translace je však poloviční.

### **Minimální symetrie krystalových soustav**

Na základě minimální symetrie lze 32 bodových grup krystalů rozdělit do 7 krystalových soustav. Soubor os, který musí krystal mít, aby mohl do jedné ze soustav náležet (TAB. XVI), představuje jeho minimální vnější symetrii.

### **Významné krystalografické směry**

Pro přehlednost a jednoznačnost označování bodových a prostorových grup krystalů byly u každé krystalové soustavy určeny významné krystalografické směry (TAB.XVII). Označení bodových grup krystalů se pak skládá z prvků symetrie přítomných v takto zvolených směrech (TAB.XV).

## Značení prostorových grup

Pro označování prostorových grup v krystalografii se přednostně používají Hermannovy-Mauguinovy symboly. Označení prostorové grupy má maximálně čtyři znaky: označení typu buňky ( $P, A, B, C, F, I, R$ ) a symboly prvků symetrie v krystalograficky významných směrech. Je-li v některém směru kromě osy ještě rovina souměrnosti k ní kolmá, uvádí se symbol příslušné roviny jako jmenovatel zlomku.

**Příklad 4.2.1.** Vysvětlíte symboly následujících prostorových grup a zařadíte je do krystalových soustav.

a)  $P2_1/c$  b)  $C2/m$  c)  $P2_12_12_1$  d)  $P4/mmm$  e)  $Fm\bar{3}m$

**Řešení:** Ze symbolu prostorové grupy lze snadno určit krystalovou soustavu, do které prostorová grupa patří. Správně bychom mohli postupovat tak, že nejprve určíme z prostorové grupy odstraněním translací grupu bodovou. Pomocí tabulky XV. pak určíme, které krystalové soustavě daná bodová grupa a tedy i příslušná prostorová grupa patří. Krystalovou soustavu ze symbolu prostorové grupy snadnou určíme i pomocí následujících pravidel:

1. prvek symetrie v každém krystalograficky významném směru odpovídá nejvýše dvojčetné ose:

ANO - (viz pravidlo)..... 2

NE - (odpovídá ose s vyšší četností)..... 3

2. symbol grupy obsahuje pouze symbol prvku symetrie v jednom krystalograficky významném směru:

ANO..... 4

NE - (obsahuje 3 symboly prvků symetrie) - jde o rombickou (kosočtverečnou) soustavu

3. na druhém místě za symbolem typu buňky je číslice 3 (v jakékoliv formě):

ANO - jde o krychlovou (kubickou) soustavu

NE..... 5

4. Tímto prvkem symetrie je 1 nebo  $\bar{1}$ :

ANO - jde o triklinickou (trojklonnou) soustavu

NE - (jakýkoliv jiný symbol) - jde o monoklinickou (jednoklonnou) soustavu

5. Na 1. místě za symbolem typu buňky je

4 (v jakékoliv formě) - jde o tetragonální (čtverečnou) soustavu

3 (v jakékoliv formě) - jde o trigonální (klencovou) soustavu

6 (v jakékoliv formě) - jde o hexagonální (šesterečnou) soustavu

Na základě uvedených pravidel lze řešit zadané úkoly následovně:

a) Ze symbolu  $P2_1/c$  vidíme, že jde o primitivní buňku. Uvedená prostorová grupa odpovídá (po odstranění translací) bodové grupě  $2/m$ . Podle tabulky XV. patří tato grupa do jednoklonné soustavy. Podle výše uvedených pravidel dospějeme snadno ke stejnému závěru. Prvek symetrie v každém (zde jediném) směru odpovídá nejvýše dvojitě ose. Symbol grupy obsahuje pouze symbol prvku symetrie v jednom krystalograficky významném směru. Tímto prvkem není 1 nebo  $\bar{1}$ . Jde tedy o jednoklonnou soustavu, která bude mít ve směru osy  $y$  (ev.  $z$ ) dvojitou šroubovou osu a na ni kolmou skluznou rovinu s translací  $c/2$ .

b) Symbol  $C2/m$  patří grupě náležející z výše uvedených důvodů opět k jednoklonné soustavě s buňkou centrovanou v plochách kolmých k ose  $z$ . Ve směru osy  $y$  (ev.  $z$ ) leží dvojitá osa a na ni kolmá rovina zrcadlení.

c) Grupa  $P2_12_12_1$  má primitivní buňku. Tato prostorová grupa odpovídá po odstranění translací bodové grupě 222, která patří podle tabulky XV. do kosočtverečné soustavy. Ke stejnému závěru dospějeme i následovně: prvek symetrie v každém krystalograficky významném směru odpovídá nejvýše dvojitě ose. Symbol grupy obsahuje prvky symetrie ve třech směrech, jde tedy o kosočtverečnou prostorovou grupu se třemi dvojitými šroubovými osami ve směrech  $x$ ,  $y$  a  $z$ .

d) Grupa  $P4/mmm$  má primitivní buňku. Tato prostorová grupa odpovídá bodové grupě  $4/mmm$ . Prvek symetrie v některém směru odpovídá ose s četností vyšší než 2. Na druhém místě za symbolem typu buňky není číslice 3 (v žádné podobě). Na 1. místě za symbolem typu buňky je  $4/m$ . Jde tedy o čtverečnou prostorovou grupu se čtyřčetnou osou ve směru osy  $z$  na níž je kolmá rovina symetrie, další roviny symetrie jsou pak kolmé k osám  $x$  a  $y$  a ke směrům svírajícím s těmito osami úhel  $45^\circ$ .

e) Grupa  $Fm\bar{3}m$  má plošně centrovanou buňku a odpovídá bodové grupě  $m\bar{3}m$ . Prvek symetrie v některém směru odpovídá ose s četností vyšší než 2. Na druhém místě za symbolem typu buňky je  $\bar{3}$ , jde tedy o krychlovou soustavu s trojčetnými rotačně inverzními osami ve směrech tělesových uhlopříček a se zrcadly kolmými k osám  $x$ ,  $y$ ,  $z$  a ke stěnovým uhlopříčkám.

**Příklad 4.2.2.** Popište typy buněk, určete prvky symetrie vyjádřené v symbolu a zařaďte následující prostorové grupy do krystalových soustav.

a)  $P2$  b)  $Pmm2$  c)  $Imma$  d)  $I4_1/acd$  e)  $R3c$  f)  $P6$  g)  $P6_3/mmc$  h)  $Ia\bar{3}d$

**Příklad 4.2.3.** Určete prvky symetrie a bodovou grupu následujících geometrických útvarů: a) krychle, b) oktaedr, c) tetraedr, d) trojboký jehlan, e) šestiboký hranol.

### 4.3. Krystalochemie, významné strukturní typy sloučenin

#### Koordinační číslo a koordinační mnohostěn

Počet atomů (iontů opačného znaménka) tvořících nejbližší okolí daného atomu (iontu) se nazývá koordinačním číslem ( $n$ ) a geometrický útvar získaný spojnicemi středů těchto atomů (iontů) jeho koordinačním mnohostěnem. Určitému koordinačnímu číslu mohou přitom příslušet různé koordinační mnohostěny. U struktur dvojných sloučenin (typ  $A_nB_m$ ) je třeba rozlišovat dvě koordinační čísla:  $n_A$  (udává počet nejbližších sousedů atomu nebo iontu A) a  $n_B$  (počet nejbližších sousedů částice B). U trojných sloučenin musíme zavést tři koordinační čísla. U iontových sloučenin závisí koordinační číslo na vzájemném poměru poloměrů kationtu a aniontu (TAB.XVIII.).

#### Hustota uspořádání

Hustota uspořádání v základní buňce je dána poměrem objemu částic náležejících buňce a objemu celé buňky. Její hodnota vzrůstá se vzrůstem koordinačního čísla. Nejvyšší hustotu uspořádání vykazují struktury odpovídající nejtěsnějšímu uspořádání tuhých koulí v prostoru.

#### Nejtěsnější uspořádání tuhých koulí v prostoru

Prostor lze maximálně vyplnit tuhými koulemi (atomy) dvěma způsoby. Jeden vede k nejtěsnějšímu uspořádání v krychlové mřížce (krychlová plošně centrovaná buňka), druhý v mřížce šesterečné (šesterečná primitivní buňka). Při nejtěsnějším uspořádání koulí ve vrstvě se každá koule dotýká šesti dalších. Rozdíl mezi uvedenými uspořádáními je ve vzájemné poloze vrstev koulí.

#### Intersticiální polohy (dutiny) ve strukturách s nejtěsnějším uspořádáním

V nevyplněném prostoru nejtěsnějšího uspořádání částic rozlišujeme dva typy mezer. Jedny mezery jsou obklopeny čtyřmi koulemi (tetraedrické polohy), druhé vznikají při dotyku šesti koulí (oktaedrické polohy). Názvy poloh odpovídají tvaru mnohostěnu, které mají

vrcholy ve středech příslušných koulí. Na  $n$  koulí připadá v nejtěsnějším uspořádání  $n$  oktaedrických a  $2n$  tetraedrických poloh (dutin).

### Strukturní typy ideálních krystalů

Strukturní typ představuje všechny látky, které mají stejné relativní rozložení atomů (iontů, molekul) v základních buňkách. Značení krystalových struktur spočívá v tom, že ze všech izostrukturních látek vybereme jednu nejvýznamnější; její název je pak názvem celého strukturního typu. Přehled vybraných strukturních typů krystalů je uveden v TAB.XIX.

**Příklad 4.3.1.** Vypočtete hustotu uspořádání v plošně centrované krychlové základní buňce.

*Řešení:* V případě plošně centrovaného krychlového uspořádání připadají na základní buňku čtyři atomy o poloměru  $r$ , jejichž celkový objem lze vyjádřit

$$V(\text{at}) = 4 \cdot (4 \pi r^3 / 3) = 16 \pi r^3 / 3$$

Pohledem na stranu základní krychle zjistíme, že  $4r = b = \sqrt{2} a$  (viz. př. 4.1.3.). Pak objem základní buňky

$$V(\text{b}) = a^3 = (2\sqrt{2} r)^3 = 16\sqrt{2} r^3$$

Porovnáním objemů  $V(\text{at})$  a  $V(\text{b})$  získáme

$$V(\text{at}) / V(\text{b}) = [(16 \pi r^3) / 3] / (16 \cdot \sqrt{2} r^3) = 0,74 (\cdot 100 = 74 \%)$$

V případě plošně centrovaného krychlového uspořádání vyplňují atomy prostor ze 74 %.

**Příklad 4.3.2.** Určete koordinační číslo alkalického kovu v CsBr a NaBr. Iontové poloměry  $r_{\text{Cs}^+} = 169$  pm,  $r_{\text{Na}^+} = 95$  pm a  $r_{\text{Br}^-} = 195$  pm.

*Řešení:* Koordinační číslo kationtu zjistíme z poměru  $r_{\text{K}} / r_{\text{A}}$ . Pro CsBr je tento poměr  $r_{\text{Cs}^+} / r_{\text{Br}^-} = 169 \text{ pm} / 195 \text{ pm} = 0,867$  a pro NaBr  $r_{\text{Na}^+} / r_{\text{Br}^-} = 95 \text{ pm} / 195 \text{ pm} = 0,487$ . Z porovnání výsledků s hodnotami  $r_{\text{K}} / r_{\text{A}}$  v TAB.XVIII vyplývá, že koordinační číslo cesia v CsBr je 8. Sodík má v NaBr koordinační číslo 6.

**Příklad 4.3.3.** Hustota chloridu cesného je  $3,99 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , počet vzorcových jednotek v základní buňce  $Z = 1$ .

a) Z uvedených hodnot a znalosti struktury CsCl (základní strukturní typ) vypočtete délku hrany základní buňky.

b) Jaká je vzdálenost mezi iontem  $\text{Cs}^+$  a nejbližšími ionty  $\text{Cl}^-$ ?

c) Poloměr aniontu  $\text{Cl}^-$  je 180 pm. Jaký je poloměr  $\text{Cs}^+$ ?

*Řešení:* a) Nejdříve zjistíme hmotnost základní buňky. Vzhledem k tomu, že  $Z = 1$ , základní buňka obsahuje jeden  $\text{Cs}^+$  a jeden  $\text{Cl}^-$  ion. Pak hmotnost základní buňky  $m(b) = (132,9 + 35,5) \text{ g} / 6,022 \cdot 10^{23} = 2,796 \cdot 10^{-22} \text{ g}$ .

Objem základní buňky získáme:

$$V(b) = m(b) / \rho = 2,796 \cdot 10^{-22} \text{ g} / 3,99 \text{ g.cm}^{-3} = 70,1 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

Délka hrany buňky  $a$  v krychlové soustavě odpovídá

$$a = (70,1 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3)^{1/3} = 4,12 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 412 \text{ pm}$$

b) Ze stavby základní buňky  $\text{CsCl}$  je zřejmé, že středový kation  $\text{Cs}^+$  je v dotyku s osmi  $\text{Cl}^-$  anionty ve vrcholech buňky. Proto vzdálenost mezi ionty  $d$  odpovídá polovině délky tělesové úhlopříčky krychle. Výpočtem zjistíme

$$d = \sqrt{3} a / 2 = \sqrt{3} \cdot 412 \text{ pm} / 2 = 357 \text{ pm}$$

c) Poloměr kationtu  $\text{Cs}^+$  získáme ze vztahu

$$r_{\text{Cs}^+} = d - r_{\text{Cl}^-} = 357 \text{ pm} - 180 \text{ pm} = 177 \text{ pm}$$

**Příklad 4.3.4.** Vypočítejte poloměr největší koule, kterou lze umístit do tetraedrických a oktaedrických dutin nejtěsnějšího uspořádání částic v prostoru ( $r$  je poloměr koulí umístěných v mřížových bodech).

$$(0,225 r; 0,414 r)$$

**Příklad 4.3.5.** Vypočítejte zaplnění prostoru a) v šesterečné primitivní buňce; b) v tělesně centrované krychlové buňce

$$(74 \% ; 68 \%)$$

**Příklad 4.3.6.** Jaké bude koordinační číslo kationtu v  $\text{CaS}$  a  $\text{KBr}$ , když znáte iontové poloměry  $r_{\text{Ca}^{2+}} = 99 \text{ pm}$ ,  $r_{\text{S}^{2-}} = 184 \text{ pm}$ ,  $r_{\text{K}^+} = 133 \text{ pm}$  a  $r_{\text{Br}^-} = 195 \text{ pm}$ .

$$(6; 6)$$

**Příklad 4.3.7.** Sloučenina  $\text{CuCl}$  má strukturu, která odpovídá strukturnímu typu sfaleritu ( $\text{ZnS}$ ). Hustota látky je  $4,14 \text{ g.cm}^{-3}$ .

a) Jaká je délka hrany základní buňky?



b) Jaká je nejkratší vzdálenost mezi iontem  $\text{Cu}^+$  a  $\text{Cl}^-$ ?

c) Poloměr iontu  $\text{Cl}^-$  je 180 pm. Jaký je poloměr kationtu  $\text{Cu}^+$ ?

(546 pm; 233 pm; 53 pm)

**Příklad 4.3.8.** Fluorid draselný má strukturu NaCl a hustotu  $2,48 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

a) Jaká je délka hrany základní buňky?

b) Jaká je vzdálenost mezi iontem  $\text{K}^+$  a nejbližším iontem  $\text{F}^-$ ?

(537 pm; 268 pm)

**Příklad 4.3.9.** Krypton v pevném stavu má strukturu odpovídající nejtěsnějšímu uspořádání (prostorová grupa  $Fm\bar{3}m$ ). Délka hrany základní buňky je 559 pm.

a) Kolik atomů kryptonu je v základní buňce?

b) Vypočtete hustotu pevného kryptonu.

c) Nalezněte poloměr atomu kryptonu v pevném stavu a porovnejte tuto hodnotu s kovalentním poloměrem prvku. Vypočtete případný rozdíl.

(4;  $3,19 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ; 198 pm)

**Příklad 4.3.10.** Struktura wolframu, jehož hustota je  $19,3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , odpovídá prostorové grupě  $Im\bar{3}m$ . Zjistěte

a) typ základní buňky

b) počet atomů wolframu v základní buňce

c) koordinační číslo wolframu

d) molární objem wolframu

e) objem základní buňky

f) poloměr atomu wolframu za předpokladu, že se atomy v základní buňce vzájemně dotýkají.

( $I$ ; 2; 8;  $9,53 \text{ cm}^3$ ;  $3,16 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ ; 137 pm)

**Příklad 4.3.11.** Struktura sloučeniny odpovídá prostorové grupě  $Pm\bar{3}m$ . Atomy A obsazují v elementární buňce pouze mřížové body. Určete stechiometrický vzorec látky, jestliže atomy B obsazují v buňce a) těžiště, b) středy dvou protilehlých stěn, c) středy všech stěn.

( $\text{AB}$ ,  $\text{AB}$ ,  $\text{AB}_3$ )

## Literatura:

1. Mička Z., Lukeš I.: Anorganická chemie I (Teoretická část). Skriptum PFF UK, Praha 1998.
2. Kraus I.: Struktura a vlastnosti krystalů. Academie, Praha 1993.
3. Valvoda V., Polcarová M., Lukáč P.: Základy strukturní analýzy. Universita Karlova, Praha 1992.
4. Ulická E., Ulický L.: Příklady zo všeobecnej a anorganickej chémie. ALFA, Bratislava 1983.
5. Růžička A., Mezník L.: Příklady a problémy z obecné chemie. Skriptum UJEP, Brno 1987.
6. Gillespie R. J., Humphreys D. A., Baird N. C., Robinson E. A.: Chemistry. Allyn and Bacon, INC, Boston 1986.
7. Shriver D. F., Atkins P. W., Langford C. H.: Inorganic Chemistry. Oxford University Press, Oxford 1994.
8. Cotton F. A., Wilkinson G., Gaus P. L.: Basic Inorganic Chemistry. John Wiley & Sons, New York 1987.
9. Strauss S. H.: Guide to Solutions for Inorganic Chemistry. Oxford University Press, Oxford 1994.
10. Klikorka J., Hájek B., Votiský J.: Obecná a anorganická chemie. SNTL, Praha 1985.

## 5. SYSTEMATICKÁ ANORGANICKÁ CHEMIE

### V OTÁZKÁCH

#### Zastoupení prvků v přírodě

- Které prvky mají ve vesmíru největší zastoupení a které mají největší zastoupení na Zemi?
- Vysvětlete, proč prvky s největším zastoupením ve vesmíru mají na Zemi relativně malé zastoupení?
- Vysvětlete, proč prvky asi do čísla 30 mají na Zemi vyšší zastoupení než prvky s vyšším atomovým číslem.
- Zdůvodněte, proč některé prvky s relativně malým zastoupením na Zemi, jako je např. zlato, stříbro, měď, rtuť či olovo, jsou známy a využívány mnohem déle než prvky jako křemík, hliník a titan, jejichž obsah na zemi je nepoměrně vyšší.
- Které prvky se mohou vyskytovat na Zemi v elementární formě?
- V jakých typech sloučenin se v přírodě vyskytuje převážná část kovů?

#### Periodický systém a podobnost prvků

- Formulujte obecné zákonitosti v podobnosti prvků v hlavních skupinách. Demonstrujte tyto zákonitosti ve změnách fyzikálních vlastností prvků, změnách elektronegativit, oxidačních čísel a acidobazických vlastností oxidů pro každou skupinu.
- Vysvětlete odlišnost ve vlastnostech prvků 2. periody od těžších prvků ve stejné podskupině.
- Co je to diagonální podobnost v periodickém systému?
- Jak se projevuje podobnost ve skupinách přechodných kovů?
- Jaký vliv má lanthanoidová kontrakce na podobnost přechodných kovů?

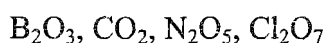
#### Vodík

- Jaké izotopy vodíku jsou známy a jaké je jejich zastoupení v přírodě?
- Jak byste si v laboratoři připravili  $\text{DCl}$ ,  $\text{KOD}$ ,  $\text{NaD}_2\text{PO}_2$  a  $\text{PD}_4\text{I}$ , když jako jediný zdroj deuteria máte  $\text{D}_2\text{O}$ ?
- Chemickými reakcemi dokumentujte rozdíl v redukčních schopnostech atomárního a molekulového vodíku!
- Vodík tvoří s většinou prvků binární sloučeniny - hydridy. Napište, jaké hydridy tvoří prvky 2. periody (od Li k F) a jak se bude měnit charakter vazby, parciální náboj na vodíku a jak budou uvedené hydridy reagovat s vodou?

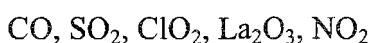
- Vysvětlete rozdílné typy vazby vodíku v následujících molekulách: hydrid sodný, chlorovodík, hydrogenfluorid draselný.
- Napište, jaké hydridy tvoří prvky 3. periody (od Na k Cl) a jak tyto hydridy reagují s vodou. Napište chemické reakce.
- Ze kterého karbidu lze připravit reakcí s vodou nebo zředěnou kyselinou methan, z kterého silicidu analogicky silan a z kterého boridu diboran?
- Co jsou to intersticiální hydridy? Jaký je charakter vazby v uvedených sloučeninách?
- Ve kterých sloučeninách má vodík záporné oxidační číslo?

### Kyslík

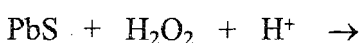
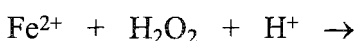
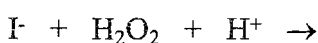
- Na základě diagramu molekulových orbitalů molekuly O<sub>2</sub> vysvětlete barevnost a paramagnetismus uvedené molekuly.
- Kyslík tvoří rovněž molekulu O<sub>3</sub>. Nakreslete její rezonanční vzorce, vysvětlete hybridizaci AO a podstatu vazeb a napište alespoň jednu rovnici přípravy.
- Ozon vzniká ve vrchních vrstvách atmosféry reakcí molekulárního a fotochemicky uvolněného atomárního kyslíku. Vypočítejte vlnovou délku záření, která je potřebná k rozštěpení vazby O-O, když víte, že energie této vazby je 490 kJ.mol<sup>-1</sup>. Planckova konstanta  $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  Js, Avogadrova konst. = 6,02.10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup> a rychlost světla  $c = 3 \cdot 10^8$  m.s<sup>-1</sup>.
- Binární sloučeniny kyslíku se nazývají oxidy. Podle čeho a jak oxidy rozdělujeme?
- Napište reakce oxidů 3. periody (od Na k Ar) s vodou.
- Proč oxidy iontové povahy reagují s vodou zásaditě?
- V jakých strukturních typech krystalizují iontové oxidy typu M<sub>2</sub>O, MO a MO<sub>2</sub>?
- Jaké typy podvojných oxidů znáte?
- Uspořádejte následující oxidy v pořadí jejich stoupající kyselosti:



- Které z uvedených oxidů budou reagovat s vodou, kyselinou chlorovodíkovou nebo hydroxidem sodným? Napište příslušné reakce a uveďte podmínky.



- Uveďte alespoň dva způsoby přípravy peroxidu vodíku. Doplňte a vyčíslete následující rovnice:



- Zjistěte oxidační stupeň atomů kyslíku v  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Sestavte a vyčíslete jednu rovnici, kde dochází k oxidaci atomů kyslíku v peroxidu a jednu rovnici, kde dochází k jejich redukci.
- Rozkladem  $20 \text{ cm}^3$  peroxidu vodíku bylo získáno  $250 \text{ cm}^3$  kyslíku (měřeno za normálních podmínek). Vypočtete molární koncentraci peroxidu vodíku.
- Jak reaguje peroxid vodíku s hydroxidem sodným, případně s kyselinou fosforečnou?
- Co to jsou superoxidy?

### Vzácné plyny

- Zdůvodněte, proč pouze xenon, popř. krypton mohou vytvářet příslušné fluoridy a oxosloučeniny.
- Jak se mění charakter vazby xenon-fluor ve fluoridech s formálním oxidačním číslem xenonu II, IV, VI? Jak reaguje  $\text{XeF}_6$  s vodou?
- Jaké je oxidační číslo xenonu ve sloučenině  $\text{H}_4\text{XeO}_6$ ? Porovnejte oxidační schopnost uvedené kyseliny s oxidačním účinkem ozonu, peroxidu vodíku a manganistanu draselného.
- Jaké strukturní uspořádání budou mít následující molekuly či částice:  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeF}_6$ ,  $\text{XeO}_3$ ,  $\text{XeO}_4$  a  $\text{XeO}_4^{2-}$ ?

### VII. hlavní podskupina - halogeny

- Jaké jsou vazebné možnosti prvků VII. podskupiny? S přihlédnutím k tendencím ve skupině uveďte typy hybridizací AO.
- Přiřaďte následující elektronegativity příslušným halogenům: 2,83; 2,21; 4,10; 2,74. Na reakcích halogenů s halogenidy ukažte, jak lze těchto hodnot využít.
- Některé halogeny jsou schopny oxidovat jiné halogenidy ve vodných roztocích. Na základě této schopnosti přiřaďte uvedeným redox systémům



příslušné standardní potenciály: 1,36 V; 1,07 V; 0,53 V.

- Je možno elementární fluor získávat přímo z minerálů vyskytujících se v přírodě?
- Proč se fluor svými chemickými vlastnostmi odlišuje od ostatních prvků VII. skupiny? Jaké vlastnosti má elementární fluor? Napište tři nejdůležitější sloučeniny fluoru.
- Které z těchto dvojic látek budou spolu reagovat ve vodném roztoku:  
 $\text{KCl} + \text{Br}_2$ ,  $\text{Br}_2 + \text{KI}$ ,  $\text{KI} + \text{Cl}_2$ ,  $\text{KBr} + \text{I}_2$ ,  $\text{Cl}_2 + \text{NaIO}_3$ ,  $\text{NaClO} + \text{I}_2$  ?
- Vysvětlete, proč atomy chloru, bromu a jodu ve sloučeninách vystupují spíše v lichém oxidačním stupni než v sudém?

- Kolik gramů  $\text{KMnO}_4$  (158,04) a kolik ml 20%  $\text{HCl}$  (36,5) o hustotě  $1,11 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  potřebujete k přípravě 0,5 molu chloru?
- Porovnejte reaktivitu bromu a chloru při reakci těchto prvků s vodíkem.
- Napište rovnice dvou způsobů přípravy bromu:
  - a) způsob analogický laboratorní přípravě chloru,
  - b) způsob odlišný od přípravy chloru, při němž se však chloru užívá.
- Napište rovnice reakcí halogenů s roztokem hydroxidu sodného. Uveďte i reakční podmínky.
- Na reakcích chloru a jodu s vodíkem, thiosíranem sodným, jodidem draselným a koncentrovanou kyselinou dusičnou vysvětlíte rozdíly v chování obou prvků.
- Napište rovnice přípravy halogenovodíků v laboratoři.
- S použitím hodnot elektronegativit seřadte  $\text{HX}$  podle vzrůstajícího stupně iontovosti. Porovnejte body varu halogenovodíků. Čím se vysvětluje malá těkavost fluorovodíku ve srovnání s ostatními halogenovodíky?
- Kterou hydrolytickou reakcí se připravuje bromovodík? Jaký další produkt touto reakcí vzniká?
- Zdůvodněte, proč má  $\text{HF}$  z řady halogenovodíků nejvyšší bod varu.
- V jakém směru a proč se mění redukční schopnosti halogenovodíků?
- Čím je způsobeno, že molekuly  $\text{HX}$  mohou vystupovat jako Lewisovy báze? Seřadte molekuly  $\text{HX}$  podle jejich klesající bazicity.
- Binární sloučeniny halogenů se nazývají halogenidy. Podle čeho a jak halogenidy rozdělujeme?
- Seřadte následující chloridy podle stoupajícího iontového charakteru vazby.



Jak uvedené látky reagují s vodou? Napište rovnice.

- V čem spočívá schopnost aniontů  $\text{X}^-$  vystupovat v roli můstku v polymerních halogenidech?
- Které látky lze získat působením chloru na bromid sodný ve vodném roztoku? Napište rovnice možných reakcí.
- Pro studium mechanismu redox reakcí potřebujeme připravit  $\text{KBr}^{18}\text{O}_3$ . Rovnicemi popište postup přípravy a jako jediný zdroj izotopu  $^{18}\text{O}$  uvažujte  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ . Které další látky budete potřebovat?
- Porovnejte typ iontů a sloučenin, v nichž vystupují chlor, brom a jod v oxidačních číslech I a III.

- Jaké produkty vznikají při reakcích chloru s vodou?
- Sestavte kyslíkaté kyseliny chloru v řadě podle jejich vzrůstající síly.
- Jaká je struktura aniontů  $\text{XO}_2^-$ ,  $\text{XO}_3^-$  a  $\text{XO}_4^-$ ? Na základě hybridizace AO vysvětlíte povahu vazeb X-O.
- Zdůvodněte, proč síla oxokyselin stoupá v řadě  $\text{HClO}$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ .
- Jak se mění síla oxokyselin v řadě  $\text{HClO}$ ,  $\text{HBrO}$ ,  $\text{HIO}$ ?
- Jaké je prostorové uspořádání aniontů  $\text{IO}_3^-$  a  $\text{IO}_4^-$ ? Jaké hybridní AO musíme pro vysvětlení tvarů těchto iontů uvažovat?
- Vysvětlíte, proč se rozpouští volný jod ve vodném roztoku jodidu draselného?
- Uveďte rovnice reakcí, při nichž se mění oxidační číslo chloru takto:
 

a) $\text{Cl}^0 \rightarrow \text{Cl}^{-\text{I}} + \text{Cl}^{\text{I}}$	e) $\text{Cl}^{\text{V}} \rightarrow \text{Cl}^{\text{VII}} + \text{Cl}^{-\text{I}}$
b) $\text{Cl}^{\text{VII}} \rightarrow \text{Cl}^{\text{V}}$	f) $\text{Cl}^{\text{I}} \rightarrow \text{Cl}^{-\text{I}} + \text{Cl}^{\text{V}}$
c) $\text{Cl}^0 \rightarrow \text{Cl}^{-\text{I}} + \text{Cl}^{\text{IV}}$	g) $\text{Cl}^{-\text{I}} \rightarrow \text{Cl}^0$
d) $\text{Cl}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Cl}^{\text{III}} + \text{Cl}^{\text{V}}$	
- Který polyjodid se používá v praxi? Jak se nazývá jeho vodný roztok?

## VI. hlavní podskupina

- Která oxidační čísla jsou společná síře, selenu a telluru? Jak se odlišují vazebné možnosti chalcogenů od kyslíku?
- Které kyseliny a v jakých oxidačních číslech tvoří S, Se (Te)? Jak se připravují? Které jsou známy pouze ve vodném roztoku?
- Vyznačte chemickými rovnicemi, jak reaguje S s následujícími prvky: P, As, C, F, Cl, Br, Se.
- Které z uvedených dvojic sodných solí spolu ve vodném roztoku reagují:
  - a) siřičitan a seleničitan
  - b) síran a seleničitan
  - c) síran a selenan
  - d) siřičitan a selenan

Napište rovnice příslušných reakcí.

- Jak se svým složením liší kyselina telluru v oxidačním čísle VI od obdobných kyselin síry a selenu?
- Který hydrid prvků VI. hlavní podskupiny je nejtěkavější? Svou odpověď zdůvodněte.
- Porovnejte oxidačně-redukční stálost těchto dvojic sloučenin:  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  -  $\text{Na}_2\text{TeO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  -  $\text{Na}_2\text{TeO}_4$ .

- Jak reagují  $\text{H}_2\text{S}$  a  $\text{H}_2\text{Se}$  s vodou? Jaká je elektrolytická disociace  $\text{H}_2\text{S}$  ve vodném roztoku?
- Uveďte příklady sulfidů rozpustných ve vodě a napište rovnice jejich hydrolytických reakcí.
- Uveďte příklady reakcí, při nichž sulfan vystupuje jako:
  - a) redukční činidlo
  - b) kyselina
  - c) srážecí činidlo.

Napište rovnice příslušných reakcí.

- Jak připravujeme sulfidy a selenidy? Jak se chovají k silnějším kyselinám?
- Uveďte vzorec a tvar molekuly nejstálejšího halogenidu síry. Napište rovnici jeho přípravy a charakterizujte jeho reaktivitu.
- Délka vazby S-F v ekvatoriální rovině činí 155 pm a v axiálním směru 165 pm. Na základě těchto údajů diskutujte strukturu  $\text{SF}_6$ . Vycházejte přitom z hybridizace AO. Vysvětlete rozdílné délky vazeb.
- Vysvětlete pravděpodobnou příčinu toho, proč  $\text{TeF}_6$  se hydrolyzuje studenou vodou, zatímco  $\text{SF}_6$  je stálý.
- Který halogenid síry se používá jako rozpouštědlo pro elementární síru? Jaký je mechanismus rozpouštění?
- Uveďte způsob laboratorní přípravy oxidu siřičitého,
  - a) při němž se oxidační číslo síry ve sloučeninách nemění
  - b) při němž je základem oxidačně-redukční pochod.

Napište rovnice příslušných reakcí.

- Které látky katalyzují oxidaci oxidu siřičitého na oxid sírový?
- V jakých modifikacích existuje  $\text{SO}_3$ ? Znázorněte tyto modifikace Lewisovým vzorcem. Jak se navzájem liší jednotlivé modifikace oxidu sírového konstitucí a tvarem molekul?
- Čím je možno vysvětlit, že za normálních podmínek jsou molekuly  $\text{SO}_3$  nestálé a snadno polymerují?
- Při výrobě kyseliny sírové kontaktním způsobem je důležitým meziproduktem nebo někdy i konečným produktem tzv. oleum. Jaké má přibližné chemické složení? Uveďte důvod tohoto kroku při vlastní výrobě.
- Uveďte podmínky, za kterých reaguje kyselina sírová se železem, mědí a rtutí. Napište chemické reakce.
- Vyjádřete rovnicemi reakce, při nichž kyselina sírová vystupuje jako:



- a) kyselina
- b) oxidační činidlo
- c) srážecí činidlo.

- Které peroxokyseliny síry znáte? Napište způsob jejich přípravy.
- Ve kterých oxokyselinách síry se vyskytuje vazba S-S? Uved'te po jednom způsobu přípravy pro každou kyselinu nebo její sůl.
- Znázorněte strukturní vzorec thiosíranu sodného, napište rovnici jeho přípravy a rovnici reakce s jodem.
- Vyjádřete rovnicemi reakce, při nichž thiosíran sodný působí jako:
  - a) redukční činidlo a oxiduje se na síran (nebo tetrathionan)
  - b) jako komplexotvorné činidlo.
- Nakreslete strukturní vzorec chloridu sulfurylu, chloridu thionylu a kyseliny chlorosírové. Napište alespoň jednu rovnici pro výrobu každé z uvedených látek.
- Vysvětlete strukturu a charakter vazeb  $\text{SOCl}_2$ :  $d(\text{S-O}) = 145 \text{ pm}$ ,  $d(\text{S-Cl}) = 207 \text{ pm}$ ,  $(\text{OSCl}) = 106^\circ$ ,  $(\text{ClSCl}) = 114^\circ$   
a  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ :  $d(\text{S-O}) = 143 \text{ pm}$ ,  $d(\text{S-Cl}) = 199 \text{ pm}$ ,  $(\text{OSCl}) = 106^\circ$ ,  $(\text{ClSCl}) = 111^\circ$ .
- $\text{SOCl}_2$  slouží jako chlorační činidlo. K jaké reakci dojde mezi  $\text{SOCl}_2$  (nebo  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ) a karboxylovou kyselinou (kupř. octovou)? Napište chemické rovnice.
- Chlorid sulfurylu reaguje s plynným amoniakem za vzniku dvou produktů A a B. Látka A uvolňuje amoniak, když je zahřívána s roztokem  $\text{NaOH}$ , případně vzniká bílá sraženina po reakci s roztokem dusičnanu stříbrného, okyseleného kyselinou dusičnou. Látka B neobsahuje chlor a její relativní molekulová hmotnost je okolo 100. Při zahřívání uvolňuje amoniak. O jaké látky se jedná? Napište jejich vzorce a názvy.
- Nakreslete Lewisovy vzorce  $\text{H}_2\text{SO}_5$  a  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  a porovnejte kyselost těchto sloučenin s  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- Napište názvy a nakreslete strukturní vzorce uvedených kyselin:  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ .
- Jaký je strukturní motiv polythionových kyselin? Jsou vazby S-S-S rovné, či lomené? Vysvětlete.
- Jak lze připravit chlorid thionylu a chlorid sulfurylu z oxidu siřičitého a z oxidu sírového?
- Prvek X hoří na vzduchu za vzniku  $\text{XO}_2$ , který reaguje s  $\text{PCl}_5$  za vzniku  $\text{XOCl}_2$ .  $\text{XO}_2$  reaguje extrémně pomalu se vzdušným kyslíkem za vzniku  $\text{XO}_3$ . V přítomnosti katalyzátoru tato reakce probíhá velmi rychle. Po rozpuštění  $\text{XO}_2$  v alkalickém roztoku vzniká anion  $\text{XO}_3^{2-}$ ,

který může být redukován zinkem v přítomnosti nadbytku  $XO_2$  na  $X_2O_4^{2-}$ . Ve vodných roztocích se však  $X_2O_4^{2-}$  samovolně rozkládá za vzniku  $X_2O_3^{2-}$  a  $HXO_3^-$ .

Napište názvy uvedených částic, nakreslete jejich strukturní vzorce a napište chemické reakce.

### V. hlavní podskupina

- Jaké jsou vazebné možnosti prvků V. hlavní podskupiny? Uveďte typy hybridních orbitalů pro jednotlivé prvky.
- Jaké hydridy typu  $AH_3$  znáte u prvků V. hlavní skupiny? Napište rovnice přípravy, porovnejte jejich stálost a acido-bazické vlastnosti. Který z uvedených hydridů má význam pro analytický důkaz daného prvku?
- Srovnajte strukturu a reaktivitu elementárního dusíku a fosforu, dále jejich chloridů a hydridů a kyseliny dusičné a fosforečné!
- Která sůl se při zahřívání rozkládá na dusík a vodu?
- Která sloučenina dusíku a vodíku má kyselý charakter?
- Jaké produkty mohou vznikat při reakci amoniaku s kyslíkem? Napište chemické rovnice.
- Nakreslete strukturní vzorec molekuly hydrazinu, hydroxylaminu a azidovodíku. Která z uvedených látek má bazický charakter a proč? Rovnicemi popište výrobu hydrazinu a amoniaku.
- "Kyselost" vazby N-H stoupá v řadě  $NH_3 < N_2H_4 < NH_2OH$ . Vysvětlete tuto skutečnost.
- Napište rovnice přípravy jednotlivých oxidů dusíku. U oxidů, které se používají průmyslově, uveďte i rovnice výroby.
- U dusíku známe následující oxidy  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $N_2O_3$ ,  $NO_2$  a  $N_2O_5$ . Uveďte, které z oxidů jsou nestálé a ve směsi se vzduchem reagují při laboratorní teplotě, nebo se mění jejich složení oproti uvedeným vzorcům.
- Napište reakce oxidů dusíku s vodou, pokud s vodou reagují. Dále uveďte vzorce a názvy oxidů dusíku, které mají tyto vlastnosti:
  - a) krystalický za obyčejné teploty
  - b) molekuly mají lichý počet valenčních elektronů
  - c) narkotické účinky; oxid vzniká tepelným rozkladem látky solného charakteru; (napište rovnici příslušné reakce)
  - d) anhydridy kyselin, smíšený anhydrid
  - e) hnědě zbarvený plyn
  - f) samovolně reagující se vzdušným kyslíkem - napište rovnici příslušné reakce.

- NO může vytvářet kladně nabitou nitrosylovou skupinu. Uveďte příklad přípravy sloučeniny s nitrosylovou skupinou. Na základě diagramu molekulových orbitalů určete řád vazby v oxidu i v nitrosylové skupině. Jak se mění vzdálenost N-O při přechodu od oxidu k nitrosylové skupině?

- Sestrojte MO diagram molekuly  $\text{NO}_2$  (vycházejte z fragmentů mesomerních struktur) a zdůvodněte tendenci molekuly  $\text{NO}_2$  tvořit dimer.

- Které oxokyseliny dusíku znáte? Napište jejich vzorce a znázorněte jejich prostorové uspořádání. Napište rovnice jejich přípravy.

- Kyselina didusná a didusnanové anionty mají *trans*- konfiguraci. Nakreslete strukturní elektronové vzorce.

- Nakreslete strukturní elektronové vzorce  $\text{HNO}_2$  a  $\text{HNO}_3$ .

- V čem spočívá schopnost lučavky rozpouštět i ušlechtilé kovy?

- Jak se připravují dusitany a dusičnany? Určete geometrii aniontů na základě představy o hybridizaci AO. Porovnejte vazebné úhly v obou iontech.

- Napište rovnice pro reakce  $\text{HNO}_3$  s Cu, Zn a Al pokud kyselina s danými kovy reaguje.

- Napište rovnice tepelného rozkladu  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  a  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

- Když je hořčík zahříván v atmosféře dusíku, vzniká světle šedá látka A. Hydrolyzou látky A vzniká bezbarvý plyn B. Látka B se rozpouští ve vodě za vzniku alkalického roztoku. Látka B reaguje s chlornanem sodným za vzniku bezbarvé kapaliny C, jejíž empirický vzorec je  $\text{NH}_2$ . Reakcí C s kyselinou sírovou vzniká sůl D, ve které byl nalezen poměr  $\text{SO}_4^{2-} : \text{N} = 1 : 2$ . Vodný roztok D reaguje s roztokem kyseliny dusité za vzniku látky, která po neutralizaci amoniakem poskytne sůl E, která obsahuje jeden kation a jeden anion a její empirický vzorec je  $\text{NH}$ . Plyn B reaguje za horka se sodíkem za vzniku pevné látky F a vodíku. Reakcí F s  $\text{N}_2\text{O}$  v molárním poměru 1 : 1 vzniká pevná látka G, která obsahuje stejný anion jako E a dále vzniká molekula vody. Tepelným rozkladem G vzniká sodík a dusík.

Identifikujte látky označené A až G, znázorněte jejich strukturní vzorce, napište jejich názvy a reakce popsaných pochodů.

- V jakých molekulárních formách existuje volný fosfor? Porovnejte s dusíkem a vysvětlete.

- Fosfor lze připravit v několika alotropických modifikacích. Z jakých jednotek se skládají molekuly fosforu těchto modifikací? Jak souvisí reaktivita fosforu s jeho molekulární strukturou?

- Jak se liší bílý a červený fosfor strukturou, reaktivitou, rozpustností a fyziologickými vlastnostmi?

- K přeměně bílého fosforu na červený dochází zahříváním na 673 K. Mechanismus této přeměny spočívá v přerušení jedné vazby P-P, čímž dojde ke vzniku dlouhých řetězců. Znázorněte schematicky, čím je způsobeno, že zahříváním bílý fosfor přechází na červený a nikoliv naopak?

- Nejdůležitější minerál fosforu se zpracovává jednak na elementární fosfor, jednak na kyselinu fosforečnou. O který minerál jde? Napište rovnice obou reakcí.

- Napište vzorce fosfanu a difosfanu a alespoň dvě rovnice pro přípravu fosfanu. Znázorněte jejich prostorové uspořádání a uveďte, která fosfoniová sůl je nestálá.

- Porovnejte bazicitu fosfanu a difosfanu s jejich dusíkovými analogy. Která fosfoniová sůl je stálá?

- Napište rovnice reakcí, při nichž vzniká fosfan:

a) oxidačně-redukčním pochodem (disproporcionací)

b) hydrolytickou reakcí

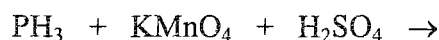
- Vysvětlete následující odlišnosti vlastností amoniaku a fosfanu:

a) vyšší reaktivita - menší stálost fosfanu,

b) podstatně nižší bod varu kapalného  $\text{PH}_3$  než  $\text{NH}_3$ ,

c) fosfan je silnější Lewisovou bází než amoniak.

- Doplňte a vyčíslete:



- Vypište známé halogenidy fosforu. Zdůvodněte, proč jsou známy  $\text{PF}_3$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PBr}_3$ , ale nikoliv  $\text{PI}_3$ .

- Diskutujte následující skutečnost. V plynném  $\text{PCl}_5$  je délka axiálních vazeb P-Cl 214 pm, kdežto ekvatoriálních 210 pm.

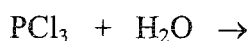
- Zdůvodněte (uveďte mechanismus), proč se  $\text{PCl}_3$  ve vodě hydrolyzuje na  $\text{HCl}$  a  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , zatímco  $\text{NCl}_3$  na  $\text{HClO}$  a  $\text{NH}_3$ .

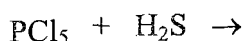
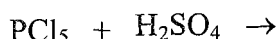
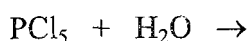
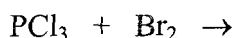
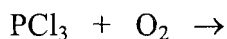
- Uveďte vzorce a nakreslete prostorové uspořádání chloridů fosforu, které znáte. Napište rovnice jejich přípravy a rovnice jejich reakcí s vodou.

Je možné připravit sulfid fosforečný z některého chloridu fosforu? Napište případnou reakci.

- Jak probíhá reakce  $\text{PCl}_3$  s a) kyslíkem, b) sírou, c) halogeny? Naznačte mechanismus reakce.

- Napište reakce





-  $\text{PCl}_3$  a  $\text{POCl}_3$  reagují s alkoholy za vzniku esterů. Vyjádřete chemickými rovnicemi reakci s  $\text{CH}_3\text{OH}$  a naznačte mechanismus reakce. Produkty znázorněte Lewisovými vzorci. Proč podobnou reakcí nedospějeme k esterům kyseliny dusičné?

- Znázorněte prostorové uspořádání obou chloridů fosforu. Jaké typy sloučeniny vznikají reakcí  $\text{PCl}_5 + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow ?$

Uveďte strukturální vzorec reakčního produktu.

- Které sloučeniny s vazbou P-N znáte? Jaký je charakter vazby P-N ve fosfazenech typu  $(\text{PNCl}_2)_3$ ?

- Reakcí chloridu fosforečného s chloridem amonným vzniká sloučenina F sumárního vzorce  $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$ , ve které atomy fosforu a dusíku obsazují stejné polohy. Když látka F reaguje s dimethylaminem v roztoku etheru při teplotě  $-78^\circ\text{C}$  v molárním poměru 1 : 4 vzniknou dvě látky G a H, které mají stejný vzorec  $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4(\text{NMe}_2)_2$ . Při reakci látky F za refluxu v roztoku etheru a v molárním poměru F : dimethylamin 1 : 8 vzniká jako hlavní produkt látka I o složení  $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_4$ . Když se uvedená reakce provádí při nadbytku dimethylaminu a za refluxu v roztoku chloroformu ( $62^\circ\text{C}$ ) vzniká látka J o složení  $\text{P}_3\text{N}_9\text{Me}_{12}$ .

Při reakci F s azidem sodným v acetonu vzniká látka K, která obsahuje 24,03% P a 75,97% N.

a) Nakreslete struktury látek F, G, H, I a J.

b) Kolik látek vzorce  $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_4$  je možné teoreticky získat?

c) Zdůvodněte různé reakční podmínky pro konverzi F na G, H, I a J.

d) Vypočítejte složení látky K ( $N = 14, P = 31,0$ ), navrhněte její strukturální vzorec a napište reakci látky F s azidem sodným.

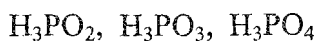
- Proč nelze formulovat oxidy  $\text{P}_4\text{O}_6$  a  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  jako  $\text{P}_2\text{O}_3$  a  $\text{P}_2\text{O}_5$ ? Proč oba oxidy vznikají snadno přímou oxidací fosforu kyslíkem?

- Jakým způsobem lze získat oxid fosforičitý z oxidu fosforitého?

- Znázorněte prostorové uspořádání oxidu fosforečného a uveďte podmínky přípravy kyseliny trioxofosforečné, trihydrogenfosforečné a tetrahydrogendifosforečné.

- Které kyseliny fosforu znáte? Zjistěte oxidační čísla centrálních atomů a předpovězte, jaké budou jejich oxidačně-redukční vlastnosti. Můžeme kyseliny fosfornou a fosforitou formulovat jako kyseliny s fosforem v oxidačním čísle V?

- Nakreslete strukturní vzorce následujících oxokyselin fosforu, které obsahují jen jeden atom fosforu v molekule. Napište rovnice jejich přípravy a porovnejte jejich oxidačně-redukční vlastnosti při reakcích s ionty  $\text{Ag}^+$  a  $\text{Ni}^{2+}$ .



- Fosfornany vznikají jako druhý produkt při přípravě fosfanu. Napište rovnici příslušné reakce.

- Jakými způsoby lze získat kyselinu fosforečnou z elementárního fosforu? Napište rovnice příslušných reakcí.

- Jak silnou kyselinou je kyselina fosforečná v porovnání s kyselinou dusičnou a kyselinou octovou?

- Jaké asi pH budou mít cca 5% roztoky  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  a  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ?

- Jakým způsobem lze připravit kyselinu difosforečnou?

- Polyfosforečnany snadno podléhají hydrolyze. Znázorněte 1. krok hydrolytické reakce  $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ .

- Kolikačlenné kruhy tvoří cyklické fosforečnany nejčastěji? Jakou mají tyto kruhy strukturu?

- Vzrůstající kovový charakter v řadě arsen, antimon, bismut lze pozorovat při reakcích uvedených prvků s kyselinou dusičnou a s kyselinou sírovou. Napište uvedené reakce.

- Obdobným způsobem jako arsen lze dokázat také antimon. Jakou reakcí se arsen od antimonu odliší?

- Který kov tvoří zelené arsenitany používající se jako barvy?

- Arsen i antimon tvoří se sírou řadu sulfidů. Některé z nich mají charakteristická zbarvení a vyskytují se v přírodě. Napište jejich vzorce.

- Jak reagují sulfidy arsenité a arseničné a dále antimonité a antimoničné se sulfidy alkalických kovů?

- Pro bismut je charakteristická tvorba kationtu  $\text{Bi}^{3+}$  (co je příčinou?). Vyjádřete rovnicí, jak byste připravili  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ .

- Napište rovnice reakcí roztoku dusičnanu bismutitého s roztokem jodidu draselného, rozpouštění sraženiny v nadbytku roztoku jodidu draselného a hydrolytického rozkladu v nadbytku vody. K jakým barevným změnám při těchto reakcích dochází?

#### IV. hlavní podskupina

- Jaké jsou vazebné možnosti prvků IV. hlavní podskupiny? Uveďte i typy hybridních orbitalů pro jednotlivé prvky.
- Který z prvků IV. hlavní podskupiny má v oxidačním čísle IV výrazné oxidační vlastnosti?
- Které oxidy prvků IV. hlavní podskupiny mají výrazně kyselý charakter?
- Seřadte následující vazby podle stoupající energie C-H, C-O, C-C, Si-H, Si-O, Si-Si a porovnejte stálost a reaktivitu  $\text{CH}_4$  a  $\text{SiH}_4$ . Rozdíly v chování obou sloučenin vysvětlete.
- V čem spočívá zásadní rozdíl mezi vazebnými možnostmi a charakterem vazeb u uhlíku a u křemíku? Uveďte příklady.
- Jakými vlastnostmi se liší uhlovodíky od silanů? Porovnejte stálost hydridů prvků této podskupiny.
- $\text{CCl}_4$  a  $\text{SiCl}_4$  jsou kovalentní halogenidy. Liší se vzájemně ochotou podléhat hydrolyze. Jaká je příčina? Znázorněte mechanismus reakce.
- Jak se liší diamant a tuha strukturou, mechanickými vlastnostmi a elektrickou vodivostí?
- Jaký charakter vazby převládá v těchto karbidech:  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{SiC}$ ?
- Vypište produkty hydrolyzy karbidů  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{LaC}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{C}$ ,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,  $\text{Be}_2\text{C}$ . Zdůvodněte vztah mezi produkty hydrolyzy a strukturou karbidů.
- Co to jsou acetylidy? Napište reakci přípravy.
- Jakou strukturu má karbid křemíku? Jak souvisí jeho struktura s fyzikálními vlastnostmi této látky?
- Napište rovnici laboratorní přípravy oxidu uhelnatého. Jak a za jakých podmínek reaguje oxid uhelnatý s chlorem, vodíkem, hydroxidem sodným a niklem? Napište rovnice.
- Napište reakci laboratorní přípravy oxidu uhličitého. Reakcí oxidu uhličitého s roztokem hydroxidu sodného lze připravit hydrogenuhličitan sodný a uhličitan sodný. Odhadněte hodnotu pH asi 5% vodných roztoků hydrogenuhličitanu sodného a uhličitanu sodného.
- Co je to soda, potaš, bikarbonát? Napište k uvedeným názvům příslušné vzorce!
- Rozdělte do dvou skupin uvedené uhličitany podle jejich chování v žáru:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{PbCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ .
- Které sloučeniny označujeme jako "pseudohalogeny" a proč?
- Jakým způsobem lze získat z kyanidu draselného nebo sodného dikyan, oxokyan a kyselinu thiokyanatou? Napište rovnice příslušných reakcí.
- Porovnejte sílu kyseliny kyanovodíkové a thiokyanaté.
- Napište reakci přípravy nejjednoduššího silanu.

- Silicid hořčnatý reaguje s bromidem amonným v kapalném amoniaku za tvorby silanu. Vysvětlete tuto reakci.
  - Heslovitě, případně chemickými rovnicemi popište stálost resp. nestálost silanu na vzduchu.
  - Jak se nazývají sloučeniny s vazbou křemík-křemík? Porovnejte jejich reaktivitu a stálost s alkany.
  - Co jsou to siloxany? Napište obecnou rovnici přípravy a uveďte, jaké mají uvedené sloučeniny použití.
  - Jakým způsobem je možno ovlivnit konstituci a tím také vlastnosti silikonů, vznikajících hydrolyzou alkyhalogensilanů?
  - Jak byste připravili  $K_2[SiF_6]$ ? Diskutujte skutečnost, že tato látka je velmi stálá a ve vodě téměř nerozpustná.
  - Porovnejte chování křemene a křemíku vůči kyselinám a hydroxidům.
- Vyjmenujte a charakterizujte přírodní formy  $SiO_2$ .
- Které znáte modifikace křemene? Jsou některé z nich za všech podmínek nestálé?
  - Jaká je základní stavební jednotka všech křemičitanů? Jakým způsobem jsou tyto základní jednotky v křemičitanech navzájem spojeny?
  - Jakým způsobem lze získat v roztoku nestálou kyselinu tetrahydrogenkřemičitou?
  - Jakou strukturu mají křemičitany, v jejichž vzorcích je poměr Si : O roven a) 3:9, b) 2:5, c) 4:10? Znázorněte spojení tetraedrů  $SiO_4$  v těchto křemičitanech.
  - Co to jsou zeolity? Vysvětlete, proč mohou fungovat jako přírodní iontoměniče?
  - Napište rovnice reakce cínu a olova s kyselinou dusičnou ve vodném roztoku.
  - Napište rovnice reakce chloridu cínatého s chloridem železitým a s chloridem rtuťnatým.
  - Vysvětlete podstatu reakcí, které probíhají po přidání roztoku  $SnCl_2$  k roztoku  $HgCl_2$  a po zahřátí vzniklé bílé sraženiny, kdy dojde ke zčernání. Napište rovnice těchto pochodů.
  - Který ze tří oxidů olova je nejstálejší při zahřívání na vzduchu?
  - Látka A obsahující prvek IV. podskupiny byla rozpuštěna v horké kyselině chlorovodíkové a vzniklý roztok byl neutralizován hydroxidem sodným. V průběhu neutralizace se tvořila bílá sraženina látky B, která se v nadbytku hydroxidu rozpouštěla na roztok se silně redukčními vlastnostmi C.
- Při zahřívání látky A se sírou se tvoří hnědý prášek D, který je rozpustný v horké koncentrované kyselině chlorovodíkové. Látka D je také rozpustná v roztoku polysulfidu amonného za tvorby látky E. Po okyselení roztoku látky E kyselinou chlorovodíkovou se tvoří žlutá sraženina.

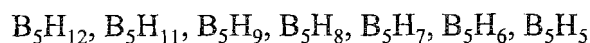


Při intenzivním zahřívání látky A na vzduchu se tvoří bílý prášek F, který je rozpustný pouze v koncentrované kyselině sírové za vzniku látky G. Když je látka F tavena s hydroxidem sodným a po ochlazení následně extrahována horkou vodou, lze ze vniklého roztoku izolovat bílé krystaly H.

Identifikujte látky A až H, napište reakce pro jednotlivé pochody a diskutujte chemické vlastnosti látky A.

### III. hlavní podskupina

- Které oxidační číslo je pro prvky III. hlavní podskupiny charakteristické? Jak se mění kovový charakter prvků ve skupině?
- Porovnejte vlastnosti oxidů  $B_2O_3$  a  $Al_2O_3$  a hydroxy-sloučenin  $B(OH)_3$  a  $Al(OH)_3$ . Může bor tvořit příslušné sírany nebo dusičnany?
- V jakém ohledu je chemie boru podobná chemii křemíku? Dá se i v tomto případě uvažovat o diagonální podobnosti?
- Soli jednoho z prvků III. hlavní podskupiny se podobají solím alkalických kovů. O jaký prvek jde? Uveďte příklady sloučenin a vysvětlete důvod této podobnosti.
- Z toho, co víte o vazebných možnostech atomu boru, pokuste se uvažovat o vazebné a strukturální odlišnosti boranů od uhlovodíků a silanů. Napište obecný vzorec boranů. Které z uvedených vzorců diboranů mají smysl a která stechiometrie je nejstálejší?



- I když k přípravě boranů slouží celá řada metod (působení kyseliny na  $Mg_3B_2$  apod.), je nejčastěji používanou výchozí látkou diboran. Napište rovnici reakce využívané k přípravě diboranu. Charakterizujte jeho základní chemické a fyzikální vlastnosti a s využitím představy o třístředové vazbě popište vazbu v uvedené molekule.
- Borany jsou vysoce reaktivní sloučeniny. Charakterizujte jejich chování na vzduchu, reakci s vodou, halogeny a halogenovodíky.
- $Na[BH_4]$  podléhá mnohem méně hydrolyze než  $Na[AlH_4]$ . Vysvětlete proč?
- Co je to borazon? Jaké mnohem známější sloučenině je podobný ve svých chemických i fyzikálních vlastnostech?
- Proč není možno použít uhlíku k redukci oxidu boritého na elementární bor? Jakých redukčních činidel se k tomu používá?

- Porovnejte borany se silany a uveďte jejich společné a odlišné vlastnosti: Porovnejte zejména jejich složení, způsob vazby, způsob přípravy, chování vůči kyslíku, vodě, kyselinám, hydroxi-dům, halogenům a halogenovodíkům.
- Jaké hybridizace se uplatňují v chemii boru? Jak se to projevuje ve struktuře tetraboritanu disodného?
- Znázorněte strukturu bezvodého chloridu hlinitého! Jak se mění struktura chloridu hlinitého při hydrataci?
- Znázorněte strukturu chloridu hlinitého. Co se děje při přechodu chloridu hlinitého na hydrát?
- Jaké konstituci molekul odpovídá hustota par chloridu hlinitého? Při jakých reakcích se používá chlorid hlinitý jako katalyzátor?
- Halogenidy hlinité se používají při Friedelových-Craftsových reakcích jako katalyzátory. Uveďte příklad takové reakce a vysvětlete katalytické působení halogenidu hlinitého z hlediska Lewisovy teorie kyselin a zásad.
- Co je to "pasivace" hliníku? Jak se chová hliník vůči kyselinám a hydroxidům?
- Proč nevzniká reakcí síranu hlinitého a uhličitanu sodného ve vodě nerozpustný uhličitan hlinitý, ale vzniká sraženina jiné látky? Napište reakci a zdůvodněte uvedený reakční průběh.
- Vysvětlete, proč vodné roztoky solí hlinitých mají kyselou reakci?

## II. hlavní podskupina

- Jak se mění acidobazické vlastnosti a rozpustnost hydroxidů II. hlavní podskupiny?
- Srovnajte prvky této podskupiny podle četnosti jejich výskytu v přírodě.
- Uveďte typické chemické reakce, kdy beryllium reaguje obdobně jako hliník.
- Podle stoupající rozpustnosti seřaďte sírany a hydroxidy prvků II. hlavní podskupiny, případně odhadněte rozpustnost některých z nich.
- Nasycený vodný roztok  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  má  $\text{pH} = 12$ . Jaká je jeho molární rozpustnost?
- Součín rozpustnosti  $\text{SrSO}_4$  je  $3,6 \cdot 10^{-7}$  a  $\text{BaSO}_4$  je  $1 \cdot 10^{-10}$ . Vzniknou sraženiny, když smícháte stejné objemy  $\text{SrCl}_2$  a  $\text{K}_2\text{SO}_4$  nebo  $\text{BaCl}_2$  a  $\text{K}_2\text{SO}_4$  vždy o koncentraci 0,002 M?
- Uveďte chemickou reakci, kdy baryum reaguje obdobně jako alkalické kovy.
- Kolik vody je zapotřebí, aby se při laboratorní teplotě rozpustil 1g uhličitanu barnatého? Součín rozpustnosti  $\text{BaCO}_3$  je  $1,9 \cdot 10^{-9}$ .  $M(\text{BaCO}_3) = 197,3$ .

Sloučeniny barya jsou jedovaté: přesto se síran barnatý používá jako kontrastní látka při rentgenování zažívacího ústrojí. Vysvětlete, proč nepůsobí toxicky a proč se k tomuto účelu užívá.

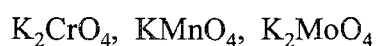
### **I. hlavní podskupina**

- Které sloučeniny obsahující alkalické kovy byly zvoleny jako strukturní typy? Popište uspořádání atomů v jednom z nich, nebo nakreslete jeho základní buňku.
- Napište alespoň 2 typické chemické reakce, ve kterých se odlišuje lithium od ostatních alkalických kovů!
- Podle stoupající rozpustnosti seřadte chloridny alkalických kovů, případně odhadněte rozpustnost některých z nich.
- Vedle amfoterních kovů reaguje s roztokem hydroxidu sodného v teplotním rozmezí 0-100 °C i celá řada nekovů. Označte, který z uvedených prvků (P<sub>4</sub>, S, Cl<sub>2</sub>) reaguje za uvedených podmínek s vodným roztokem NaOH a napište uvedené reakce. V případě, že některý z uvedených prvků může reagovat rozdílným způsobem v závislosti na teplotě, uveďte všechny možnosti.
- Napište rovnice a uveďte reakční podmínky, pokud následující kovy a oxidy reagují s vodným roztokem NaOH: Al, Fe, Pt, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O.
- Alkalické kovy tvoří s vodíkem hydridy. Jaký druh vazby převládá v uvedených látkách? Jak se mění jejich stálost od LiH k CsH? Jsou uvedené látky stálé na vzduchu? Napište jejich reakci s vodou.

### **Přechodné kovy - podobnost ve skupinách i v periodě, fyzikální a chemické vlastnosti**

- Na příkladech uveďte a diskutujte alespoň tři vlastnosti, které jsou společné pro přechodné kovy a jejich sloučeniny.
- Charakterizujte fyzikální vlastnosti přechodných kovů. Jak se mění body tání a hustoty uvedených prvků v závislosti na atomovém čísle?
- Jak se mění iontové a atomové poloměry v periodách? Jak tyto hodnoty ovlivňuje lanthanoidová kontrakce?
- Diskutujte podobnost přechodných kovů v jednotlivých podskupinách.
- Napište reakce síranů zinečnatého, měďnatého a železnatého s vodným roztokem hydroxidu sodného.

- Napište reakce síranů zinečnatého, měďnatého, nikelnatého, kobaltnatého a železnatého s vodným roztokem amoniaku při jeho nadbytku.
- Při přidávání vodného roztoku amoniaku k roztoku chloridu nikelnatého dojde nejdříve ke vzniku zelené sraženiny, která se ihned rozpouští za vzniku modrého roztoku. Napište chemické reakce a reakční průběh zdůvodněte. Obdobný reakční průběh má reakce s ethylendiaminem. Znázorněte strukturu vzniklých sloučenin. Může při některé reakci vznikat jako konečný produkt směs izomerů?
- Soli oxokyselin přechodných kovů, které jsou v nejvyšším oxidačním stavu, mají často oxidační účinky. Porovnejte oxidační schopnost následujících látek:



- Uveďte dva existující kationty přechodných kovů, které mají ve valenční sféře stejnou elektronovou konfiguraci jako kation  $\text{Ni}^{2+}$  a nejsou v 8. vedlejší skupině.

### Koordináční sloučeniny

- Nakreslete diagram, který znázorňuje, jakým směrem se budou štěpit *d*-orbitály kobaltu v iontu  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  z hlediska krystalového pole. V diagramu označte i obsazení jednotlivých *d*-orbitalů elektrony.
- Jak se budou lišit komplexní částice  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  a  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  ve tvaru, v obsazení *d*-orbitalů elektrony, v barvě a magnetických vlastnostech? Svá tvrzení zdůvodněte.
- Komplexní anion  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  je paramagnetický se čtyřmi nepárovými elektrony, zatímco komplexní kation  $[\text{Co}(\text{NH}_3)]^{3+}$  je diamagnetický. Vysvětlete tento fakt pomocí teorie krystalového pole.
- Seřadte následující molekuly podle stoupající síly ligandového pole, které vytváří:

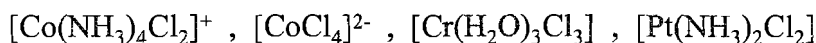
voda, oxid uhelnatý, amoniak, ethylendiamin, glycin

- Seřadte podle stoupající hodnoty  $10Dq$  následující komplexní částice:  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{CrCl}_6]^{3-}$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ .
- Vysvětlete, proč hodnota  $10Dq$  stoupá v řadě  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .
- U kterých následujících sloučenin lze předpokládat *cis-trans*- izomerii?  
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}^*$ ,  $[\text{Pt}(\text{gly})_2]$ , kde (gly =  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ ),  
 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^*$ ,  $[\text{Cu}(\text{en})\text{Br}_2]$  kde (en =  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ).

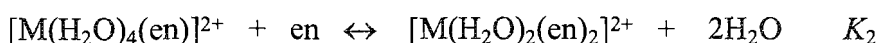
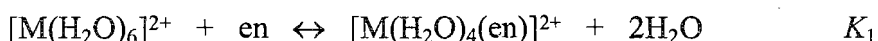
Od kterých z výše uvedených sloučenin lze oba izomery izolovat? Znázorněte také prostorové uspořádání okolo centrálního atomu u komplexů, které jste vybrali a uveďte názvy komplexů označených hvězdičkou.

Ligandy, které vystupují ve výše uvedených vzorcích, seřadte podle stoupající síly ligandového pole.

- Můžete předpokládat optickou izomerii v komplexních iontech  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  nebo *trans*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$ ? Můžete dále předpokládat v uvedených částicích oktaedrickou distorzi?
- Určete, jaké bude prostorové uspořádání následujících komplexních částic a označte, kde je možná *cis*- *trans*- izomerie?



- Konsekutivní (dílčí) konstanty stability komplexů popisující rovnováhu částic  $[\text{CuNH}_3]^{2+}$  až  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  jsou  $K_1 = 9,9 \times 10^3$ ,  $K_2 = 2,2 \times 10^3$ ,  $K_3 = 5,4 \times 10^2$  a  $K_4 = 9,3 \times 10$ . Určete logaritmus konstanty stability  $\beta$  částice  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .
- Konsekutivní (dílčí) konstanty stability mono-, bis- a tris(ethylendiamin) komplexů s ionty  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , a  $\text{Cu}^{2+}$  ve vodném roztoku popisují uvedené rovnovážné reakce a jejich hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce:



ion	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$
$\text{Co}^{2+}$	5.89	4.83	3.10
$\text{Ni}^{2+}$	7.52	6.28	4.26
$\text{Cu}^{2+}$	10.55	9.05	- 1.0

Vysvětlete anomálně nízkou hodnotu  $\log K_3$  pro  $\text{Cu}^{2+}$ .

- Navrhněte reakční mechanismus pro reakci



a uveďte, proč bude uvedená reakce probíhat uvedeným směrem.

- Vysvětlete proč reakce  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + 6\text{CN}^- \rightarrow [\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} + 6\text{NH}_3$  probíhá uvedeným směrem a proč je katalyzována ionty  $\text{Co}^{2+}$ .

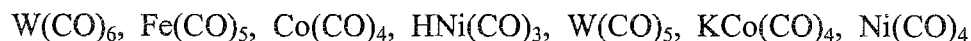
### Koordinační sloučeniny s vazbou kov-uhlík, karbonyly, $\pi$ -komplexy

- Elementární nikl reaguje s oxidem uhelnatým za vzniku příslušného karbonylu. Napište reakci a znázorněte prostorové uspořádání vzniklé sloučeniny. Jaké je elektronové uspořádání valenční sféry niklu a jaké je jeho oxidační číslo? Rozhodněte, jestli bude vzniklá látka barevná a jestli bude para- nebo diamagnetická!

- Znázorněte diagram molekulových orbitalů molekuly CO. Vysvětlete způsob koordinace na atom niklu! Bude se měnit řád vazby v molekule CO? Svě tvrzení zdůvodněte.

- Jaký jednoduchý karbonyl může tvořit železo? Uveďte vzorec a nakreslete jeho prostorové uspořádání.

- Z uvedených vzorců vyberte ty, které mají smysl:



U karbonylů, které jste vybrali, napište elektronové uspořádání valenční sféry přechodného kovu!

Znázorněte prostorové uspořádání částic CO okolo centrálního atomu u sloučenin, které jste vybrali!

Bude se měnit řád vazby v molekule CO při její koordinaci na centrální atom? Jestliže ano, vysvětlete proč!

- Nenasycené uhlovodíky se mohou koordinovat na atom přechodného kovu. Typickou sloučeninou je trichloro-( $\eta^2$ -ethylen)platnatan(1-) draselný. Nakreslete jeho strukturní vzorec a vysvětlete způsob koordinace ethylenu na centrální atom. Změní se řád vazby uhlík-uhlík v molekule ethylenu? Svou odpověď zdůvodněte!

### **Skupiny skandia, titanu a vanadu**

- Jak je titan zastoupen v zemské kůře? Které zcela běžné prvky převyšuje svým procentuálním zastoupením? Který minerál titanu je tzv. strukturním typem?

- Porovnejte stálost a převažující charakter vazby ve sloučeninách titanu v oxidačních číslech III a IV! Jak reaguje  $\text{TiCl}_4$  s vodou? Napište rovnici.

- Vanad v oxidačním čísle III poskytuje s konfigurací  $3d^2$  stavy F, P, G, D a S. Který stav je základní? Mezi kterými stavy jsou možné přechody?

- Který z oxidačních stupňů vanadu vytváří kyslíkové kationty? Jaké sloučeniny vytváří vanad ve svém nejvyšším oxidačním čísle?

- Při redukci vanadičnanů nascentním vodíkem dochází postupně ke změně barvy vodného roztoku na modrou a dále pak na zelenou a fialovou. Jaké částice se v roztoku tvoří?

### **Chrom, molybden a wolfram**

- Který z těchto kovů má nejnižší a který nejvyšší bod tání? Jaké mají tyto body tání přibližnou hodnotu?

- Jakým způsobem lze připravit roztok chloridu chromnatého z chloridu chromitého?

- Jakou barvu bude mít roztok chloridu chromnatého a k čemu se používá?
- Jedna ze solí chromnatých je relativně stálá. Uveďte její strukturní vzorec a vysvětlete její stálost.
- Jak reaguje dichroman s ethanolem v silně kyselém prostředí? Napište rovnici a uveďte i změnu barvy.
- Po přidání hydroxidu do roztoku dichromanu se změní barva z oranžové na žlutou. Po přidání kyseliny se barva vrátí zpět. Napište reakce, které popisují uvedené změny.
- K roztoku síranu chromitého přidáváme postupně roztok hydroxidu sodného. Sráží se šedomodrá sraženina, která se při dalším přidávání hydroxidu sodného rozpouští na modrofialový roztok. K tomuto roztoku přidáváme peroxid vodíku. Roztok se zabarví žlutě. Vysvětlete uvedené reakce a vyjádřete tyto děje rovnicemi.
- Jak se mění acido-bazické a oxidačně-redukční vlastnosti chromanů, molybdenanů a wolframanů?
- Co je "molybdenová (wolframová) modř"? Jak vzniká?
- Co to jsou izopolykyseliny a heteropolykyseliny? Napište vzorec alespoň jedné z nich a uveďte způsob její přípravy.
- Uran tvoří tři oxidy. Žiháním dvou z nich na vzduchu vzniká třetí. Napište rovnice obou reakcí.

### Mangan

- Ion  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  je jen velmi slabě růžově zabarven v důsledku formálně zakázaného *d-d* přechodu. Vysvětlete, proč uvedený přechod není dovolen.
- Napište rovnice  $\text{KMnO}_4$  s kyselinou šťavelovou v silně kyselém a neutrálním prostředí.
- Vysvětlete probíhající děje a vyjádřete je rovnicemi:
  - a) K roztoku síranu manganatého přidáváme roztok hydroxidu sodného. Vylučuje se bílá sraženina, která postupně hnědne.
  - b) Práškovitý burel smísíme se sodou a dusičnanem sodným a žiháme v plameni kahanu. Tavenina mění barvu z hnědé na temně zelenou. Taveninu rozpustíme v malém množství vody: vzniká temně zelený roztok. Po přidání kyseliny sírové tento roztok zfialoví a současně se vylučuje hnědá sraženina.
  - c) K roztoku síranu manganatého přidáme malé množství zředěného roztoku dusičnanu stříbrného a potom roztok peroxodisíranu amonného. Roztok se zabarví fialově.

d) K roztoku manganistanu draselného přidáme velké množství koncentrovaného hydroxidu draselného. Roztok změní zabarvení z fialového na zelené a při tom se uvolňuje bezbarvý plyn.

e) K roztoku manganistanu draselného přidáme zředěnou kyselinu sírovou a potom přidáváme postupně roztok síranu železnatého. Fialový roztok se odbarví.

f) K neutrálnímu roztoku manganistanu draselného přidáváme roztok síranu železnatého. Fialový roztok se odbarvuje a vylučuje se hnědá sraženina.

- Jaký nestálý meziprodukt vzniká při působení kyseliny chlorovodíkové na burel? Jaké vznikají konečné produkty?

- Které sloučeniny manganu jsou explozivní?

- Který oxidační stupeň stálý u manganu se nevyskytuje u rhenia? Kterými vlastnostmi se liší rhenistany od manganistanů?

- Budou se oxidovat ionty  $Mn^{2+}$  na manganistan peroxodisíranem? Jestliže ano, napište reakci.

### **Triada železa**

- Popište barevné změny, ke kterým dochází při uvedených reakcích a vyjádřete tyto reakce rovnicemi :

a) reakce roztoku kamence železito-amonného s roztokem thiokyanatanu amonného

b) reakce roztoku chloridu železitého s roztokem žluté krevní soli

c) reakce roztoku zelené skalice s roztokem červené krevní soli

d) reakce roztoku Mohrovy soli s koncentrovanou kyselinou sírovou a roztokem dusičnanu sodného

e) působení oxidu uhelnatého na práškové železo při 180-200 °C

f) tavení oxidu železitého ve směsi s dusičnanem sodným a hydroxidem sodným

g) reakce železnanu barnatého s kyselinou sírovou

- Který druh technického železa má nejvyšší obsah uhlíku? Jak se to projevuje v jeho vlastnostech?

- Chlorid kobaltnatý reaguje ve vodném roztoku s amoniakem a vzdušným kyslíkem za vzniku komplexní sloučeniny s kobaltem v oxidačním čísle III. O jakou látku se jedná? Na základě teorie krystalového (ligandového) pole vysvětlíte, proč se tak děje.

- Když rozpustíte chlorid kobaltnatý ve vodě, vznikne červený roztok. Po rozpuštění v konc. HCl nebo konc. roztoku LiCl vznikne roztok jasně modré barvy. Jaké částice budou



v uvedených roztocích převažovat a jakou budou mít strukturu? Jak se budou štěpit *d*-orbitaly kobaltu u uvedených částic?

- Když rozpustíte  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  v konc. vodném roztoku  $\text{LiCl}$ , má výsledný roztok intenzivní modré zabarvení. Když rozpustíte stejnou látku v roztoku  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , roztok se zabarví červenofialově a stáním na vzduchu hnědne. Jaká látka vzniká při reakci s  $\text{LiCl}$ ? Nakreslete její strukturu. Jaké látky postupně vznikají při reakci s  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ? Napište a zdůvodněte reakci a znázorněte strukturu obou látek.

Jak se budou štěpit *d*-orbitaly kobaltu z hlediska teorie ligandového pole v látkách vzniklých při uvedených procesech?

- Za jakých podmínek je možno oxidovat kobaltnaté sloučeniny na kobaltité vzdušným kyslíkem?

- Jaké barevné změny můžeme pozorovat při sušení hydratovaných kobaltnatých solí a při rozpouštění bezvodých?

- K vodnému roztoku chloridu nikelnatého přidáváme postupně roztok amoniaku. Tvoří se sraženina. Přidáváme-li roztok amoniaku dále, sraženina se rozpouští. Napište rovnice těchto reakcí a popište barevné změny, ke kterým dochází.

- Nikl tvoří s jistou organickou sloučeninou komplexní chelátovou sloučeninu červené barvy. Tato látka se používá k vázkovému stanovení niklu. Podle barvy odhadněte oxidační číslo a hybridizaci na niklu a odvoďte, zda vzniklá sloučenina bude para-, či diamagnetická. Případně nakreslete i strukturní vzorec této komplexní sloučeniny.

- Na základě měření magnetické susceptibility bylo zjištěno, že bis(triethylfosfin)-dibromonikelnatý komplex je diamagnetický. Adicí dvou molekul vody se komplex stane paramagnetický. Jaká je geometrie původního i hydratovaného komplexu?

### **Platinové kovy**

- Které dvojice platinových kovů jsou si chemicky zvláště podobné?

- Proč se nedoporučuje zahřívat platinové nádoby v plameni plynových kahanů a které látky se nesmí zahřívat v platinových kelímcích?

- Ve kterých oxidačních číslech vystupuje platina ve svých sloučeninách? Jaká jsou její koordinační čísla v komplexních sloučeninách?

- Které ligandy se vyskytují v nejběžnějších komplexních sloučeninách platiny?

## Skupina mědi

- Bude se měď rozpouštět v kyselině sírové? V případě, že ano, napište reakci a uveďte reakční podmínky (teplota, koncentrace kyseliny).
- Jakým způsobem ovlivní Jahnův-Tellerův efekt strukturu komplexní částice  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ? Nakreslete, jakým způsobem se budou štěpit *d*-orbitály.
- Napište rovnice reakcí síranu měďnatého s amoniakem, při nichž se nejprve tvoří bleděmodrá sraženina, která se dalším amoniakem rozpouští za vzniku temně modrého roztoku.
- K roztoku modré skalice přidáváme roztok alkalického kyanidu. Vzniká hnědá sraženina. Po odsátí se tato hnědá látka za zvýšené teploty mění v bílou a současně se z ní uvolňuje jedovatý plyn. Napište rovnice těchto reakcí.
- Které způsoby izolace stříbra a zlata z hornin jsou obdobné pro oba tyto kovy? Napište rovnice příslušných chemických reakcí.
- Jak se mění rozpustnost halogenidů stříbrných? Uveďte alespoň dva způsoby, jak lze převést nerozpustný AgCl do roztoku.
- Které oxidační číslo zlata je nejstálější? Kterému prvku z jiné skupiny se zlato nejvíce podobá?

## Skupina zinku

- Jaké oxidační číslo je pro uvedené prvky charakteristické a jak se mění bazické vlastnosti příslušných oxidů?
- Vysvětlete, proč řada sloučenin uvedených prvků, jako jsou chloridy, dusičnany a sírany, nejsou na rozdíl od většiny sloučenin přechodných kovů barevné.
- Zdůvodněte, proč se ocelové plechy chrání pozinkováním, i když zinek nepatří ke kovům ušlechtilým?
- Rtuť vystupuje v řadě sloučenin s oxidačním číslem I. Jakou strukturu má „ion rtuťný“? Jak byste to mohli experimentálně potvrdit?
- Napište vzorce a názvy látek, které jsou běžně známy pod názvy kalomel a sublimát.
- Rtuť vystupuje v řadě organokovových sloučenin. Nejznámější je dimethylhydrargyrium. Napište její vzorec, odvoďte strukturu a uveďte, co víte o jejích vlastnostech fyzikálních, případně fyziologických.

## **Lanthanoidy**

- V jaké formě se lanthanoidy nacházejí v přírodě a jaký je princip jejich dělení?
- Vysvětlete pojem lanthanoidová kontrakce.
- Jaká oxidační čísla znáte u lanthanoidů, jaká jsou nejběžnější? Porovnejte acido-bazické chování nejběžnějších oxidů lanthanoidů s oxidy prvků II. a III. hlavní podskupiny, případně s oxidy přechodných kovů.

## **Aktinoidy**

- Aktinoidy se vyznačují značnou podobností k lanthanoidům. Na rozdíl od lanthanoidů není oxidační číslo III nejstálejším oxidačním číslem pro uvedené prvky. Jak se mění stálost aktinoidů v oxidačním čísle III od aktinia k lawrenciu ? Jaká další oxidační čísla jsou pro aktinoidy typická?

## **Důležité chemické výroby**

- Jaké druhy výrob kyseliny sírové znáte? Rovnicemi popište jejich princip.
- Popište výrobu amoniaku. Pro které další výroby je amoniak výchozí surovinou?
- Jaké druhy výroby kyseliny dusičné znáte? Chemickými rovnicemi popište jejich princip. Jaká dusíkatá hnojiva znáte?
- Jaké druhy výroby kyseliny fosforečné znáte? Chemickými rovnicemi popište jejich princip. Jak souvisí výroba kyseliny fosforečné s výrobou fosforečných hnojiv?
- Rovnicemi popište výrobu fosforu z fosforitu.
- Heslovitě a pomocí chemických rovnic popište výrobu NaOH z NaCl.
- Heslovitě a především chemickými rovnicemi popište zpracování bauxitu před elektrolytickou výrobou hliníku.
- Heslovitě popište elektrolytické zpracování NaCl. Napište i podmínky, reakce na elektrodách, (teplotu a pod.).
- Napište reakce výroby sody Solvayovým způsobem a uveďte reakční podmínky.
- Popište výrobu surového železa. Jaký je chemický princip dalšího zpracování surového železa, tj. výroby oceli?
- Chemickými rovnicemi popište princip výroby surové mědi a uveďte i způsob její rafinace.

## Literatura:

1. Greenwood N. N., Earnshaw A.: Chemie prvků I. a II. Informatorium, Praha 1993.
2. Liptrot G. F.: Modern Inorganic Chemistry. CollinsEducation, London 1992.
3. Gillespie R. J., Humphreys D. A., Baird N. C., Robinson E. A.: Chemistry. Allyn and Bacon, INC, Boston 1986.
4. Cotton F. A., Wilkinson G., Gaus P. L.: Basic Inorganic Chemistry. John Wiley & Sons, New York 1987.
5. Shriver D. F., Atkins P. W., Langford C. H.: Inorganic Chemistry. Oxford University Press, Oxford 1994.
6. Kiikorka J., Hájek B., Votiský J.: Obecná a anorganická chemie. SNTL, Praha 1985.
7. Heslop R. B., Jones K.: Anorganická chemie. SNTL, Praha 1982.
8. Brown G. I.: Úvod do anorganické chemie. SNTL, Praha 1982.
9. Jolly W. L.: Modern Inorganic Chemistry. Mc Graw - Hill, Inc, New York 1991.
10. Porterfield W. W.: Inorganic Chemistry. Academic Press, Inc, San Diego 1993.
11. Drátovský M., Kratochvíl B.: Anorganická chemie pro posluchače učitelských kombinací s chemií. Skriptum PČF UK, Praha 1987.

# DODATKY

TAB.I. České, latinské, anglické a německé názvy chemických prvků

At. číslo	Symbol	Název český	Název latinský	Název anglický	Název německý
1	H	Vodík	Hydrogenium	Hydrogen	Wasserstoff
2	He	Helium	Helium	Helium	Helium
3	Li	Lithium	Lithium	Lithium	Lithium
4	Be	Beryllium	Beryllium	Beryllium	Beryllium
5	B	Bor	Borum	Boron	Bor
6	C	Uhlík	Carboneum	Carbon	Kohlenstoff
7	N	Dusík	Nitrogenium	Nitrogen	Stickstoff
8	O	Kyslík	Oxygenium	Oxygen	Sauerstoff
9	F	Fluor	Fluorum	Fluorine	Fluor
10	Ne	Neon	Neon	Neon	Neon
11	Na	Sodík	Natrium	Sodium	Natrium
12	Mg	Hořčík	Magnesium	Magnesium	Magnesium
13	Al	Hliník	Aluminium	Aluminium	Aluminium
14	Si	Křemík	Silicium	Silicon	Silicium
15	P	Fosfor	Phosphorus	Phosphorus	Phosphor
16	S	Síra	Sulfur	Sulfur	Schwefel
17	Cl	Chlor	Chlorum	Chlorine	Chlor
18	Ar	Argon	Argon	Argon	Argon
19	K	Draslík	Kalium	Potassium	Kalium
20	Ca	Vápník	Calcium	Calcium	Calcium
21	Sc	Skandium	Scandium	Scandium	Scandium
22	Ti	Titan	Titanium	Titanium	Titan
23	V	Vanad	Vanadium	Vanadium	Vanadin
24	Cr	Chrom	Chromium	Chromium	Chrom
25	Mn	Mangan	Manganium	Manganese	Mangan
26	Fe	Železo	Ferrum	Iron	Eisen
27	Co	Kobalt	Cobaltum	Cobalt	Kobalt
28	Ni	Nikl	Niccolum	Nickel	Nickel
29	Cu	Měď	Cuprum	Copper	Kupfer
30	Zn	Zinek	Zincum	Zinc	Zink
31	Ga	Gallium	Gallium	Gallium	Gallium
32	Ge	Germanium	Germanium	Germanium	Germanium
33	As	Arsen	Arsenicum	Arsenic	Arsen
34	Se	Selen	Selenium	Selenium	Selen
35	Br	Brom	Bromum	Bromine	Brom
36	Kr	Krypton	Krypton	Krypton	Krypton
37	Rb	Rubidium	Rubidium	Rubidium	Rubidium
38	Sr	Stroncium	Strontium	Strontium	Strontium
39	Y	Yttrium	Yttrium	Yttrium	Yttrium
40	Zr	Zirkonium	Zirconium	Zirconium	Zirkonium
41	Nb	Niob	Niobium	Columbium	Niob
42	Mo	Molybden	Molybdaenum	Molybdenum	Molybdan
43	Tc	Technecium	Technetium	Technetium	Technetium
44	Ru	Ruthenium	Ruthenium	Ruthenium	Ruthenium
45	Rh	Rhodium	Rhodium	Rhodium	Rhodium
46	Pd	Palladium	Palladium	Palladium	Palladium
47	Ag	Stříbro	Argentum	Silver	Silber
48	Cd	Kadmium	Cadmium	Cadmium	Cadmium
49	In	Indium	Indium	Indium	Indium
50	Sn	Cín	Stannum	Tin	Zinn
51	Sb	Antimon	Stibium	Antimony	Antimon
52	Te	Tellur	Tellurium	Tellurium	Tellur
53	I	Jod	Iodum	Iodine	Jod

54	Xe	Xenon	Xenon	Xenon	Xenon
55	Cs	Cesium	Cesium	Cesium	Cesium
56	Ba	Baryum	Barium	Barium	Barium
57	La	Lanthan	Lanthanum	Lanthanum	Lanthan
58	Ce	Cer	Cerium	Cerium	Cer
59	Pr	Praseodym	Praseodymium	Praseodymium	Praseodym
60	Nd	Neodym	Neodymium	Neodymium	Neodym
61	Pm	Promethium	Promethium	Promethium	Promethium
62	Sm	Samarium	Samarium	Samarium	Samarium
63	Eu	Europium	Europium	Europium	Europium
64	Gd	Gadolinium	Gadolinium	Gadolinium	Gadolinium
65	Tb	Terbium	Terbium	Terbium	Terbium
66	Dy	Dysprosium	Dysprosium	Dysprosium	Dysprosium
67	Ho	Holmium	Holmium	Holmium	Holmium
68	Er	Erbium	Erbium	Erbium	Erbium
69	Tm	Thulium	Thulium	Thulium	Thulium
70	Yb	Ytterbium	Ytterbium	Ytterbium	Ytterbium
71	Lu	Lutecium	Lutetium	Lutecium	Lutetium
72	Hf	Hafnium	Hafnium	Hafnium	Hafnium
73	Ta	Tantal	Tantalum	Tantalum	Tantal
74	W	Wolfram	Wolframium	Tungsten	Wolfram
75	Re	Rhenium	Rhenium	Rhenium	Rhenium
76	Os	Osmium	Osmium	Osmium	Osmium
77	Ir	Iridium	Iridium	Iridium	Iridium
78	Pt	Platina	Platinum	Platinum	Platin
79	Au	Zlato	Aurum	Gold	Gold
80	Hg	Rtut'	Hydrargyrum	Mercury	Quecksilber
81	Tl	Thallium	Thallium	Thallium	Thallium
82	Pb	Olovo	Plumbum	Lead	Blei
83	Bi	Bismut	Bismuthum	Bismuth	Vismuth
84	Po	Polonium	Polonium	Polonium	Polonium
85	At	Astat	Astatium	Astatine	Astatine
86	Rn	Radon	Radon	Radon	Radon
87	Fr	Francium	Francium	Francium	Francium
88	Ra	Radium	Radium	Radium	Radium
89	Ac	Aktinium	Actinium	Actinium	Aktinium
90	Th	Thorium	Thorium	Thorium	Thorium
91	Pa	Protaktinium	Protactinium	Protactinium	Protaktinium
92	U	Uran	Uranium	Uranium	Uran
93	Np	Neptunium	Neptunium	Neptunium	Neptunium
94	Pu	Plutonium	Plutonium	Plutonium	Plutonium
95	Am	Americium	Americium	Americium	Americium
96	Cm	Curium	Curium	Curium	Curium
97	Bk	Berkelium	Berkelium	Berkelium	Berkelium
98	Cf	Kalifornium	Californium	Californium	Californium
99	Es	Einsteinium	Einsteinium	Einsteinium	Einsteinium
100	Fm	Fermium	Fermium	Fermium	Fermium
101	Md	Mendelevium	Mendelevium	Mendelevium	Mendelevium
102	No	Nobelium	Nobelium	Nobelium	Nobelium
		Joliotium	Joliotium		
103	Lr	Lawrencium	Laurentium	Lawrencium	Lawrencium
104	Rf	Rutherfordium	Rutherfordium		
105	Db	Dubnium			
106	Sg	Seaborgium			
107	Bh	Bohrium			
108	Hs	Hassium			
109	Mt	Meitnerium			

TAB.II. Racionální názvy vybraných prvků

Ca	Kalcium	Ag	Argentium
Mn	Manganium	Cd	Kadmium
Fe	Ferrium	Sn	Stannium
Co	Kobaltium	Ln	Lanthanium
Ni	Nikelium	Ta	Tantalium
Cu	Kuprium	Pt	Platinum
Zn	Zinkium	Au	Aurium
As	Arsenium	Hg	Hydrargyrium
Mo	Molybdenium	Pb	Plumbium
Tc	Technecium	Bi	Bismutium

Poznámka: Racionální názvy ostatních prvků jsou shodné s jejich latinskými názvy (viz TAB.I.)

TAB.III. Standardní redoxní potenciály některých systémů při 25 °C

Systém	E <sup>0</sup> (V)	Systém	E <sup>0</sup> (V)
Pb <sup>4+</sup> /Pb <sup>2+</sup>	+1,69	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /S	+0,36
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /Mn <sup>2+</sup>	+1,51	Cu <sup>2+</sup> /Cu	+0,34
Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>	+1,36	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /H <sub>2</sub> S	+0,30
Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> /Cr <sup>3+</sup>	+1,33	Bi <sup>3+</sup> /Bi	+0,21
MnO <sub>2</sub> /Mn <sup>2+</sup>	+1,23	Sn <sup>4+</sup> /Sn <sup>2+</sup>	+0,15
O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	+1,23	S/H <sub>2</sub> S	+0,14
Br <sub>2</sub> /Br <sup>-</sup>	+1,07	H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	0,00
HNO <sub>3</sub> /NO	+0,96	N <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub>	-0,06
Hg <sup>2+</sup> /Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	+0,92	Sn <sup>2+</sup> /Sn	-0,14
Ag <sup>+</sup> /Ag	+0,80	Ni <sup>2+</sup> /Ni	-0,24
Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>	+0,77	Cr <sup>3+</sup> /Cr <sup>2+</sup>	-0,41
AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /AsO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	+0,56	Fe <sup>2+</sup> /Fe	-0,44
I <sub>2</sub> /I <sup>-</sup>	+0,54	Zn <sup>2+</sup> /Zn	-0,76
CO/C	+0,52	Al <sup>3+</sup> /Al	-1,66
O <sub>2</sub> /OH <sup>-</sup>	+0,40	Mg <sup>2+</sup> /Mg	-2,36

TAB.IV. Efektivní náboj jádra  $Z_{\text{ef}}$ 

<b>H</b>								<b>He</b>	
Z	1								2
1s	1,00								1,69
<b>Li</b>	<b>Be</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>Ne</b>		
Z	3	4	5	6	7	8	9	10	
1s	2,69	3,68	4,68	5,67	6,66	7,66	8,65	9,64	
2s	1,28	1,91	2,58	3,22	3,85	4,49	5,13	5,76	
2p			2,42	3,14	3,83	4,45	5,10	5,76	
<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>	<b>Ar</b>		
Z	11	12	13	14	15	16	17	18	
1s	10,63	11,61	12,59	13,57	14,56	15,54	16,52	17,51	
2s	6,57	7,39	8,21	9,02	9,82	10,63	11,43	12,23	
2p	6,80	7,83	8,96	9,94	10,96	11,98	12,99	14,01	
3s	2,51	3,31	4,12	4,90	5,64	6,37	7,07	7,76	
3p			4,07	4,29	4,89	5,48	6,12	6,76	

TAB.V. První a vyšší ionizační energie  $I_n$  (hodnoty v eV\*)

<b>H</b>								<b>He</b>
13,60								24,58
								54,40
<b>Li</b>	<b>Be</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>Ne</b>	
5,39	9,32	8,30	11,26	14,53	13,61	17,42	21,56	
75,62	18,21	25,15						
	153,85	37,92						
		259,30						
<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>	<b>Ar</b>	
5,14	7,64	5,98	8,15	10,48	10,36	13,01	15,76	
47,29	15,03	18,82						
	80,12	28,44						
		119,96						
<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Ga</b>	<b>Ge</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>	<b>Br</b>	<b>Kr</b>	
4,34	6,11	6,00	8,13	9,81	9,75	11,84	14,00	
31,81	11,87							
	51,21							
<b>Rb</b>	<b>Sr</b>	<b>In</b>	<b>Sn</b>	<b>Sb</b>	<b>Te</b>	<b>I</b>	<b>Xe</b>	
4,18	5,69	5,79	7,34	8,64	9,01	10,45	12,13	
27,5	11,03							
<b>Cs</b>	<b>Ba</b>	<b>Tl</b>	<b>Pb</b>	<b>Bi</b>	<b>Po</b>	<b>At</b>	<b>Rn</b>	
3,89	5,21	6,11	7,42	7,29	8,43	10,75	10,74	
25,1	10,00							
	<b>Ra</b>							
	5,28							
	10,15							

\* 1 kJ . mol<sup>-1</sup> = 96,485 eV



TAB.VI. Elektronová afinita  $A_e$  (hodnoty v eV)

H								He
0,754								-0,5
Li	Be	B	C	N	O	F		Ne
0,618	-0,5	0,277	1,263	-0,07	1,461	3,399		-1,2
					-6,75			
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl		Ar
0,548	-0,4	0,441	1,385	0,747	2,077	3,617		-1,0
					-5,51			
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
0,502	-0,3	0,30	1,2	0,81	2,021	3,365		-1,0
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
0,486	-0,3	0,3	1,2	1,07	1,971	3,059		-0,8

TAB.VII. Kovové poloměry (hodnoty odpovídají koordinačnímu číslu 12 a udány jsou v pm)

Li	Be													
157	112													
Na	Mg											Al		
191	160											143		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga		
235	197	164	147	135	129	137	126	125	125	128	137	153		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	
250	215	182	160	147	140	135	134	134	137	144	152	167	158	
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
272	224	172	159	147	141	137	135	136	139	144	155	171	175	182

TAB.VIII. Kovalentní poloměry atomů některých prvků

Atom	Vazba		
	jednoduchá	dvojná	trojná
H	29		
F	64		
Cl	99		
Br	104		
I	113		
O	66	57	51
S	104	94	87
Se	117	107	
Te	137	127	
N	70	60	54
P	110	100	93
As	121	111	
Sb	141	131	
C	77	66	60
Si	117	107	100
Ge	122	112	
Sn	140	130	
B	88	76	68

TAB.IX. Iontové poloměry (hodnoty v pm; čísla v závorkách udávají koordinační čísla iontů)

Li <sup>+</sup> (4) 59	Be <sup>2+</sup> (4) 27	B <sup>3+</sup> (4) 12	N <sup>3-</sup> 171	O <sup>2-</sup> (6) 140	F <sup>-</sup> (6) 133
Na <sup>+</sup> (6) 102	Mg <sup>2+</sup> (6) 72	Al <sup>3+</sup> (6) 53	P <sup>3-</sup> 212	S <sup>2-</sup> (6) 184	Cl <sup>-</sup> (6) 181
K <sup>+</sup> (6) 138	Ca <sup>2+</sup> (6) 100	Ga <sup>3+</sup> (6) 62	As <sup>3-</sup> 222	Se <sup>2-</sup> (6) 198	Br <sup>-</sup> (6) 196
Rb <sup>+</sup> (6) 149	Sr <sup>2+</sup> (6) 116	In <sup>3+</sup> (6) 79		Te <sup>2-</sup> (6) 221	I <sup>-</sup> (6) 220
Cs <sup>+</sup> (6) 170	Ba <sup>2+</sup> (6) 136	Tl <sup>3+</sup> (6) 88			

TAB.X. Molární vazebné energie

Vazba	Vazebná energie (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Vazba	Průměrná energie vazby (kJ.mol <sup>-1</sup> )	Vazba	Průměrná energie vazby (kJ.mol <sup>-1</sup> )
H - H	436	O - O	138	N - Cl	201
H - F	565	N - N	159	C - Cl	326
H - Cl	431	N = N	418	P - Cl	326
H - Br	364	C - C	348	S - Cl	276
H - I	297	C = C	619	O - Cl	205
F - F	155	C ≡ C	812	C = O	707
Cl - Cl	239	O - H	463	C ≡ O	1070
Br - Br	190	N - H	389	C - O	335
I - I	149	C - H	413	C = N	616
O = O	494	P - H	318	C ≡ N	879
N ≡ N	941	S - H	364	C - N	293
P - P	201	O - F	184	Si - O	466
P ≡ P	481	C - F	485	Si = O	640

TAB.XI. Tvary molekul

Koordinační číslo (počet elektronových párů vazebných a nevazebných)	Uspořádání	Hybridizace
2	lineární angulární	<i>sp</i> , <i>pd</i> , <i>sd</i> <i>sd</i>
3	trigonálně planární nesymetricky planární trigonálně pyramidální	<i>sp</i> <sup>2</sup> , <i>p</i> <sup>2</sup> <i>d</i> <i>spd</i> <i>pd</i> <sup>2</sup>
4	tetraedrické nepravidelně tetraedrické čtvercově planární	<i>sp</i> <sup>3</sup> , <i>sd</i> <sup>3</sup> <i>spd</i> <sup>2</sup> , <i>p</i> <sup>3</sup> <i>d</i> , <i>pd</i> <sup>3</sup> <i>p</i> <sup>2</sup> <i>d</i> <sup>2</sup> , <i>sp</i> <sup>2</sup> <i>d</i>
5	trigonálně bipyramidální tetragonálně pyramidální pentagonálně planární	<i>sp</i> <sup>3</sup> <i>d</i> , <i>spd</i> <sup>3</sup> <i>sp</i> <sup>2</sup> <i>d</i> <sup>2</sup> , <i>sd</i> <sup>4</sup> , <i>pd</i> <sup>4</sup> , <i>p</i> <sup>3</sup> <i>d</i> <sup>2</sup> <i>p</i> <sup>2</sup> <i>d</i> <sup>3</sup>
6	oktaedrické trigonálně prismatické trigonálně antiprismatické	<i>sp</i> <sup>3</sup> <i>d</i> <sup>2</sup> <i>spd</i> <sup>4</sup> , <i>pd</i> <sup>6</sup> <i>p</i> <sup>3</sup> <i>d</i> <sup>3</sup>

TAB.XII. Charakteristiky základních buněk ve 14 Bravaisových prostorových mřížích

Soustava	Typ mříže a její souměrnost	Relativní velikosti mřížových parametrů
triklinická (trojklonná)	$P \bar{1}$	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
monoklinická (jednoklonná)	$P 2/m$ $B(C) 2/m$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
rombická (kosočtverečná)	$P mmm$ $C(B,A) mmm$ $I mmm$ $F mmm$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
romboedrická (trigonální)	$R \bar{3} m$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
tetragonální (čtverečná)	$P 4/mmm$ $I 4/mmm$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
hexagonální (šesterečná)	$P 6/mmm$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
kubická (krychlová)	$P m \bar{3} m$ $I m \bar{3} m$ $F m \bar{3} m$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

TAB.XIII. Objem V základní buňky u krystalových soustav v trojrozměrném prostoru

Soustava	V
triklinická	$abc(1 + 2\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma)^{1/2}$
monoklinická	$abc \sin \beta$
ortorombická	$abc$
romboedrická	$a^2(1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha)^{1/2}$
tetragonální	$a^2c$
hexagonální	$a^2c(1 - \cos^2 120^\circ)^{1/2} = a^2c\sqrt{3/2}$
kubická	$a^3$

TAB.XIV. Prvky a operace souměrnosti a jejich symboly

Prvek symetrie	Symbol		Operace souměrnosti
	Hermannův-Mauguinův	Schoenfliesův	
Identita	1	$I, E$	rotace o $360^\circ$
Rotační osa	$n$	$C_n$	rotace o $360^\circ/n$
dvojčetná	2	$C_2$	o $180^\circ$
trojčetná	3	$C_3$	o $120^\circ$
čtyřčetná	4	$C_4$	o $90^\circ$
šestičetná	6	$C_6$	o $60^\circ$
Střed souměrnosti	1	$i$	inverze
Rovina souměrnosti	$m$	$\sigma$	zrcadlení
Rotačně inverzní osa	$\bar{n}$	$C_{ni}$	inverze s rotací o $360^\circ/n$
trojčetná	$\bar{3}$	$C_{3i}$	$120^\circ$
čtyřčetná	$\bar{4}$	$C_{4i}$	$90^\circ$
šestičetná	$\bar{6}$	$C_{6i}$	$60^\circ$

Rotačně reflexní osa čtyřčetná	$\tilde{n}$ $\tilde{4}$	$S_n$ $S_4$	zrcadlení s rotací o $360^\circ$ $90^\circ$
Šroubová osa dvojjčetná	$2_1$		rotace o $180^\circ$ s translací o $1/2$ mřížového vektoru rovnoběž- ného s osou
trojjčetná pravotočivá	$3_1$		rotace o $120^\circ$ s translací o $1/3$ m.v.
trojjčetná levotočivá	$3_2$		rotace o $120^\circ$ s translací o $2/3$ m.v.
čtyřčetná pravotočivá	$4_1$		rotace o $90^\circ$ s translací o $1/4$ m.v.
čtyřčetná obsahující 2- četnou rotační osu	$4_2$		rotace o $90^\circ$ s translací o $1/2$ m.v.
čtyřčetná levotočivá	$4_3$		rotace o $90^\circ$ s translací o $3/4$ m.v.
šestičetná pravotočivá	$6_1$		rotace o $60^\circ$ s translací o $1/6$ m.v.
šestičetná pravotočivá	$6_2$		rotace o $60^\circ$ s translací o $1/3$ m.v.
šestičetná obsahující 3- četnou rotační osu	$6_3$		rotace o $60^\circ$ s translací o $1/2$ m.v.
šestičetná levotočivá	$6_4$		rotace o $60^\circ$ s translací o $2/3$ m.v.
šestičetná levotočivá	$6_5$		rotace o $60^\circ$ s translací o $5/6$ m.v.
Skluzná rovina osní	$a$		zrcadlení s translací o $a/2$
osní	$b$		zrcadlení s translací o $b/2$
osní	$c$		zrcadlení s translací o $c/2$ nebo $(a+b+c)/2$ pro romboedrické osy
úhlopříčná	$n$		zrcadlení s translací $(a+b)/2$ nebo $(b+c)/2$ nebo $(a+c)/2$ nebo $(a+b+c)/2$ pro čtvercovou a kubickou soustavu
diamantová	$d$		zrcadlení s translací $(a+b)/4$ nebo $(b+c)/4$ nebo $(a+c)/4$ nebo $(a+b+c)/4$ pro čtverc. a kubic- kou soustavu

TAB.XV. Symboly bodových grup

Soustava	Schoenfliesův symbol	Mezinárodní symbol	
		úplný	zkrácený
triklinická	$C_1$	$\bar{1}$	$\bar{1}$
	$C_i$	$\bar{1}$	$\bar{1}$
monoklinická	$C_2$	2	2
	$C_s$	$m$	$m$
	$C_{2h}$	$2/m$	$2/m$
rombická	$D_2$	222	222
	$C_{2v}$	$mm2$	$mm2$
	$D_{2h}$	$2/m\ 2/m\ 2/m$	$mmm$
trigonální	$C_3$	3	3
	$C_{3i}$	3	3
	$D_3$	32	32
	$C_{3v}$	$3m$	$3m$
	$D_{3d}$	$3\ 2/m$	$3m$
tetragonální	$C_4$	4	4
	$S_4$	4	4
	$C_{4h}$	$4/m$	$4/m$
	$D_4$	422	422
	$C_{4v}$	$4mm$	$4mm$
	$D_{2d}$	$4\ 2m$	$4\ 2m$
	$D_{4h}$	$4/m\ 2/m\ 2/m$	$4/mmm$
hexagonální	$C_6$	6	6
	$C_{3h}$	6	6
	$C_{6h}$	$6/m$	$6/m$
	$D_6$	622	622
	$C_{6v}$	$6mm$	$6mm$
	$D_{3h}$	$6\ 2m$	$6\ 2m$
	$D_{6h}$	$6/m\ 2/m\ 2/m$	$6/mmm$
kubická	T	23	23
	$T_h$	$2/m\ 3$	$m\ 3$
	O	432	432
	$T_d$	$4\ 3m$	$4\ 3m$
	$O_h$	$4/m\ 3\ 2/m$	$m\ 3m$

TAB.XVI. Podmínky zařazení krystalů do soustav

Soustava	Minimum vnější symetrie krystalu
triklinická	osa jednočetná nebo jednočetná inverzní
monoklinická	osa dvojčetná nebo dvojčetná inverzní
rombická	tři osy dvojčetné navzájem kolmé nebo dvě osy dvojčetné inverzní navzájem kolmé
trigonální	osa trojčetná nebo trojčetná inverzní
tetragonální	osa čtyřčetná nebo čtyřčetná inverzní
hexagonální	osa šestičetná nebo šestičetná inverzní
kubická	čtyři osy trojčetné ve směru tělesových úhlopříček krychle

TAB.XVII. Krystalograficky význačné směry

Soustava	1. směr	2. směr	3. směr
triklinická	žádný směr není význačný; grupa je značena jedním symbolem, který odpovídá jednomu směru v krystalu		
monoklinická	význačným směrem je směr osy dvojčetné nebo dvojitě inverzní, který volíme podél souřadnicové osy $y$ nebo $z$		
rombická	směry tří navzájem kolmých os $x$ , $y$ , $z$		
trigonální	směr trojčetné osy, podél osy $z$	směr kolmý k 1. směru, podél osy $y$	směr kolmý k 1. směru, svírající úhel $30^\circ$ s 2. směrem
tetragonální	směr čtyřčetné osy, podél osy $z$	směr kolmý k 1. směru, podél osy $y$	směr kolmý k 1. směru, svírající úhel $45^\circ$ s 2. směrem
hexagonální	směr šestičetné osy, podél osy $z$	směr kolmý k 1. směru, podél osy $y$	směr kolmý k 1. směru, svírající úhel $30^\circ$ s 2. směrem
kubická	směr jedné ze tří navzájem kolmých os $x$ , $y$ , $z$	směr některé z tělesových úhlopříček krychle	směr některé ze stěnových úhlopříček krychle

TAB.XVIII. Vztah mezi koordinačním číslem, koordinačním útvarem a poměrem iontových poloměrů

$r_K/r_A$	Koordinační číslo	Koordinační útvar
0,155 až 0,225	3	trojúhelník
0,225 až 0,414	4	tetraeder
0,414 až 0,732	6	oktaeder
0,732 až 1,0	8	krychle

TAB.XIX. Základní strukturální typy

Strukturální typ	Prostorová grupa	Počet vzorcových jednotek v základní buňce	Koordinační čísla
měď (Cu)	$Fm \bar{3} m$	4	12
hořčík (Mg)	$P6_3/mmc$	2	12
wolfram (W)	$Im \bar{3} m$	2	8
$\alpha$ -polonium ( $\alpha$ -Po)	$Pm \bar{3} m$	1	6
diamant (C)	$Fd \bar{3} m$	8	4
grafit (C)	$P6_3/mmc$	4	3
chlorid sodný (NaCl)	$Fm \bar{3} m$	4	Na: 6; Cl: 6
chlorid cesný (CsCl)	$Pm \bar{3} m$	1	Cs: 8; Cl: 8
sfalerit (ZnS)	$F4 \bar{3} m$	4	Zn: 4; S: 4
wurtzit (ZnS)	$P6_3mc$	2	Zn: 4; S: 4
nikelin (NiAs)	$P6_3/mmc$	2	As: 6; Ni: 6+2
fluorit (CaF <sub>2</sub> )	$Fm \bar{3} m$	4	Ca: 8; F: 4
rutil (TiO <sub>2</sub> )	$P4_2/mmm$	2	Ti: 6; O: 3
perovskit (CaTiO <sub>3</sub> )	$Pm \bar{3} m$	1	Ca: 12; Ti: 6
spinel (MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	$Fd \bar{3} m$	8	Mg: 4; Al: 6
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	$Pmmm$	1	Y: 8; Ba: 4 Cu <sup>II</sup> : 4; Cu <sup>I</sup> : 5