**ANORGANICKÁ CHÉMIA**

**1. prednáška**

**I. Prvky nekovových vlastností (vodík, vzácne plyny)**

**Chemická periodicita**

* Dlhá forma periodickej sústavy: 18 skupín, 7 periód
* Dlhá forma, americká a európska konvencia

**Fyzikálne vlastnosti prvkov v tuhej fáze**

* atómové polomery, ionizačné energie, elektrónové afinity – periodické opakovanie v závislosti od protónového čísla, grafické vyjadrenie

**Chemické vlastnosti prvkov**

* bez podobnej kvalifikácie ako fyzikálne vlastnosti
* vzájomné súvislosti medzi prvkami = **chemická periodicita**

1. **periodicita oxidačných čísel**

* **maximálny oxidačný stupeň hlavných skupín** – rovný počtu elektrónov na valenčnej vrstve (číslo skupiny)
* **minimálny oxidačný stupeň prvkov IV. až VII. hlavnej skupiny** – rovný číslu hlavnej skupiny mínus

1. **odlišné vlastnosti 2. periódy od vyšších periód**

* Li až F – bez energeticky blízkych voľných d-orbitálov, ktoré by sa mohli podieľať na chemickej väzbe

1. **Diagonálna podobnosť**

* Chemická podobnosť: Li → Mg, Be → Al, B → Si

1. **Zmeny oxidačného stavu o dve jednotky**

* V dôsledku elektrónových párov – zmena oxidačného stavu o dva – napr. IF, IF3, IF5, IF7

1. **Vplyv inertného páru**

* **Prvky 6. periódy** – stabilita oxidačného stavu o dve jednotky nižšieho ako je charakteristický oxidačný stav danej skupiny = inertný elektrónový pár
* **Oxidačné číslo:** +I
* **Prvky:** Tl, Pb, Bi, Po, At
* **Zlúčeniny:** AlI3, TlI3 (jodid hlinitý, trijodid tálny)

1. **Zmeny v elektropozitívnom/elektronegatívnom charaktere prvkov v skupinách a periódach**

* **Skupiny** – rast elektropozitívneho charakteru so stúpajúcim protónovým číslom → pokles stálosti vyšších oxidačných stavov, rast stálosti nižších oxidačných stavov
* **Periódy** – rast elektronegatívneho charakteru prvku prechodom od I. k VII. Skupine

1. **Zmeny acidobázického charakteru prvkov a ich oxidov**

* Súvis s ich kovovým/nekovovým charakterom → elektropozitívny/elektronegatívny charakter

**PSP**

* Nárast elektronegatívneho charakteru v smere →
* Nárast nekovového charakteru a kyslosti prvkov a oxidov v smere →
* Vzrast elektropozitívneho charakteru v smere ↓
* Vzrast kovového charakteru v smere ↓

**Zastúpenie prvkov v zemskej kôre**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Prvok** | **Zastúpenie** | **prvok** | **Zastúpenie** |
| **O** | 49,5% | **Cl** | 0,19% |
| **Si** | 25,8% | **N** | 0,03% |
| **Al** | 7,54% | **C** | 0,087% |
| **Fe** | 4,7% | **Cu** | 0,01% |
| **Ca** | 3,38% | **Zn** | 0,01% |
| **Na** | 2,63% | **Hg** | 10-50% |
| **K** | 2,44% | **Au** | 10-70% |
| **Mg** | 1,95% |  |  |
| **H** | 0,88% |  |  |
| **Ti** | 0,41% |  |  |
| **Celkom** | 99,23% |  | 0,77% |

* Vesmír: H > D (deutérium) >> He >> ...

**VODÍK (1s1)**

* Umiestnenie v PSP
* **1. skupina:**
* podobne ako alkalické kovy – 1 valenčný elektrón, tvorba H+ - nie v tuhách látkach
* bez kovového charakteru → extrémne podmienky (vysoký tlak) – kovové vlastnosti
* **17. skupiny:**
* Podobne ako halogény – potrebný 1 elektrón na zaplnenie valenčnej vrstvy – tvorba H- (nie v roztokoch ako halogény)
* Tvorba dvojatómových molekúl
* Osobité chemické vlastnosti

1. **Výskyt**

* Najjednoduchší prvok, najrozšírenejší prvok vo vesmíre (70% hmotnosti vesmíru – slnko, hmloviny)
* 9. najrozšírenejší prvok v zemskej kôre (podoba zlúčenín) –
* Nie je v atmosfére (slabá gravitácia Zeme – inak na Saturne, Jupiteri, ...)
* Exotermická reakcia – vznik H2: 2H(g) → H2(g) deltaH0= - 436kJ
* Molekulový vodík - bezfarebný, nejedovatý, bez zápachu

1. **Vlastnosti**
2. **Spôsob väzby**

* **Odtrhnutie elektrónu**
* Katión H+ (protón)
* Vysoká I (-13,6eV) – oveľa vyššia ako u alkalických kovov
* Zlúčeniny – bez stretnutia s protónom
* Tvorba len v prostredí – molekuly viazané s H+ pomocou voľných elektrónových párov
* H+(g) + H2O(aq) → H3O+(aq) deltaH = -1121kJ (solvantačná entalpia – štiepenie kovalentnej väzby atomu vodíka)
* **Prijatie elektronu**
* Anion H-
* Elektronová afinita H – kladná, pomerne nízka (0,7eV) – tvorba aniónu len s najmenej elektronegatívnymi prvkami

1. **Tautoméria**

* NH2OH (hydroxylamín)
* **Akceptor ako aj elektronového páru:**
* H+ + NH3 → NH4+
* H- + B2H6 → 2BH4-
* **Lokalizovaná kovalentná väzba**
* Nepolárna (H2)
* Polárna – x(H) = 2,1 – vodíkový atóm môže byť kladná/záporná zložka zlúčenín
* **Symetria 1s orbitálu a x(H)** – možnosť tvorby delokalizovaných elektrónovodeficitných väzieb sprostredkovaných troj-/viaccentrovými väzbovými orbitálmi, napr. B2H6
* **Tvorba vodíkových mostíkov:** X...H

1. **Jednoduchá látka**

* **Nízke teploty** – kondenzácia na bezfarebnú pohyblivú kvapalinu (b. v. -252,9°C)
* **Var pri nízkom tlaku** – stuhnutie kvapaliny → priehľadná látka podobná ľadu s hcp štruktúrou (b. t. -259,2°C)
* Najľahší zo všetkých plynov → malé rozmery – ľahká difundácia pórovitými stenami
* Slabo rozpustný vo vode (dipólový moment H = 0, voda nie) a rozpúšťadlách
* Dobre rozpustný v Pd

1. **Atómový vodík**

* H2(g) → 2H(g) deltaH = 438,1kJ – tvorba 4) až pri vyšších teplotách (pri p =101 325Pa je pri cca 2000°C 1% H, 3000°C 9%)
* Rýchla rekombinácia (0,3s)
* Atómový vodík – reaktívnejší ako molekulový
* **Vodík v stave zrodu:** M + nH3O+ → Mn+ + nH + nH2O
* Silné redukovadlo: H+ + e- → H(g) E0 = -2,1V
* **Orto vs. para vodík:**
* 20K: 99,7% para
* Vyššia teplota: 75% orto
* Výskyt vodíka: vesmír - 1. miesto, zemská kôra – 9. miesto, ľudské telo – 3. miesto

1. **Izotopy vodíka**

* Prócium (11H), deutérium (D = 21H), trícium (T = 31H)
* **Výskyt**: H – 99,985%, D – 0,015%, T – radioaktívny s polčasom rozpadu 12,5roku (beta emisia)
* **Porovnanie vlastností H2O a D2O**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Vlastnosť** | **H2O** | **D2O** |
| **Molová hmotnosť (g/mol)** | 18g/mol | 20g/mol |
| **Bod topenia (°C)** | 0°C | 3,8°C |
| **Bod varu (°C)** | 100°C | 101,4°C |
| **Hustota pri 4°C (g/cm3)** | 1g/cm3 | 1,108g/cm3 |

* Rozdielna hmotnosť a bod varu → ťažká voda – ťažko oddeliteľná H2O frakčnou destiláciou/elektrolýzou vody
* Toxicita deuterovanej vody (spomalenie rýchlosti prenosu D+ v porovnaní H+, napr. acidobázických enzymatických reakciách)

1. **Reaktivita**

* **Priame zlučovanie s mnohými prvkami pri vyšších teplotách**
* + F → reakcia pri teplote pod -200°C za výbuchu
* + Cl pri obyčajnej teplote a pri osvetlení
* + Br a I menej ochotne
* + O – účinok elektrickej iskry/zvýšenej teploty – tvorba vodnej pary za uvoľnenia veľkého množstva tepla – reťazový mechanizmus reakcie → zmes kyslíka a vodíka – pri vhodných podmienkach silne výbušná **(traskavý plyn)**
* **Redukčné vlastnosti:**
* PbO + H2 → Pb + H2O
* Fe2O3 + H2 → Fe + 3H2O
* WO3 + 3H2 → W + 3H2O
* 2AgCl + H2 → 2Ag + 2HCl
* Ag2S + H2 → 2Ag + H2S
* **Hydrogenačné reakcie:**
* CO + 2H2 → CH3OH

1. **Binárne zlúčeniny vodíka (binárne hydridy)** – 1. a 2. skupina -I, ostatné +I

* BeH2 – polymérny, B2H6 a CH4 – nepolárne molekuly, NH3, H2O a HF - polárne molekuly
* **Iónové:** 1. a 2. skupiny (okrem Be): -I, napr. hydrid lítny (LiH – b. t. 680°C)
* **Kovové:** 3.-5. skupina, Cr, Ni, Pd, Cu, Ag, Zn; +I
* **Molekulové:** Be, 13.-17. skupina; -án; +I
* **Neznáme:** Mo, W, 7.-9. skupina, Pt, Au, Cd, Hg, 18. skupina

1. **Iónové hydridy**

* H2 + alkalický kov/kov alkalických zemín (Ca, Sr, Ba) – priama reakcia

Li(s) + H2(g) → 2LiH(s)

Ca(s) + H2(g) →CaH2(s)

* Pevné látky s vysokými teplotami topenia
* H- - silná Bronstedova zásada

H-(aq) + H2O(l) → OH-(aq) + H2(g)

* **Použitie:** odstránenie stôp vody z organických zlúčenín
* Hydridy alkalických kovov – štruktúra NaCl

1. **Kovalentné hydridy**

* Molekulové hydridy – obsah diskrétnych molekúl (CH4, NH3)
* Hydridy s polymérnou štruktúrou, napr. s prvkami Be, Mg, Al, Ga, In, Tl (BeH2)x
* Elektronóvodeficitné väzby, trojcentrové molekulové orbitály
* Každý atóm Be – hybridizácia sp3 → hybridné orbitály prekryté a 1s atómom vodíka za vznik trojcentrových MO

1. **Intersticiálne hydridy**

* **Hydridy kovového typu**
* medzi atómami H a kovu – kovová väzba (prvky podskupiny Cr, Fe, Co)
* Schopnosť rozpúšťať vodík už pri normálnom tlaku (1 objem Pd rozpúšťa 900 objemov H)
* Reakcia medzi H a Pd – čistenie vodíka od iných plynov
* Krehké látky kovového vzhľadu s vodivými a polovodivými vlastnosťami
* **Hydridy prechodného typu**
* prechodný charakter medzi kovovou a iónovou väzbou (prvky podskupiny Sc, Ti, V, niektoré lantanoidy)
* pomer atómov vodíka k počtu atómov kovu – nie konštantné číslo, napr. TiH1,8 a TiH2

1. **Príprava vodíka**
2. **Najdôležitejšia priemyselná príprava za prítomnosti katalyzátora pri 900°C**

* C3H8(g) + 3H2O(g) → 3CO(g) + 7H2 ***(odstránenie CO skvapalnením pri nízkej teplote) - katalýza***

1. **Reakcia vodnej pary s rozžeraveným koksom**

* C(s) + H2O(g) → CO(g) + H2(g) ***vodný plyn***
* CO(g) + H2O(g) → CO2(g) + H2(g) ***syntézny plyn, adsorpcia CO2 vo vode pod tlakom***

1. **Reakcia práškového železa a vodnej pary pri vyššej teplote**

* 3Fe(s) + 4H2O(g) → Fe3O4(s) + 4H2(g)
* Fe3O4(s) + 4CO(g) → 3Fe(s) + 4CO2(g) ***regenerácia***

1. **Laboratórne:** reakcia roztokov silných kyselín s neušľachtilými kovmi

* Fe + 2H3O+ → Fe2+ + H2 + 2H2O
* Zn(s) + 2HCl(aq) → ZnCl2(aq) + H2(g)

1. **Reakcie alkalických kovov/kovov alkalických zemín (Ca, Ba) s vodou** – príliš prudké, nevhodné na laboratórnu prípravu

* 2Na + 2H2O → 2Na+ + 2OH- + H2

1. **Reakcia roztokov hydroxidov alkalických kovov s kovmi, ktorých hydroxidy majú amfotérny charakter**

* Zn + 2OH- + 2H2O → (Zn(OH)4)2- + H2

1. **Rozklad hydridov**

* CaH2 + 2H2O → Ca(OH)2 + 2H2

1. Veľmi čistý vodík – **elektrolýza vody**
2. **Použitie:** syntéza amoniaku, syntéza metanolu, syntéza organických látok (hydrogenácia), hydrogenácia rastlinných olejov (pokrmové tuky), príprava kovov (redukcia), zváranie a tavenie kovov (kyslíkovodíkový plameň)
3. **Ekonomika založená na vodíku**

* Znižovanie zásob fosílnych palív – vodík ako alternatívny zdroj energie
* Náhrada benzínu, palivových článkov – žiadne splodiny
* Problém ekonomického získavania vodíka (**elektrolýza vs. solárna energia** – komplexy Ru)
* Problém uskladnenie (intersticiálne hydridy, MOF)
* Pokrokové technológie – H2 palivové články pre automobily

1. **Vodík a vodíkové technológie**

* **Čistý zdroj energie:** 2H2 + O2 → 2H2O
* Nevyčerpateľný

**VZÁCNE PLYNY**

* Existencia potvrdená na konci 19. st.
* Vzácne plyny, inertné plyny (rare, inert, ... noble)

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **PRVOK** | **KONFIGURÁCIA** | **I (kJ/mol)** | **b. v. (K)** |
| **He** | 1s2 2p6 | 2 360kJ/mol | 4,2K |
| **Ne** | 2s2 2p6 | 2 078kJ/mol | 27,1K |
| **Ar** | 3s2 3p6 | 1 519kJ/mol | 87,3K |
| **Kr** | 4s2 4p6 | 1 349kJ/mol | 120,3K |
| **Xe** | 5s2 5p6 | 1 169kJ/mol | 166,1K |
| **Rn** | 6s2 6p6 | 1 036kJ/mol | 208,2K |

* **Do 1962** – žiadna zlúčenina vzácneho plynu
* **Klatráty**
* častice obsahujúce vzácne plyny
* hydráty približného zloženia X\*6H2O (X = Ar, Kr, Xe)
* atómy vzácnych plynov uväznené v štruktúre ľadu
* **1868** – nová spektrálna čiara v slnečnom spektre neodpovedajúca žiadnemu známemu prvku
* **Norman Lockyer** – objav zvláštnej čiary v slnečnom spektre, objav He
* **William Ramsay, 1895** – izolácia He na Zemi
* Hélium – gr. Helios = Slnko
* Neón – gr. Neos = nový
* Argón – gr. Argos = neaktívny
* Kryptón- gr. Kryptos = skrytý
* Xenón – gr. Xenos = čudný, zvláštny
* Rn – pomenovaný podľa rádia ako produkt jeho rozpadu
* He, Ne, Ar, Xe, Rn – lasery, výbojky
* He, Ar – inertné prostredie pri syntézach, uchovávaní produktov, ...
* He – chladenie na nízke teploty (napr. CERN), balóny – nízka hustota, nehorľavosť

1. **Hélium**

* Kvapalina len pri najnižších teplotách
* Pevná látka pri teplote okolo 2K a tlakoch niekoľko desiatok atmosfér
* Plynné hélium pri tlaku 1 atm – kondenzácia pri 4,2K za tvorby kvapaliny hélium I (He-I), pri ochladení pod 2,2K – **vznik hélia II** (He-II - zmena vlastností)
* **Hélium II**
* veľmi dobrý tepelný vodič, lepší ako hélium I a striebro pri laboratórnej teplote
* pokles viskozity skoro na 0 → supratekuté
* v otvorenej nádobe „lezie po stenách“ – pretekanie cez okraje nádoby
* do 1962 známe dvojatómové častice He2+, Ar2+
* 1962 – Neil **Barlett – syntéza fluoridov Xe**
* Pozorovanie, že PtF6 je schopné zoxidovať O2 na tuhú látku a ionizačná energia O2 je schopná Xe
* Príprava Xe+(PtF6)- prvej zlúčeniny vzácneho plynu
* Priama reakcia Xe s F – vznik zlúčením s oxidačným stavom +II, +IV, +VI

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | **XeF2** | **XeF4** | **XeF6** |
| **b. t. (°C)** | 129°C | 117°C | 49°C |

* XeF6 + H2O → 6HF + XeO3 (nestabilné a explozívne oxidy)
* XeO3 + OH- → HXeO4-
* XeF4 + H2O → XeOF2 + 2HF
* XeF6 + H2O → XeOF4 + 2HF
* **Adičné zlúčeniny:** XeF2(s) + SbF5(l) → (XeF)+(SbF6)-(s)
* **Komplexné zlúčeniny**: Cs(XeF7), Cs2(XeF8)
* **Silné oxidačné vlastnosti v kyslom prostredí**

**H+:** H4XeO6 → XeO3 → Xe

XeF6 → Xe

**OH-:** HXeO63- → HXeO4- → Xe

* **Soli:** Na4XeO6\*nH2O, BaKrO4
* **Organoxenónové zlúčeniny**
* Xe(C6F5)2
* XeF2 +B(C6F5)2 → (C6F5Xe)+(F3BC6F5)-
* Zlúčeniny Kr, Rn – zriedkavé, málo preskúmané

**HALOGÉNY (HALOVÉ PRVKY)**

* F, Cl, Br, I, At (v danom okamihu 25g v zemskej kôre, t½ = 8 hod.)

**Tvorba väzieb:**

1. **Elektrónová konfigurácia ns2np5 (ns2npx2npy2npz1 )**

* do elektrónovej konfigurácie najbližšieho vzácneho plynu - bez jedného elektrónu
* tendencia dosiahnuť stabilnú elektrónovú konfiguráciu - vznik aniónov X- (NaCl, LiF...)/vytvorením kovalentnej väzby –X (HCl, CCl4 ...)
* **fluór, F** – najelektronegatívnejší prvok, zlúčeniny s inými prvkami - v podobe aniónu
* **fluoridy** - iónový charakter, ostatné halogenidy kovalentný (H-F na 60% iónová väzba; H-Cl na 20% iónová, H-I je takmer nepolárna)
* **X2** – nepolárna kovalentná väzba
* **F** - vysoká elektronegativita → vždy len jedna väzba; výnimka katión **fluóronia H2F+**
* **Cl, Br** – maximálne 5 sigma väzieb, **I** – maximálne 7 sigma väzieb zapojenie d orbitálov do tvorby väzieb
* **vodíkové mostíky:**
* H - - - F (HF2- - stabilné aj v roztoku)
* H - - - Cl v tuhom stave
* H - - - Br; H - - -I – slabé a nepravdepodobné
* **Oxidačné stupne –I až VII:**
* F len –I a 0
* Cl, Br, I kladné oxid. stupne len s elektroneg. prvkami ako O,F

**Prehľad oxidačných čísel u halogénov**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **VII** | x | Cl2O7, HClO4 | HBrO4 | H5IO6, NaIO4 |
| **VI** | **x** | ClO3 | **x** | **x** |
| **V** | **x** | HClO3 | HBrO3 | HIO3 |
| **IV** | **x** | ClO2 | BrO2 | **x** |
| **III** | **x** | HClO2 | BrF3 | I(ClO4)3 |
| **II** | **x** | **X** | **x** | **x** |
| **I** | **x** | Cl2O, HClO | Br2O, HBrO | HIO |
| **0** | F2 | Cl2 | Br2 | I2 |
| **-I** | HF, KF, F2O | HCl, KCl | HBr, KBr | HI, KI |

**Väzbové možnosti**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Iónová** |  | HF, NaF, NaCl, CaCl2 |
| **kovalentná oktetová** | 1sigma + 3VEP | HX, X2, SF6, CCl4, PI3 |
|  | 2sigma + 2VEP | [H2F]+, komplexy s F ako mostíkom |
| **kovalentná nadoktetová** |  |  |
| * **sp3** | 4sigma + 2píd | ClO4- |
|  | 3sigma + 2píd + 1VEP | ClO3- |
|  | 2sigma + 2píd + 2VEP | ClO2- |
| * **sp3d** | 4sigma + 1píd + 1VEP | IO2F2- |
|  | 3sigma + 2píd | ClF3 |
|  | 2sigma + 3píd | ICl2- |
| * **sp3d2** | 6sigma + 3píd | IO65- |
|  | 5sigma + 1VEP | IF5 |
|  | 4sigma + 2VEP | ICl4- |
| * **fsp3d2** | 7sigma | IF7 |

* VEP = voľný elektrónový pár

**Halogény ako jednoduché látky:**

* dvojatómové molekuly
* všetky skupenské stavy
* Jedna sigma väzba
* Nakresli obrázok
* všetky halogény majú rovnakú chemickú štruktúru ⇒ bt závisia od hmotnosti molekúl
* väzba F-F je slabšia ako Cl-Cl

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | **Fluór** | **Chlór** | **Bróm** | **Jód** |
| **Farba** | Zelenožltá | Žltozelená | Červenohnedá | Sivočierna, v parách fialová |
| **bt / °C** | -219,62 | -100,98 | -7,2 | 113,5 |
| **bv / °C** | -188,14 | -34,6 | 58,78 | 184,35 |
| **Disoc. energia X2 = 2X(kJ.mol-1)** | 130\* | 241,8 | 190,4 | 149 |
| **Elektrónová afinita (ev)** | 3.62\* | 3.82 | 3.54 | 3.23 |

* súvis s atómovým polomer

**Rozpustnosť**

* dobre rozpustné v nepolárnych rozpúšťadlách, vo vode menej **(1dm3 vody pri 20 °C, 2,3 dm3 chlóru → chlórová voda)**
* pri nižších teplotách – vznik kryštalických hydrátov chlóru, brómu a jódu vo vode
* **jód** - dobre rozpustný v KI za tvorby I3-, etanole, CS2, hexáne - modrý adsorpčný produkt so škrobom

**Reaktivita**

* veľmi reaktívne látky - **najviac reaktívny:** F, s vodíkom – reakcia už pri -252°C za výbuchu
* 2H2O + 2 F2 → 4 HF + O2
* SiO2 + 2 F2 → SiF4 + O2
* **F** - zlúčenie s Br, S, P Si, C, kovmi za vzniku plameňa, niektoré kovy (Cu, Ni) - oproti fluóru pomerne stále **(pasivácia vrstvičkou fluoridu)**
* **Cl** – priama reakcia so skoro všetkými kovmi aj nekovmi **(P, Sb, kovy, v chóre zápalné)**
* **Br, I -** menej reaktívne ako Cl
* Všetky halogény s oxidačnými vlastnosťami, **pokles od F2 k I2**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | **F2** | **Cl2** | **Br2** | **I2** |
| **Štandardný potenciál X2/X-** | 2,87 | 1,36 | 1,06 | 0,53 |

* **Izotopy: 199F** (jeden stabilný, ostatné rádioaktívne); **3517Cl (75,4%), 3717Cl (24,6%); 7935Br (50,5%), 8135Br (49,5%); 12753I** (jeden stabilný, ostatné rádioaktívne)

**Zlúčeniny s vodíkom - halogénvodíky**

* Bezfarebné ostro páchnuce plyny
* ľahké skvapalnenie
* polarita a pevnosť väzby H-X – pokles od F k I, pokles termickej stálosti
* pomerne vysoké body varu, hlavne u HF **(vodíkové väzby)**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | **HF** | **HCl** | **HBr** | **HI** |
| **Bod varu / °C** | 19,54 | -84,9 | -67 | -35,38 |

* **príprava:**
  1. ***priama reakcia prvkov (neexplozívny priebeh sa zaručuje v špeciálnych horákoch)***
  2. ***reakcia neprchavej kyseliny s halogenidmi kovov***

CaF2 + H2SO4 ––––> CaSO4 + HF

NaCl + H2SO4 ––––> Na2SO4 + HCl

* 1. ***HBr a HI hydrolýzou halogenidov fosforu***

PBr3 + H2O ––––> H3PO3 + HBr

* všetky HX - **dobre rozpustné vo vode nasýtené roztoky:** 50% HF, 40% HCl, 65% HBr, 70% HI
* **Predajné preparáty:** 40% HF, 36% HCl, 48% HBr, 57% HI
* **HF** – slabá kyselina: HF + H2O → H3O+ + F- pKk = 3,14, veľmi jedovatá: SiO2 + 4HF → SiF4 + 2H2O, leptanie skla, toxická
* **HCl, HBr, HI (najsilnejšia)** – veľmi silné kyseliny, sila rastie s donorovým číslom, ***možná oxidácia na Br2 a I2, I3- = hnedé sfarbenie***

**Halogenidy**

* zlúčeniny halogénov s menej elektronegatívnymi prvkami

1. **iónové:** fluoridy kovov a chloridy, bromidy (iodidy) alkalických kovov a kovov alkalických zemín a niektorých prechodných kovov **(SrF2, ZnF2, NaCl, CsCl..)**

* vysoké teploty topenia a varu
* v roztavenom stave vykazujú elektrickú vodivosť
* **kovalentnosť** – rast s atómovým polomerom, od fluoridov k iodidom **(CaF2 – iónový, CaCl2, CaBr2 – deformovaná štruktúra rutilu, CaI2 – štruktúra iodidu kademnatého)**

1. **s nekonečnou atómovou štruktúrou** – atómy kovu a halogénu spojené kovalentnou väzbou do nekonečných reťazcov **(CuCl2)**
2. **halogenidy molekulové** – individuálne molekuly konečne veľkosti

* molekulová štruktúra – zachované aj v tuhom stave
* malé mriežkové energie **(prchavé, sublimácia, ...)**
* Halogenidy kovov vo vysokom ox. stupni, halogenidy nekovov a polokovov **(TiCl4, SnCl4, HgCl2)**
* **Príprava:**
  1. ***Priama syntéza z prvkov:***

Zn + 2HCl → ZnCl2 + H2

* 1. ***Rozpúšťanie prvkov v halogénvodíkoch:***

2Fe + 3 Cl2 → FeCl3

Hg + I2 → HgI2

* 1. ***Reakcia oxidov, hydroxidov solí s halogenvodíkovou kyselinou:***

Ag2O + 2HF → 2AgF + H2O

KOH + HCl → KCl + H2O

CaCO3 + 2HBr → CaBr2 + H2O + CO2

* 1. ***Účinkom halogénvodíkových kyselín na roztoky solí kovov (slabo rozpustné soli):***

AgNO3 + HCl → AgCl + HNO3

* 1. ***Zahrievanie oxidov s uhlíkom v prostredí chlóru alebo chloridu uhličitého:***

SiO2 + 2C + 2Cl2 → SiCl4 + 2CO2

BeO + 2CCl4 → 2BeCl2 + CO2

* 1. ***Zahrievanie oxidov v zmesi chloridu sírneho a chlóru - hlavne chloridy lantanoidov:***

4Lu2O3 + 3S2Cl2 + 9Cl2 → 8LuCl3 + 6SO2

* **Niektoré vlastnosti halogenidov:**
* dobrá rozpustnosť vo vode, väčšinou úplne ionizované na hydratované katióny kovov a halogenidové anióny - vo vode rozpustné halogenidy vo forme kryštalohydrátov LiCl×H2O, MgCl2×6H2O, MnCl2×4H2O, CoCl2×6H2O, BaCl2×2H2O ...
* **slabo rozpustné:** halogenidy CuI , AgI , TlI , PbII **(biela zrazenina AgCl – dôkaz chloridov)**
* **chloridy, bromidy a iodidy alkalických kovov a kovov alkalických zemín:** bez hydrolýzy fluoridov – čiastočne hydrolyzované v dôsledku zásaditosti aniónu F
* molekulové halogenidy – **silná hydrolýza:**

TiCl4 + 2H2O → TiO2 + 4HCl

SbCl3 + H2O → SbOCl + 2HCl

F- + H2O → HF + OH

* donory el. párov, jednofunkčné ligandy [BF4]-, [CoBr4]-, [AlF6]3-, …

**Kyslíkaté zlúčeniny**

1. **F2:**
2. ***Difluorid kyslíka, OF2***

* Príprava zavádzaním fluóru do 2% roztoku NaOH

2F2 + 2NaOH ––––> 2NaF + OF2 + H2O

* Svetložltý jedovatý plyn, pomerne stály, neexplozívny silné oxidačné činidlo, s hydroxidmi alkalických kovov reaguje za uvoľňovania kyslíka

1. **Cl2:**
2. ***oxid chlórny, Cl2O***

* žltočervený plyn (bv = 2°C) – zahrievanie: rozklad za výbuchu
* zalomená štruktúra

HgO + 2Cl2 ––––> Cl2O + HgCl2

* dobre rozpustná vo vode na HClO

1. ***Kyselina chlórna, HClO***

* veľmi slabá (pKk = 7,47 pri 25°C), nestála kyselina
* rozklad na chlór a kyselinu chlorečnú
* vznik spolu s HCl zavádzaním chlóru do vody

Cl2 + 2H2O ––––> HClO + H3O+ + Cl

1. ***Soli, chlórnany*** – vznik zavádzaním chlóru do vodných roztokov hydroxidov

Cl2 + 2OH- ––––> ClO- + H2O + Cl

* ***chlórnany - silné oxidačné činidlá:*** ClO- + H2O + 2e ––––> Cl- + 2OH-, E° = 0.89 V
* ***NaClO, KClO*** – bieliace prostriedky bielenie a dezinfekcia, bazény
* ***Ca(ClO)2*** - súčasť chlórového vápna, bielenie a dezinfekcia, bazény
* ***Zahrievanie*** – disproporciácia na chlorečnany a chloridy: 3ClO- → ClO3- + 2Cl-

1. ***Kyselina chloritá, HClO2***

* silnejšia než chlórna, veľmi nestála, známa je len vo veľmi zriedených roztokoch

Ba(ClO2)2 + H2SO4 → BaSO4 + 2HClO2

* ***silné oxidačné účinky***

HClO2 + 2H+ + 2e → HClO + H2O E°=1,64V

* ***Soli chloritany - silné oxidačné činidlá***

ClO2- + 2H+ + 2e → ClO- + 2OH- E° = 0,66V

* Zahrievaním disproporcionujú na chlorečnany a chloridy 3ClO2- → 2ClO3- + Cl-

1. ***Oxid chloričitý, ClO2***

* zelenožltý plyn, ľahká kondenzácia na červenohnedú kvapalinu
* Veľmi nestály, explozívny
* Stálejšie vodné roztoky
* lomený tvar - molekulový radikál

3KClO3 + 3H2SO4 ––––> 2ClO2 + HClO4 + 3KHSO4 + H2O

1. ***Kyselina chlorečná, HClO3***

Ba(ClO3)2 + H2SO4 ––––> BaSO4 + 2HClO3

* pri koncentrácii nad 40% nestála, rozklad na chlór a kyslík
* silná kyselina, v roztoku úplne ionizovaná
* Soli chlorečnany - **silné oxidačné činidlá (slabšie ako chlórnany a chloritany)**
* **Príprava** – zavádzanie chlóru do horúcich roztokov hydroxidov

3Cl2 + 6 OH- → ClO3- + 5Cl- + 3H2O

* **Zahrievanie** – rozklad na chloristany a chloridy

4KClO3 ––––> 3KClO4 + KCl

2KClO3 ––––> 2KCl + O2

* Oxidačné pôsobenie na mnohé organické látky
* ***Chlorečnan draselný*** - výroba zápaliek a traskavín
* ***Chlorečnanový anión*** - tvar trojbokej pyramídy

1. ***Oxid chlórový, Cl2O6***

* tmavočervená olejovitá kvapalina
* prevažne vo forme diméru
* nestály

1. ***Oxid chloristý, Cl2O7***

* bezfarebná olejovitá kvapalina
* Najstálejší spomedzi oxidov chlóru
* Po zahriatí – výbuch
* + voda = kyselina
* O3Cl-O-ClO3
* ***Z dehydratácie kyseliny chloristej účinkom oxidu fosforečného***

4HClO4 + P4O10 ––––> 4HPO3 + 2Cl2O7

1. ***Kyselina chloristá, HClO4***

* bezfarebná pohyblivá kvapalina
* Dobre miešateľná s vodou
* **najsilnejšia so všetkých známych kyselín (pKk = -11)**

KClO4 + H2SO4 ––––> HClO4 + KHSO4

* **silné oxidačné vlastnosti:**

ClO4- + 2H+ + 2e → ClO3- + H2O E°=1,19 V

* **Chloristany** – anión tvaru tetraédra, vznik termickým rozkladom chlorečnanov

4KClO3 ––––> 3KClO4 + KCl

* **chloristany** - oxidačné vlastnosti, malá reaktívnosť vzhľadom na stabilitu chloristanového iónu

1. **Br2:**
2. ***Oxidy: Br2O, BrO2, Br3O8***

* všetky sú stále len pri veľmi nízkych teplotách

1. ***Kyseliny: HBrO, HBrO3, HBrO4***

4KClO3 ––––> 3KClO4 + KCl

* ***Kyselina brómna, HBrO***
* veľmi slabá, nestála kyselina
* rozklad na bróm a kyselinu bromičnú
* Vznik spolu s HBr zavádzaním brómu do vody
* **Slabšia ako HClO**

Br2 + 2H2O ––––> HBrO + H3O+ + Br-

* ***Soli, brómnany*** – vznik zavádzaním brómu do vodných roztokov hydroxidov

Br2 + 2OH- ––––> BrO- + H2O + Br-

* Najdôležitejšia – ***kyselina******bromičná***
* Stálosťou a kyslosťou podobná kyseline chlorečnej

Br2 + 5HClO + H2O ––––> 2HBrO3 + 5HCl

* Soli: bromičnany, príprava analogická ako u chlorečnanov
* ***Kyselina bromistá*** – silná kyselina, vo vodnom roztoku stála do 55 % obsahu

1. **I2 :**
2. ***Oxidy:*** najpreskúmanejší I2O5 (Známe aj I2O4, I4O9, I2O7)
3. ***Kyseliny:*** HIO, HIO3 (a v tuhom stave), HIO4 (kyselina metajodistá), H5IO6 (kyselina ortojodistá)

* ***HIO***
* analógia prípravy s kyselinou chlórnou a brómnou, rovnováha posunutá doľava
* nestála - disporoporciácia na kyselinu jodičnú a jód
* **I2O5 - biely prášok – reakcia s vodou za vzniku kyseliny iodičnej**

2HIO3 ––––> I2O5 + H2O

* ***Kyselina jodičná***
* bezfarebné, sklovito lesklé kryštály
* Najstálejšia z kyslíkatých kyselín jódu
* **Stálejšia ako chlorečná a bromičná**

3I2 + 10HNO3 → 6HIO3 + 10NO + 2H2O

* **soli jodičnany** – analógia s chlorečnanmi a bromičnanmi zahrievaním pri 110°C → prechod na kyselinu trijodičnú, HI3O8
* ***Kyselina hydrogenjodistá (metajodistá), HIO4***
* Vznik dehydratáciou kyseliny pentahydrogenjodistej
* tetraedrický anión IO4- v jodistanoch v tuhom stave
* **V roztoku rýchlo viaže vodu:** IO4- + 2H2O → H4IO6
* ***Kyselina pentahydrogenjodistá (ortojodistá), H5IO6***
* slabá kyselina, bezfarebné kryštály dobre rozpustné vo vode, soli jodistany
* ***jodistany*** – vznik termickým rozkladom jodičnanov

5Ba(IO3)2 → Ba5(IO6)2 + 4I2 + 9O2

* ***Kyselina tetrahydrogendijodistá, H4I2O9***

Ba5(IO6)2 + 5H2SO4 → 5 BaSO4 + 2H5IO6

* vznik dehydratáciou kyseliny ortojodistej pri 80°C
* **Všeobecné trendy v reaktivite kyslíkatých zlúčenín halogénov:**
* všetky oxoanióny halogénov - silné oxidačné činidlá, hlavne v kyslých roztokoch
* **oxidácia** - rýchlejšia v prípade aniónov s nižším oxidačným číslom

***ClO4- < ClO3- < ClO2- ~ ClO- ~ Cl2***

* **vo vodných roztokoch** – disproporcionácia molekúl halogénov za vzniku chlórnanov a chloridov

X2 (aq) + 2OH- (aq) → XO- (aq) + X- (aq) + H2O(l)

* sklon k disproporcionačným reakciám
* **Vzájomné zlúčeniny halogénov**
* XYn (Y je halogén s nižším atómovým číslom, n – nepárne číslo 1-7)
* Príprava priamym zlučovaním prvkov: X2 + Y2 ––––> 2XY
* XY, XY3, XY5, XY7

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **XY - lineárna štruktúra** | ClF | bezfarebný plyn |
|  | BrF | svetlohnedý |
|  | IF | nestály z obyčajnej teploty |
|  | BrCl | len v rovnováhe s Cl2 a Br2 |
|  | ICl | rubínovočervené kryštály |
|  | IBr | hnedočervené kryštály |
| **XY3 – tvar písmena T** | ClF3 | bezfarebný plyn |
|  | BrF3 | žltozelená kvapalina |
| **XY3 – planárne štruktúra** | I2Cl6 | žlté kryštály |
| **XY5 - tetragonálna pyramída** | ClF5 | bezfarebný plyn |
|  | BrF5 | bezfarebná kvapalina |
|  | IF5 | bezfarebná kvapalina |
| **XY7 - pentagonálna bipyramída** | IF7 | bezfarebný plyn |

**Výskyt halogénov**

* reaktivita – bez voľného výskytu, v podobe zlúčenín, minerálov
* **Fluór:** fluorit (kazivec) CaF2, kryolit Na3AlF6, topás Al2(SiO4)F2 , apatit Ca5(PO4)3F; kosti a sklovina stavovcov; HF, freóny CCl2F2, teflon
* **Chlór:** chlorid sodný (kamenná soľ, halit) NaCl, morská voda v krvi človeka ako NaCl
* **Bróm:** vo forme bromidov v morskej vode a jazerách
* **Jód:** spolu s chlórom a brómom, vo forme jodičnanov v čílskom liadku; v štítnej žľaze

**Príprava:**

1. **Chlór:**

* K2Cr2O7 + 14HCl → 3Cl2 + 2CrCl3 + 2KCl + 7H2O
* 2KMnO4 + 16HCl → 5Cl2 + 2MnCl2 + 2KCl + 8H2O
* MnO2 + 4HCl → Cl2 + MnCl2 + 2H2O
* ***z chlórového vápna:*** Ca(ClO)2 + 2HCl → 2 HClO + CaCl2
* HClO + HCl → Cl2 + H2O
* elektrolýza vodného roztoku chloridu sodného

1. **bróm, jód**

* ***oxidácia bromidov a jodidov halogénom s nižším atómovým číslom:***

Cl2 + 2Br- → Br2 + 2Cl-

Br2 + 2I- → I2 + 2Br-

* ***oxidácia halogenidov burelom v kyslom prostredí:***

2X- + MnO2 + 4H3O+ → X2 + Mn2+ + 6H2O

1. **fluór:**

* elektrolýza fluoridov a HF v bezvodom prostredí

**XVI. skupina PSP – Chalkogény, ns2np4**

* chalkogény – odvodené z gr. = rudotvorné
* O, S, Se, Te, Po (rádioaktívny)

**Kyslík**

* + 1. **Tvorba väzieb**
* ***Elektrónová konfigurácia:*** O: (He) 2s22p4 (2s22px2py12pz1)
* Do elektrónovej konfigurácie najbližšieho vzácneho plynu – bez 2 elektrónov
* Tendencia dosiahnuť stabilnú elektrónovú konfiguráciu vznikom aniónov O2- (oxidy)/vytvorením najčastejšie dvoch kovalentných väzieb -O-, =O (H2O, CH3CHO, ...)
* Atóm kyslíka schopný tvoriť zlúčeniny s 1, 3/4 kovalentnými väzbami

1. **Iónová väzba**

* **Kyslík** – vysoká záporná hodnota druhej elektrónovej afinity (-7,3eV), t.j. pripojenie elektrónu k aniónu je obtiažne → s aniónom O2- sa stretávame len pri oxidoch najmenej elektronegatívnych prvkov na ionizáciu, ktorých je potrebná malá energia
* Príspevok mriežkovej energie pri ich vzniku

1. **Kovalentná väzba**

* **Nepolárna –** O2, H2O2, M2O2
* **Polárna –** vysoká elektronegativita kyslíka (x = 3,5), na kyslíku sústredený zlomkový záporný náboj
* **Dvojväzbový**
  + - 1. ***Dve jednoduché sigma väzby + 2 VEP (neekvivalentná sp3 hybridizácia)***

H2O, CH3CH2OH, ...

* + - 1. ***Jedna dvojitá väzba + 2 VEP (neekvivalentná sp3 hybridizácia)***

CH3CH2COOH

* **Jednoväzbový – *jedna jednoduchá sigma väzba + 3 VEP (formálny záporný náboj):*** OH-, O22-
* **Trojväzbový**
  + 1. ***Tri jednoduché sigma väzby + 1 VEP (formálny kladný náboj)***

H3O+, (Zn(H2O)4)2+ ... neekvivalentná sp3 hybridizácia

* + 1. ***Jedna sigma + 2 pí väzby a sp-hybridizácia***

CO, NO+

* **Štvorväzbový – *štyri**jednoduché sigma väzby + 0 VEP*:** ZnO, Zn4O(CH3COO)6

1. **Tvorba delokalizovaných pí-väzieb**

* **Ppí –** s prvkami druhej periódy, NO2-, NO3-, CO32-
* **Ppí-dpí** s prvkami tretej periódy XO4n- **(X = Cl, S, P, Cr, Mn, ...)**
* **Necelistvý poriadok takýchto väzieb –** 1,5; 1,33; ...
* **Dvojmocný katión O2+ -** odstránenie e z protiväzbových orbitálov pí\*2p: O2(PtF6)
* **Kyslík –** častá účasť v tvorbe väzieb vodíkových mostíkov

1. **Oxidačné čísla**

* -2: oxidy, -1: peroxidy, +2: OF2 **(difluorid kyslíka)**

1. **Kyslík ako jednoduchá látka**

* Bezfarebný plyn bez zápachu
* Kvapalné a tuhé skupenstvo – modrá farba
* Slabo rozpustný vo vode **(tvorba vodíkových mostíkov)**
* **O2 –** paramagnetický, 2 nespárené elektróny **(DOKRESLI OBRAZOK) -** v magnetickom poli majú magnetický moment
* Reaktívny prvok, silné oxidačné činidlo
* Priame zlúčenie s takmer všetkými prvkami **(výnimka – halogény, vzácne plyny, Au, Pt)**

**2H2(g) + O2(g) → 2H2O deltaH = -571,5kJ**

* Exotermické reakcie sprevádzanie vývojom svetla – horenie
* Hrdzavenie, práchnivenie, tlenie

1. **Výskyt**

* Najrozšírenejší prvok zemskej kôry (46 hmotnostných %), atmosféra (21 objemových %)
* Voda, horniny, živé organizmy **(biogénny prvok)**
* **Zmes troch izotopov:** 168O(99,759%), 178O(0,0374%), 188O(0,2039%)

1. **Príprava**

* Frakčná destilácia skvapalneného vzduchu
* Elektrolýza vody
* **Tepelný rozklad oxidov a solí v laboratóriu**

2KClO3(s) → 2KCl(s) + 3O2(g)

2H2O2(aq) → 2H2O(l) + O2(g)

**→ obe reakcie – katalyzované MnO2**

2HgO → 2Hg + O2

2KMnO4 → K2MnO4 + MnO2 + O2

* **Reakcia oxidov s koncentrovanou kyselinou sírovou**

2MnO2 + 2H2SO4 → 2MnSO4 + 2H2O + O2

4CrO3 + 6 H2SO4 → 2Cr2(SO4)3 + 6H2O + 3O2

1. **Použitie**

* Autogénne zváranie, rezanie kovov
* Dýchacie prístroje
* Raketové palivo

1. **OXIDY**

* **Z ľavej strany PSP** – tuhé, iónové, vysoké body topenia
* **O. polokovov a kovových prvkov zo stredu PSP** – tuhé, menej iónový charakter
* **O. nekovov a prvkov z pravej strany PSP** – kovalentné zlúčeniny **(plyny/kvapaliny pri izbovej teplote)**
* Kyslý charakter – rast v smere →, bázický charakter – rast smerom ↓
  + 1. **Iónové oxidy**
* existencia aniónu O2-, prevažne iónová väzba
* alkalické kovy, kovy alkalických zemín, lantanoidy, prechodné kovy v nízkom oxidačnom stupni
* vysoké body topenia
* O2- silná zásada – reakcia s vodou za vzniku OH-

1. **Zásadotvorné**

* O2- + H2O → 2OH-
* **MgO** – bez reakcie s vodou, reakcia s kyselinou

MgO(s) + 2H+(aq) → Mg2+(aq) + H2O(l)

* **M2O – Na2O, K2O, ...** – antištruktúra flouridu vápenatého
* **MO – MgO, CdO, MnO, FeO** – štruktúra chloridu sodného
* **M2O3 – La2O3, Ce2O3, Nd2O3** – kubická/hexagonálna štruktúrna oxidov vzácnych zemín **(k. č. 7, oktaéder s pyramidálnou stenou)**
  + 1. **Oxidy s nekonečnou atómovou štruktúrou**
* Atómy kyslíka a kovu – prepojené kovalentnými väzbami za vzniku trojrozmerných, rovinných/reťazových zoskupení
* Oxidy kovov so strednou/vyššou elektronegativitou **(viac ako 15)** a vyšším oxidačným číslom
* Oxidy polokovov a niektorých nekovov **(B, Si, Ge, Te)**
* Vysoké teploty topenia **(hlavne u 3D štruktúr)**
* Väčšina týchto oxidov – bez reakcie s vodou
* **Niektoré oxidy (ZnO, PbO, Al2O3) – amfotérne**

ZnO + 3H3O+ → Zn2+ + 3H2O

ZnO + 2OH- + H2O → (Zn(OH)4)2-

* Niektoré oxidy **(oxidy kovov vo vysokom oxidačnom stupni, oxidy polokovov alebo nekovov) –** kyselinotvorné

**MO - BeO, ZnO –** štruktúra wurtzitu

**MO2 – TiO2, MnO2, RuO2, GeO2, SnO2 –** štruktúra rutilu

**MO3 – WO3 –** štruktúra oxidu réniového **(Re vrcholy, O stredy hrán kocky)**

**M2O3 –** štruktúr korundu– O v najtesnejšom hexagonálnom usporiadaní, Al obsadzujú 2/3 oktaedrických dutín

* + 1. **Oxidy molekulové**
* Individuálne, prese definované molekuly, obsahujúce atóm kyslíka viazaný kovalentnou väzbou, napr. Cl2O, NO, CO, N2O4, P4O10
* Ľahko prchavé, väčšinou plynné pri vyššej relatívnej molekulovej hmotnosti kvapalné/tuhé
* **Akceptory elektrónových párov z vody za tvorby kyselín –** kyselinotvorné

SO3 + H2O → O3S-OH2 →O2S(OH)2

* **So zásadotvornými oxidmi –** reakcia za vzniku solí

CaO + SO3 → CaSO4

* + 1. **Oxidy podvojné**
* Obsah dvoch druhov atómov kovu, kombinovaných atómami kyslíka do 3D štruktúry
* **Perovskit – ABO3, napr. CaTiO3 (oxid vápenato-titaničitý)** – podobná štruktúre oxidu réniového, kde Re sú nahradené Ti a v strede kocky Cu → kombinácia veľkého A s malým B – SrTiO3, SrSnO3, LaCrO3
* **Ilmenit – ABO3, napr. FeTiO3 (oxid železnato-titaničitý)** – podobná štruktúre korundu, ak Al nahradíme striedavo Fe a Ti → vznik pri malých A i B - MnTiO3, CoTiO3
* **Spinel – AB2O4, napr. MgAl2O4 (oxid horečnato-dihlinitý)** – O obsadzujú kubickú štruktúru najtesnejšie usporiadaná mriežka, v dutinách sú umiestnené Mg a Al v pomere 1:2 → osmina tetraedrických dutín – Mg2+, polovica oktaedrických dutín – Al3+ → MnAlO4, FeAl2O4, CoAl2O4, aj Fe3O4 = FeFe2O4 **(magnetit = oxid železneto-železitý)** 
  + 1. **Príprava oxidov**
* Priame zlučovanie prvkov
* **Termický rozklad hydroxidov a niektorých solí**

Cu(OH)2 → CuO + H2O

CaCO3 → CaO + CO2

Fe2(SO4)3 → Fe2O3 + 3SO3

* **Reakcia prvkov s vodnou parou pri vysokej teplote**

C + H2O → CO + H2

3Fe + 4H2O → Fe3O4 + 4H2

1. **Ozón, O3**

* Alotropická modfikácia kyslíka
* Polárna molekula
* Značne toxický, svetlomodrý plyn
* **Fotochemická príprava/elektrický výboj**

3O2(g) →2O3(g) deltaG0 = 326,8kJ (bez samovoľného priebehu, lebo G je kladné)

* **Silné oxidačné činidlo**

4O3(g) + PbS(s) → PbSO4(s) + 4O2(g)

* Oxidácia všetkých kovov okrem Au a Pt
* **Soli – ozonidy:** O3-

1. **Zlúčeniny kyslíka s vodíkom**
2. **Voda**

* Pre ľudí a život na Zemi najdôležitejšia kvapalina
* Rozpúšťadlo
* Lomená štruktúra, dipólový moment: 1,84D
* D(H-O) = 0,0958nm, H-O-H = 104,5°
* **Kvapalné skupenstvo:**

→ každá molekula vody – obklopená 6 ďalšími molekulami tvoriacimi okolo nej deformovaný oktaéder

→ väzba vodíkových mostíkov

* **Tuhé skupenstvo:**

→ pri atmosférickom tlaku kryštalizuje v hexagonálnej sústave

→ vrstvy šesťčlenných stoličkovo poprehýbaných kruhov

→ každé O obklopené štyrmi ďalšími O

→ pri nízkom tlaku – kubická a amorfná modifikácia

**→ 3D sieť vodíkových väzieb v ľade**

* Každý O – tvorba 4 vodíkových väzieb **(2 prostredníctvom H, 2 prostredníctvom VEP)**
* Molekuly vody – relatívne ďaleko od seba **(nízka hustota)**
* hustota v tuhom stave < kvapalina **(ľad pláva)**
* topenie, prvé molekuly, kt. sa uvoľnia sa dostávajú do dutín 3D štruktúry – hustota rastie **(interval 0-4°C)**
* nad 4°C – teplotná expanzia – pokles hustoty
* **vlastnosti vody:**

→ bezfarebná kvapalina, bez zápachu, v hrubších vrstvách modrá

→ vysoká merná tepelná kapacita - absorbcia väčšieho množstva tepla

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | **H2O** | **D2O** |
| **Molová hmotnosť (g/mol)** | 18 | 20 |

* TB: 0,01°C, 0,006atm; Tk = 374°C
* Súčasť chemickej štruktúry mnohých látok – hydráty
* **Kryštalohydráty –** kryštály získané kryštalizáciou z vody – obsah niekoľkých molekúl vody (kryštálová voda), napr. CaCl2×6H2O, CuSO4×5H2O, FeSO4×7H2O
* **Akvakomplexy –** voda je koordinovaná na atóm kovu, napr. (Zn(H2O)4)2+

1. **Peroxid vodíka, H2O2**

* Bezfarebná sirupovitá kvapalina, v hrubých vrstvách modrá
* Tuhne pri -0,89°C – pred dosiahnutím bodu varu → explozívny rozklad
* Miešateľná s vodou v každom pomere
* **Príprava hydrolýzou kyseliny peroxodisírovej**

H2S2O8 + H2O → 2H2SO4 + H2O2

BaO2×8H2O(s) + H2SO4(aq) → H2O2(aq) + BaSO4(s) + 8H2O(l) – laboratórne

* **Štruktúra:**

→ repulzia na základe VSEPR > H2O → uhol: 97°

→ neekvivalentné sp3 hybridné orbitály

* **Kvapalný peroxid vodíka – termodynamicky nestály**

H2O2(l) → H2O(l) + ½O2(g)

**→ katalyzátor:** burel

**→ inhibítor:** acetanilid, kyselina sírová

* **Silné oxidačné činidlo**

H2O2(aq) + 2Fe2+(aq) + 2H+(aq) → 2Fe3+(aq) + 2H2O(l)

4H2O2(aq) + S2-(aq) → SO42-(aq) + 4H2O(l)

* **Pri silných oxidačných činidlách – redukčné správanie**

5H2O2(aq) + 2MnO4-(aq) + 6H+(aq) → 2Mn2+(aq) + 5O2(g) + 8H2O(l)

→ využívaná pri zistení koncentrácii peroxidu

* **Veľmi slabé kyseliny**

H2O2(aq) + H2O(aq) → HO2-(aq) + H3O+(aq), pKk = 12

* **Reakcia so silnými hydroxidmi za vzniku solí:** peroxidov M2O2, hydrogénperoxidov MHO2
* **Peroxidy:** anión O22- + alkalické kovy/kovy alkalických zemín

2Na + O2 → Na2O2

2BaO + O2 → 2BaO2

* **Teória MO:** ako diagram MO kyslíka, ale každý protiväzbový orbitál obsadíme elektrónovým párom

**→ peroxidy** (Bronstedove zásady, ktoré hydrolyzujú)

O22-(aq) + H2O(l) → HO2-(aq) + OH-(aq)

**→ hydrogénperoxidy:** len u alkalických kovov

Na2O2 + C2H5OH → NaHO2 + C2H5ONa

**→ hyperoxidy** – len u alkalických kovov okrem Li, obsah aniónu O2-, Bronstedove zásady

2O2-(aq) + H2O(l) → O2(g) + OH-(aq) + HO2-(aq)

* **Teória MO:** jeden protiväzbový orbitál obsadený elektrónovým párom
* **Významná reakcia:** 4KO2 + 2CO2 → 2K2CO3 + 3O2
* **Využitie:** uzavreté priestory, raketoplány, ponorky

**Síra**

1. **Tvorba väzieb**

* ***Elektrónová konfigurácia:*** S: (Ne) 3s23p4 (3s23px23py13pz1)
* Do elektrónovej konfigurácie najbližšieho vzácneho plynu – bez 2 elektrónov

1. **Iónová väzba**

* Tvorba aniónu S2- energeticky málo výhodná (elektrónová afinita -3,4eV), t.j. s aniónom S2- alebo (H-S)- sa stretávame len v sulfidoch alkalických kovov
* Úloha mriežkovej energie v tuhom skupenstve, resp. solvatačnej entalpie v roztokoch pri vzniku tohto typu väzby

1. **Kovalentná väzba**

* Sigma + pí- väzba
* **s, p, d-orbitály** - S môže tvoriť až 6 kovalentných väzieb
* ***Nepolárna*** – S8, S2Cl2
* ***Polárna*** – H2S, SO2

1. **Väzbové možnosti**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Iónová** |  | K2S, CaS |
| **kovalentná oktetová** | 1sigma + 3VEP | HS-, S22- |
| **sp3 hybridizácia** | 4sigma  3sigma + 1VEP  2sigma + 2VEP | ZnS (sfarelit, wurtzit)  H3S+  H2S |
| **kovalentná nadoktetová** |  |  |
| * **sp2** | 3sigma + 3píd  2sigma + 2píd + 1VEP | SO3(g)  SO2 |
| * **sp3** | 4sigma + 2píd  3sigma + 2píd + 1VEP  3sigma + 1píd + 1VEP | H2SO4  SO32-  SOCl2 |
| * **sp3d** | 4sigma + 1VEP | SF4, SCl4 |
| * **sp3d2** | 6sigma | SF6 |

* VEP = voľný elektrónový pár
* Nízka elektronegativita - bez tvorby vodíkových mostíkov

1. **Oxidačné čísla**

|  |  |
| --- | --- |
| **VI** | H2SO4, SO3 |
| **V** | S2F10 |
| **IV** | SF4, SOCl2 |
| **III** | Na2S2O4 |
| **II** | SCl2 |
| **I** | S2Cl2 |
| **0** | S8 |
| **-I** | H2S2 (peroxid síry) |
| **-II** | K2S, FeS2 (pyrit = disulfid železnatý) |

* **Zlúčeniny s rôznymi oxidačnými číslami:** Na2S2O3 - VI a -II (tiosíran - tioskupina)
* **Najbežnejšie oxidačné čísla:** VI, IV, -II

1. **Jednoduchá látka**

* Viacero alotropických modifikácií (viac ako 30)
* Žltá látka, zle vedie teplo a elektrinu
* Nerozpustná vo vode, dobre rozpustná v sírouhlíku a nepolárnych rozpúšťadlách
* **Výskyt:** málo sa vyskytujúci prvok v zemskej kôre (0,06hmot.%), v prírode v bežnej elementárnej forme, sadrovec CaSO4\*2H2O, sulfidové minerály - napr. pyrit FeS2
* **Ortorombická síra (alpha) - pravé uhly, monoklinická síra (beta)** - molekuly S8
* **sp3 hybridizácia** - uhol v S-S-S: 107°
* **Rombická síra** - termodynamicky stabilnejšia, obe modifikácie - tvorba S8 kruhov → **zahrievanie:** monoklinická síra (b. t. 119°C)
* **Roztopenie:** žltá kvapalina zložená z molekúl S8
* **Nad 160°C -** hnednutie kvapaliny, nárast viskozity - trhanie reťazcov → S8 spojené do špirálovitých reťazcov
* **Nad 190°C -** pokles viskozity dôsledkom skracovania reťazcov
* **400°C -** nízka viskozita, kvapalina sfarbená dohneda
* **Pary -** rovnováha medzi S8, S6 a S2 → 900°C - prítomné len S2 (paramagnetická analogicky ako kyslík)
* Rýchle ochladenie pár síry **- sírny kvet**
* Naliatie roztavenie síry do vody **- plastická síra**
* **Kruhové molekuly S8 + vysokomolekulové útvary Sn, v CS2 -** rozpustené len S8

1. **Reaktivita**

* **Pomerne reaktívna látka**
* Zlučovanie s takmer všetkými prvkami
* Exotermická reakcia s kovmi
* Ľahká reakcia s Cu, Ag, Hg (chalkofilné látky - napr. meďné kyseliny, ...)

1. **Použitie:** kyselina sírová, preparáty na ničenie škodcov v poľnohospodárstve, výroba zápaliek
2. **Výskyt a získanie síry**

* V zemskej kôre (0,03mol%)
* Elementárna síra, sulfidy, sírany
* Glauberova soľ NaSO4\*10H2O, sadrovec CaSO4\*2H2O, baryt BaSO4, pyrit FeS2, sfarelit ZnS, rumelka (cinabarit) HgS, galenit PbS, chalkopyrit CuFeS2
* Takmer bez výskytu v ovzduší
* Koksárske plyny
* **Získavanie horúcou vodnou parou**

2H2S(g) + 3O2(g) → 2SO2(g) + 2H2O(g)

2H2S(g) + SO2 → 3S(s) + 2H2O(l)

1. **Zlúčeniny s vodíkom**
2. **Sulfán (sirouhlík)**

* Najznámejšia
* Bezfarebný plyn, nepríjemný zápach po skazených vajciach, prudko jedovatý
* Kondenzácia na bezfarebnú kvapalinu
* Zalomená štruktúra, väzby slabo polárne, nízky dipólový moment
* Ľahko skvapalniteľnú, viaže sa na krvi
* **Nasýtený vodný roztok:** sírovodíková voda

1. **Príprava**

* **Priama reakcia prvkov**

H2(g) + S(g) → H2S(g) deltaH = -20,1kJ → nízke reakčné teplo, reakcia prebieha oboma smermi, nie je prudká reakcia

FeS(s) + 2HCl(aq) → FeCl2(aq) + H2S(g)

* **Redukčné vlastnosti, oxidácia na S**

S + 2H+ + 2e → H2S E° = 0,141V (redukčné vlastnosti, lebo je kladný)

Cl2 + H2S → 2HCl + S (bez opačného priebehu)

2FeCl3 + H2S → 2FeCl2 + S + 2HCl (b. o. p.)

2HNO3 + 3H2S → 2NO + 3S + 4H2O (b. o. p.)

* **Priama reakcia s kovmi:** Ag + H2S → Ag2S + H2
* **Rozpúšťanie vo vode:** H2O + H2S → H3O+ + HS- (kyselina sírovodíková - slabá, pKk = 22)

1. **Soli: sulfidy (S2-), hydrogensulfidy (HS-)**

* Všetky hydrogensulfidy - rozpustné vo vode
* Sulfidy I.A, II.A - rozpustné vo vode
* Anión S2- - silná zásada, **roztoky s vysokým pH:** S2- + H2O → HS- + OH-
* Menšia zásaditosť aniónu HS- - **čiastočna hydrolýza:** HS- + H2O → H2S + OH-
* Sulfidy I.A, II.A - prevažne iónová štruktúra (typ NaCl, antištruktúra rutilu)
* Ostatné sulfidy - atómové kryštály
* **Príprava:**
* Reakcia prvkov so sírou
* **Zavádzanie sulfánu do roztokov hydroxidov**

2OH- + H2S → S2- + 2H2O

* **Zrážanie sulfánom z roztokov solí**

CuSO4 + H2S → CuS + H2SO4

Pb(NO3)2 + H2S → PbS + 2HNO3

* **Reakcia uhlíkom**

CuSO4 + 4C → CuS + 4CO

* **Praženie sulfidov**

2ZnS + 3O2 → 2ZnO + 2SO2

Ag2S + O2 → 2Ag + SO2

* **Tavenie sulfidov I.A (M2S) so sírou -** vznik žltých až hnedočervených polysulfidov (M2Sn) - reťazenie: na koncoch sír sú záporné náboje a 3 VEP

1. **Pyrit (disulfid železnatý), FeS2**

* Najdôležitejší
* Používaný pri výrobe H2SO4
* Štruktúra NaCl, Fe2+ obsadzujú plochy Na+ a ťažiská aniónov S22- sú v plochách Cl-

1. **Halogenidy síry:**

* Priama reakcia síry s halogénmi (okrem I)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Vzorec** | **Fluoridy** | **Chloridy** | **Bromidy** | **Jodidy** |
|  | SF6 (bezfarebný plyn) |  |  |  |
|  | S2F10 (bezfarebná kvapalina) |  |  |  |
|  | SF4 (bezfarebný plyn) | SCl4 (žlté kryštály) |  |  |
| **X-S-X** | SF2 | SCl2 (červená kvapalina) |  |  |
| **X-S-S-X** | S2F2 (bezfarebný plyn) | S2Cl2 (žltá kvapalina) | S2Br2 (červená kvapalina) |  |
| **X-Sn-X** |  | SnCl2 (kvapaliny) dichlórpolysulfány | SnBr2 (kvapaliny)  Dibrómpolysulfány | SnI2 (kvapaliny)  Dijódpolysulfány |

1. **S2Cl2 (chlorid sírny)**

* Cl-S-S-Cl, uhol: 103°

2S2Cl + 2H2O → 4HCl + 3S + SO2

* Použitie: rozpúšťadlo síry pri vulkanizácii kaučuku

1. **SnCl2 (dichlorpolysulfány)**

* Rozpúšťanie síry v chloride sírnom, n môže maž hodnotu až 100

1. **SCl2 (chlorid sírnatý)**

* Menej stály ako chlorid sírny, **disociuje:** 2SCl2 → S2Cl2 + Cl2
* Cl-S-Cl, uhol: 103°

1. **SF6 (fluorid sírový)**

* Vysoká pevnosť
* Chemická inertnosť
* Bez rozkladu s vodou, nehorľavý

1. **Kyslíkaté zlúčeniny**

* **Oxidy:** sírny (S2O - nestály, zlučovanie S a O2), siričitý (SO2), sírový (SO3)
* **Peroxid síry:** SO4
* **Kyseliny:**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Typ H2SOn (n = 2-5)** | **Typ H2S2On (n = 2-8)** | **Typ H2SnO6 (polytiónové, n = 3-6)** |
| H2SO2 (kys. sulfoxylová) | H2S2O2 (kys. tioničitá) | H2S3O6 (kys. tritiónová) |
| H2SO3 (kys. siričitá) | H2S2O3 (kys. tiosírová) | H2S4O6 (kys. tetratiónová) |
| H2SO4 (kys. sírová) | H2S2O4 (kys. ditioničitá) | H2S5O6 (kys. pentatiónová) |
| H2SO5 (kys. peroxosírová) | H2S2O5 (kys. disiričitá = karová) | H2S6O6 (kys. hexatiónová) |
|  | H2S2O6 (kys. ditiónová) |  |
|  | H2S2O7 (kys. disírová) |  |
|  | H2S2O8 (kys. peroxodisírová) |  |

1. **Oxid sírny**

* Termodynamicky stály, ale tendencia k polymerizácii
* Pôsobenie elektrického výboja na oxid siričitý
* Zalomené SSO, uhol: 118°

1. **Oxid siričitý**

* Bezfarebný plyn, ostrý až dráždivý zápach
* Ľahko skvapalniteľný
* Rozpustný vo vode (40dm3 v 1dm3 vody pri 20°C) na kyselinu siričitú
* Polárna molekula (dipólový moment = 1,6D)
* **Sp2 hybridizácia** - uhol: 120°
* **Výroba:**
* **Spaľovanie síry na vzduchu**

S(s) + O2(g) → SO2(g) deltaH = -296,6kJ

* **Praženie pyritu**

4FeS2 + 11O2 → 2Fe2O3 + 8SO2

* **Redukcia kyseliny sírovej kovmi nekovmi**

H2SO4 + Cu → SO2 + CuO + H2O (koncentrovaná H2SO4, vysoká teplota - ináč by neprebehla)

2H2SO4 + S → 3SO2 + 2H2O

* **Rozklad siričitanov**

Na2SO3 + H2SO4 → Na2SO4 + SO2 + H2O

* **Veľmi reaktívna látka**

1. **Poskytuje adičné reakcie s organickými zlúčeninami, kde sa oxidačné číslo nemení**
2. **Poskytuje redukčné reakcie, pri ktorých sa sám oxiduje na kyselinu sírovú/síran**

SO42- + 4H+ + 2e → SO2 + 2H2O E° = 0,17V (elektrický potenciál - redukčný charakter, lebo kladná hodnota)

Cl2 + SO2 + 2H2O → 2HCl + H2SO4

2HNO3 + 3SO2 + 2H2O → 2 NO + 3H2SO4

NaOCl + SO2 + H2O → NaCl + H2SO4

H2Cr2O7 + 3SO2 → Cr2(SO4)3 + H2O

1. **Zriedkavo (len s najsilnejšími redukovadlami) poskytuje oxidačné reakcie**

SO2 + 4H+ + 4e → S + 2H2O E° = 0,45

SO2 + 2H2 → S + 2H2O

SO2 + C → S + CO2

SO2 + 4HI → S + 2I2 + 2H2O

* V kvapalnom skupenstve - dobre rozpúšťadlo
* Málo vodivý 2SO2 → SO2+ + SO32-
* **Použitie:** výroba kyseliny sírovej, konzervovanie ovocia (redukčné vlastnosti), odfarbovanie, celulózový priemysel
* **Vodný roztok -** hydratovaná forma SO2\*xH2O, v menšej miere H2SO3

SO2\*xH2O ←→ H3O+ + HSO3- + (x-2)H2O pKk = 1,89

* **Soli hydrogensiričitany (MHSO3)**
* **nasýtenie suspenzie hydroxidov alebo uhličitanov oxidom siričitým (tvorba tautomérnych štruktúr)**

NaOH + SO2 → NaHSO3

CaCO3 + 2SO2 + H2O → Ca(HSO3)2 + CO2 → sulfitový lúh, získanie celulózy z dreva

* **slabo reagujúco kyslé roztoky**
* **dehydratácia hydrogensiričitanom na disiričitany M2S2O5**

2KHSO3 → K2S2O5 + H2O

S2O52- (O2S-SO3)2- = redukčné vlastnosti

* **Soli siričitany (M2SO3)**
* **Rozpustné siričitany I.A**

NaHSO3 + NaOH → Na2SO3 + H2O

* **Zásaditosť siričitanového iónu → hydrolýza**

SO32- + H2O → HSO3- + OH-

* **Reakcie:**

4K2SO3 → 3K2SO4 + K2S

MgSO3 → MgO + SO2

2NaSO3 + O2 → 2Na2SO4

2KMnO4 + 5Na2SO3 + 3H2SO4 → 2MnSO4 + 5Na2SO4 + K2SO4 + 3H2O

1. **Oxid sírový**

* V plynnom stave molekuly SO3 plošnej štruktúry (rovnostranný trojuholník)
* Ochladenie - kondenzácia na priehľadnú látku (b.t.: 16,8°C) podobnú ľadu, ktorá má zloženie(SO3)3
* Prechod státím na stálejšiu modifikáciu tvorenú nekončenými reťazcami (SO3)x
* **Príprava:**

2SO2(g) + O2(g) → 2SO3(g) deltaH = -195,8kJ

→ Vratná reakcia

→ Vysoká teplota - posun rovnováhy v smere reaktantov

→ Vysoký tlak - posun v smere produktov

* **Praktický význam pri výrobe kyseliny sírovej**
* Pri nízkej teplote - rýchlosť reakcie pomalá - využitie katalyzátorov
  + - 1. **Kontaktný spôsob - kat. prenášače kyslíka**

V2O5 + SO2 → 2VO2 + SO3

½O2 + 2VO2 → V2O5

½O2 + SO2 → SO3

* Tvorba hmly s vodou, preto sa pri výrobe kyseliny sírovej zavádza oxid sírový do kyseliny sírovej **= óleum** 
  + - 1. **Nitrózový spôsob**

½O2 + NO → NO2

NO2 + SO2 + H2O → H2SO4 + NO

½O2 + SO2 + H2O → H2SO4

* Menšia čistota a nižšia koncentrácia ako pri kontaktnom spôsobe

SO3(g) + H2O(l) →H2SO4(l) deltaH = -80kJ

1. **Kyselina sírová**

* Bezfarebná olejovitá látka, azeotropická zmes s vodou (98%)
* Silná kyselina, v roztokoch úplne ionizovaná (H2SO4 ionizovaná na 100%, CH3COOH na 5%)
* Dehydratačné vlastnosti, zuhoľnatenie organických látok
* **Koncentrovaná - silné oxidačné vlastnosti**

Cu + H2SO4 → CuO + SO2 + H2O

CuO + H2SO4 → CuSO4 + H2

Cu + 2H2SO4 → CuSO4 + SO2 + 2H2O

* Zriedená - strata oxidačných vlastností, rozpúšťanie kovov so záporným potenciálom
* **Správanie sa k Fe: v zriedenej sa Fe rozpúšťa, odolný voči koncentrovanej (x > 93%)**

→ ak sa v kyseline sírovej rozpustí oxid sírový v pomere látkových množstiev 1:1 - vznik kyseliny disírovej (óleum) H2S2O7

SO3 + H2SO4 → H2S2O7

* **Použitie:** chemické laboratória, priemyselné hnojivá, organická výroba, petrolejársky priemysel, papiernictvo, textilný priemysel
* **Soli: hydrogensírany, sírany**

1. **Sírany**

H2SO4 + 2NaOH → Na2SO4 + 2H2O

H2SO4 + Zn → ZnSO4 + H2

H2SO4 + CuO → CuSO4 + H2O

H2SO4 + ZnCO3 + ZnSO4 + CO2 + H2O

H2SO4 + 2NaCl → Na2SO4 + 2HCl

H2SO4 + BaCl2 → BaSO4 + 2HCl

* Dobre rozpustné vo vode (výnimka: Ca, Pb)
* Väzbové pomery podobné chloristanovému iónu

1. **Hydrogensírany**

* Len u alkalických kovov

H2SO4 + 2KOH → KHSO4 + H2O

H2SO4 + Na2SO4 → 2NaHSO4

H2SO4 + NaCl → NaHSO4 + HCl

* Zahrievaním - **vznik disíranov:** 2NaHSO4 → Na2S2O7 + H2O

1. **Peroxidy a peroxokyseliny**
2. **SO4 (peroxid síry) -** biela tuhá látka, rozklad
3. **Kyselina peroxodisírová (H2S2O8)**

* kryštalická, hygroskopická látka
* **príprava elektrolýzou kyseliny sírovej:** 2HSO4- → H2S2O8 + 2e
* **soli peroxodisíranov:** M2S2O8
* **silné oxidačné vlastnosti**

S2O82- + 2e → 2SO42- E° = 2,01V

5K2S2O8 + 2MnSO4 + 8H2O → 2HMnO4 + 10KHSO4 + 2H2SO4

* **rozklad na kyselinu peroxosírovú**

HO3SOOSO3H + H2O → HOOSO3H + H2SO4

HOOSO3H + H2O → H2O + H2SO4 (technická príprava peroxidu vodíka)

1. **kyselina peroxosírová (kyselina Carrova), H2SO5**

* **tuhá kryštalická látka**

H2O2 + HSO3Cl → HCl + HOOSO3H

* silná jednosýtna kyselina, nestále soli, oxidačné vlastnosti

1. **Halogenidy kyslíkatých kyselín**

* Substitúcia jednej alebo obidvoch hydroxylových skupín v kyslíkatých kyselinách atómami halogénu

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Vých. kyselina** | **Vzorec** | **Flouridy** | **Chloridy** | **Bromidy** |
| **H2SO3** |  | SOF2 (bezfarebný plyn) | SOCl2 (bezfarebná kvapalina) | SOBr2 (červená kvapalina) |
| **H2SO4** |  | SO2F2 (bezfarebný plyn) | SO2Cl2 (bezfarebná kvapalina) |  |
|  |  | HSO3F (bezfarebná kvapalina) | HSO3Cl (bezfarebná kvapalina) |  |
| **H2S2O7** |  | S2O5F2 | S2O5Cl2 (bezfarebná kvapalina) |  |

1. **Dichlorid tionylu (dichlorid-oxid siričitý), SOCl2**

* **Tvar trojbokej pyramídy**

PCl5 + SO2 → SOCl2 + POCl3

S2Cl2 + SO3 → SOCl2 + S + SO2

SCl2 + SO3 → SOCl2 + SO2

1. **Dichlorid sulfurylu (dichlorid-oxid sírový), SO2Cl2**

* **Tvar deformovaného tetraédra**

Cl2 + SO2 → SO2Cl2 (katalýza)

2HSO3Cl → SO2Cl2 + H2SO4

1. **Kyselina chlorsírová (kyselina chlorsulfonová), HSO3Cl**

HCl + SO3 → HSO3Cl

PCl5 + H2SO4 → HSO3Cl + HCl + POCl3

**→ všetky halogenidy kyslíkatých kyselín - rozklad vodou**

SOX2 + H2O → SO2 + 2HX

SO2X2 + 2H2O → H2SO2 + 2HX

HSO3X + H2O → H2SO2 + HX

1. **Tiokyseliny síry**

* Substitúcia atómu kyslíka atomóm síry

1. **Kyselina tiosírová, H2S2O3**

* **Veľmi nestála**

H2S + HSO3Cl → H2S2O3 + HCl

* **Soli: tiosírany**

2AgNO3 + Na2S2O3 + H2O → Ag2S + H2SO4 + 2NaNO3

* **Príprava:** oxidácia polysulfidov vzdušným kyslíkom

2Na2S + 3O2 → 2Na2S2O3

2Na2S5 + 3O2 → 2Na2S2O3 + 6S

* **Požitie tiosíranu ako tzv. antichlóru**

4Cl2 + Na2S2O3 + 5H2O → 2NaHSO4 + 8HCl

* **Pôsobenie slabých oxidačných činidiel -** vznik tetrationanov

I2 + 2S2O32- → 2S4O62- + 2I- (základ jodometrie)

* **Významná reakcia: tiosíran -** súčasť ustaľovača vo fotografii

2Na2S2O3 + AgX (nerozp.) → Na3(Ag(S2O3)2) (rozp.) + NaX

1. **Kyselina ditioničitá, H2S2O4 -** vo voľnom stave neznáma, len jej soli
2. **Kyselina ditionová, H2S2O6 -** známa len v roztoku
3. **Kyseliny polytionové, H2SnO6 (n = 3-6)** - v roztoku vznikajúcom zavádzaním sírovodíka do vodného roztoku oxidu siričitého

→ nestále, rozklad na kyselinu sírovú, oxid siričitý, síru

**Vid. elektrochémiu**

**PENTÉNY (ns2np3)**

* N, P, As, Sb, Bi

**Dusík**

1. **Tvorba väzieb:**

* **Elektrónová konfigurácia: (He) 2s22p3 (2s22px12py12pz1)**
  + do konfigurácie najbližšieho vzácneho plynu - bez 3 elektrónov → prijatím troch elektrónoch - dosiahnutie konfigurácie Ne
  + anion N3- - nie je v zlúčeninách (napr. v Mg3N2 je na N náboj -0,9)
  + okrem amidov (MNH2) a niektorých imidov (MNH) - prevažne kovalentný charakter
  + **tendencia dosiahnuť stabilnú konfiguráciu vytvorením 3 kovalentných väzieb**
* **nepolárna:** N≡N, H2N-NH2, FN=NF
* polárna s inými prvkami (N-Cl je prakticky nepolárna)
* prítomné len s- a p-orbitály - najviac štvorväzbový
* tvorba vodíkových väzieb
* donorový atóm v koordinačných zlúčeninách

1. **väzbové možnosti**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **kovalentná oktetová** | 1sigma + 3VEP | HN2- (imidový anión) |
| **sp3 hybridizácia** | 4sigma  3sigma + 1VEP  2sigma + 2VEP | NH4+, (Cu(NH3)4)2+  NH3, N2H4, NF3  NH2- (amidový anión) |
| **sp2 hybridizácia** | 3sigma + 1pí delok  3sigma + 1pí delok + 1VEP | HNO3, NO3-  NO2-, NOF |
| **sp hybridizácia** | 2sigma + 2pí delok  1sigma + 2pí delok + 1VEP | NO2+  NNO |

* VEP = voľný elektrónový pár
* NO, NO2 - nepárny počet elektrónov → teória MO

1. **Prehľad oxidačných čísel**

|  |  |
| --- | --- |
| **V** | N2O5, HNO3 |
| **IV** | NO2 |
| **III** | HNO2, NO2- |
| **II** | NO |
| **I** | H2N2O2 |
| **0** | N2 |
| **-I** | NH2OH |
| **-II** | N2H4 |
| **-III** | NH3 |

* **Dusík v rôznych oxidačných stupňoch:** HN3 (-I, 0), N2O (II, 0)

1. **Jednoduchá látka**

* Vo všetkých skupenstvách tvorí dvojatómové molekuly N≡N
* Vo vode sa rozpúšťa menej než kyslík
* Vysoká energia väzby N≡N (946kJ/mol) - inertnosť dusíka a tendencia jednoduchých dusíkatých zlúčenín rozkladať sa za vývoja dusíka
* 78 obj.% vzduchu
* **Minerály:** liadok KNO3, čílsky liadok NaNO3
* Esenciálny prvok - zložka nukleových kyselín a proteínov
* Molekulový dusík - získaný frakčnou destiláciou vzduchu (b.v N2 a O2 = -196°C a 183°C)
* **V laboratóriu**

NH4NO2(s) → 2H2O(g) + N2(g)

2NaN3(s) → 2Na(s) + 3N2(g)

1. **Zlúčeniny s vodíkom**
   * + - 1. **Amoniak**

* Bezfarebný plyn, štipľavý zápach, mimoriadne dobre rozpustný vo vode

1. **Reakcie**

* **Autoionizácia:**

2NH3(l) → NH4+ + NH2-

NH3(l) → H+ + NH2-

* **Iónový súčin:** 10-33
* **Príprava z N2 a H2 Haberovým procesom (Haberova-Boschova syntéza)**

N2(g) + 3H2(g) → 2NH3(g) deltaH° = -92,6kJ

* Nízka teplota, vysoký tlak → posun reakcie doprava
* Pri nízkych teplotách sa ustaľuje rovnováha pomaly - v praxi: katalyzátor (Fe) a teplota 400-500°C
* **V laboratóriu:** NH4Cl(aq) + NaOH(aq) → NaCl(aq) + NH3(g) + H2O(l)

Mg3N2 + 6H2O → 3Mg(OH)2 + 2NH3

AlN + 3H2O → Al(OH)3 + NH3

* **Reakcia s kyselinami - vznik amónnych solí:** NH3 + HCl → NH4+ + Cl-
* **+ Niektoré kovy = amidy:** Na + NH3 → Na+ + NH2- + ½H2
* **+ voda = hydráty amoniaky:** NH3×H2O, 2NH3×H2O
* **Stály pri izbovej teplote, rozklad pri vyšších teplotách (hlavne v prítomnosti katalyzátorov)**

3CuO + NH3 → 3Cu + 3H2O + N2

3Cl2 + 2NH3 → 6HCl + N2

* **Zapálený - horenie žltým plameňom:** 4NH3 + 3O2 → 6H2O + 2N2
* Výroba kyseliny dusičnej, uhličitanu sodného, dusíkatých hnojív

1. **Amónne soli NH4X**

* tuhé kryštalické látky, vo vode dobre rozpustné a ionizované
* **salmiak -** spájanie kovov ako elektrolyt, ľahko sublimuje
* **NH4NO3 -** na vlhkom vzduchu rozplývavá látka, príprava oxidu dusného, výbušnín, priemyselných hnojív
* **(NH4)2SO4 -** priemyselné hnojivo
* **(NH4)2CO3 -** nestály, státím na vzduchu odštepuje amoniak za vzniku NH4HCO3
* **(NH4)2S -** priama reakcia amoniaku a sulfánu, používa sa v analytickej chémii
  + - * 1. **Hydrazín, N2H4**
* Dobré redukčné činidlo - redukuje Fe3+ na Fe2+, Mn7+ na Mn2+, I2 na I-
* **Reakcia s kyslíkom - vysoko exotermická, použitie:** raketové palivo

2NH3 + NaClO → N2H4 + NaCl + H2O

* **Pary za vzduchu výbušné:** N2H4(g) + O2(g) → N2(g) + 2H2O

N2H4 + X2 → N2(g) + 4HX

* + - * 1. **Azoimid, kyselina dusíkovodíková, HN3**
* Bezfarebná, ľahko pohyblivá kvapalina
* **Atómy N - lineárne usporiadanie, atóm H na jednom z koncových atómov je lomený**

HNO2 + N2H4 → HN3 + 2H2O

N2O + NaNH2 → NaN3 + H2O

* **Bezvodý vybuchuje:** 2HN3(l) → H2(g) + 3N2(g) deltaH = -527kJ
* **Soli = azidy, N3-:** Zn + 3HN3 → Zn(N3)2 + NH3 + N2

1. **Halogénsubstitučné deriváty HN3**

* Substitúcia atómov vodíka v molekulách amoniaku, hydrazínu alebo azoimidu atómami halogénov

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **amín** | **F** | **Cl** | **Br** | **I** |
| **NH3** | NH2F | NH2Cl | NH2Br | NH2I |
|  | NHF2 | NHCl2 | NHBr2 | X |
|  | NF3 | NCl3 | NBr3×6NH3 | NI3×NH3 |
| **N2H4** | N2F4 | x | x | X |
| **HN3** | FN3 | ClN3 | BrN3 | IN3 |

* **Fluorodusík, NF3 -** bezfarebný plyn, termicky veľmi stály, neexplozívny, inertný
* **Chlorodusík, NCl3 -** žltá olejovitá kvapalina, nerozpustná vo vode, rozpustný v organickej chémii
* **Jododusík, NI3 -** tmavá zrazenina NI3×NH3, vybuchuje pri mechanickej a svetelnej iniciácii
* **Tetrafluorhydrazín N2F4, fluorazid NF3, chlorazid NCl3, difluordiazén N2F2**
* **Hydroxylamín** - bezfarebná kryštalická látka, vo vode rozpustný, tautomérne formy
  + - * 1. **Oxidy a oxokyseliny**
* Dusík - dvojatómová molekula, tvorí niekoľko oxidov (N2O, NO, NO2, N2O3, N2O4, N2O5)
* **Najdôležitejšie:** N2O, NO, NO2

1. **N2O = rajský plyn**

* Bezfarebný plyn príjemného sladkého zápachu
* **Termický rozklad NH4NO3 pri 270°C**

NH4NO3(s) → 2H2O(g) + N2O(g)

* **Podobný kyslíku - podpora horenia → rozklad N2 a O2**

2N2O(g) → 2N2(g) + O2(g)

* **Použitie:** anestetikum v zubárstve/chirurgii
* Tuhé a plynné skupenstvo - lineárna štruktúra

1. **Kyselina didusná, H2N2O2**

* Biele kryštály, v suchom stave výbušné

HONH2 + ONOH → HON=NOH + H2O

* **Soli:** didusnatany -O-N=N-O-

1. **NO**

* Bezfarebný plyn
* Nepárny počet elektrónov - paramagnetická molekula → nespárovný elektrón - delokalizovaný po celej molekule → malá tendencia k dimerizácii
* **Priemyselná výroba:**

4NH3 + 5O2 → 4NO + 6H2O

N2(g) + O2(g) → 2NO(g)

* **Laboratórna výroba:**

3Cu(s) + 8HNO3(aq) → Cu(NO3)2(aq) + 4H2O(l) + 2NO(g)

* **Na vzduchu - oxidácia na NO2**

2NO(g) + O2(g) → 2NO2(g)

* Ligand: nitrozyl

1. **N2O3**

* Stály len pod -102°C ako svetlomodrá tuhá látka
* **Pri vyšších teplotách - rozklad na NO a NO2**

N2O3 → NO + NO2

1. **HNO2**

* Príprava reakciou stechiometrických pomerov NO a NO2 s vodnou parou
* Stredne silná kyselina, v roztoku nestála
* Rozklad na HNO3, NO, H2O
* **Oxidačné & redukčné činidlo:**

NO3- + 3H+ + 2e → HNO2 + H2O E° = 0,94V

HNO2 + H+ + e → NO + H2O E° = 1V

* **Soli: dusitany**
* **Termický rozklad dusičnanov alkalických kovov**

2NaNO3 → 2NaNO2 + O2

KNO3 + Pb → PbNO2 + PbO

* NO2- - lomená štruktúra, väzbové pomery podobné ako v ozóne

1. **NO2**

* **Vysoko toxický, paramagnetický**

Cu(s) + 4HNO3(aq) → Cu(NO3)2(aq) + 2H2O(l) + 2NO2(g)

* Tendencia dimerizovať, diamagnetický dimér
* **Kyslý oxid:** 2NO2(g) + H2O(l) → HNO2(aq) + HNO3(aq) - priemyselná výroba HNO3
* **Oxidačné činidlo:** Na + N2O4 → NaNO3 + NO
* **Priemyselná výroba:** 2NO(g) + O2(g) → 2NO2(g)
* **Laboratórna príprava:** Pb(NO3)2 → 2PbO + O2 + 4NO2
* **Pri vyšších teplotách (nad 150°C) disociácia:** 2NO2 → 2NO + O2

1. **N2O5**

* Bezfarebná tuhá látka, nestály
* Rozklad na NO2 a O2 - plynná fáza O2N-O-NO2, tuhá fáza NO2-NO3+
* **Bez prípravy oxidácii nižších oxidov → dehydratácia HNO3**

HNO3 + P2O5 → HPO3 + N2O5

* + H2O - rýchle zlúčenie na HNO3

1. **HNO3**

* Jedna z najdôležitejších anorganických kyselín
* **Príprava Ostwaldovým procesom v prítomnosti Pt-Rh katalyzátora a teplote 800°C**

4NH3(g) + 5O2(g) → 4NO(g) + 6H2O(g)

2NO(g) + O2(g) → 2NO2(g)

2NO2(g) + H2O(l) → HNO2(aq) + HNO3(aq)

* **Zahrievanie: HNO2 → HNO3**

3HNO2(aq) → HNO3(aq) + H2O(l) + 2NO(g)

* **NO - recyklácia, návrat do 2. kroku - nie je čistá kvapalina → spontánny rozklad**

4HNO3(l) → 4NO2(g) + 2H2O(l) + O2(g)

* Priemysel organických farbív, výbušnín, liečiv, ...
* **Soli:** dusičnany → dusičnanový anión, väzbový poriadok N-O = 1,33
* **Silné oxidačné účinky**

4Zn(s) + 10H+(aq) + NO3-(aq) → 4Zn2+(aq) + NH4+(aq) + 3H2O(l)

NO3- + 4H+ + 3e → NO + 2H2O E° = 0,96V

* **Koncentrovaná - oxidácia veľa nekovov na oxokyseliny**

P4(s) + 20HNO3(aq) → 4H3PO4(aq) + H2O(l) + 20NO2(g)

S(s) + 6HNO3(aq) → H2SO4(aq) + 2H2O(l) + 6NO2(g)

* **+ HCl v pomere 1:3 = lúčavka kráľovská**
* Žltkastá, dymová kvapalina, silné oxidačné činidlo
* Krátka doba účinnosti → rozklad, strata účinku
* **Rozpúšťanie ušľachtilých kovov (napr. Au, Pt) - Ta, Ir = odolné**

Au(s) + 3HNO3(aq) + 4HCl(aq) → HAuCl4 + 3H2O(l) + 3NO2(g)

* Silné oxidačné činidlo - rozpustenie nepatrného množstva Au za vznik Au3+

Au + 3NO3- + 6H+ → Au3+ + 3NO2 + 3H2O (1)

* **Au3+ + 4Cl- → AuCl4- (2)**
* Rovnováha - silne posunutá vpravo → Cl- odoberajú Au3+ z prostredia → posun rovnováhy reakcie (1) doprava → priebeh oxidácie Au na Au3+
* Zmiešavanie koncentrovanej HCl a koncentrovanej HNO3 → unikanie Cl2 a NOCl (zoslabenie účinkov kyseliny) → žlté sfarbenie → uvoľnenie produktov → aqua regia - strata schopnosti rozpúšťadla → posun rovnováhy v smere vzniku produktov

HNO3(l) + 3HCl(l) → NOCl(g) + Cl2(g) + 2H2O(l)

→ NOCl (chlorid nitrozylu) - rozpad na NO a Cl2

2NOCl(g) → 2NO(g) + Cl2(g)

→ dôvod dymenia lúčavky kráľovskej

* 1. **Zlúčeniny nitrozylu a nitrylu**
     + - 1. **Halogenidy nitrozylu, NOX**
* Halogénderiváty HNO2 (NOF, NOCl, NOBr)
* **Reaktívne, silné oxidačné činidlá, ľahká hydrolýza**

NOX + H2O → HNO2 + HX

HNO3 + 3HCl → NOCl + Cl2 + 2H2O

* Soli nitrozylu - katión NO+ → NO+ClO4-, NO+HSO4-
* Halogenidy nitrilu, NO2X - halogénderiváty kyseliny dusičnej
* Soli nitrilu - katión NO2+ → NO2+ClO4-, NO2+BF4-
  + - * 1. **Zlúčeniny dusíka so sírou - amidy, imidy, nitrily**

1. ***Tetranitrid síry, S4N4:*** 4NH3 + 10S → S4N4 + 6H2S
2. ***Kyselina amidosírová (aminosulfonová)***
3. ***Diamid kyseliny sírovej (sulfamid)***
4. ***Kyselina imidobis(sírová) (iminosulfónová)***

* Bezfarebné, vo vode rozpustné látky
  1. **Výskyt**
* Zemská kôra 0,025mol%, vzduch 78obj%
* Čílsky liadok NaNO3
* **Biogénny prvok**
* **Dusíkový cyklus:** biologická a priemyselná fixácia atmosférického dusíka
* **Fotochemický smog:** činnosť automobilizmu - vznik NO → oxidácia v atmosfére na NO2
* **Slnečné svetlo:**

2NO2(g) + hv → NO(g) + O(g)

O(g) + O2(g) + M → O3(g) + M **(M - inertná látka, napr. molekulový dusík, absorbujúca nadbytok energie a zabraňujúca spätnému rozkladu ozónu)**

**Fosfor**

1. **väzbovosť**

* **Elektrónová konfigurácia:** (Ne)3s23p3 (3s23px13py13pz1)
* 3 nespárené e v 3p orbitáloch - prijatie troch elektrónov → elektrónová konfigurácia najbližšieho vzácneho plynu Ar
* Tvorba P3- - energeticky nevýhodná → bez výskytu v zlúčeninách
* Nízka elektronegativita - kovalentný charakter
* **Nepolárne kovalentné väzby:** P4, difosfán
* Bez tvorby väzby ppí-ppí, ale dpí-ppí
* Voľné d-orbitály - schopný viazať sa viac ako 4 väzbami
* Najčastejšia tvorba 4 sigma-väzieb použitím hybridných orbitálov sp3 **(H3PO2, H3PO3)**

1. **Väzbové možnosti**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **kovalentná oktetová - sp3** | 4sigma  3sigma + 1VEP | PH4+, (PCl4)-  PH3, P2H4 |
| **Nadoktetová - sp3 hybridizácia** | 4sigma + 2píd delok  4sigma + 1píd delok | PO43-  H3PO4, P4O10 |
| **Sp3d hybridizácia** | 5sigma | PF5, PCl3 (plynný) |
| **Sp3d2 hybridizácia** | 6sigma | PCl6- (v tuhom PCl5) |

1. **Oxidačné čísla**

|  |  |
| --- | --- |
| **V** | P4O10, PCl5 |
| **IV** | (PO2)x |
| **III** | H3PO3, PCl3 |
| **II** | P2Cl4 |
| **I** | H3PO2 |
| **0** | P4 |
| **-I** | - |
| **-II** | P2H4 |
| **-III** | PH3 |

1. **Jednoduchá látka**

* **Čistý fosfor - príprava redukciu uhlíkom v prítomnosti SiO2**

2Ca3(PO4)2(s) + 10C(s) + 6SiO2(s) → 6CaSiO3 + 10CO(g) + P4(s)

* **Alotropické modifikácie:** biely, červený, čierny (biely, červený - dôležité)
  + - * 1. **Biely fosfor**
* Zložený z tetraedrických molekúl P4
* Nerozpustný vo vode, rozpustný v sirouhlíku a organických rozpúšťadlách **(chloroform)**
* Vysoko toxická, mäkká, biela látka
* **Na vzduchu samozápalný**

P4(s) + 5O2(g) → P4O10(s)

* Výroba zápaliek nahradená P4S3
* Energeticky reaguje s halogénmi, sírou, kovmi
* Svetielkovanie **(nepatrná sublimácia, následná oxidácia)**
* Zahrievanie v neprítomnosti vzduchu pri 300°C → **červený fosfor (polymerná štruktúra, stabilnejší, netoxický, menej prchavý)**
* Amorfná a šesť kryštalických foriem červeného fosforu
  + - * 1. **Čierny fosfor**
* Termodynamicky najstálejšia a najmenej reaktívna forma
* Príprava zahrievaním bieleho fosforu pod vysokým tlakom (1200MPa)
* Kryštalická tmavosivá látka kovového lesku

1. **Zlúčeniny s vodíkom**
   * + - 1. **Fosfán, PH3**

* Najdôležitejší
* Bezfarebná, páchnuca veľmi toxická látka
* **Možná príprava NaOH na biely fosfor (nemožná príprava priamou reakciou prvkov)**

P4(s) + 3NaOH(aq) + 3H2O(l) → 3NaH2PO2 + PH3(g)

Ca3P2 + 3H2O → 3Ca(OH)2 + 2PH3(g)

* Silné redukčné činidlo - redukcia veľa zlúčenín kovov na elementárne kovy
* **Na vzduchu horí na H3PO4:** PH3 + 2O2 → H3PO4
* **Fosfóniové soli, PH4X -** ľahká hydrolýza na príslušnú kyselinu a fosfán
  + - * 1. **Difosfán, P2H4 -** bezfarebná kvapalina, štruktúra podobná hydrazínu
        2. **Fosfidy -** zlúčeniny fosforu s menej elektronegatívnymi prvkami, polymérna štruktúra **(Li3P),** kovový charakter **(TiP4)**

1. **Halogenidy**

* Binárne zlúčeniny zloženia PX3 a PX5 (účasť d-orbitálov - sp3d hybridizácia)
* **Stálejšie ako halogenidy dusíka v dôsledku slabej polarizácie väzby**
* PX5 - PF5, PCl5, PBr5 (TBP)
* PX3 - PF3, PCl3, PBr3, PI3 (TGP)
* P2X4 - P2Cl4, P2I4
* **PCl3**
* **Príprava zahrievaním bieleho fosforu v atmosfére chlóru**

P4(l) + 6Cl2(g) → 4PCl3(g)

* **Bezfarebná kvapalina - ľahká hydrolýza**

PCl3(l) + 3H2O(l) → H3PO3(aq) + 3HCl(g)

* **Nadbytok chlóru - PCl3 → PCl5**

PCl3(l) + Cl2(g) → PCl5(s)

* **Hydrolýza podobne ako PCl3**

PCl5(s) + 4H2O(l) → H3PO4(aq) + 5HCl(aq)

1. **Oxidy a oxokyseliny**

* **3 oxidy:** P4O6, (PO2)x, P4O10
* P4O6, P4O10 - príprava spaľovaním bieleho fosforu v nedostatku/nadbytku kyslíka
* **(PO2)x - zahrievaním P4O6 v evakuovanej rúrke na 200-250°C**

P4(s) + 3O2(g) → P4O6(s)

P4(s) + 5O2(g) → P4O10(s)

1. **P4O6**

* Biela jedovatá látka
* V studenej vode - rozpustenie za vzniku H3PO3
* **Zahrievanie nad 210°C - prechod na PO2 a červený fosfor**

**xP4O6 → 3(PO2)x + P**

1. **P4O10**

* Silne hygroskopický prášok **- použitie:** sušiace činidlo
* 3 kryštalické a 2 amorfné modifikácie

P4O10(s) + 6H2O(l) → 4H3PO4(aq)

1. **H3PO2 (kyselina dihydrido-dioxofosforečná)**

* Biela kryštalická látka
* Dva z atomóv H - viazané na F, tretí H na O → jednosýtna kyselina
* **Soli**: fosfornany

P4 + 4OH- + 4H2O → 4PH2O2- + 2H2(g)

P4 + 3OH- + 3H2O → 3PH2O2- + PH3

* Fosfornany - uvoľnenie H3PO2 pôsobením H2SO4

1. **H3PO3**

* Bezfarebná hygroskopická látka
* Dvojsýtna kyselina, jeden z troch atómov H - priamo naviazaní na P
* H3PO4, fosforitany - silné redukčné činidlá
* **Soli:** hydrogenfosforitany, fosforitany

1. **H3PO4**

* Slabá trojsýtna kyselina
* **Priemyselná výroba z Ca3(PO4)2 s H2SO4**

Ca3(PO4)2(s) + 3H2SO4(aq) → 2H3PO4(aq) + 3CaSO4(aq)

Ca3(PO4)2 + 2H2SO4 → 2Ca(H2PO4)2 + 2CaSO4 superfosfát

* Bezfarebná kvapalina
* **Soli:** dihydrogenfosforečnany, hydrogenfosforečnany, fosforečnany
* Fosforečnany - detergenty, hnojivá, spomaľovače ohňa, zubné pasty, pufre v nápojoch

1. **H4P2O7**

* Vznik dehydratáciou H3PO4 pri 220°C
* Štvorsýtna kyselina, v roztoku nestála
* **Soli:** dihydrogenfosforečnany, difosforečnany

1. **(HPO3)x = kyselina hydrogenfosforečná (metafosforečná)**

* Vznik dehydratáciou H3PO4 ako konečný produkt
* **Soli:** metafosforečnany
* Polymérne anióny reťazovej štruktúry

1. **Zlúčeniny so sírou**

* **Sulfidy zloženia:** P4S3, P4S5, P4S7, P4S10
* Priame zlučovanie prvkov v stechiometrických pomeroch

1. **Zlúčeniny s dusíkom:** chlorid-nitridy fosforečné (PNCl2)n
2. **Výskyt**

* Nie veľmi rozšírený prvok (0,05mol%)
* **V prírode v podobe fosforečnanov: *apatit Ca5F(PO4)3, hydroxylapatit Ca5(PO4)3(OH)***
* Fosforečnany - detergenty, hnojivá, zubné pasty, pufre v nápojoch
* P - esenciálny pre život → 1% ľudského tela (DNA, RNA), fosforečnany - kosti, zuby
* **Priemyselná výroba:** redukcia uhlíkom v prítomnosti SiO2

2Ca3(PO4)2(s) + 10C(s) + 6SiO2(s) → 6CaSiO3 + 10CO(g) + P4(s)

* Vznik bieleho fosforu, ktorý sa spaľuje na oxid fosforečný, z neho sa pripravuje kyselina fosforečná a fosforečnany

**TETRELY (ns2np2)**

* C - nekov, Si, Ge - polokovy => bez tvorby iónových zlúčenín, Sn, Pb - kovy nereagujúce s vodou, reakcia s kyselinami

Sn(s) + 2H+(aq) → Sn2+(aq) + H2(g)

Pb(s) + 2H+(aq) → Pb2+(aq) + H2(g)

* **Oxidačné čísla:** +II, +IV
* C, Sn - stálejšie oxidačné číslo +IV (CO2 je stálejší ako CO)
* Sn - oxidačné číslo +IV je trochu stabilnejšie ako +II
* Pb - oxidačné číslo +II je stabilnejšie ako +IV (inertný pár)

**Uhlík**

* 1. **Tvorba väzieb**
* Elektrónová konfigurácia (He)2s22p2(2s22px12py1) - do elektrónovej konfigurácie najbližšieho vzácneho plynu chýbajú 4 elektróny
* Väzbové možnosti

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Oktetová** |  |  |
| **sp3** | 4sigma | CH4, C2H6, diamant |
| **sp2** | 3sigma + 1pí | C2H4 |
|  | 3sigma + 1pí delok | Benzén, tuha |
| **Sp** | 2sigma + 2pí | C2H2, HCN |
|  | 2sigma + 2pí delok | CO2 |
|  | 1sigma + 2pí + 1VEP | C22- |
| **Septetová** |  | (C6H5)C\* |

* Vysoké možnosti ionizačných energií - bez tvorby iónov, tvorba kovalentných väzieb

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | **Medzijadrová vzdialenosť (pm)** | **Energia väzby (kJ/mol)** |
| **C-C** | 0,1542 | 341,4 |
| **C=C** | 0,1326 | 611,3 |
| **C(trojitá väzba)C** | 0,1204 | 803,7 |

* Mimoriadna pevnosť väzby C-C - schopnosť vytvárať reťazce
* Pevnosť väzieb C-H a C-O - rozmanitosť a stálosť zlúčenín
* Ak je v atóme uhlíka VEP - donor v koordinačnej väzbe: Fe(CO)5, (Fe(CN)6)4-
* Väzba Me-C - organokovová chémia
  1. **Priestorové štruktúry**
     + - 1. **Grafit a diamant** - alotropické modifikácie (okrem toho chaoit, uhlík VI, fulerény, amorfný uhlík, ...)

1. **Diamant** - pevnosť, vysoký bod topenia (3500°C), malá reaktivita
2. **Tuha (grafit)** - pí elektróny - čierne sfarbenie

* Vzdialenosť C-C v rovinách je 142pm, medzi rovinami 335pm
* Medzi vrstvami sa uplatňujú len slabé disperzné sily - mäkkosť tuhy a štiepateľnosť v smere vrstiev, rozdielna vodivosť v smere kolmom na vrstvy a pozdĺž vrstiev
* C(diamant) → C(grafit) deltaG° = -2,87kJ
* Zlúčeniny uhlíka s vodíkom = uhľovodíky - organická chémia
* Zlúčeniny s menej reaktívnymi prvkami - karbidy
  + - * 1. **Fullerény**
* Sférické molekuly, zložené z 5 6členných kruhov atómov uhlíka usporiadané do guľovitého tvaru
* Mimoriadne odolné voči fyzikálnym vplyvom - **najstabilnejšia molekula: C60**
* Umelá príprava pyrolýzou organických zlúčenín laserom
* **Nobelova cena za chémiu (1996) - Robert F. Curl, Richard E. Smalley, Harold W. Kroto**
* **Súčasnosť:** výskum vlastností a metód prípravy fullerénov veľmi skúmaný v mnohých špičkových vedeckých inštitúciách po celom svete
  + - * 1. **Grafén**
* **Nobelova cena za fyziku (2010) - Andre Geim, Konstantin Novoselov**
* **Vlastnosti grafénu:** priehľadný, 100× pevnejší ako oceľ, lepšia elektrická vodivosť ako Cu, lepší polovodič ako Si
  1. **Zlúčeniny**
     + - 1. **Karbidy**
* Obsah iónu C22- alebo C4- (CaC2, Be2C)
* Bronstedove zásady

C22-(aq) + 2H2O(l) → 2OH- + C2H2(g)

C4-(aq) + 4H2O(l) → 4OH-(aq) + CH4(g)

CaC2 + 2H2O → Ca(OH)2 + C2H2

1. **Delenie:**

* **Iónové (acetylidy**) - obsah skupiny C22- (C(trojitá väzba)C)2- (s prvkami 1. a 2. skupinami - M2C2, MC2, napr. CaC2)
* **Kovalentné** - atómy C a druhého prvku tvoria 3D zoskupenia (SiC, B4C)
* **Intesticiálne (kovové)** - atómy C sú v medzerách najtesnejšie zoskupeného kovu (TiC, ZrC)
* **K. prechodného typu (k. skupiny Fe)** - prechod medzi intersticiálnymi a iónovými (Cr3C2, Mn3C, Fe3C, ...)
* **SiC = karborindum** - bezfarebná látka, ak je čistý (v dôsledku nečistôt je tmavý)

SiO2(s) + 3C(s)→ SiC(s) + 2CO(g)

→ tvrdosť takmer ako diamant, štruktúra diamantu

**→ použitie:** rezanie, brúsenie, leštenie, kozmický priemysel (ochranný štít raketoplánov)

* + - * 1. **Zlúčeniny s halogénmi: CX4, CXnY4-n**

1. **CF4 (fluorid uhličitý, tetrafluórmetán)** - bezfarebný plyn, chemicky inertná látka
2. **CCl4 (tetrachlórmetán)** - bezfarebná kvapalina sladkastého zápachu

CS2 + 3Cl2 → CCl4 + S2Cl2

1. **CBr4 (tetrabrómmetán)** - svetložltá kryštalická látka
2. **CI4 (tetrajódmetán)** - červená kryštalická látka
3. **Freóny (CFCs) = CFxCl4-x/C2FxCl6-x**- vysoké skupenské teplo vyparovania, nekorozívne, nejedovaté, škodlivé pôsobenie na ozónovú vrstvu
   * + - 1. **Oxidy**
4. **suboxid uhlíka, C3O2**

* O=C=C=C=O
* bezfarebný plyn dusivého zápachu
* dehydratácia kyseliny malónovej: CH2(COOH)2 → C3O2 + H2O
* lineárna štruktúra s koncovými atómami kyslíka - O=C=C=C=O (delokalizované väzby)

1. **oxid uhoľnatý, CO**

* bezfarebný plyn bez zápachu
* **vznik nedokonalým spaľovaným uhlíka**

2C(s) + O2(g) → 2CO(g)

* **preháňanie vodnej pary cez rozžeravené uhlie:** C(s) + H2O(g) → CO(g) + H2(g)
* **ľahko horí na oxid uhličitý:** 2CO(s) + O2(g) → 2CO2(g) deltaH° = -566kJ
* nie je kyslým oxidom (na rozdiel od oxidu uhličitého), nepatrne rozpustný vo vode
* veľmi jedovatý - viaže sa na Fe+II hemoglobínu → afinita hemoglobínu je 200× vyššia ako ku kyslíku - **smrť:** cca ½ molekúl hemoglobínu blokovaná CO
* veľké mestá vo vzduchu 40ppm CO, 95% z automobilovej dopravy
* **koncentrácia karbonylhemoglobínu v krvi fajčiarov** - 2-5× vyššia ako u nefajčiarov
* **vodný plyn:** C + H2O → CO + H2
* **príprava v laboratóriu:** rozklad kyseliny mravčej/šťaveľovej kyselinou sírovou

HCOOH → CO + H2O

(COOH)2→ CO + CO2 +H2O

* nie je anhydrid kyseliny → reakcia s hydroxidmi alkalických kovov → **vznik mravčanov**: CO + NaOH → HCOONa
* **silné redukčné činidlo:** PdCl2 + CO + H2O → Pd + 2HCl + CO2

1. **oxid uhličitý, CO2**

* bezfarebný plyn slabo kyslého zápachu a chuti
* lineárna symetrická štruktúra (C=O=C)
* rozpustný vo vode (v 1 dm3 vody pri 0°C a 101,325kPa - 1,17dm3)
* vznik pri dokonalom spaľovaný uhlíka
* **termický rozklad uhličitanov:** CaCO3(s) → CaO(s) + CO2(g)
* **pôsobenie kyselín na uhličitany:** CaCO3(s) + 2 HCl(aq) → CaCl2(aq) + H2O(l) + CO2(g)
* **vedľajší produkt fermentácie cukru:** C6H12O6(aq) → 2C2H5OH(aq) + 2CO2(g)
* **konečný produkt metabolizmu živočíchov:** C6H12O6(aq) + O2(g) → 6CO2(g) + 6H2O(l)
* **použitie:** osviežujúce nápoje, hasiace prístroje, výroba prášku do pečiva, NaHCO3, Na2CO3
* tuhá látka (suchý ľad) - chladenie, rozptyľovanie mrakov
* sublimácia pri teplote -78,5°C
  + - * 1. **Kyseliny a soli**

1. **Kyselina uhličitá**

* Vznik v malom množstve vo vodnom roztoku oxidu uhličitého
* Bez izolácie z roztoku → rozpad
* Ionizácia ako stredne silná kyselina (pKk = 3,58)
* **Soli:** uhličitany, hydrogénuhličitany
* **Hydrogenuhličitany, MHCO3 -** alkalické kovy a kovy alkalických zemín, izolácia v tuhom stave u alkalických kovov
* **Uhličitany, M2CO3** - s kovmi v oxidačnom stupni I a II

**→ vo vodnom roztoku silná hydrolýza:**

CO32- + H2O → HCO3- + OH-

HCO3- + H2O → H2CO3 + OH- (menej zásadité)

→ štruktúra aniónu CO32- - trigonálne planárna, sp2 hybridizácia C, poriadok väzby: 1,33

* **Uhličitan sodný** - čistenie vody, výroba mydla, potravinárstvo, sklárstvo (kryštálová sóda - Na2CO3\*10H2O)
* **NaHCO3 (sóda bikarbóna)** - žalúdočné problémy, súčasť kypriaceho prášku
* CaCO3 (vápenec), **pálené vápno:** CaCO3 → CaO + CO2
* MgCO3 (magnezit)
* CaMg(CO3)2 (dolomit)
* Ca(HCO3)2 - vznik krasových útvarovej aj prechodnej tvrdosti vody: CaCO3 + H2O + CO2 → Ca(HCO3)2
* **Halogénderiváty:** halogenid-oxidy uhličité (halogenidy karbonylu COX2) - COF2, COCl2 (fosgén), COBr2

CO + Cl2 → COCl2

* + - * 1. **Zlúčeniny so sírou**

1. **Sírouhlík, CS2**

* Bezfarebná kvapalina aromatickej vône, nerozpustný vo vode, rozpustný v alkohole, éteri, benzéne

C(s) + 2S(s) → CS2(g)

* **Na vzduchu ľahko horí:** CS2 + 3O2 → CO2 + 2SO2
* Dobre rozpúšťa tuky, síru, fosfor, kaučuk - rozpúšťadlo, extračné činidlo
* Štruktúra podobná oxidu uhličitému
  + - * 1. **Zlúčeniny s dusíkom**

1. **Kyanovodík, HCN**

* Vôňa po horkých mandliach, prchavý (b. v. 26°C)

NaCN(s) + HCl(aq) → NaCl(aq) + HCN(aq)

CO + NH3 → H2O + HCN

* Vo vode veľmi dobre rozpustný na slabú kyselinu
* **Soli:** kyanidy, CN-
* Podoba s **chloridmi = pseudohalogenidy** - extrémne toxické, viažu sa ireverzibilne na Fe3+ ión v cytochromoxidáze
* Kyanidový anión - typický ligand
* **Extrakcia zlata a striebra z rúd**

4Au(s) + 8CN-(aq) + O2(g) + 2H2O(l) → 4(Au(CN)2)-(aq) + 4OH-(aq)

Zn(s) + 2(Au(CN)2)-(aq) → (Zn(CN)4)2-(aq) + 2Au(s)

1. **Dikyán, (CN)2**

* Bezfarebný jedovatý plyn štipľavého zápachu
* Vznik termickým rozkladom kyanidov ťažkých kovov
* Lineárna molekula: N(trojitá väzba)C-C(t.v.)N

1. **Kyselina kyanatá, HNCO**

* Kvapalina vznikajúca deaminizáciou močoviny
* H-N=C=O
* **Soli:** kyanatany alkalických kovov

1. **Rodanovodík, HNCS**

* Lineárna štruktúra, plynná látka, vo vodnom roztoku silná kyselina
* Tiokyanatany (rodanidy) - MSCN
* S-C(t.v.)N-
* M-SCN-M
  1. **Výskyt**
* 0,09 hmot.% zemskej kôry
* Esenciálny prvok
* **V prírode:**
* grafit, diamant
* CO2 v atmosfére
* **Uhličitany:** vápenec, magnezit, dolomit, mramor - podstatná minerálna zložka: kalcit, dolomit
* Organické látky: uhlie, ropa, plyn
* Všetky živé organizmy
  1. **Uhlíkový cyklus**
* **Začiatok:** 6CO2(g) + 6H2O(l) → C6H12O6(aq) + O2(g) deltaG° = 2862kJ
* Rastliny → zvieratá (dýchanie) → mikroorganizmy
* **Skleníkový efekt:** CO2 - stopový plyn v atmosfére (0,03obj. %)

**Kremík**

1. **Tvorba väzieb:**

* Elektrónová konfigurácia (Ne)3s23p2 (3s23px13py1) - do elektrónovej konfigurácie najbližšieho vzácneho plynu mu chýbajú štyri elektróny
* Odlišné chemickej vlastnosti ako uhlík - pomerne malá elektronegativita, malý polomer - kovalentný charakter
* Nepolárna kovalentná väzba - disilány (H3Si-SiH3)
* Použitie píd orbirálov - tvorba píd väzby (napr. v SiO42-)
* Energia Si-Si - polovičná oproti C-C - malá snaha o tvorbu reťazcov Si-Si väzba Si-H slabšia
* Silány, SinH2n+2 - menej stále ako alkány CnH2n+2
* Veľká pevnosť Si-O - rozsiahla existencia kremičitanov
* **Maximálne oxidačné číslo:** 4 - s elektronegatívnymi prvkami O, halogény
* **Minimálne oxidačné číslo:** -4 - niektoré silicidy (Mg2Si)
* **Zriedkavo oxidačné číslo:** 2 - SiO, SiF2

1. **Jednoduchá látka**

* Čistý kremík - štruktúra diamantu
* Tmavosivá lesklá kryštalická látka
* Každý atóm Si - tetraedricky obklopený ďalšími 4 atómami Si
* Neznámy analóg ku grafitu
* Ultračistý Si - **použitie:** elektronika
* Veľmi nie je reaktívny, zlučovamie až pri vysokej teplote (SiC, Si3N4, SiO2, ...)
* **V zriedených roztokoch hydroxidov alkalických kovov - rozpúšťanie za uvoľnenia vodíka**

Si + 2OH- + H2O → SiO32- + 2H2

* **Príprava zahrievaním oxidu kremičitého s uhlím pri teplote 3000°C**

SiO2(s) + 2C(s) → Si(l) + 2CO(g)

→ reakcia v prítomnosti železnej rudy - zliatina Si a Fe = **ferosilícium**

1. **Zlúčeniny**
   * + - 1. **Silány**

* Tvorba kovalentných hydridov = silány
* **Všeobecný vzorec:** SinH2n+2 (SiH4, S2H6, ...)

SiCl4 + LiAlH4 → SiH4 + LiCl + AlCl3

* Plyny pri izbovej teplote
* Chemicky oveľa reaktívnejšie ako uhľovodíky
* **Napr. SiH4 - samozápalný**

SiH4(g) + O2(g) → SiO2(s) + H2O(l)

* **Správanie ako hydridy kovov, nie ako uhľovodíky**

SiH4(aq) + 2H2O(l) → SiO2(s) + 4H2(g)

→ metán - bez takých reakcií

* Zlúčeniny s väzbami Si=Si a Si=C - veľmi ťažká príprava, veľmi zriedkavé
  + - * 1. **Zlúčeniny s halogénmi**
* **Halogénsubstitučné deriváty silánov, SiX4, SinX2n+2**

X = Br, I ... Si2X2

X = Cl ... Si6Cl14

X = F ... Si14F30

* **Hydrolýza pri styku s vodou**

SiX4 + 2H2O → SiO2 + 4HX

* SiF4 - bezfarebný plyn, SiCl4, SiBr4 - bezfarebná kvapalina, SiI4 - bezfarebná kryštalická látka
  + - * 1. **Kyslíkaté zlúčeniny**
* Atómový polomer Si (132pm) - oveľa väčší ako pri uhlíku → 3p orbitály Si - bez efektívneho prekryvu s p-orbitálmi susedných atómov (Si, C, O) za tvorby pí-väzby
* Vysvetlenie rozdielov medzi CO2 a SiO2
* Diskrétna molekula so štruktúrny vzorcom O=C=O
* SIO2 - nestabilná v dôsledku malého prekryvu 3p orbitálov Si a 2p orbitálov O za vzniku pí-väzby
* SiO2 - rozsiahla 3D štruktúra s tetraedrických obklopených Si atómov štyrmi atómami O

1. **SiO2**

* Hlavná zložka skiel
* **Rozpúšťanie v hydroxidoch → uskladňovanie roztokov v polyetylénových fľašiach**

1. SiO2(s) + 2OH-(aq) → SiO32-(aq) + H2O(l)
2. SiO2(s) + 4HF(aq) → SiF4(aq) + 2H2O(l)

* Polymérna tuhá látka - každý O je viazaný na dva Si → Si - tetraedricky koordinovaný, vzájomné naviazanie tetraédrov → **vznik modifikácií SiO2: kremeň, tridymit, crystobalit (existencia v dvoch formách: alfa, beta)**
* Ľavo-/pravotočivý kremeň - tetraédre SiO4 usporiadané v podobe ľavotočivých alebo pravotočvých
* Ťažko taviteľný, nerozpustný vo vode, neschopný acidobázických reakcií
* **Podstata mnohých materiálov (napr. kremenný piesok), drahých kameňov (napr. ametyst, ruženín, záhneda, achát)**
* **Roztavenie kremeňa → tavenina: kremenné sklo (odolné, ťažko taviteľné, využitie v chemických laboratóriach) - borosilikátové sklo, sodno-draselno vápenaté sklo**
* Stály, málo reaktívny
* Tvorba kratších reťazcov, Si-Si slabšia väzba ako C-C

1. **Kyselina kremičitá (H4SiO4)**

* Vznik okyslením vodných roztokov kremičitanov alkalických kovov
* V presýtenom vodnom roztoku termodynamicky nestála → kondenzácia za vzniku polyméru a súčasnej dehydratácie

(SinO2n(nx/2)(OH)nx) + mSi(OH)4 → (Sin+mO2n2-(nx/2)+2m(2-p)(OH)nx+4(m-p)) + 2pmH2O

* Monomér → polymér koloidného charakteru = sóly
* Státie/zahriatie sólov - vznik gélov = silikagélov

1. **Soli (kremičitany)**

* 90% zemskej kôry vo forme aniónov
* Možná zmena pomeru Si:O - pôvodný tvar molekuly (základná stavebná jednotka sú tetraédre SiO4 → spájanie tetraédrov do väčších celkov cez O → možná náhrada Si Al - hlinitokremičitany)
* Stupne pospájania tetraédra - delenie kremičitanov:

1. **K. s ostrovčekovou štruktúrou (s izolovanými jednotkami) - M2SiO4, M = Mg, Mn, Fe, ZrSiO4, príp. Si2O76-, Si3O96-**

* Olivín (Mg, Fe, Mn)SiO4 - olivovozelená farba z Fe2+
* Zirkón ZrSiO4
* Granáty MII3MIII2(SiO4)3, kde MII = Ca, Mg, Fe a MIII = Al, Cr, Fe
* Portlandský cement Ca2SiO4

1. **K. s reťazcovou štruktúrou/pásovou štruktúrou**

* Zdieľaním vrcholov tetraédrov SiO4 vznikajú reťazovité metakremičitany (SiO32-)n
* Hojné v prírode, veľká pestrosť štruktúr **(pyroxény - jeden reťazec, amfiboly - dvojitý reťazec)**
* Mineralógia - azbesty
* Využitie kvôli mechanickej pevnosti a tepelnej odolnosti, nahrádzané kvôli karcinogecite

1. **K. a hlinitokremičitany s vrstevnatou štruktúrou**

* mastok (talok), chrysotil, **ílovité minerály:** kaolinit, mortmorillonit, vermikulit, **sľudy:** muskovit, flogopit, biotit
* vznik zosieťovaním metakremičitanových reťazcov (Si2O64-)n, (Si2O52-)n
* Tri O v tetraédri tvoria mostíky za vzniku 2D vrstiev
* 6-/8-členné kruhy
* **Prítomnosť dvojrozmerných polymérnych vrstiev zložených z:**

1. Navzájom prepojených SiO4 tetraédrov → vrstvy tvorené 3 zo 4 Ov každom tetraédri → 4. O (tzv. axiálny atóm) - nad/pod rovinu tetraedrickej vrstvy
2. Oktaédrov tvorených O a atómami kovu (hlavne Al)

* Spojenie tetraedrických a oktaedrických vrstiev - realizované prostredníctvom axiálnych atómov kyslíka a taktiež niektorých hydroxylových skupín → vznik 1:1 dvojvrstvovej štruktúry/2:1 trojvrstvovej štruktúry
* Kaolinit (Al2(OH)4(Si2O5))2

1. **H. s trojrozmernou štruktúrou**

* Obsahujú jednotky SiO4, v ktorých je časť atómov Si nahradená a Al → náhrada atómu+IV s atómu+III → vznik záporného náboja hlinitokremičitanovej kostry → kompenzácia prítomnosťou ďalších katiónov
* **Delenie: živce, zeolity, ultramaríny**

1. **Živce**

* Kompaktná štruktúra
* Spojenie vrstiev podobných kremičitanom s vrstevnatou štruktúrou cez O, ktoré smerujú nad vrstvy
* Katióny sú uzavreté vnútri kostry a ťažko dostupné
* V štruktúre neobsahujú molekuly vody
* Predstavujú dve tretiny vulkanických hornín v zemskej kôre
* **Ortoklas KAlSi3O8, albit NaAlSi3O8, anorit CaAl2Si2O8**

1. **Zeolit**

* Obsahujú v štruktúre vodu, ktorá sa dá reverzibilne odstrániť a vymeniteľné katióny
* pórovitá štruktúra, ktorá vzniká pospájaním 24 tetraédrov Si/AlO4 do guľovitých útvarov (sodalitových jednotiek) → prepojenie SJ - vznik dutín a kanálov, v ktorých je voda a katióny
* **významné syntetické zeolity:**
* **Zeolit A (Linde A) (Na12(Al12Si12O48)27H2O)8** - Si/Al = 1, kubická sústava, superklietka (alfa-klietka) má priemer okolo 1,14nm a osemčlenné okno má veľkosť 0,42nm - možné zmenšenie, v dôsledku prítomnosti niektorých katiónov
* **Zeolit X a Y (fujasitový typ) - (Na2, Ca, Mg)29(Al58Si134O384)\*240H2O** - kubická symetrická, priemer superklietky je 1,3nm → šírenie kanálov v smere s (110) a sú tvorené 12-člennými oknami s veľkosťou okolo 0,74nm, rozdiely medzi Zeolitom X a Y - pomer Si:Al

1. **Ultramaríny**

* Podobná štruktúra ako zeolity, v dutinách však obsahujú okrem katiónov aj anióny, ale nie molekuly vody
* Výrazne sfarbené
* **Na8(Al6Si6O24)S2 ultramarín (lazurit), Na8(Al6Si6O24)Cl2 sodalit**
  + - * 1. **Zlúčeniny s inými prvkami**
* **Nitrid kremičitý, Si3N4** - chemicky veľmi podobná tuhá látka, príprava priamou syntézou prvkov
* **Karbid kremičitý**
* **Sulfid kremičitý SiS2** - priame zlučovanie prvkov pod 600°C
  + - * 1. **Siloxány (silikóny)**
* Anorganicko-organické polyméry
* **Disiloxán** R3Si-O-SiR3
* **Polysiloxán** - pri menšom počte jednotiek vznikajú kruhy, pri väčšom reťazce, R = metyl, etyl, ..., OH
* Silikónový olej, silikónový kaučuk
* **Využitie:**
* **Stavebníctvo** - ochrana pred prenikaním vlhkosti
* **Priemysel** - elastické vlastnosti, znášajú vyššie teploty a sú takmer nehorľavé, rôzne tesnenia, výstelky nádob
* **Výroba chirurgických implantátov** - hydrofóbne vlastnosti siloxánov je možné utlmiť tým, že na určité percento Si atómov sú naviazané skupiny -OH
* **Kvapalné a polotuhé s.** - silikonové oleje, silikónové tuky

1. **Využitie:** mikroelektronika, tranzistory, sklársky priemysel, keramika (kaolinit), zeolity v priemysle pri separácii plynov a katalýze, sorbenty pri ekologických katastrofách, liečivá (smecta)

**TRIELY**

**Bór**

1. **Tvorba väzieb:**

* **Elektrónova konfigurácia:** (He) 2s22p1 (2s22px1)
* Na valenčnej vrstve má tri elektróny → odštiepenie 3 elektrónov - konfigurácia He (katión B3+ - neznámy v zlúčeninách)
* Vysoké hodnoty ionizačných energií - bez kompenzácie elektrónovou afinitou partnerských atómov, energiou uvoľnenou pri vzniku kryštálov, hydratačným teplom
* **Tvorba kovalentných väzieb - nepolárne:** B-B v elementárnom B, boánoch a boridoch, **polárne:** zlúčeniny s inými prvkami (B-H - takmer nepolárne)
* **V základnom stave** - 1 nespárený elektrón → jednoväzbovosť (B2), hybridný stav: sp2 - trojväzbový, nehybridizovaný pz - prekrytie s 2pz orbitálmi väzbových partnerov za vzniku delokalizovanej pí väzby (BX3, B3N3H6 = borazol, B3O63-, ...)

1. **Väzbové možnosti**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **oktetová** |  |  |
| **sp3** | 4sigma | BH4-, BF4-, B2O3 |
| **sp2** | 3sigma + 1pí delok | BF3, B3N3H6, BN |
| **Delokalizované sigma väzby** |  | Kryštalický bór, borány |

* **Molekuly BX3 -** atómy B nie sú dostatočne väzbovo vysýtené, a preto sa často uplatňujú ako akceptory elektrónovej dvojice iných molekúl použitím 2pz orbitálu, čím prechádzajú do hybridného stavu sp3 za vzniku tetraedrických komplexov F3B-NH3, Cl3B-N(CH3)3, BF4-, BH4-
* B - stredne elektronegatívny prvok s neveľkým počtom elektrónov, tvorba delokalizovaných, elektronovo deficitných väzieb, charakteristických pre chémiu boru (elementárny bór, borány, ...)
* **Najčastejšie oxidačné číslo:** III, zriedka: II B2Cl4, prípadne: I B4Cl4

1. **Podobnosť s kremíkom**

* **Oxidy B2O3, SiO2** - kyslé - tvorba kyselín H3BO3, H2SiO3
* Tvorba zložitých hydridov
* Tvorba kovových boridov a silicidov, ktoré reaguje s HCl za vzniku hydridov
* Tvorba sklovitých minerálov

1. **Jednoduchá látka**

* Elementárny bór - priehľadná kryštalická látka, takmer taká tvrdá ako diamant
* **Príprava redukciou B2O3 Mg**

B2O3(s) + 3Mg(s) → 2B(s) + 3MgO(s) - amorfný bór

* Tri alotropické modifikácie so známou štruktúrou a viacej modifikácií bez známej štruktúry - základ štruktúr - skelet B12 v tvare ikozaédra
* **Ikozaéder** - dvadsať rovnostranných trojuholníkov , 20 stien, 30 hrán, 12 vrcholov (každý vrchol - 5 hrán)
* **Tetragonálny bór** - redukcia BBr3 vodíkom na elektricky vyhrievanom Ta vlákne, sivočierna látka kovového lesku, mimoriadne tvrdá (9,3 Mohsovej stupnice)
* **Amorfný bór** - redukcia oxidu boritého horčíkom, hnedý prášok, mimoriadne odolný voči žiaru
* **Kryštalický bór** - takmer inertný, amorfný reaktívnejší, spálením vzniká B2O3 a nitrid BN, s halogénmi BX3, so sírou B2S3
* Zelené sfarbenie plameňa

1. **Zlúčeniny s vodíkom = borány**

* B - schopný tvoriť zlúčeniny s väzbami B-B, v ktorých sa vyskytujú trojuholníkové zoskupenia, každý atóm B - súčasť až 5 takýchto zoskupení
* Spájanie až so 6 susednými atómami, pričom má k dispozícii len štyri orbitály a tri elektróny - delokalizované, trojcentrové väzby
* Trojcentrový (prípadne viaccentrový) orbitál obsadený dvojicou elektrónov
* **Zakladateľ chémie boránov:** A. Stock v prvej polovici 20.st.
* **1976 - Lipscomb** - Novbelova cena za príspevok k objasneniu väzieb a štruktúr boránov
* **1979 - Brown -** Nobelova cena za využitie boránov v organickej syntéze
* **Borány:**
* **Kloso-zlúčeniny (lat. clausus = uzavretý**) - zlúčeniny s uzavretým skeletom
* **Nido-zlúčeniny (lat. nidus = hniezdo**) - zlúčeniny s neuzavretým skeletom
* **Arachno-zlúčeniny (gr. pavučina)**
* **Hypo, konjukto, hyperkloso, ...**
* **Všeobecný vzorec:** BnHn+q

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Typ** | **vzorec** | **Poznámka** |
| Kloso- | BnHn2- | Neutrálne BnHn+2 borány nie sú známe |
| Nido- | BnHn+4 |  |
| Arachno- | BnHn+6 |  |
| Hypo- | BnHn+8 | Známe ako adukty |

* **Názvoslovie:**
* BH3 borán - rýchle dimerizovanie
* B2H6 diborán
* B4H10 tetraborán
* B5H9 pentaborán
* B6H12 hexaborán

→ Di-, tetraborán - plyny, ostatné kvapaliny /tuhé látky

→ diamagnetické a bezfarebné

→ niektoré sú pyroforické/bezfarebné

* **Borány** - vysoké spalné teplá, palivo do raketových motorov (vysoká cena, zložitá príprava)

1. **Diborán**

* 12 valenčných elektrónov, 8 elektrónov tvorí koncové väzby B-H, 4 elektróny zaplňajú dva trojcentrové orbitály
* **Príprava:**

3LiAlH4 + 7BF3(C2H5)2O → 2B2H6 + 3LiBF4 + 3AlF3 + 7(C2H5)2O

2BF3 + 6NaH → B2H6 + 6NaF

4BCl3 + 3LiAlH4 → 2B2H6 + 3LiAlCl4

4BF3 + 3NaBH4 → 2B2H6 + 3NaBF3

* **Na vzduchu za uvoľnenia veľkého množstva tepla**

B2H6 + 3O2 → B2O3 + 3H2O

* **Citlivý na prítomnosť vody - rozklad**

B2H6 + 6H2O → 2H3BO3 + 6H2

* **Halogénvodíky vymieňajú próton**

B2H6 + HCl → B2H5Cl + H2

* **S halogénmi vznikajú halogenidy**

B2H6 + 6Cl2 → 2BCl3 + 6HCl

* **S donorovými molekulami ako CO, PF3**- vznik molekulových komplexov H3B-CO, H3B-PF3
* **Účinkom Lewisových zásad na nido-zlúčeniny sa štiepia mostíky B-H-B na okraji hniezda**

B2H6 + 2L → 2LBH3

B2H6 + 2L → L2B5H9

1. **Boridy:**

* Zlúčeniny bóru s menej elektronegatívnymi prvkami (kovmi), spravidla majú nevalenčné zloženie
* Chemicky inertné, niektoré elektricky a tepelne vodivé
* **Boridy bohaté na kov (B:M je menej ako 4:1**) - AlB2, TiB2, MgB2, OsB2, ReB2
* **B. bohaté na bór (B:M je viac ako 4:1) - YB66, LaB6**
* Izolované B atómy, napr. Mn4B
* B2 jednotky V3B
* Reťazce atómov bóru FeB
* Vrstvy boru CrB2
* 3-D mriežka B, napr. NaB15 s izokaédrom B

1. **Halogenidy bóru**

* Zlúčeniny typu BX3, B2X6
* **BF3, BCl3, BBr3, BI3** - planárna štruktúry, atóm B je sp2 hybridizovaný
* Nehybridizovaný 2pz orbitál je prázdny a môže prijať VEP
* **Lewisove kyseliny** - vzrast: BF3 < BCl3 < BBr3 < BI3
* Príprava reakciou B2O3 s HF, redukciou B2O3 C v prúde Cl2

B2O3 + 6HF → 2BF3 + 3H2O

B2O3 + 3C + 3Cl2 → 2BCl3 + 3CO

* **BF3** - bezfarebný plyn, chlorid a bromid sú kvapalné, jodid je tuhá látka
* **Tetrafluoroboritany** - zmena hybridizácie atómu B z sp2 na sp3 → vzniknutý anión s tetraedrickou štruktúrou, pomerne stabilný
* **Kyselina tetraflouroboritá** - silná kyselina, len v roztoku, príprava reakciou H3BO3 s HF

H3BO3 + 4HF → H3O++ BF4- + 2H2O

* **Chlorid bórnatý** - príprava účinkom elektrického výboja na pary chloridu boritého, bezfarebná kvapalina rozkladajúca sa na chloridy so vzorcom B4Cl4, B8Cl8 (chloridy bórne), reakcia s vodou za vzniku H4B2O4 (kyseliny bórnatej)

1. **Kyslíkaté zlúčeniny bóru**
2. **B2O3**

* Bezfarebná sklovitá látka, ktorá sa pripravuje priamou syntézou prvkov (spaľovaním boru v kyslíkatom prostredí) alebo žíhaním kyseliny boritej
* Veľmi ťažká kryštalizácia, jeho štruktúra je tvorená nepravidelne usporiadanými skupinami BO3 trojuholníkovitého tvaru, ktoré sú pospájané tak, že každý atóm kyslíka sa viaže s dvoma atómami boru
* Kryštalický tvar tvorený špirálovitými reťazcami BO4-
* **Kyselinotvorný oxid**

B2O3 + 3H2O → 2H3BO3

1. **B2O2**

* Plynná látka s redukčnými vlastnosťami
* Známy je aj v tuhom stave ako (BO)x

1. **H3BO3**

* Pomerne slabá jednosýtna kyselina
* Perleťovo biela kryštalická látka, vo vode dobre rozpustný - rast teploty, rast rozpustnosti
* **Príprava pôsobením HCl/H2SO4 na roztok tetraboritanu disodného (bóraxu)**

2HCl + Na2(B4O5(OH)4) + 3H2O → 2NaCl + 4H3BO3

* **Ionizácia vo vode**

H3BO3 + H2O → H3O+ + BO(OH)2-

H3BO3 + 2H2O → H3O+ + B(OH)4-

* **V koncentrovanejších roztokoch dochádza k tvorbe polymérnych iónov**

3H3BO3 → H3O+ + B3O3(OH)4- + H2O

* Zahrievaním na 175°C prechádza na kyselinu hydrogénboritú (HBO2)x (metaboritú), ďalším žíhaním dehydratuje až na oxid boritý
* Vo veľkom množstve jedovatá, malé dávky - dezinfekčné činidlo, ošetrenie očí
* V prírode - minerál sasolín

1. **kyselina bórnatá, H4B2O4**

* vznik reakciou chloridu bórnatého s vodou

B2Cl4 + 4H2O → H4B2O4 + 4HCl

* tuhá látka s redukčnými vlastnosťami

1. **boritany**

* obsahujú anión s väzbami B-O-B
* **základné zoskupenia:** BO3, BO4 - spájanie cez O, vznik polymérnych reťazcov/kruhových útvarov
* zriedkavý výskyt ako **ortoboritany (napr. LaBO3, ScBO3**) - tvorené izolovanými anionmi BO33-
* **diboritanové anióny (B2O54-)** - tvorba 2 skupín BO3 - zdieľanie 1x O
* **triboritany (B3O63-)** - cyklická štruktúra, tvorené hexagonálnymi útvarmi s delokalizovanými pí-väzbami
* **metaboritany** - zložené z nekonečných reťazcov (BO2)22-
* **najznámejšie:** hydratované polyboritany - výskyt BO3 a BO4
* **bórax (tetraboritan disodný) = (Na2(B4O5(OH)4)\*8H2O**
* častý výskyt v prírode
* laboratórna príprava reakciami H3BO3 s hydroxidmi alkalických kovov, prípadne tavením kyseliny boritej s oxidmi, resp. hydroxidmi kovov
* vo vode rozpustné iba boritany alkalických kovov a ich vodné roztoky reagujú zásadito
* **diboritany** B2O54-, napr. MgB2O5
* **triboritany** B3O75-, napr. CaAlB3O7
* **tetraboritany** B4O96-, napr. Li6B4O9
* **metaboritany** obsahujúce lineárny (BO2-)n, napr. LiBO2

1. **zlúčeniny so sírou, dusíkom, uhlíkom**
2. **B2S3** - bezfarebná kryštalická látka, rozklad s vodou
3. **BN** - veľmi stály biely prášok, vrstevnatá štruktúra
4. **Borazol** - anorganický benzén, B3N3H6 - bezfarebná kvapalina aromatického zápachu

3B2H6 + 6NH3 → 2B3N3H6 + 9HCl

3BCl3 + 3NH4Cl → Cl3B3H3N3 + 9HCl

Cl3B3H3N3 + 3NaBH4 → B3H6N3 + 3/2B2H6 + 3NaCl

B3N3H6 + 3HCl → B3N3H9Cl3

1. **Karbid tetrabóru, B4C** - mimoriadne tvrdá a odolná látka
2. **Výskyt a využitie**

* Zriedkavý prvok v zemskej kôre (0,0003hmot.%)
* **V prírode ako bórax Na2B4O7\*10H2O, kyselina boritá (sosalin), kernit (Na2B4O6(OH)2\*3H2O)**
* Elementárny bór - konštrukcia jadrových reaktorov a moderátorových tyčí ako moderátor (spomaľovač) neutrónov, sklársky a keramický priemysle - výroba borosilikátových skiel (vysoká tepelná odolnosť, označenie Pyrex - využitie na výrobu chemického a kuchynského riadu)
* Keramika - zložka glazúr, dopujúci prvok v polovodičoch
* **Borid rénia, BN, B4C (vysoká tvrdosť)** - brúsne látky **(B4C - zložka nepriestreľných viest)**
* Bórax - pracie prostriedky
* **H3BO3** - insekticid proti mravcom a švábom
* Pyrotechnika - zelené sfarbenie plameňa
* **B** - dôležitá úloha v stavbe bunkových stien rastlín, zložka bromicínu (prírodné antibiotikum)