
Obecná a anorganická chemie

**Prof. Dr. Ing. Jiří Klikorka, DrSc.
Prof. Ing. Bohumil Hájek, DrSc.
Doc. Ing. Jiří Votinský, CSc.**

2., nezměněné vydání

Praha 1989

SNTL – Nakladatelství technické literatury
Alfa, vydavateľstvo technickej a ekonomickej literatúry, Bratislava

Moderní výklad struktury atomů, teorie chemické vazby, struktury anorganických látek a podstaty jejich reakcí. V systematické části věnované chemickým vlastnostem prvků a jejich sloučenin jsou především zdůrazňovány obecné souvislosti a průmyslové aspekty. Kniha je určena jako učebnice pro studující vysokých škol chemickotechnologických a jako pomůcka všem, kteří chtějí získat ucelený pohled na moderní anorganickou chemii.

Lektorovali prof. Ing. Ján Gažo, DrSc., člen korespondent ČSAV a SAV, a prof. RNDr. Jiří Vacík, DrSc.

Redakce chemické literatury – hlavní redaktorka Ing. Eva Hugová,
odpovědná redaktorka Ing. Eva Dibuszová

© Prof. Dr. Ing. Jiří Klikorka, DrSc., prof. Ing. Bohumil Hájek, DrSc., doc. Ing. Jiří Votinský, CSc., 1985

Obsah

Předmluva	9
1 HMOTA A JEJÍ VLASTNOSTI	11
1.1 Pojem hmoty	11
1.2 Formy hmoty	11
1.3 Způsoby existence hmoty	12
1.4 Předmět fyziky, chemie a biologie	13
1.5 Zákony zachování hmotnosti a energie	14
2 CHEMIE JAKO VĚDA. JEJÍ HISTORICKÝ VÝVOJ	17
2.1 Poznávání světa	17
2.2 Základní charakteristiky vědy	18
2.3 Historické etapy vývoje chemie	19
2.4 Obecná a anorganická chemie	23
3 ATOMOVÉ JÁDRO	25
3.1 Struktura atomu	25
3.2 Atomové, neutronové a nukleonové číslo	26
3.3 Atomová hmotnost	27
3.4 Přírodní nuklidy a prvky	29
3.5 Vazebná energie jádra	32
3.6 Stabilita atomových jader	34
3.7 Radioaktivita	37
4 ELEKTRONOVÝ OBAL ATOMU	41
4.1 Fyzikální odlišnosti světa mikroobjektů	42
4.2 Vlnová funkce	47
4.3 Atomové orbitály	48
4.4 Kvantová čísla	49
4.5 Energie atomových orbitalů	54
4.6 Prostorové uspořádání atomových orbitalů	59
4.7 Výstavbový princip	63
4.8 Elektronová konfigurace atomů prvků. Její periodicitu	72
5 CHEMICKÁ VAZBA	78
5.1 Vazba v molekule vodíku	80
5.2 Molekulové orbitály	84
5.3 Vazba ve stejnojaderných dvouatomových molekulách a molekulových iontech	90
5.4 Vazba v různojaderných dvouatomových molekulách	94
5.5 Polarita a iontový charakter vazby	96
5.6 Hybridizace atomových orbitalů	101
5.7 Tvar molekul sloučenin nepřechodných prvků	111

5.8	Iontové sloučeniny	118
5.9	Parametry chemické vazby	124
6	FORMÁLNÍ VYJADŘOVÁNÍ A KLASIFIKACE CHEMICKÝCH VAZEB	129
6.1	Atomová a elektronová konfigurace	129
6.2	Symbolika chemické vazby	130
6.3	Chemické vzorce	131
6.4	Klasifikace tvorby a zániku kovalentních vazeb	136
6.5	Jednoduchá charakteristika vazebných situací	137
6.6	Některé základní chemické pojmy a zákonitosti	141
7	SLABÉ INTERAKCE MEZI MOLEKULAMI.	144
7.1	Van der Waalsovy síly	144
7.2	Vazba vodíkovým můstkem	148
8	KLASIFIKACE CHEMICKÝCH LÁTEK	152
8.1	Klasifikace prvků	156
8.2	Klasifikace čistých látek	163
9	CHEMICKÉ REAKCE	167
9.1	Formální znázornění chemického děje	168
9.2	Typy chemických reakcí	169
9.3	Energetické změny při průběhu chemických reakcí	179
9.4	Reakční kinetika	188
9.5	Rovnováha chemických reakcí	204
10	VODÍK A VODA	216
10.1	Vodík	216
10.2	Hydridy a hydridové komplexy	219
10.3	Voda	222
11	ROZTOKY.	229
11.1	Vyjadřování složení roztoků	230
11.2	Tvorba roztoků a jejich struktura	232
11.3	Rozpustnost látek	237
12	KYSELINY A ZÁSADY.	243
12.1	Pojem kyseliny a zásady	243
12.2	Kvantitativní vyjadřování kyselosti a zásaditosti látek	249
12.3	Vztahy mezi strukturou a acidobazickými vlastnostmi látek	252
12.4	Hydrolýza solí	258
13	ELEMENTÁRNÍ NEKOVY	262
13.1	Elementární vodík	264
13.2	Vzácné plyny	266
13.3	Elementární fluor	267
13.4	Elementární chlor, brom a jod	268
13.5	Astat	270
13.6	Elementární kyslík	271
13.7	Elementární síra	273
13.8	Elementární selen	276

13.9	Elementární tellur	277
13.10	Polonium	277
13.11	Elementární dusík	277
13.12	Elementární fosfor	278
13.13	Elementární uhlík	280
13.14	Elementární křemík	281
13.15	Elementární bor	282
14	VZÁCNÉ PLYNY	284
15	HALOGENY	288
15.1	Vazebné možnosti halogenů	288
15.2	Chemické vlastnosti halogenů	292
15.3	Binární sloučeniny halogenů	293
15.4	Ternární kyslíkaté sloučeniny halogenů	301
15.5	Výroba a použití technicky významných sloučenin fluoru	305
15.6	Výroba a použití technicky významných sloučenin chloru	306
15.7	Výroba a použití technicky významných sloučenin bromu a jodu	309
16	KYSLÍK	311
16.1	Vazebné možnosti kyslíku	311
16.2	Chemické vlastnosti kyslíku	314
16.3	Binární sloučeniny kyslíku	315
16.4	Výroba a použití technicky významných sloučenin kyslíku	318
17	CHALKOGENY	320
17.1	Vazebné možnosti chalkogenů	320
17.2	Chemické vlastnosti síry, selenu a telluru	325
17.3	Binární sloučeniny chalkogenů	325
17.4	Ternární kyslíkaté sloučeniny síry	331
17.5	Ternární kyslíkaté sloučeniny selenu a telluru	339
17.6	Výroba a použití technicky významných sloučenin síry	340
18	DUSÍK A FOSFOR	345
18.1	Vazebné možnosti dusíku a fosforu	345
18.2	Chemické vlastnosti dusíku a fosforu	349
18.3	Binární sloučeniny dusíku	349
18.4	Binární sloučeniny fosforu	358
18.5	Ternární kyslíkaté sloučeniny dusíku	362
18.6	Ternární kyslíkaté sloučeniny fosforu	364
18.7	Výroba a použití technicky významných sloučenin dusíku	368
18.8	Výroba a použití technicky významných sloučenin fosforu	371
19	UHLÍK A KŘEMÍK	374
19.1	Vazebné možnosti uhlíku a křemíku	374
19.2	Chemické vlastnosti uhlíku a křemíku	377
19.3	Binární sloučeniny uhlíku	378
19.4	Binární sloučeniny křemíku	383
19.5	Ternární kyslíkaté sloučeniny uhlíku	387
19.6	Ternární kyslíkaté sloučeniny křemíku	389
19.7	Výroba a použití technicky významných sloučenin uhlíku	394
19.8	Výroba a použití technicky významných sloučenin křemíku	398

20	BOR	401
20.1	Vazebné možnosti boru	401
20.2	Chemické vlastnosti boru	404
20.3	Binární sloučeniny boru	404
20.4	Ternární kyslíkaté sloučeniny boru	409
20.5	Výroba a použití technicky významných sloučenin boru	411
21	SYMETRIE MOLEKUL A KRYSTALOVÝCH MŘÍŽEK	414
21.1	Pojem symetrie	414
21.2	Bodová symetrie molekul a iontů	417
21.3	Symetrie krystalů a krystalových mřížek	421
22	VAZBA V TUHÝCH LÁTKÁCH	439
22.1	Pásový model elektronové struktury v tuhých látkách	439
22.2	Elektricky vodivé tuhé látky	443
22.3	Izolanty	449
22.4	Polovodiče	452
23	ELEMENTÁRNÍ KOVY	456
23.1	Obecné metody výroby kovů	461
23.2	Výroba a použití kovů, surovinové zdroje	468
24	CHEMIE NEPŘECHODNÝCH KOVŮ	481
24.1	Alkalické kovy	481
24.2	Beryllium, hořčík a kovy alkalických zemin	486
24.3	Hliník, gallium, indium a thallium	489
24.4	Germanium, cín a olovo	494
24.5	Arsen, antimon a bismut	499
25	KOORDINAČNÍ SLOUČENINY	505
25.1	Základní představy a pojmy v koordinační chemii	505
25.2	Vazba v koordinačních sloučeninách	516
25.3	Vlastnosti koordinačních sloučenin	529
26	CHEMIE PŘECHODNÝCH KOVŮ	538
26.1	Obecná charakteristika přechodných kovů	539
26.2	Skupina skandia, lanthanoidy a aktinoidy	539
26.3	Skupina titanu	543
26.4	Skupina vanadu	545
26.5	Skupina chromu	547
26.6	Skupina manganu	553
26.7	Triáda železa	555
26.8	Platinové kovy	561
26.9	Skupina mědi	564
26.10	Skupina zinku	568
	Dodatek	574
	Názvy, symboly a relativní atomové hmotnosti chemických prvků	574
	Rejstřík	578

Předmluva

Tato kniha je vysokoškolskou učebnicí obecných základů chemie a současně též uvedením do chemie anorganické. Je určena především posluchačům vysokých škol chemickotechnologických a plně odpovídá osnovám předmětu Obecné a anorganické chemie, který se přednáší v prvních dvou semestrech tohoto studia. Může však posloužit i jako studijní literatura pro posluchače chemických disciplín na jiných vysokých školách.

Jejím sepsáním jsme se pokusili doplnit českou chemickou literaturu o moderní vysokoškolskou učebnici obecné a anorganické chemie, v níž jsou zdůrazněny vztahy, zákonitosti, souvislosti a logika předmětu a je potlačena stránka fenomenologická.

Na některých místech se v učebnici používá snad poněkud nezvyklý způsob výkladu a ne zcela běžné je i rozvržení látky do kapitol. Některé teoretické představy jsou zjednodušeny, ovšem vždy je na tuto skutečnost v textu upozorněno. Pokud k danému problému existuje více alternativních myšlenkových přístupů, zvolili jsme většinou jen jediný z nich a o ostatních se pouze zmiňujeme. Celková koncepce knihy vyplynula z dlouholetého hledání optimálního přístupu k obsahové i formální stránce předmětu. Užité styl výkladu se nám v naší pedagogické praxi plně osvědčil, je studenty příznivě přijímán a vede k dobrým studijním výsledkům.

V učebnici se odráží i naše snaha napsat učební text, který respektuje představu vysokoškolského studia chemie a přispívá k její úspěšné realizaci. Zdůraznili jsme zejména návaznost předmětu na následné technologické disciplíny. V kapitolách věnovaných systematické anorganické chemii jsme podtrhli průmyslově významné chemické děje. Přitom jsme však nemohli a ani nechtěli přehlížet, že moderní chemie má svůj náročný teoretický aparát, jehož alespoň rámcová znalost je nutná i v oborech aplikované chemie.

Velkou pomocí nám při práci na knize byly náměty a připomínky obou recenzentů, prof. Ing. Jána Gaža, DrSc., člena korespondenta ČSAV a SAV, a prof. RNDr. Jiřího Vacíka, DrSc. Jsme jim za jejich kritickou spolupráci velmi vděční. Poděkování si zaslouží i naši nejbližší spolupracovníci za plodné diskuse a pomoc při přípravě a úpravách textu.

V Pardubicích a Praze
7. 6. 1982

Autoři

1 Hmota a její vlastnosti

Lidé od pradávna vědomě shromažďují poznatky o světě, který je obklopuje. Soubor těchto poznatků spolu s jejich výkladem a zobecněním tvoří náplň *přírodních věd*. Hlavním cílem veškerého bádání je získávání vědomostí o podstatě a struktuře světa a o zákonitostech, kterými se přírodní děje řídí, a jejich využití ve prospěch lidstva.

Hluboký a kritický rozbor obsahu a dosavadních poznatků všech přírodních věd i výsledků veškeré praktické činnosti lidstva umožňuje vědecké marxisticko-leninské filozofii formulovat neobyčejně závažné zjištění, že svět má jedinou, a to hmotnou podstatu. *Hmota* vystupuje jako obsah a základ jevů v přírodě. V celém vesmíru jsou všechny změny i děje vždy spojeny s pohybem hmoty. Není pohybu a vlastností, které by nebyly pohybem a vlastnostmi hmoty.

1.1 POJEM HMOTY

S rozvojem přírodních věd a filozofie byl postupně vymezován pojem hmoty. Nejobecnějším znakem hmoty, umožňujícím definovat ji ve smyslu filozofickém, je skutečnost, že hmota ve všech svých formách existuje nezávisle na lidské vůli a na vědomí vůbec. Říkáme, že existuje objektivně. Současně však hmotné objekty působí na naše smysly, vyvolávají v nás počitky, vjemy a představy a jejich prostřednictvím se odrážejí v našem vědomí a jsou poznávány. *Hmota je objektivní realita, jež působí na naše smyslové orgány, a tak se odráží v našem vědomí* (Lenin 1908).

Z uvedeně definice jednoznačně plyne, že hmota jako objektivní realita je nezávislá na vědomí, kdežto vědomí jako realita subjektivní povahy je závislé na hmotě. Vědomí se objevuje teprve tehdy, když hmota dosáhla vysokého stupně organizace.

Pro takto definovaný pojem hmoty je ve světových jazycích obvyklý název materie. V našem jazyce se pojem hmota občas užívá ještě v dalších dvou významech: místo pojmu hmotnost, sloužícího k vyjádření setrvačné a tíhové vlastnosti hmotných objektů, a místo pojmu látka, kterým se označují všechny formy hmoty mající přetržitou strukturu. V našich dalších úvahách se budeme takovýmito záměnám vyhýbat a jednotlivé pojmy budeme přesně rozlišovat.

1.2 FORMY HMOTY

Hmota tvoří jedinou podstatu vesmíru, ale přitom se vyskytuje v nekonečně mnoha kvalitativně rozdílných formách.

Jedním ze základních kritérií pro klasifikaci forem hmoty je zjištění přetržitosti nebo nepřetržitosti její struktury.

Formy hmoty, které mají *přetržitou (diskrétní)¹⁾* strukturu, se nazývají *látky*. Skládají se z rozličných druhů částic majících určitou energii a nenulovou klidovou hmotnost. Korpuskulární struktura je pro látky typická a je závažnějším rysem než jejich vlnový charakter. Částice vytvářející

¹⁾ Též korpuskulární (tj. tvořenou částicemi).

strukturu látek buď mají elektrický náboj, nebo jsou elektronetrální. Hmotné objekty s diskrétní strukturou a nenulovou klidovou hmotností nemohou ve vztahu k libovolné inerciální souřadné soustavě nabývat rychlosti světla či dokonce rychlosti vyšší.

K látkovým formám hmoty řadíme:

1. *elementární částice* (elektrony, protony, neutrony aj.),
2. *složitější mikročástice* (atomy, ionty, molekuly aj.),
3. *makroskopická tělesa a systémy v různém skupenství* (tuhé látky, kapaliny, plyny aj.),
4. *biologické útvary* (viry, bakterie, rostliny, živočichy aj.),
5. *kosmické útvary* (planety, hvězdy, galaxie, metagalaxie aj.).

Přetržité formy hmoty jsou nerozlučně spjaty s nepřetržitými formami.

Pro nepřetržité formy hmoty se používá názvu *pole*. Tyto formy hmoty mají klidovou hmotnost rovnou nule a jejich výrazným rysem je vlnová povaha. Zprostředkovávají vzájemné působení mezi diskrétními formami hmoty, jednotlivými částicemi, tělesy aj. Pole se šíří vždy konstantní rychlostí, a to rychlostí světla ($c = 2,997\,925 \pm 0,000\,003 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$).

Mezi nepřetržité (tzv. polní) formy hmoty řadíme všechny druhy *fyzikálních polí* (elektromagnetické, mezonové, jaderné, gravitační atd.). O struktuře polí víme zatím velmi málo. Jejich teoretické i experimentální studium naráží na značné obtíže. Víme, že pole mají svůj vlastní pohyb, odlišný od pohybu látkových forem hmoty. Produktem pohybu v polích jsou „částice“ o nulové klidové hmotnosti, tzv. *kvanta*. Například fotony jsou kvanta elektromagnetického pole.

Studiem vzájemného vztahu látek a polí se zjistilo, že za určitých podmínek se mohou částice látky měnit v kvanta pole, a naopak. Například při vzájemném střetnutí elektronu s pozitronem mohou vznikat fotony. Naopak za jiných podmínek může z fotonu vzniknout dvojice elektron–pozitron. Fyzika zjistila i další obdobné transformační procesy. To vše svědčí o hlubokých souvislostech a jednotě forem hmoty.

Je třeba dodat, že naše fyzikální představy o hmotě, o její struktuře a o změnách její struktury jsou v důsledku nekonečné rozmanitosti těchto jevů dosud neúplné. Soustavně se doplňují a zpřesňují novými objevy.

1.3 ZPŮSOBY EXISTENCE HMOTY

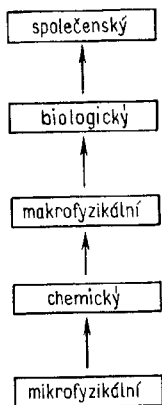
Způsoby (formami) existence hmoty rozumíme takové její vlastnosti, kterými se hmota vyznačuje zcela nezávisle na konkrétních podmínkách své existence. Ze všech vlastností hmoty vyhovují tomuto požadavku pouze *pohyb, prostor a čas*. Protože jsou vždy a všude spojeny s každou z forem hmoty, nazývají se též *atributy (přívlastky) hmoty*. Je ovšem nutné si uvědomit, že uvedené tři filozofické pojmy mají poněkud jiný obsah a význam, než jaký jim přikládáme v běžném denním životě.

Pohyb ve filozofickém slova smyslu je změna vůbec. Zahrnuje všechny změny a procesy probíhající ve vesmíru, od pouhého přemístění až po myšlení. Pohyb je filozofický pojem, který označuje změnu uskutečňující se v objektivní skutečnosti. Je neoddělitelnou vlastností hmoty.

Rozličných způsobů pohybu hmoty je nesčetné množství. Lze je rozdělit na *pět základních forem pohybu*:

1. *mikrofyzikální* – zahrnuje pohyb elementárních částic a polí, nitrojaderný pohyb a pohyb mikročástic,
2. *chemický* – pohyb atomů při vzniku chemických vazeb,
3. *makrofyzikální (mechanický)* – přemisťování těles a systémů v prostoru, změny jejich struktury,
4. *biologický* – funkce a vývoj živých organismů,
5. *společenský* – procesy probíhající ve společnosti.

Základní formy pohybu hmoty spolu zřetelně souvisejí a jsou na sobě závislé. Přítomnost jedné formy pohybu je předpokladem pro vznik a přítomnost ostatních forem. Například pohyb elementárních částic je předpokladem pro vznik atomů. Pohybem atomů se tvoří molekuly, které vytvářejí skupenské (agregátní) stavy. Určitá velmi složitá struktura molekul a jejich pohyb se stávají základem vzniku živých organismů. Přítomnost biologické formy pohybu je nutným předpokladem pro vznik společenské formy pohybu hmoty. Hierarchie základních forem pohybu hmoty je schematicky vyjádřena na obr. 1-1.



Obr. 1-1. Hierarchie základních forem pohybu hmoty

Také dva další atributy hmoty, prostor a čas, jsou od hmoty neoddělitelné.

Pod filozofickým pojmem *prostoru* chápeme rozprostraněnost hmotných objektů a vzájemný vztah mezi každým z nich a jej obklopujícími hmotnými objekty.

Trvání existence hmotných objektů a jejich struktur a vzájemný vztah každého z nich k předcházejícím a následujícím hmotným objektům a jejich strukturám se nazývá *čas*.

Prostor a čas jsou s hmotou nejen spjaté, ale i na ní přímo závislé. Jejich existence je podmíněna existencí hmoty a jejího pohybu. Tato poučka dialektického materialismu je potvrzována i výsledky moderní vědy. Ukazuje se, že jak struktura a uspořádání prostoru, tak i tok času závisejí na pohybu a uspořádání zejména látkových forem hmoty.

1.4 PŘEDMĚT FYZIKY, CHEMIE A BIOLOGIE

Formální třídění pohybu hmoty na jeho jednotlivé druhy se odráží v existenci a struktuře jednotlivých přírodovědných disciplín. Pohyb v mikrostruktuře hmoty, tj. na úrovni elementárních částic, atomů, iontů a molekul, je předmětem zkoumání *chemie, fyziky a molekulární biologie*. Tyto tři obory zkoumají vnitřní vztahy a zákonitosti těchto hmotných objektů z rozdílných hledisek.

Chemie se zabývá vzájemnými vztahy mezi atomy, ionty a molekulami a také zákonitostmi, jimiž se řídí sdružování atomů a iontů ve složitější celky a transformace těchto celků. Lze znovu a přesněji definovat, že jako chemické se označují takové formy pohybu hmoty, které jsou spojeny se změnami vnitřní struktury látek, způsobovanými pohybem atomů, jmenovitě jejich elektronů, a nejsou provázány změnami atomových jader.

Studium vlastností a struktury elementárních částic i procesů tvorby, rozpadu a změn atomových jader je předmětem *atomové fyziky*. *Klasická fyzika* naproti tomu zkoumá pohyb hmotných objektů, při němž se vnitřní struktura látek principiálně nemění.

Předmětem *biologie* je zkoumání pohybu živých objektů. *Molekulární biologie* sleduje tyto procesy až do oblasti pohybu molekul. Specifičnost biologického pohybu spočívá v neustálém obnovování chemického složení živých těl v důsledku látkového metabolismu a v jejich schopnosti reprodukovat se ve formě nových jedinců.

Hranice mezi fyzikou, chemií a biologií jsou konvenčně jasně vymezeny, v reálném světě však nejsou postřehnutelné. Jednotlivé formy pohybu hmoty navzájem pronikají. Nižší formy pohybu hmoty jsou obsaženy ve všech vyšších formách pohybu. Například mikrofyzikální pohyb je základem chemické formy pohybu, ta je opět základem biologického pohybu atd. Závažné je, že nižší forma přítomná ve vyšší formě nemá v ní nikdy určující význam. Rozhodující vliv na povahu jevů v daném hmotném objektu má nejvyšší forma pohybu v něm přítomná.

Tyto skutečnosti se projevují v tom, že pokrok vědního oboru věnujícího se elementárnější úrovni pohybu hmoty vždy vede k pokroku oborů na něj navazujících. Proto např. rozvoj fyziky do jisté míry působí na pokrok v chemických a biologických vědách.

1.5 ZÁKONY ZACHOVÁNÍ HMOTNOSTI A ENERGIE

Z materialistického pojetí hmoty i z hodnocení výsledků všech uskutečněných experimentů vyplývá závěr o *nestvořitelnosti a nezničitelnosti hmoty a jejího pohybu, o nekonečnosti její existence v prostoru a času*.

Fyzikálním vyjádřením nestvořitelnosti a nezničitelnosti hmoty a jejího pohybu jsou *zákony zachování hmotnosti a energie*.

● Zákon zachování hmotnosti

Při objevu nezničitelnosti hmoty měl významnou úlohu zákon zachování hmotnosti. Jeho poznání je jednou z prvních závažných etap v historii exaktní přírodovědy (Lomonosov 1758, Lavoisier 1774 až 1777). Na počátku našeho století byla jeho platnost experimentálně ověřována s nejvyšší dosažitelnou přesností měření hmotnosti (10^{-6} g) zkoumaného systému (Landolt 1908 a Eötvös 1909).

Z chemického hlediska je vhodným vyjádřením zákona zachování hmotnosti tato formulace:

Reagují-li spolu chemické látky v izolované soustavě (str. 154), je součet hmotnosti látek před chemickou reakcí roven součtu hmotnosti reakčních produktů. Pod pojmem izolovaná soustava se přitom rozumí část reálného světa oddělená od okolí jednoznačně vymezenou hranicí a vyznačující se tím, že přes tuto hranici v žádném z obou možných směrů nepřečezují ani látky, ani energie.

Z tohoto zákona vyplývá, že *hmotnost libovolné sloučeniny se rovná součtu hmotnosti jednoduchých látek (prvků) jí skládajících.* Dalším jeho důsledkem v oblasti chemie, tedy v oblasti dějů, které nemění strukturu jader atomů, je platnost odvozeného zákona zachování chemických prvků (str. 26).

Chemické prvky obsažené ve výchozích látkách jsou ve stejných druzích a ve stejném množství obsaženy také v reakčních produktech, ať v nich vytvářejí jakékoliv sloučeniny.

Zákon zachování hmotnosti však vyhovuje k popisu reálných systémů jen v prvním přiblížení. Jako všeobecný přírodní zákon je plně platný teprve ve své integrované formě, tj. ve spojení se zákonem zachování energie a při zahrnutí vztahu ekvivalence hmotnosti a energie.

● Zákon zachování energie

Energie je veličina charakterizující vnitřní nebo vnější stav pohybu hmotné soustavy. Změny energie se mohou exaktně zjišťovat fyzikálními měřeními. Zákon zachování energie lze formulovat takto:

Energie izolované soustavy se nemění, ať v ní probíhá jakýkoliv děj.

První obecnou formulaci tohoto zákona můžeme opět připisat Lomonosovovi (1760), který svým géníem daleko předstihl dobu. Lomonosovova formulace upadla v zapomnění a zákon znovu objevil Mayer (1842). O experimentální ověření platnosti zákona se zasloužil Joule a o jeho použití v chemii Hess.

● Vztah mezi hmotností a energií

Koncem minulého a začátkem našeho století byla v oblasti fyziky vyslovena řada revolučních myšlenek a získáno mnoho překvapivých experimentálních výsledků.

Experimenty Lebeděvovy (1891) prokázaly, že světlo vyvolává tlak při dopadu na povrch tělesa. To znamená, že pohybující se foton – kvantum elektromagnetického pole – v okamžiku odrazu od tělesa předává tomuto hmotnému objektu hybnost, a že tedy foton má při svém pohybu nenulovou hmotnost.

Michelson a Morley (1887) se pokusili experimentálně dokázat existenci a vlastnosti éteru, v němž – jak se předpokládalo – se šíří všechna fyzikální pole. Jejich velmi důvtipný experiment, vycházející z předpokladu, že rychlost světla se mění v závislosti na směru jeho šíření od pohybujícího se světelného zdroje, byl zcela negativní. Tím vyšla najevo neudržitelnost hypotézy éteru. Současně se tak fyzikové setkali s platností dosud neznámého a pro klasickou fyziku zcela neočekávaného principu: rychlost světla ve vakuu je vždy konstantní, bez zřetele na jakýkoliv pohyb zdroje světla nebo pozorovatele.

Ve svých důsledcích vedly tyto a další výsledky experimentů k vypracování speciální teorie relativity a relativistické mechaniky (Einstein 1905). Jednou z jejich základních rovnic je vztah mezi klidovou hmotností částice m_0 a hmotností m , kterou částice nabývá, když se pohybuje rychlostí v (c značí rychlost světla ve vakuu):

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \quad (1-1)$$

Ze vztahu je zřejmé, že rychlost v měřitelně ovlivní hmotnost pohybující se částice jen tehdy, když se řádově přibližuje rychlosti světla. Při rychlosti $v = 0,1c$ se hmotnost částice m proti m_0 zvyšuje jen asi o 0,5 %, při rychlosti $v = 0,9c$ je přírůstek již více než 100%ní. Dostatečně velkou rychlost pro spolehlivé měření relativistických efektů mají jediné elementární částice, jako jsou elektrony, protony, mezonony aj. Makroskopická tělesa vykazují při dosažitelných rychlostech zanedbatelně malý přírůstek hmotnosti. Například u umělých družic platí $m - m_0 < 10^{-9}m_0$.

Z rovnice (1-1) odvodil Einstein velmi jednoduchý vztah mezi hmotností pohybující se částice a její energií:

$$E - E_0 = c^2(m - m_0) \quad (1-2)$$

kde E je energie pohybující se částice a E_0 – energie částice v klidu. Posléze vyslovil domněnku, že celá hmotnost částice je ekvivalentní energii ve smyslu rovnice

$$E = c^2m \quad (1-3)$$

Naprostá platnost této Einsteinovy rovnice byla potvrzena v řadě experimentů s elementárními částicemi a při štěpení atomových jader. Vyvolala velké diskuse nejen ve fyzice, ale i ve filozofii. V klasické fyzice byla v té době nepřesně chápána hmotnost jako jednoznačná míra množství hmoty. To ve svých důsledcích vedlo k idealistickému výkladu této rovnice a k představě, že je možné měnit hmotu v energii a z energie vytvářet hmotu. Skutečnost je však jiná. Einsteinova rovnice nevyjadřuje nic jiného než ekvivalenci dvou různých forem hmoty, přetržitě a nepřetržitě, a kvantitativně popisuje energetické a hmotnostní změny, které provázejí jejich transformace. Vyjadřuje skutečnost, že poměr celkové energie hmotného objektu k jeho hmotnosti je vždy konstantní a je roven čtverci rychlosti světla.

Je zajímavé, jak se tyto vztahy uplatňují při chemických reakcích, které jsou, jak uvidíme později, doprovázeny uvolněním nebo spotřebováním energie. Teplu, jež se vyvine při zreagování jednoho molu nějaké sloučeniny, zpravidla nepřesáhne 1,2 MJ.

Platí tedy, že změna hmotnosti Δm reagující soustavy za předpokladu vzniku právě tohoto reakčního tepla $\Delta E = 1,2 \text{ MJ}$ bude

$$\Delta m = \frac{\Delta E}{c^2} = \frac{1,2 \cdot 10^6 \text{ J}}{(3 \cdot 10^8)^2 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}} = 1,33 \cdot 10^{-11} \text{ kg}$$

Hmotnost chemické soustavy se tudíž po uvolnění tepla zmenší o $1,33 \cdot 10^{-8} \text{ g}$. Abychom pokles hmotnosti mohli změřit, museli bychom umět zvážit daný systém s přesností nejméně 10^{-6} mg . To je však přesnost o čtyři řády větší, než jaké při svých experimentech dosáhl Landolt.

Změny hmotnosti reagující soustavy, k nimž dochází při běžných chemických reakcích, nejsou experimentálně postizitelné. Při velkých změnách energie, jaké provázejí např. jaderné procesy, lze ovšem změny hmotnosti měřit velmi dobře.

2 Chemie jako věda. Její historický vývoj

Chemie patří do velké skupiny přírodních věd, jejichž úkolem je hledat a nalézat zákonitosti působící v přírodě, popisovat a vysvětlovat veškeré přírodní dění a využívat získané poznatky v *praxi*, tj. při materiální činnosti lidí směřující ke změně, přestavbě okolní skutečnosti.

Zákonitosti, jimiž se řídí proces našeho poznávání světa, a praktické postupy, jimiž je poznávací proces realizován, jsou společné pro všechny vědy.

Jedinec, který porozumí cestám, jimiž se ubírá lidské poznání, je metodicky lépe připraven k této činnosti. Dovede lépe překonávat vyvstávající obtíže a snáze se vyhne chybám a omylům.

Než přistoupíme k výkladu specifických oblastí chemie, věnujeme tuto kapitolu zcela elementárnímu nastínění základních pojmů z oblasti metodologie věd a povšechnému seznámení s velmi poučnou historií i současností vývoje chemie jako přírodní vědy.

2.1 POZNÁVÁNÍ SVĚTA

Okolní svět se trvale promítá do vědomí každého jedince prostřednictvím jeho smyslových orgánů. Vytvořený obraz je dále v mozku zpracováván, abstrahován a ukládán. Při tom je v podstatě lhotejně, který z úseků vnějšího světa byl takto ve vědomí zaznamenán. Tento proces se ve filozofické terminologii označuje jako *proces poznání*. Podstatou poznání je tedy odraz skutečnosti, uvědomělé napodobení zkoumaného objektu, jeho vlastností a vztahů formou ideálních obrazů ve vědomí člověka. Poznávání se realizuje dvojitou cestou: cestou *smyslového poznání* a cestou *abstraktního myšlení*.

Smyslové poznání je prosté zobrazení skutečnosti ve vědomí. Uskutečňuje se formou počitků a vjemů. Počítka jsou parciální obrazy vzniklé působením skutečnosti na určitý smyslový orgán. Naproti tomu vjem je integrální obraz, vzniklý ve vědomí jako výsledek veškerého působení daného objektu na smyslové orgány jedince. Lze říci, že vjem je součtem, superpozicí počitků. Smyslové poznání má empirický, popisný (fenomenologický) charakter, odráží to, co je na povrchu jevů.

Proniknout pod povrch věcí, odhalit skryté vnitřní vztahy a souvislosti, zobecnit jevově poznané a předvídat výsledek vědomých zásahů do chodu věcí nám umožňuje druhá, vyšší forma poznávacího procesu – abstraktní myšlení.

Myšlení je poznávací proces vydělující určité stránky nebo vlastnosti zkoumaného jevu nebo objektu. Jeho cílem je získat nové, obvykle obecnější, a tedy závažnější poznatky. Myšlením se v lidském vědomí vytvářejí tzv. *pojmy*. Pojmy jsou ideální obrazy zbavené hrubé závislosti na konkrétním a odrážející obecné, široce platné vztahy a vlastnosti předmětů a jevů. Abstraktní myšlení pak manipuluje s těmito pojmy, vyděluje je a sjednocuje s cílem získat nové poznatky. Člověk tak dospívá od empirického poznání k poznání teoretickému.

Všechny úvahy, které jsme zde až dosud rozvinuli, platí zcela obecně pro každý poznávací proces, tedy i ve vědě. Je však třeba zdůraznit, že při vědeckém bádání se více než v jiných oblastech poznávání využívají určité vyzkoušené a ověřené metody. Nejzákladnější z nich zde nyní stručně uvedeme.

Pozorování je cílevědomé, záměrné vnímání jevů týkajících se zkoumaného objektu. Vede k získání informací o pozorovaném objektu a je významnou metodou empirického poznávání přírody.

Experiment je postup vědeckého zkoumání, při němž se ve specificky připravených podmínkách uskutečňují určité jevy nebo změny objektů. Od pozorování se tedy experiment odlišuje tím, že je uměle inscenován a že zkoumaný jev by se bez vůle a činnosti člověka v daném místě a čase nerealizoval.

Myšlenkový postup nazvaný *srovnávání* slouží k odhalení shody nebo rozdílu mezi zkoumaným jevem a jinými jevy. Předpokládá existenci poznatků (získaných experimentem, pozorováním nebo myšlením) o dvou a více obdobných jevech.

Hledání *analogie* je myšlenkový postup, při němž se z toho, že dva objekty nebo jevy mají určité shodné vlastnosti, usuzuje, že se patrně shodují i v některých dalších vlastnostech.

Způsob myšlení, při kterém se z řady poznaných konkrétních jevů usuzuje na obecný průběh jevů obdobného typu, se nazývá *indukční postup*.

Naopak při *dedukčním postupu* vytváříme nové závěry jako logický důsledek platnosti dříve popsanych tezí o průběhu jevů určitého typu.

Myšlenkovému členění objektu poznání na jeho jednotlivé stránky se říká *analýza*. Myšlenkové sjednocování vydělených stránek do jiných logických celků a abstrakcí se nazývá *syntéza*.

Jednou z významných forem vědeckého myšlení je konstrukce *hypotézy*. Hypotéza je určitý předpoklad o příčinách zkoumaných jevů. Je vyslovována na základě zjištěných fakt a údajů a ihned se zpětně ověřuje praxí. Široce platná a ověřená hypotéza se stává *vědeckou teorií*.

Při zpracovávání výsledků experimentů a pozorování se lidské vědomí prakticky vždy ubírá právě naznačenými cestami. Myšlenkové postupy vedou nakonec po formulaci hypotéz a teorií k vytyčení bezpodmínečně platných a hranice věd překračujících *přírodních zákonů*.

Ve filozofických úvahách v teorii poznání se používají ještě různé další pojmy a další závažné metody poznávání světa. Ale již uvedené elementární základy postačují k pochopení výkladu přírodovědných oborů.

2.2 ZÁKLADNÍ CHARAKTERISTIKY VĚDY

Věda vzniká tehdy, když lidé v určité historické etapě vývoje společnosti shromáždí výsledky smyslového poznání jistého úseku vnějšího světa a snaží se cestami abstraktního myšlení dojít k jeho poznání teoretickému.

Studium dějin věd nás poučuje, že každá vědní oblast vzniká a dále se vyvíjí na základě praktických potřeb lidstva, tj. *výroby*.

Souhrn všech věd je jednou ze základních forem *společenského vědomí*, představuje soustavu lidských vědomostí o přírodě, společnosti a myšlení.

Lze také říci, že *vědy jsou svým obsahem soustavy přesně definovaných abstraktních pojmů, hypotéz, teorií a zákonů formulovaných na základě smyslového poznání jevů a na základě abstraktního myšlení*.

Důležitým znakem každé vědní oblasti je její nepřetržitý *vývoj*. Vývoj vědy není náhodný, nicméně vždy závisí na konkrétních historických, tj. společensko-výrobních a sociálních poměrech dané doby. V některých obdobích jde rychle kupředu, jindy se zpomaluje, až i téměř ustává. Věda se však vyvíjí i v důsledku svých vlastních potřeb. Základní vnitřní hybnou silou ve vědě je boj nových názorů se starými, pokrokových s konzervativními, boj pravdy s omylem.

Vědecké poznávání má charakter postupného, stále hlubšího pronikání do podstaty objektů a jevů. Každý objekt i jev jsou nevyčerpatelné svým obsahem nekonečné rozmanitosti vlastností.

Věda dnes objevila jistou zvláštnost moderních vědeckých teorií. Vyznačují se tím, že mají danou sféru působnosti a uvnitř této sféry jistý aproximativní charakter. Proto se setkáváme s tím, že určité jevy ve vědě jsou popisovány a vysvětlovány z hlediska různého teoretického přístupu. Takováto situace není škodlivá a velmi často naopak vyúsťuje ve vytváření nových pravdivějších pohledů na skutečnost.

Obsah moderních vědeckých teorií v oblasti jejich platnosti bývá takový, že další vývoj vědy je již nevyvrací, nýbrž integruje, začleňuje do nového obrazu reality. Tím je dána jistá nepochybnost moderních vědeckých teorií.

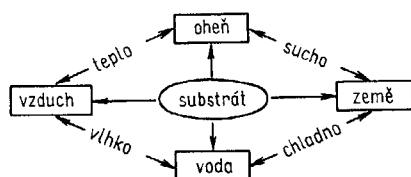
Věda je významný společenský jev. Je neoddělitelně spojena s výrobou. Odhalování zákonů působení a vývoje jevů vnějšího světa poskytuje výrobě nezbytné podklady pro cílevědomé přetváření přírody, pro tvorbu materiálních hodnot potřebných pro život a rozvoj lidské společnosti. Vědu je proto třeba dát bezvýhradně do služeb lidí, aby sloužila jejich zájmům a potřebám. V dějinách vědy nalézáme mnoho příkladů, že právě největší géniové si takto počínali.

2.3 HISTORICKÉ ETAPY VÝVOJE CHEMIE

První zkušenosti, které bychom dnes mohli označit za chemické, člověk nepochybně nabyl až tehdy, když se naučil ovládat oheň. Celé věky však uplynuly, než jej použil k vypalování hliněných nádob, a mnoho dalších let uběhlo, než mu posloužil k vytavování kovů z rud.

V období, kdy se na troskách prvobytné pospolné společnosti upevňovala společnost otrokářská, se začali velcí myslitelé kulturních národů starověku zabývat otázkou, jak vznikl tento svět a jaká je jeho podstata. Nejdříve vznikaly představy o složení světa z jediné *pralátky*.

Jeden z nejstarších filozofů Thales z Miletu (VII. až VI. století př. n. l.) považoval za pralátku vodu. Starořeční filozofové pohlíželi na pralátku jako na něco spojitého, a nedovedli proto vysvětlovat příčiny vnějších vlastností látek. Nepřišli na myšlenku, že vnější změny ve vlastnostech látek jsou způsobovány jejich hlubšími vnitřními změnami. Naopak, postupně přijali představu, že vlastnosti jsou podkladem, z něhož se látky samy tvoří.



Obr. 2-1. Znázornění vzniku Empedoklových živlů ze čtyř vlastností látek

Výrazem tohoto pojetí bylo učení největšího starořeckého filozofa Aristotela (IV. stol. př. n. l.) vybudované na *tetrasonální teorii* Empedoklově (V. stol. př. n. l.). Aristoteles vycházel z předpokladu, že lidské smysly umožňují poznat čtyři základní protikladné vlastnosti látek (principy): teplo, chlad, sucho a vlhko. Kombinací principů s prvopočátečním blíže neurčeným substrátem (podkladem) vysvětloval vznik čtyř Empedoklových živlů (elementů): vzduchu, vody, ohně a země. Později k nim Aristoteles připojil ještě živlů pátý, vše pronikající éter. Jednotlivým živlům příslušely vždy dvě základní vlastnosti, jak to vyjadřuje schéma na obr. 2-1. Oheň je kombinace sucha a tepla, voda vlhkosti a chladu atd. Prvopočáteční substrát (později označený „prima materia“) je jediný a jeho rozsáhlé vlastnosti mu dávají živly.

Jiné učení o podstatě světa, které více než 100 let před Aristotelem formulovali starořeční filozofové Leukippos a Demokritos (okolo r. 450 př. n. l.), předpokládalo přetržitost výstavby látek. Soudili, že základem všech těles je pralátka, složená z velice malých, dále nedělitelných částic,

keré nazvali atomy (řecky atomos – nedělitelný). Předpokládali, že atomy se od sebe liší tvarem a velikostí, a tím vysvětlovali rozmanitost ve vlastnostech látek. Například pevnost železa vysvětloval Demokritos představou hranatého tvaru jeho atomů a z něho vyplývající menší pravděpodobností vzájemného posunu a klouzání. O atomech vody tyto filozofové předpokládali, že jsou kulaté, a proto je voda tekutá. Tento přístup byl prvním intuitivně nalezeným názorem správně vystihující diskretní (přetržitou) strukturu látek.

Nicméně autorita Aristotelova byla velká a jeho učení bylo ve starověku obecně přijato, takže atomistické názory ustoupily na dlouhá staletí do pozadí. Aristotelovo učení se šířilo všude, kam zasáhla helénská kultura, zejména do Egypta a do říše římské.

● Období vzniku chemie. Alchymie a iatrochemie

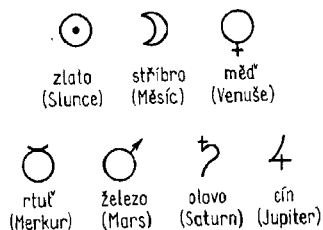
Aristotelovy názory, pokusně nepodložené, nemohly samy o sobě vyvolat vznik chemie jako vědy. Ke spojení jeho spekulací s životní praxí lidí došlo až v I. století n. l. v Egyptě. Široké studium přeměn látek, jež učení Aristotelovo umožňovalo, vyústilo ve snahu přeměnit (transmutovat) obecné kovy na zlato. Toto snažení bylo zahaleno mystickým závojem a označováno názvem *chymia*. Původ tohoto názvu nelze jednoznačně zjistit. Snad pochází od názvu knihy, která podávala návod na zpracování kovů. Podle jiného výkladu je toto slovo odvozeno od názvu kapaliny (starořecky *chymos*), která se používala při transmutačních experimentech. Někdy též bývá původ slova chemie spojován se starým hebrejským názvem Egypta (*Chemia*).

V Egyptě byla již ve III. století př. n. l. založena Alexandrijská akademie věd, první věhlasný vědecký ústav, v němž byly pěstovány zejména přírodní vědy. Mezi členy této instituce postupně patřili např. Euklides (počátek III. století př. n. l.), Archimédes (III. stol. př. n. l.), Ptolemaios (II. stol. př. n. l.) aj. Přesné zprávy o pracích alexandrijských chemiků se nedochovaly, neboť roku 391 náboženští fanatici zbořili a spálili budovu akademie, mezi nimi i chrám Serapisův se slavnou knihovnou se 700 000 rukopisy.

Vpád Arabů do Egypta (v letech 639 až 646) znamenal velkou zkázu egyptské vzdělanosti. Z jejich trosk však vyrostla mladá chemická škola arabská, vycházející z řecké filozofie a vyznačující se zručností experimentů. Chemii byl dán nový název připojením arabské předpony – alchymie. Tento název jí zůstal až do XVI. století. Postupně došlo k rozšíření alchymie po celé západní a střední Evropě.

Prvními proslulými arabskými alchymisty byli Džabir ibn Hajján (VIII. stol.), zvaný Geber, a Abu Ali ibn Sína (X. stol.), známý pod jménem Avicenna.

Ve XIII. a XIV. století, kdy alchymie pronikla i do Evropy, byli jejími hlavními evropskými představiteli Albertus Magnus, Roger Bacon a Raymundus Lullus.



Obr. 2-2. Symboly a názvy sedmi kovů a jejich protějský mezi sedmi tělesy Sluneční soustavy

Tužbám alchymistů vyhovovalo Aristotelovo učení, jen v poněkud modifikované formě, po celá staletí.

Alchymisté přisuzovali mimořádnou úlohu dvěma látkám: záračnému kapalnému kovu rtuti, v níž se rozpouštěly téměř všechny ostatní tehdy známé kovy, a hořlavé síře, která při tavení měnila „vlastnosti“ každého kovu, dokonce i samotné rtuti. Alchymisté proto pokládali rtuť za nositele principu kovovosti a síru za nositele principu hořlavosti. Tyto vlastnosti pak spatřovali v řadě různých látek. Mluvili-li alchymisté o „rtuti“ a „síře“, měli na mysli jejich vlastnosti, tj. kovovost a hořlavost. Tak vznikla tzv. *sulfó-merkuriová teorie*.

Nesprávně vytyčený cíl (transmutace kovů) spolu s mystickým charakterem celého učení způsobil, že alchymie zůstala svým teoretickým obsahem stále na úrovni Aristotelova myšlení.

Zvláště neutěšená byla situace ve XIV. století, kdy alchymisté hledali látky mající omlazující účinek. Elixír života i perspektiva transmutace obecných kovů na zlato byly velmi atraktivní cíle a způsobily, že v kruzích šlechty se stalo zvykem vydržovat alchymisty a podporovat jejich „bádání“.

O tom, jak alchymie byla prostoupena mystikou, svědčí např. to, že ještě v XVI. století alchymisté připouštěli jen existenci sedmi kovů, známých již Egypťanům. Byly to kovy „spojené“ se sedmi známými tělesy Sluneční soustavy (obr. 2-2).

Za více než jedno tisíciletí byl tedy přínos alchymie k rozvoji chemie velmi skromný. V podstatě byly pouze rozšířeny poznatky o kovech a připraveny některé nové chemické sloučeniny (kyseliny, zásady, soli). Významnější byl příspěvek k rozvoji laboratorních operací (rozpouštění, krystalizace, sublimace, destilace aj.) a laboratorních zařízení (pece, vodní lázně, destilační přístroje aj.).

V XVI. století se však již výrazněji ozývaly hlasy, aby se chemie vzdala nereálných cílů a vytkla si úkoly praktické. Stalo se tak na zásah praktičtějšího měšťanstva, které bylo pokrokovou složkou společnosti. Představitelem těchto snah byl švýcarský lékař Paracelsus (poč. XVI. stol.). Podle něho hlavním posláním nauky o přeměně látek bylo poznávání léčiv a jejich výroba. Vznikla tak iatrochemie (z řec. iatros – lékař). Svou teorií zůstávala nadále alchymistická, dokonce doplnila sulfo-merkuriovou „teorii“ zavedením nového elementu, a to „principu tavitelnosti“. Přece však vývoj postupoval v tomto období již rychleji dopředu, zejména proto, že iatrochemie se zbavila tajemnosti alchymie a umožnila vzájemnou výměnu zkušeností.

Kromě přípravy léčiv se v té době budovaly i základy jiných chemických výrobn, zejména hutnických, keramických, sklářských a barvářských. O rozvoj metalurgických technologií se zasloužil Agricola (poč. XVI. stol.), který určitou dobu působil i u nás v Jáchymově. Francouz Pallis (XVI. stol.) vybudoval nové základy keramických výrobn. Němec Glauber (XVII. stol.) se stal zakladatelem technologií anorganických látek.

● Období vzniku vědecké chemie

V XVII. století poznatky chemické praxe natolik přerostly chemickou teorií setrvávající na alchymistických představách, že již nic nemohlo zabránit jejímu pádu. Cestu k tomuto zásadnímu obratu navíc otevřel historický vývoj společnosti. Není náhodou, že zničující kritika názorů panujících v chemii přišla z Anglie několik let po dovršení anglické buržoazní revoluce. Vystoupil s ní roku 1661 anglický fyzik a chemik Boyle ve spisu „*Pochybovačný chemik, čili rozpravy o pokusech, které se obvykle konají na důkaz čtyř elementů a tří principů ve smíšených látkách*“.

Jeho velkou zásluhou je, že podal definici prvku, sloučeniny a směsi, tedy pojmů pro další rozvoj chemie v tehdejší situaci nejdůležitějších.

Novou metodu zkoumání chemických jevů charakterizovalo heslo oxfordské vědecké společnosti, jejímž organizátorem byl i Boyle: „Nullis in verba“.¹⁾

Boyle však sám nevytvořil ucelenou chemickou teorii. Když se přestaly vlastnosti látek považovat za součást jejich skladby, zrodila se domněnka, že nositeli vlastností jsou zvláštní fluida, která látky úplně prostupují. Jelikož chemie se v tehdejších dobách zabývala především vlastnostmi kovů, zejména pak ději spojenými s hořením, vznikla teorie o fluidu hořlavosti, tzv. *flogistonová teorie* (řecky flogistos – hořící). Tuto teorii, vytvořenou na základě představ německého alchymisty Bechera, rozšířil jeho žák Stahl. Podle ní byl flogiston podstatnou složkou všech hořlavých látek. Při hoření vyprchal a zbyl popel. Ušlechtilé kovy údajně obsahovaly flogiston velmi pevně vázaný a ze zlata se vůbec nedal vypudit. Flogistonová teorie opanovala chemii na celé jedno století.

¹⁾ Značí „nic ve slovech“ – tedy vše z experimentu.

● Období budování vědeckých základů chemie

Vědcem, který pochopil a odhadl dávno před tím, než flogistonová teorie přestala být uznávána, směr dalšího vývoje chemie, byl ruský badatel Lomonosov (XVIII. stol.). Představu o fluidech vyvrátil ve své práci „*Úvahy o příčině tepla a chladu*“. Objevem zákona zachování hmotnosti látek při chemických reakcích správně vysvětlil povahu hoření a učinil z atomistických představ nedílnou součást chemické vědy. Podal přesné definice prvku a molekuly.

Úplný pád flogistonové teorie přineslo dílo francouzského chemika Lavoisiera. Podobně jako Lomonosov kladl velký důraz na hmotnostní relace při slučování a rozkladu látek a potvrdil osmnáct let starý Lomonosův objev zákona zachování hmotnosti. Rozvinutí kvantitativní analýzy a syntézy látek do velké dokonalosti mu umožnilo roztřídit známé látky na prvky a sloučeniny a přebudovat tak vlastně celou tehdejší chemii. Od Lavoisiera pochází první seznam chemických prvků. Zasloužil se i o chemické názvosloví. Lavoisier také určil chemii další směr jejího vývoje, který spatřoval ve zjišťování povahy a vlastností látek pomocí chemické analýzy a syntézy.

Další vývoj chemie po Lomonosovovi a Lavoisierovi zde již nebudeme sledovat. Nejdůležitější etapy poznáme v dalším výkladu na vhodných místech. Připomeneme si pouze, že pro celé toto období je charakteristické podstatné zrychlení shromažďování chemických poznatků. Bylo dovršeno vybudování pevných teoretických základů chemie. Znovu byly definovány pojmy atom, molekula, chemický ekvivalent, atomová váha (správně hmotnost) a byly formulovány stechiometrické zákony, jež společně se vznikem prvních jednoduchých teorií vazebných poměrů látek, pojmem mocentství aj. přivedly Mendělejeva k objevu periodického zákona. Později byl výzkum chemických reakcí spojen se studiem jejich kinetiky, rovnovážných a energetických poměrů. Byla rozvinuta teorie roztoků a teorie elektrolytické disociace.

Chemie, která se až do té doby rozvíjela jako jednotná věda, se počala štěpit na chemii obecnou, anorganickou, organickou, fyzikální, analytickou a na chemické technologie. Současně se diferencovala od vědních oborů, jako je mineralogie, hutnictví aj., které s ní dříve tvořily nerozlučný svazek.

Potřeby společnosti si vynutily vznik a rozvoj chemického průmyslu.

● Období moderní chemie

Teoretická i užitá chemie přítomné doby je vybudována na základě prokázané atomové struktury látek a elektronové podstaty chemických vazeb mezi atomy. Její prudký rozvoj je ovlivňován úspěchy ostatních věd, zejména fyziky, a rostoucími potřebami lidské společnosti.

Moderní chemie se vyznačuje dalším štěpením na samostatné buď *čisté chemické disciplíny* (koloidní, makromolekulární, koordinační chemie), nebo *disciplíny hraničící s jinými obory* (elektrochemie, chemická fyzika, radiochemie, krystalová chemie, geochemie, kosmochemie, biochemie, agrochemie aj.).

Přitom chemie dosáhla pomocí široce platných metod *kvantové mechaniky* vysokého stupně zevšeobecnění, čímž byla velmi zvýrazněna její vnitřní jednotota.

Velmi se zdokonaluje a dále rozvíjí *chemická preparativní technika*. Totéž platí o používaných *měřicích metodikách*.

Chemický a hutní průmysl patří mezi nejdůležitější výrobní odvětví zajišťující materiální základnu společnosti. Jejich mohutný rozmach v posledních desetiletích byl umožněn rozvojem *chemické technologie*, zabývající se způsoby chemické výroby. *Chemické inženýrství* je nově vytvořený obor, zaměřený na techniku operací, které jsou společně rozličným výrobním postupům.

Dnešní chemie jako celek je tedy soustava dílčích oborů chemie, majících přesně vytyčený předmět zkoumání. Objevy chemie podporují a mnohdy i podmiňují rozvoj ostatních vědních

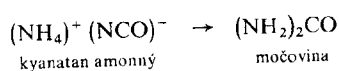
oborů. Chemické děje a chemické výrobky se široce uplatňují ve všech odvětvích národního hospodářství. Toto pronikání chemie do jiných oborů a zvyšování jejího významu v národním hospodářství se označuje jako *proces chemizace*.

2.4 OBECNÁ A ANORGANICKÁ CHEMIE

Obecná chemie tvoří teoretický základ celé soustavy chemických poznatků. Jádrem chemie jsou chemie anorganická a chemie organická.

Anorganickou chemii současně doby definujeme jako jednotící vědu o tvorbě, složení, struktuře a reakcích chemických prvků a sloučenin s výjimkou většiny sloučenin uhlíku. *Chemie organická* je pak chemií naprostě většiny sloučenin uhlíku.

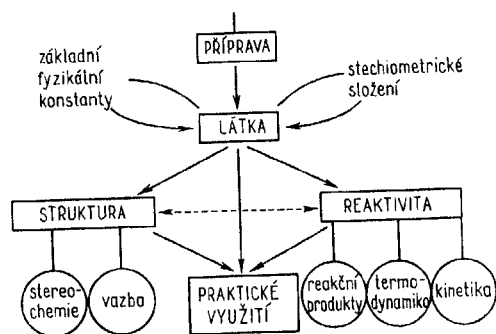
Již v roce 1828 vyřešila Wöhlerova syntéza organické látky močoviny z anorganické látky kyanatanu amonného vzájemný vztah těchto dvou disciplín. Reakci, která dokázala, že ke vzniku organické látky není třeba žádné tajemné „životní síly“, vyjadřuje rovnice



kyanatan amonný močovina

I nadále se však z praktických důvodů vyvíjejí anorganická a organická chemie sice paralelně, ale samostatně. Hranice mezi nimi je ovšem novodobým výzkumem stále více stírána. Svědčí o tom existence rozsáhlého hraničního oboru *chemie organokovových sloučenin*.

Anorganický výzkum se dnes zaměřuje na studium struktury a vlastností známých nebo nově připravených látek. Obvyklý postup studia anorganické látky lze vyjádřit schématem na obr. 2-3.



Obr. 2-3. Schéma postupu studia anorganické látky

Prvním krokem při zkoumání nové anorganické látky je nalezení způsobu její přípravy vhodnou preparativní metodou nebo sledem takových metod. Po přípravě následuje chemická analýza, kterou se určuje složení látky, a zjištění jejích fyzikálních vlastností. Oba postupy jsou velice důležité, neboť ověřují *identitu* (totožnost) látky a umožňují opakovat tato ověření zjednodušeným postupem kdykoliv v budoucnu.

V další fázi obvykle dochází k experimentálnímu studiu struktury a reaktivity látky. Detailní výzkum struktury látek, který zahrnuje studium *povahy chemické vazby* (zkoumání délky a energie vazeb, teoretické vysvětlení vazeb, energetické hierarchie molekulových orbitalů atd.) a *stereochemii* (geometrii a vzájemné uspořádání základních stavebních jednotek látky, strukturu krystalové mřížky atd.), je jedním z nejnáročnějších úseků chemického výzkumu. Vyžaduje znalost matematicky náročného aparátu kvantové mechaniky a myšlenkových přístupů kvantové chemie i znalost řady experimentálních metodik. Hlavní principy vazebné a strukturní chemie však nejsou obtížné

a umožňují nalézat vysvětlení pro chemické chování látek a provádět zevšeobecnění. I nespécializovaný pracovník může porozumět jejich závěrům a řídit se těmito principy ve své práci.

Obdobná tvrzení platí pro studium *reaktivity látek*. Při něm se u každé zkoumané reakce dané látky věnuje pozornost zejména zjišťování a *identifikaci reakčních produktů*, vyšetření *energetických poměrů* při reakci a získání informací o *dynamice průběhu* a o *skrytém mikromechanismu* reakce.

Výsledky strukturního studia a studia reaktivity umožňují předpovídat některé další vlastnosti látky a zejména ukazují možnosti jejího praktického využití.

Anorganický chemik tedy pro úspěšnou práci potřebuje přiměřené znalosti matematiky, porozumění řadě kapitol z fyziky a dobrý rozhled v mnoha chemických oborech, jako jsou fyzikální, analytická a organická chemie a chemická technologie. Neobejde se též bez znalosti teoretického aparátu významných experimentálních metodik, bez osvojení manuální zručnosti v provádění laboratorních operací a především bez hlubokého teoretického porozumění a praktického zvládnutí užší specializované oblasti, která je jeho pracovní náplní.

Anorganická chemie se dnes prudce rozvíjí. Je prováděn systematický výzkum chemie sloučenin prvků, zejména prvků třetí až šesté skupiny periodického systému a některých dalších, včetně uměle připravených. Značná pozornost je věnována studiu tuhých látek typu hydridů, peroxidů, boridů, nitridů, karbidů, silicidů, sulfidů, selenidů, telluridů atd., které mají velké praktické využití jako látky velmi reaktivní nebo naopak žárovzdorné, jako látky izolační, mimořádně tvrdé nebo jako polovodivé, odporové a optoelektronické materiály. Tyto tuhé látky vyznačující se specifickými vlastnostmi se významně uplatňují v chemickém a elektrotechnickém průmyslu, v metalurgii, ve vojenství, u zařízení pro transformaci a přenos energie aj.

Zvláštní pozornost se zřetelem k nebezpečí postupného vyčerpání dosavadních přírodních zdrojů se věnuje izolaci kovů z polymetalických rud, z rud nekvalitních a z průmyslových odpadů. Zavádějí se nové technologie přípravy látek o vysokém stupni čistoty. Mnoho nových objevů využitelných v praxi přináší chemický výzkum koordinačních sloučenin i organokovových látek. Některé z těchto látek mají dnes význam jako neobyčejně účinné a výhodné katalyzátory např. v oblasti celého komplexu petrochemických výrob i jinde. Překvapivým způsobem se rozvinula též hraniční oblast mezi zdánlivě odlehlou anorganickou chemií a biochemií. Vznikla bioanorganická chemie orientovaná např. na procesy tvorby komplexů iontů některých kovů s biologicky významnými látkami (proteiny, enzymy aj.) nebo na studium anorganických látek s protinádorovými účinky atd.

Pro anorganickou chemii stejně jako pro kterýkoliv jiný vědní obor platí, že ve spolupráci s výrobou vytyčuje nejdůležitější perspektivní směry výroby i vědeckovýzkumné práce a hledá cesty a formy využití nových objevů ve prospěch lidské společnosti.

3 Atomové jádro

Vývoj fyziky a chemie v minulém a tomto století jednoznačně potvrdil *atomovou hypotézu*, jejíž kořeny sahají až do starověku. Představa atomární struktury látek se ukázala podnětnou prakticky pro všechny přírodovědné obory a byla již tolikrát průkazně experimentálně prověřena a využita v praxi, že dnes nepochybuje o oprávněnosti atomové teorie. Přesvědčili jsme se o realitě atomů a poznali jsme do značné míry i jejich složitou vnitřní strukturu. Víme, že vnitřní uspořádání atomů rozhoduje o chemickém a fyzikálním chování prvků, které jsou jimi tvořeny. Z filozofického hlediska lze obecně říci, že chemická reaktivita látek, tj. schopnost k chemické formě pohybu hmoty, je bezprostředně podmiňována dispozicí jejich atomů k vnitroatomové formě pohybu hmoty.

K pochopení zákonitostí chemických disciplín je proto nutné porozumět fyzikálnímu pojetí struktury atomu.

V této kapitole se po jednoduchém objasnění celkové struktury atomů zaměříme na výklad uspořádání, vlastností a chování jejich jader.

3.1 STRUKTURA ATOMU

Experimenty provedené na počátku tohoto století nezvratně dokázaly, že atomy chemických prvků jsou složeny z kladně nabitých *atomových jader* a z *obalů*, jejichž náboj je záporný a ve své absolutní hodnotě vždy stejně velký jako náboj jádra. Atomy jsou tedy navenek elektroneutrální.

V nejjednodušším přiblížení lze atom považovat za útvar přibližně kulového tvaru. V jeho středu je atomové jádro vystavěné z *protonů* a *neutronů* (Heisenberg a Ivaněnko 1932). Obal atomu tvoří *elektrony*.

Protony, neutrony a elektrony jsou tzv. *elementární částice* hmoty, které lze označit za stálé stavební jednotky atomu. Protony jsou nositeli kladného náboje, elektrony jsou nabitý záporně. Některé údaje o těchto částicích uvádíme v tab. 3-1.

Tabulka 3-1. Elementární částice tvořící atom

Elementární částice	Objevitel (rok)	Hmotnost		Náboj $\frac{e}{C}$	Symbol
		$\frac{m}{kg}$	$\frac{m}{u}$		
proton	Rutherford (1920)	$1,672\ 52 \cdot 10^{-27}$	1,0072	kladný $1,602\ 10 \cdot 10^{-19}$	p^+ nebo ${}_1^1p$
neutron	Chadwick (1932)	$1,674\ 82 \cdot 10^{-27}$	1,0086	nemá náboj	n^0 nebo ${}_0^1n$
elektron	Thomson (1897)	$9,1091 \cdot 10^{-31}$	$5,4857 \cdot 10^{-4}$	záporný $1,602\ 10 \cdot 10^{-19}$	e^- nebo ${}_{-1}^0e$

Novodobá experimentální jaderná fyzika odhalila velmi složitou strukturu atomových jader a pokusila se na základě několika různých teoretických přístupů a představ o její objasnění. Za nesporně prokázané lze považovat, že protony a neutrony přítomné v jádru ztrácejí svoji individualitu a podléhají hluboké vzájemné interakci.

Přesto platí, že elementární představa o vybudování atomového jádra prostou kumulací protonů a neutronů je dobrou a vyhovující aproximací téměř ve všech moderních disciplínách chemie i v řadě oborů samotné fyziky. Budeme ji proto nadále používat.

Efektivní průměr atomů zjišťovaný experimentálně, se pro různé atomy pohybuje v mezích od 100 do 600 pm ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$). Velká část hmotnosti atomu je soustředěna do jádra. Hmotnost obalu atomu je ve srovnání s hmotností jádra zanedbatelná. Pozoruhodné je, že atomové jádro, představující téměř veškerou hmotnost atomu, má efektivní průměr 10 000krát menší než atom – asi 0,01 pm. Hmotnost atomu je tedy soustředěna do velmi malého prostoru. Hustota jádra má ohromnou hodnotu, řádově $10^{12} \text{ g cm}^{-3}$. Krychle o objemu 1 cm^3 , naplněná pouze atomovými jádry, by měla hmotnost řádově 10^6 tun.

Ostatní prostor atomu, tzv. elektronový obal, je oblastí velmi složitého a pro chemické procesy nesmírně závažného pohybu elektronů. Ale hmotnost elektronového obalu je nepatrná.

3.2 ATOMOVÉ, NEUTRONOVÉ A NUKLEONOVÉ ČÍSLO

Počet protonů přítomných v jádru udává současně počet elementárních kladných nábojů jádra atomu daného prvku. Je-li atom v elektroneutrálním stavu, je tímto číslem vyjádřen i počet elektronů a počet záporných elementárních nábojů v atomovém obalu. Toto číslo je základní veličinou charakterizující atom. Jednoznačně určuje prvek, jeho pořadové číslo, a tím i jeho postavení v Mendělejevově periodické soustavě prvků. Nazývá se *protonové* nebo též *atomové číslo* a značí se Z . Podle potřeby se uvádí jako levý dolní index u chemického symbolu prvku (např. ${}_{3}\text{Li}$, ${}_{6}\text{C}$, ${}_{92}\text{U}$).

Počet neutronů v jádru atomu je označován jako *neutronové číslo* a přiřazuje se mu symbol N . Nebývá zvykem uvádět je u značky prvku.

Pro protony a neutrony jako částice tvořící atomové jádro se někdy používá společný název *nukleony* (z lat. nukleus – jádro). Pak je přirozené nazvat číslo vyjadřující součet počtu protonů a počtu neutronů v jádru *číslem nukleonovým*. Vyznačuje se symbolem A a podle potřeby se toto číslo uvádí jako levý horní exponent u chemické značky prvku (např. ${}^3\text{Li}$, ${}^{12}\text{C}$, ${}^{238}\text{U}$). Je zřejmé, že všechna tři čísla vyjadřující počet elementárních částic mohou být pouze celá a kladná a že jsou vzájemně spojena vztahem

$$A = Z + N \quad (3-1)$$

Významná je nomenklatura souborů atomů, jejichž čísla Z , N a A splňují některé podmínky.

Látka tvořená souborem zcela totožných atomů, nelišících se číslem Z ani N , a vzhledem k podmínce (3-1) ani číslem A , se nazývá *nuklid*. Nuklidem je tedy např. soubor libovolného počtu atomů ${}^{16}\text{O}$, jiným nuklidem je soubor atomů ${}^{18}\text{O}$, další nuklid vytvářejí atomy ${}^{39}\text{K}$ a opět jiný nuklid je tvořen třeba tomy ${}^{19}\text{F}$.

Látka představovaná souborem atomů, které mají shodné číslo Z (číslem N , a tím i A , se mohou, ale nemusí od sebe lišit), se nazývá *prvek*. Podle této definice je tedy prvkem např. soubor tvořený třemi druhy atomů, ${}^{16}\text{O}$, ${}^{17}\text{O}$ a ${}^{18}\text{O}$ (jejich $Z = 8$, $N = 8, 9$ a 10). Jiný prvek vytvářejí atomy ${}^{39}\text{K}$, ${}^{40}\text{K}$ a ${}^{41}\text{K}$ (jejich $Z = 19$, $N = 20, 21$ a 22). Právě tak je prvkem soubor atomů ${}^{19}\text{F}$. Tento poslední atomový soubor je ovšem současně i nuklidem.

Dva a více nuklidů téhož prvku (právě tak jako dva a více konkrétních atomů téhož prvku,

lišících se od sebe neutronovým číslem) nazýváme *izotopy*¹⁾. Jev, že prvek je tvořen více než jedním nuklidem, se nazývá *izotopie*. Jako izotopy označíme tedy např. jak trojici atomů $^{16}_8\text{O}$, $^{17}_8\text{O}$, $^{18}_8\text{O}$, tak i tři soubory tvořené těmito atomy, tj. tři nuklidy $^{16}_8\text{O}$, $^{17}_8\text{O}$ a $^{18}_8\text{O}$.

Atomy nebo soubory atomů, které mají stejné nukleonové číslo A , se nazývají *izobary*²⁾ a jev sám (existence takovýchto atomů) se jmenuje *izobarie*. Podle této definice dva atomy $^{40}_{19}\text{K}$ a $^{40}_{20}\text{Ca}$ jsou izobary právě tak jako dva soubory těchto atomů, tj. nuklidy $^{40}_{19}\text{K}$ a $^{40}_{20}\text{Ca}$.

Spíše výjimečně se používá ještě pojem *izoton*³⁾ k označení atomů nebo nuklidů, které mají shodnou hodnotu neutronového čísla. Jako příklad izotonů lze uvést dvojici nuklidů $^{26}_{12}\text{Mg}$ a $^{27}_{13}\text{Al}$ nebo trojici $^{48}_{18}\text{Ar}$, $^{49}_{19}\text{K}$ a $^{42}_{20}\text{Ca}$.

K dokreslení právě popsaných jevů může posloužit tab. 3-2 s dalšími příklady.

Tabulka 3-2. Příklady izotopie, izobarie a izotonie atomů a nuklidů

Izotopy $Z = \text{konst}$	$^{32}_{16}\text{S}$	$^{33}_{16}\text{S}$	$^{34}_{16}\text{S}$	$^{46}_{22}\text{Ti}$	$^{47}_{22}\text{Ti}$	$^{48}_{22}\text{Ti}$	$^{84}_{38}\text{Sr}$	$^{86}_{38}\text{Sr}$	$^{87}_{38}\text{Sr}$	$^{88}_{38}\text{Sr}$
	$^{112}_{50}\text{Sn}$	$^{114}_{50}\text{Sn}$	$^{115}_{50}\text{Sn}$	$^{116}_{50}\text{Sn}$	$^{117}_{50}\text{Sn}$	$^{118}_{50}\text{Sn}$	$^{119}_{50}\text{Sn}$	$^{120}_{50}\text{Sn}$	$^{122}_{50}\text{Sn}$	$^{124}_{50}\text{Sn}$
Izobary $A = \text{konst}$	$^{36}_{16}\text{S}$	$^{36}_{18}\text{Ar}$	$^{48}_{20}\text{Ca}$	$^{48}_{22}\text{Ti}$	$^{58}_{26}\text{Fe}$	$^{58}_{28}\text{Ni}$	$^{130}_{52}\text{Te}$	$^{130}_{54}\text{Xe}$	$^{130}_{56}\text{Ba}$	
	$A = 36$		$A = 48$		$A = 58$		$A = 130$			
Izotony $N = \text{konst}$	$^{30}_{14}\text{Si}$	$^{31}_{15}\text{P}$	$^{32}_{16}\text{S}$	$^{80}_{34}\text{Se}$	$^{81}_{35}\text{Br}$	$^{82}_{36}\text{Kr}$	$^{84}_{38}\text{Sr}$	$^{170}_{68}\text{Er}$	$^{172}_{70}\text{Yb}$	$^{172}_{72}\text{Hf}$
	$N = 16$			$N = 46$			$N = 102$			

3.3 ATOMOVÁ HMOTNOST

Pod pojmem *hmotnost atomu* vždy rozumíme klidovou hmotnost daného atomu ^A_ZX jako celku. Označujeme ji symbolem $M(^A_Z\text{X})$ a v souladu s požadavkem soustavy fyzikálních jednotek SI ji můžeme vyjádřit v kilogramech. Získáme tak vesměs velmi malé číselné hodnoty. Například pro atomy nuklidů vodíku, uhlíku a stříbra platí

$$M(^1_1\text{H}) = 1,673\,48 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$M(^{12}_6\text{C}) = 1,991\,64 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$M(^{107}_{47}\text{Ag}) = 1,775\,19 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$$

S tak malými čísly se nepohodlně operuje a jsou málo přehledná. Proto se častěji dává přednost vyjadřování hmotností elementárních částic i atomů jednotkou daleko menší, než je kilogram. Je jí přesně *jedna dvanáctina hmotnosti atomu nuklidu $^{12}_6\text{C}$* . Tato tzv. *atomová hmotnostní jednotka* se označuje symbolem „u“ a je mírou veličiny, která se nazývá *atomová hmotnostní konstanta* (m_u). Poměr atomové hmotnostní jednotky ke kilogramu vyplývá ze vztahu

$$m_u = \frac{1}{12} M(^{12}_6\text{C}) \approx 1,660\,53 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \approx 1 \text{ u} \quad (3-2)$$

¹⁾ Z řec. isos – stejný, topos – místo.

²⁾ Z řec. baros – váha.

³⁾ Z řec. tonos – napětí.

Nejběžnější, zejména při vyjadřování hmotnosti atomů, je použití tzv. *relativní atomové hmotnosti* (dříve atomové váhy). Tato veličina je definována jako poměr atomové hmotnosti $M({}_Z^AX)$ k atomové hmotnostní konstantě m_u , tedy vztahem

$$M_r({}_Z^AX) = \frac{M({}_Z^AX)}{m_u} \quad (3-3)$$

v němž k označení relativní atomové hmotnosti je použit symbol $M_r({}_Z^AX)$.

Přibližně jsou relativní atomové hmotnosti určeny rovnicí

$$M_r({}_Z^AX) \approx \frac{\{M({}_Z^AX)\} \text{ kg}}{1,660\,53 \cdot 10^{-27} \text{ kg}} \quad (3-4)$$

kde symbolem $\{M({}_Z^AX)\}$ označujeme číselnou hodnotu veličiny $M({}_Z^AX)$. Rovnice (3-4) je přibližná, protože jednotka u se v ní uvádí jen na omezený počet cifer, které se dosud podařilo experimentálně stanovit.

Hmotnost již uvedených nuklidů vodíku, uhlíku a stříbra bude při tomto relativním způsobu vyjádření dána těmito hodnotami:

$$M_r({}_1^1\text{H}) = 1,0078$$

$$M_r({}_6^{12}\text{C}) = 12,0000$$

$$M_r({}_{47}^{107}\text{Ag}) = 106,905$$

Stojí za povšimnutí, že relativní hmotnosti protonu a neutronu, tj. číselné hodnoty jejich hmotnosti vyjádřené v násobcích jednotky u , jsou čísla velice se blíží jedničce (viz tab. 3-1). Poněvadž jádra atomů jsou vystavěna z protonů a neutronů, mají prakticky všechny známé nuklidy relativní atomotou hmotnost blízkou celým číslům, která značí počet nukleonů v jádru (tj. nukleonovým číslem).

Vedle určování hmotnosti atomů nuklidu, která je vždy zcela reálná a u každého z atomů daného nuklidu stejná, musíme často, zejména v chemii, přistoupit k určování *virtuálních (zdánlivých) atomových hmotností* některých prvků. Týká se to prvků, které jsou tvořeny více než jedním nuklidem, tedy prvků, které mají izotopy. Tyto prvky jsou tvořeny atomy nejméně dvou neutronových čísel, tedy atomy o nejméně dvojnásobné hmotnosti. V tomto případě se v chemických výpočtech užívá fiktivní *střední relativní atomová hmotnost* $\overline{M}_r({}_Z^AX)$, určená jako aritmetický průměr relativních atomových hmotností jednotlivých izotopů, vážený se zřetelem na molární¹⁾ zastoupení izotopů v přírodní směsi. K výpočtu tedy užíváme vztah

$$\overline{M}_r({}_Z^AX) = \sum_i M_r({}_Z^iX) y({}_Z^iX) \quad (3-5)$$

kde $M_r({}_Z^iX)$ je relativní atomová hmotnost i -tého nuklidu daného prvku ${}_Z^AX$ a $y({}_Z^iX)$ – molární zlomek tohoto nuklidu v přírodní směsi atomů ${}_Z^AX$.

Počtení postup při určování střední relativní atomové hmotnosti prvku si ukážeme na příkladu: Přírodní dusík je směs dvou izotopů, ${}^{14}_7\text{N}$ a ${}^{15}_7\text{N}$, z nichž první má relativní atomovou hmotnost $M_r({}^{14}_7\text{N}) = 14,003\,07$ a druhý $M_r({}^{15}_7\text{N}) = 15,000\,11$. Nuklid ${}^{14}_7\text{N}$ je v přírodní směsi atomů dusíku zastoupen z 99,636, nuklid ${}^{15}_7\text{N}$ z 0,364 molárních procent. Střední relativní atomovou hmotnost dusíku je možno vypočítat podle vztahu (3-5). Procentové vyjádření obsahu obou izotopů převedeme na molární zlomky vydělením stem.

$$\overline{M}_r({}_7\text{N}) = M_r({}^{14}_7\text{N}) y({}^{14}_7\text{N}) + M_r({}^{15}_7\text{N}) y({}^{15}_7\text{N}) = 14,003\,07 \cdot 0,996\,36 + 15,000\,11 \cdot 0,003\,64 = 14,006\,70$$

¹⁾ Viz pojem molu, str. 142.

Střední relativní atomovou hmotnost přírodní směsi izotopů lze přibližně vypočítat i tehdy, když nejsou známy přesné hodnoty relativní atomové hmotnosti $M_r({}^A_ZX)$ jednotlivých nuklidů. Místo nich můžeme do vztahu (3-5) dosadit přímo nukleonová čísla.

V námi řešeném příkladě pak přibližně platí

$$\overline{M_r({}_7N)} \approx 14 \cdot 0,996\,36 + 15 \cdot 0,003\,64 \approx 14,003\,60$$

3.4 PŘÍRODNÍ NUKLIDY A PRVKY

Podle posledních výzkumů se v přírodě vyskytuje 329 nuklidů, z nichž 273 je stabilních a 56 radioaktivních. Mimoto byly připraveny četné nuklidy různých prvků uměle. Jimi se však v tomto oddílu nebudeme zabývat.

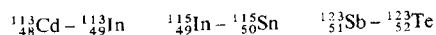
Všechny v přírodě se vyskytující nuklidy jsou uvedeny v tab. 3-3. Vedle atomových čísel a symbolů prvků obsahuje tato tabulka údaje o jejich experimentálně zjištěné relativní atomové hmotnosti a u každého nuklidu jeho nukleonové číslo A (v závorce je uvedeno procentové zastoupení nuklidu v daném přírodním prvku).

Z tabulky je vidět, že některé prvky jsou tvořeny jediným nuklidem (tj. nevykazují izotopii). Jsou to prvky tzv. *čisté* – *mononuklidické* (nepřesně monoizotopické). Těchto prvků je dvacet a lze je vyhledat v tab. 3-3. Ostatní prvky vykazují izotopii, tj. jsou tvořeny nejméně dvěma nuklidy – izotopy. Označujeme je jako prvky *smíšené* – *polynuklidické*.

Údaje o zastoupení nuklidů v prvcích, uváděné v tab. 3-3, i hodnoty středních relativních atomových hmotností prvků byly již mnohokrát experimentálně ověřovány u prvků pocházejících z rozličných přírodních zdrojů a bylo shledáno, že jsou prakticky konstantní. Obsah izotopů ve smíšených prvcích, tak jak je nalézáme v přírodě nebo jak je z přirozených surovin připravujeme, je stále stejný a pro daný prvek charakteristický. Jen u několika málo prvků jejich střední relativní atomová hmotnost poněkud kolísá ($\pm 0,003$) v důsledku proměnného izotopového složení. Je tomu tak především u vodíku, boru, uhlíku, kyslíku, argonu, mědi, rhenia, křemíku, stříbra a wolframu. Velké kolísání izotopového složení vykazuje pouze olovo, které je konečným členem přirozených radioaktivních rozpadových řad. Izotopová skladba olova, jež kromě neradiogenního nuklidu ${}^{204}\text{Pb}$ (tj. nuklidu, který nevznikl radioaktivním rozpadem) obsahuje i radiogenní izotopy ${}^{206}\text{Pb}$, ${}^{207}\text{Pb}$ a ${}^{208}\text{Pb}$, kolísá v závislosti na druhu rudy i na jejím geologickém stáří.

V tab. 3-3 si lze povšimnout ještě dalších skutečností:

1. Prvky s lichým atomovým číslem Z jsou vždy buď čisté, nebo alespoň nemají více než dva přírodní izotopy (Astonovo pravidlo). Výjimkou je vodík a draslík, které mají po třech izotopech.
2. Prvky se sudým atomovým číslem Z jsou obvykle tvořeny větším počtem nuklidů (dvěma a více). Výjimkou je beryllium, jež má pouze jediný přírodní nuklid.
3. Prvky se sudým Z nemají většinou více než dva izotopy s lichým N .
4. Neexistují dva stabilní izobary lišící se od sebe v atomovém čísle o jednotku (pravidlo Mattauchova). Až dosud byly nalezeny pouze tři dvojice stabilních nuklidů, které se z tohoto pravidla vymykají:



Platnost Mattauchova pravidla formálně objasňuje, proč prvky ${}_{43}\text{Tc}$ a ${}_{61}\text{Pm}$, dlouho v přírodě hledané, nemohou mít stabilní nuklidy. Nukleonová čísla, která by měla příslušet nuklidům těchto prvků, patří stabilním nuklidům sousedních prvků ${}_{42}\text{Mo}$, ${}_{44}\text{Ru}$ a ${}_{60}\text{Nd}$, ${}_{62}\text{Sm}$.

Tabulka 3-3. Přírodní nuklidy a prvky

Atomové číslo	Symbol prvku	Střední relativní atomová hmotnost	Nukleonová čísla nuklidů prvků a jejich zastoupení v přírodní směsi izotopů (vyjádřené v molárních procentech)
Z	X	$\overline{M}_r(X)$	A (zastoupení v přírodní směsi izotopů prvku)
1	H	1,007 97	1 (99,9855); 2 (0,0145); 3
2	He	4,002 60	4 (99,9999); 3 (0,0001)
3	Li	6,941	7 (92,02); 6 (7,98)
4	Be	9,012 18	9 (100)
5	B	10,81	11 (81,28); 10 (18,71)
6	C	12,011 15	12 (98,892); 13 (1,108); 14
7	N	14,006 7	14 (99,636); 15 (0,364)
8	O	15,999 4	16 (99,76); 18 (0,20); 17 (0,04)
9	F	18,998 4	19 (100)
10	Ne	20,179	20 (90,92); 22 (8,82); 21 (0,26)
11	Na	22,989 77	23 (100)
12	Mg	24,305	24 (78,6); 26 (11,3); 25 (10,1)
13	Al	26,981 54	27 (100)
14	Si	28,086	28 (92,3); 29 (4,7); 30 (3,0)
15	P	30,973 76	31 (100)
16	S	32,06	32 (95,06); 34 (4,18); 33 (0,74); 36 (0,02)
17	Cl	35,453	35 (75,4); 37 (24,6)
18	Ar	39,948	40 (99,60); 36 (0,34); 38 (0,06)
19	K	39,098	39 (93,08); 41 (6,91); 40 (0,01)
20	Ca	40,08	40 (96,9); 44 (2,1); 42 (0,6); 48 (0,2); 43 (0,1); 46 (10^{-3})
21	Sc	44,955 9	45 (100)
22	Ti	47,90	48 (73,5); 46 (8,0); 47 (7,7); 49 (5,5); 50 (5,3)
23	V	50,941 4	51 (99,76); 50 (0,24)
24	Cr	51,996	52 (83,8); 53 (9,5); 50 (4,3); 54 (2,4)
25	Mn	54,938 0	55 (100)
26	Fe	55,847	56 (91,68); 54 (5,84); 57 (2,17); 58 (0,31)
27	Co	58,933 2	59 (100)
28	Ni	58,71	58 (67,76); 60 (26,16); 62 (3,66); 64 (1,16); 61 (1,25)
29	Cu	63,546	63 (69,09); 65 (30,91)
30	Zn	65,38	64 (48,9); 66 (27,8); 68 (18,6); 69 (4,1); 70 (0,6)
31	Ga	69,72	69 (60,5); 71 (39,5)
32	Ge	72,59	74 (36,7); 72 (27,4); 70 (20,6); 76 (7,7); 73 (7,6)
33	As	74,921 6	75 (100)
34	Se	78,96	80 (49,8); 78 (23,5); 82 (9,2); 76 (9,0); 77 (7,6); 74 (0,9)

Tabulka 3-3. Pokračování

Atomové číslo	Symbol prvku	Střední relativní atomová hmotnost	Nukleonová čísla nuklidů prvků a jejich zastoupení v přírodní směsi izotopů (vyjádřené v molárních procentech)
Z	X	$M_r(ZX)$	A (zastoupení v přírodní směsi izotopů prvku)
35	Br	79,904	79 (50,52); 81 (49,48)
36	Kr	83,80	84 (56,9); 86 (17,4); 82 (11,5); 83 (11,5); 80 (2,3); 78 (0,3)
37	Rb	85,467 8	85 (72,15); 87 (27,85)
38	Sr	87,62	88 (82,6); 86 (9,9); 87 (7,0); 84 (0,5)
39	Y	88,905 9	89 (100)
40	Zr	91,22	90 (51,5); 94 (17,4); 92 (17,1); 91 (11,2); 96 (2,8)
41	Nb	92,906 4	93 (100)
42	Mo	95,94	98 (24); 96 (17); 95 (16); 92 (16); 97 (9); 94 (9); 100 (9)
44	Ru	101,07	102 (31); 104 (18); 101 (17); 99 (13); 100 (13); 96 (6); 98 (2)
45	Rh	102,905 5	103 (100)
46	Pd	106,4	106 (27); 108 (27); 105 (23); 110 (13); 104 (9); 102 (1)
47	Ag	107,868	107 (51,35); 109 (48,65)
48	Cd	112,40	114 (29); 112 (24); 111 (13); 110 (13); 113 (12); 116 (8); 106; 108 (1)
49	In	114,82	115 (95,77); 113 (4,23)
50	Sn	118,69	120 (33); 118 (24); 116 (14); 119 (8); 117 (8); 124 (6); 122 (5); 112 (1); 114 (0,6); 115 (0,4)
51	Sb	121,75	121 (57,25); 123 (42,75)
52	Te	127,60	130 (34); 128 (32); 126 (19); 125 (7); 124 (5); 122 (2); 123 (1); 120
53	I	126,904 5	127 (100)
54	Xe	131,30	132; 129; 131; 143; 136; 130; 128; 124; 126
55	Cs	132,905 4	133 (100)
56	Ba	137,34	138; 137; 136; 135; 134; 130; 132
57	La	138,905 5	139 (99,911); 138 (0,089)
58	Ce	140,12	140 (89); 142 (11); 138; 136
59	Pr	140,907 7	141 (100)
60	Nd	144,24	142; 144; 146; 143; 145; 148; 150
62	Sm	150,4	152; 154; 147; 149; 148; 150; 144
63	Eu	151,96	153 (52,23); 151 (47,77)
64	Gd	157,25	158; 160; 156; 157; 155; 154; 152; 156
65	Tb	158,925 4	159 (100)

Tabulka 3-3. Pokračování

Atomové číslo	Symbol prvku	Střední relativní atomová hmotnost	Nukleonová čísla nuklidů prvků a jejich zastoupení v přírodní směsi izotopů (vyjádřené v molárních procentech)
Z	X	$\overline{M}_{r}(X)$	A (zastoupení v přírodní směsi izotopů prvku)
66	Dy	162,50	164; 162; 163; 161; 160; 158
67	Ho	164,930 4	165 (100)
68	Er	167,26	166; 168; 167; 170; 164; 162
69	Tm	168,934 2	169 (100)
70	Yb	173,04	174; 172; 173; 171; 176; 170; 168
71	Lu	174,97	175 (97,40); 176 (2,60)
72	Hf	178,49	180; 178; 177; 179; 176; 174
73	Ta	180,947 9	181 (99,99); 180 (0,01)
74	W	183,85	184; 186; 182; 183; 180
75	Re	186,2	187 (62,93); 185 (37,07)
76	Os	190,2	192; 190; 188; 187; 186; 184
77	Ir	192,22	193 (61,5); 191 (38,5)
78	Pt	195,09	195; 194; 196; 198; 192; 190
79	Au	196,966 5	197 (100)
80	Hg	200,59	202; 200; 199; 201; 198; 204; 196
81	Tl	204,37	205; 203–206; 207; 208; 210
82	Pb	207,2	208; 206; 207; 204–210; 211; 212; 214
83	Bi	208,980 4	209 (100) – 211; 212; 214; 215
84	Po	210	210; 211; 212; 214; 215; 216; 218
85	At	210	210; 211; 215; 216; 218; 219
86	Rn	222	219; 220; 222
87	Fr	223	223
88	Ra	226,025 4	223; 224; 226; 228
89	Ac	227	227; 228
90	Th	232,038 1	232 (100) – 227; 228; 230; 231; 234
91	Pa	231,035 9	231 (100); 234
92	U	238,029	238 (99,28); 235 (0,71); 234 (0,006)

3.5 VAZEBNÁ ENEGIE JÁDRA

Na konci prvé poloviny dvacátého století se atomová fyzika setkala s velmi překvapivým jevem. Experimentálně bylo zcela průkazně zjištěno, že hmotnost každého stabilního atomu jako celku je vždy o něco menší než prostý algebraický součet hmotností elementárních částic, z nichž je atom vystavěn. Tuto skutečnost lze nejlépe vyjádřit nerovností

$$M({}_Z^AX) < Z M({}_1^1p) + (A - Z) M({}_0^1n) + Z M({}_{-1}^0e) \quad (3-6)$$

kde $M({}_1^1p)$, $M({}_0^1n)$ a $M({}_{-1}^0e)$ značí klidovou hmotnost protonu, neutronu a elektronu, $M({}_Z^AX)$ je

experimentálně stanovená hmotnost atomu prvku A_ZX a ostatní symboly mají stejný význam jako v předchozích odstavcích.

Z uvedeného zjištění vyplývá, že syntéza atomového jádra z elementárních částic představuje vlastně jadernou reakci, při níž se uvolní energie ekvivalentní příslušnému úbytku hmotnosti.

Vyjádříme-li tento *úbytek hmotnosti* (označovaný také pojmy hmotnostní schodek, rozdíl, popř. defekt) ΔM jako diferenci mezi levou a pravou stranou nerovnosti (3-6), dostaneme rovnici

$$\Delta M = Z M({}_1^1\text{p}) + (A - Z) M({}_0^1\text{n}) + Z M({}_{-1}^0\text{e}) - M({}_Z^AX) \quad (3-7)$$

Množství uvolněné energie E_j je pak dáno Einsteinovým vztahem

$$E_j = \Delta M c^2 \quad (3-8)$$

Tato energie se nazývá *vazebná energie jádra* a je definována takto: Vazebná energie E_j jádra atomu daného nuklidu je energie, která se uvolní při vzniku tohoto jádra z volných nukleonů. Je až na znaménko ekvivalentní energii potřebné k rozštěpení jádra na jednotlivé volné nukleony.

Je velmi poučné vypočítat pomocí rovnic (3-7) a (3-8) vazebnou energii jádra konkrétního atomu, abychom získali představu o velikosti popisovaných efektů. Provedeme tento výpočet pro jeden z nejjednodušších atomů – pro atom ${}^4_2\text{He}$. K výpočtu použijeme tyto veličiny vyjádřené v jednotkách soustavy SI: experimentálně zjištěnou hmotnost atomu ${}^4_2\text{He}$

$$M({}_2^4\text{He}) = 6,646\,44 \cdot 10^{-27} \text{ kg},$$

experimentálně zjištěné klidové hmotnosti elementárních částic

$$M({}_1^1\text{p}) = 1,672\,52 \cdot 10^{-27} \text{ kg},$$

$$M({}_0^1\text{n}) = 1,674\,82 \cdot 10^{-27} \text{ kg},$$

$$M({}_{-1}^0\text{e}) = 9,1091 \cdot 10^{-31} \text{ kg}.$$

parametry atomu

$$Z = 2, \quad N = 2, \quad A = Z + N = 4,$$

rychlost světla ve vakuu

$$c = 2,997\,925 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}.$$

Dosazením do rovnice (3-7) vypočítáme úbytek hmotnosti:

$$\begin{aligned} \Delta M &= 2 \cdot 1,672\,52 \cdot 10^{-27} \text{ kg} + 2 \cdot 1,674\,82 \cdot 10^{-27} \text{ kg} + \\ &\quad + 2 \cdot 9,1091 \cdot 10^{-31} \text{ kg} - 6,646\,44 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = \\ &= 5,006\,18 \cdot 10^{-29} \text{ kg} (= 0,030\,15 \text{ u}) \end{aligned}$$

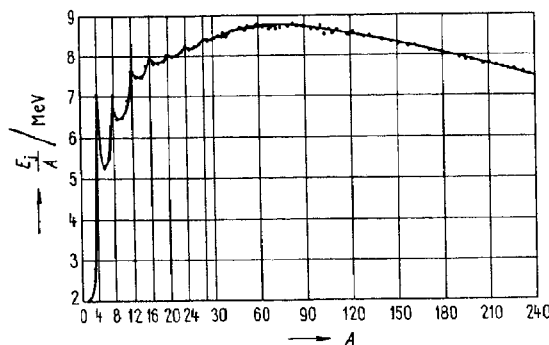
Tento úbytek hmotnosti činí asi 0,75 % hmotnosti elementárních částic před vytvořením jádra. Dosadíme vypočtenou hodnotu ΔM do rovnice (3-8) a dostaneme množství energie uvolněné při vzniku atomu helia ze dvou protonů, dvou neutronů a dvou elektronů. Vyjádříme-li dosazovanou hodnotu hmotnostního schodku ΔM v kilogramech a rychlost světla c v metrech za sekundu, získáme údaj energie v joulech:

$$\begin{aligned} E_j &= 5,006\,18 \cdot 10^{-29} \cdot (2,997\,925 \cdot 10^8)^2 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} = \\ &= 4,50 \cdot 10^{-12} \text{ J} (= 28,1 \text{ MeV}) \end{aligned}$$

Abychom si dovedli představit, jak velké je toto množství energie, musíme přejít od dimenzí mikrosvěta do oblasti fyzikálních „rozměrů“ nás obklopujících předmětů. Jeden mol (viz str. 142) atomů helia, tj. asi $6,023 \cdot 10^{23}$ těchto atomů, má hmotnost přibližně 4 g. Je zřejmé, že vynásobením energie E_j uvolněné při vzniku 1 atomu helia číslem $6,022 \cdot 10^{23}$ zjistíme energii uvolněnou při vzniku asi 4 g helia z elementárních

částic. Nalezneme tak hodnotu $2,71 \cdot 10^{12}$ J. To je energie, která by ve formě tepla postačila k ohřátí asi 6 500 t vody z bodu tání ledu až k varu.

Shledáváme, že slučováním protonů s neutrony na atomová jádra se vyvíjí obrovské množství energie. Vytvářená atomová jádra jsou proto mnohem stabilnější než soubor nespojených protonů a neutronů. K rozrušení jader atomů na elementární částice je naopak zapotřebí tuto energii do jader dodávat, vracet. Energetické změny provázející chemické děje, tj. slučování prvků a vzájemné reakce sloučenin, jsou zcela jiného řádu. Jsou asi 10^5 až 10^6 krát menší. Chemické procesy tedy nikdy nemohou zasahovat do intimity atomových jader, a proto všechny změny postihující strukturu jádra, štěpení jader, transmutace prvků atd. jsou experimentálně i teoreticky doménou fyziky dostatečně vysokých energií – jaderné fyziky.



Obr. 3-1. Závislost vazebné energie připadající na jeden nukleon na nukleonovém čísle A u jader přírodních nuklidů

Zbývá nám povšimnout si velikosti vazebné energie jádra u přírodních nuklidů a prvků. Je přirozené, že vazebné energie jader jsou tím větší, čím větší počet nukleonů jádra obsahují. V řadě nuklidů a prvků sestavené podle vzrůstajícího nukleonového čísla A tato energie monotónně vzrůstá. Abychom mohli srovnávat stabilitu atomových jader jednotlivých nuklidů vzájemně mezi sebou, dělíme vazebnou energii jádra každého nuklidu jeho nukleonovým číslem. Tak získáváme hodnoty *vazebné energie připadající na jeden nukleon*. Tyto hodnoty vyjadřují pevnost vazby, jakou je poután každý jednotlivý nukleon v jádru daného nuklidu, a jsou dobrým kritériem stability jádra jako celku.

Obrazem závislosti vazebné energie připadající na jeden nukleon, E_b/A , (říkáme jí někdy též nukleonová vazebná energie), na nukleonovém čísle A je křivka na obr. 3-1. Analýza jejího průběhu podává mimořádně závažné informace o stabilitě atomových jader. Budeme se jí zabývat v příštím oddíle.

3.6 STABILITA ATOMOVÝCH JADER

Stabilita atomových jader je odrazem jejich velmi složité vnitřní struktury. Alternativní teoretické přístupy sloužící k popisu a vysvětlení struktury, chování a vlastností atomových jader jsou složité svou logickou náplní i formálním matematickým vyjádřením. Jejich exaktní výklad je plně přístupný jen speciálně školeným pracovníkům. Zde se proto omezíme pouze na jevovou (fenomenologickou) stránku problému. Budeme spíše hovořit o tom, jakými pravidly se stabilita atomových jader řídí, než o tom, proč se jimi řídí.

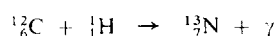
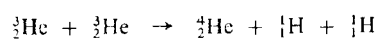
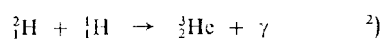
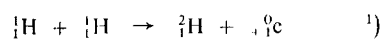
● Vliv vazebné energie jader na jejich stabilitu

Zjednodušeně lze říci, že mezi vazebnou energií jader a jejich stabilitou je přímá souvislost. Jádra s největší vazebnou energií na nukleon obvykle nejeví tendenci k rozpadu nebo sdružení

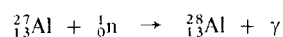
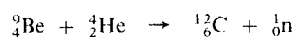
s jinými jádry, neboť tyto procesy již v podstatě nemohou jejich vazebnou energii na nukleon dále zvýšit. Atomy těmito jádry tvořené označujeme jako *nukleárně stabilní*. Jinak je tomu u atomů, jejichž vazebná energie na nukleon není největší. Jejich jádra mohou po vhodné iniciaci nebo i samovolně podléhat buď syntetickým, nebo štěpným procesům a přecházet tak na jádra s větší hodnotou vazebné energie na nukleon. Říkáme, že tyto atomy mají *sníženou nukleární stabilitu*.

Bylo již uvedeno, že závislost vazebné energie na nukleon E_{v}/A atomových jader všech přírodních nuklidů na hodnotě nukleonového čísla A je znázorněna křivkou na obr. 3-1. Ze závislosti je vidět, že prvky v oblasti nukleonových čísel přibližně od $A = 28$ do $A = 120$ ($Z = 14$ až 50) vykazují největší hodnotu této energie. Proto jsou prvky s atomovými čísly v oblasti přibližně od $Z = 14$ (Si) do $Z = 50$ (Sn) nukleárně velmi stabilní.

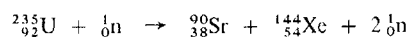
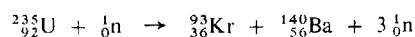
Opačná situace je na obou koncích uvedené řady nuklidů. Prvky o malých atomových číslech a relativně malé hodnotě vazebné energie na nukleon (vodík, lithium aj.) by měly patřit mezi nukleárně méně stabilní. Skutečně také u nich nacházíme schopnost k jaderným přeměnám, jmenovitě k syntetickým jaderným procesům. Extrémně vysoké teploty (o hodnotě milionů kelvinů), které odstraní z obalu atomů všechny elektrony, umožňují vzájemné přiblížení jader lehkých prvků a jejich sdružování do složitějších, ale stabilnějších celků. Přitom se uvolňuje ohromné množství energie dané rozdílem vazebné energie zanikajících lehkých a vznikajících těžších jader. Probíhá tzv. *termonukleární syntéza*. Jejím příkladem mohou být procesy probíhající na Slunci nebo při explozi vodíkové pumy.



Do oblasti syntetických jaderných procesů můžeme též zařadit interakce typu



Na druhém konci řady nuklidů stojí prvky s těžkými jádry, jejichž vazebná energie na nukleon je také poněkud menší než vazebná energie prvků nukleárně stabilních. Projevuje se to schopností jader těchto prvků podléhat *štěpným procesům* (mnohdy probíhajícím řetězovou reakcí), které opět uvolňují velké množství energie a vedou ke vzniku stabilních jader ze střední oblasti řady nuklidů. Štěpné procesy se uplatňují v jaderných reaktorech a při atomových explozích. Příkladem těchto procesů mohou být rovnice štěpení ${}^{235}_{92}\text{U}$ pomalými (termickými neutrony):

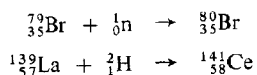


Projevem dispozice těžkých atomů ke štěpným dějům je i jejich samovolný *radioaktivní rozpad*. Prvky s hodnotou čísla Z větší než 83 jsou již všechny radioaktivní. Radioaktivitou se budeme zabývat v posledním oddíle této kapitoly.

1) ${}^0_{+1}\text{e}$ je kladně nabitý „elektron“, tzv. pozitron.

2) γ značí energii vyzářenou ve formě krátkovlnného elektromagnetického záření.

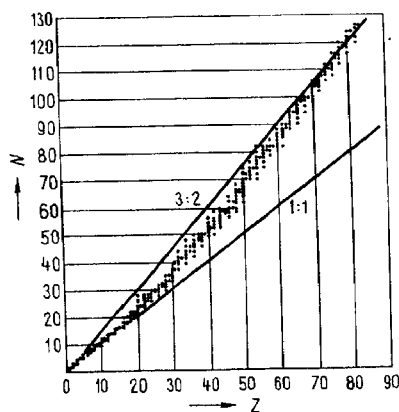
Je pozoruhodné, že u všech atomových jader, tedy i u relativně těžších atomů, se může za vhodných experimentálních podmínek projevit tendence k syntetickým nukleárním dějům. Proces spočívá v zachycování elementárních částic nebo jejich uskupení atomovými jádry. Protony, neutrony, deuterony (${}^2_1\text{H}$), heliová jádra¹⁾ (${}^4_2\text{He}$) a jiné částice mohou pronikat do atomových jader a vytvářet tzv. složená atomová jádra. Pokud se vzniklé složené atomové jádro ihned po svém vzniku nerozpadne a reaguje např. jen emisí fotonů, říkáme, že došlo k záchytu částice jádrem. Nukleonové číslo jádra vzrůstá a jsou tak syntetizovány těžší nuklidy nebo prvky. Příkladem těchto reakcí mohou být děje



● Závíslost stability atomových jader na poměru a hodnotách čísel N a Z

Složitost struktury atomových jader se projevuje mimo jiné i tím, že velikost vazebné energie není jediným faktorem podmiňujícím stabilitu daného atomového jádra. Významnou úlohu má u každého atomového jádra i poměr čísel N a Z .

Stabilní přírodní nuklidy obsahují vyvážený a velmi málo proměnný počet neutronů a protonů. Pro většinu nuklidů platí, že N je 1,0 až 1,6 Z . U jader nejjednoduchších prvků má poměr $N : Z$ hodnotu 1 : 1. Se vzrůstajícím atomovým číslem prvku vzniká a stále stoupá přebytek neutronů nad protony, až u nejtěžších jader nabývá poměr $N : Z$ hodnoty 3 : 2.



Obr. 3-2. Grafické znázornění stabilních jader přírodních nuklidů v souřadnicích N a Z

Názorným vyjádřením této situace je obr. 3-2. V souřadnicích N a Z jsou na něm vyznačeny všechny přírodní nuklidy. Je vidět, jak body zobrazující reálná atomová jádra nuklidů migrují při vzrůstu Z od přímky $N = Z$ k přímce $N = 1,5Z$.

Uměle připravené nuklidy, mají-li vykazovat alespoň krátkodobou stabilitu svého jádra, musí mít takový poměr $N : Z$ při daném Z , aby jejich zobrazení v uvedeném grafu bylo v oblasti stability vymezené souborem přírodních nuklidů.

Dalším faktorem, který rozhoduje o stabilitě atomového jádra, je sudost a lichost čísel N a Z . Můžeme se o tom přesvědčit, když soubor 273 přírodních stabilních (neradioaktivních) nuklidů rozdělíme do čtyř skupin podle toho, k jaké kombinaci čísel Z a N patří. Získáme tak rozdělení uvedené v tab. 3-4.

Vidíme, že nejhojnější (v důsledku své velké stability) jsou v přírodě zastoupena jádra se sudými čísly Z i N . Čtyři nuklidy tohoto typu, ${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{24}_{12}\text{Mg}$, ${}^{28}_{14}\text{Si}$ a ${}^{40}_{20}\text{Ca}$, jsou zvláště hojně rozšířeny a vytvářejí téměř 70 % hmotnosti zemské kůry.

¹⁾ Vžitá symbolika atomových jader obvykle neuvádí jejich náboj. Píšeme např. místo ${}^4_2\text{He}^{2+}$ pouze ${}^4_2\text{He}$.

Jádra, u nichž je jedno z čísel liché, jsou již méně častá. To svědčí o jejich podstatně menší stabilitě. Jádra s lichými hodnotami Z i N se samovolně rozpadají (jsou radioaktivní). Výjimku tvoří pouze atomy s $A < 14$. Existují jen čtyři stabilní nuklidy s lichým Z i N . Jsou to ${}^1_1\text{H}$, ${}^6_3\text{Li}$, ${}^{10}_5\text{B}$ a ${}^{14}_7\text{N}$. Nakonec je třeba znovu konstatovat, že nuklidy s hodnotou čísla $Z > 83$ jsou již při jakémkoliv zastoupení počtu protonů a neutronů v jádru nestálé. Jejich nestabilita se projevuje radioaktivitou.

Tabulka 3-4. Vliv hodnot čísel Z a N na stabilitu jádra

Kombinace		Počet stabilních nuklidů
Z	N	
sudé	sudé	164
sudé	liché	55
liché	sudé	50
liché	liché	4

Pozoruhodné je zjištění, že některé hodnoty nukleonového čísla A znamenají zvlášť velkou stabilitu příslušných jader. Jsou to čísla 4, 8, 12, 16, 20, 24 a 28 (viz obr. 3-1). Jev má dosti složitou podstatu a je důsledkem slupkové struktury atomových jader. Uvedená čísla odpovídají mezním případům zaplnění protonových a neutronových slupek v jádru.

Ukázalo se též, že pokud počet protonů nebo počet neutronů v jádru dosáhne čísel 2, 8, 20, 28, 50, 82 a pravděpodobně i 114, 126, 164 a 184 (tzv. magických čísel), vykazují vzniklá jádra zvýšenou stabilitu. Tak např. velmi stabilní je jádro olova ${}^{208}_{82}\text{Pb}$ ($Z = 82$, $N = 126$), které je podle hodnoty svého protonového a neutronového čísla „dvojnásobně magické“.

Tato představa umožňuje předvídat výskyt zvýšené stability u těžkých atomových jader dosud neobjevených prvků.

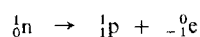
3.7 RADIOAKTIVITA

Radioaktivní rozpad atomových jader – právě tak jako jejich tendence podléhat syntetické nebo štěpné jaderné reakci – je projevem nestability jader. Jev spočívá v samovolné eliminaci některých elementárních částic nebo jejich skupin z prostoru jádra ve formě tří druhů záření, která tradičně označujeme písmeny α , β a γ . Byl poprvé pozorován Becquerelem (1896) na sloučeninách uranu. Curie a Curie-Sklodowska (1898) mu dali správný výklad i dnešní název – radioaktivita.

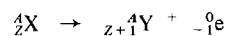
Samovolný rozpad atomových jader se omezuje na čtyři základní druhy:

- Přeměna β^-

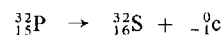
Jádra nuklidů s nadbytkem neutronů (např. ${}^3_1\text{H}$, ${}^{32}_{15}\text{P}$, ${}^{205}_{80}\text{Hg}$) zmenšují jejich počet vnitrojaderným procesem, při němž se uskutečňuje děj



Vzniklý proton zůstává v jádru, avšak *elektron* jako tzv. *částice β^-* jádro opustí. Dochází tak k transmutaci atomového jádra podle rovnice

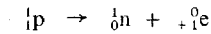


Příklad:



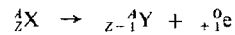
- Přeměna β^+

Uměle lze připravit nuklidy, které mají v jádrech relativní nadbytek protonů. Jejich jádra se rozpadají za vyzařování pozitronů 0_1e . Vnitrojaderná přeměna spočívá v procesu

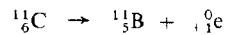


Neutron zůstává v jádru, pozitron 0_1e jako částice β^+ jádro opouští. Vyzářené pozitrony velmi rychle zanikají při rekombinaci s elektrony za vzniku fotonů.

Proces transmutace prvku lze vyjádřit obecnou rovnicí



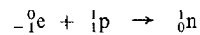
Příklad:



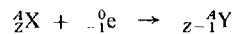
Pro úplnost je třeba dodat, že oba druhy přeměny β jsou ve skutečnosti provázeny emisí dalšího druhu elementárních částic – *neutrin* a *antineutrin*. Jejich hmotnost je velmi nepatrná i ve srovnání s hmotností elektronu. Neutrina nemají elektrický náboj. Jejich existenci předpověděl Pauli (1931). Experimentálně byla potvrzena Reinesem a Cowmanem (1957).

- Záchyt elektronů

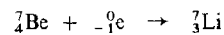
Relativní nadbytek protonů v jádru může být upraven jádrem tak, že proton jádra pohltí elektron z některé hladiny elektronového obalu. (Podle toho, z které hladiny byl elektron jádrem zachycen, se děj označuje jako záchyt K, záchyt L apod.) Elektron v jádru interaguje s protonem podle rovnice



a jádro podléhá přeměně, kterou lze obecně vyjádřit rovnicí



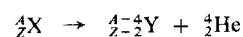
Příklad:



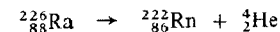
Elektronový obal je po tomto ději v excitovaném stavu (viz kap. 4); místo po zachyceném elektronu nezůstane prázdné, nýbrž je zaplněno elektronem z některého z vyšších atomových orbitalů. Současně dojde k emisi kvanta elektromagnetického záření, tj. fotonu.

- Přeměna α

U příliš těžkých jader dochází k samovolnému odštěpování velice stabilních částic α , tj. *heliových jader* 4_2He . Je tomu tak vždy, když jádro má $A > 210$. Tímto druhem rozpadu vzniká nuklid, který má A o 4 jednotky a Z o 2 jednotky menší než původní rozpadající se nuklid:



Příklad:



Jádra, která se tvoří některým ze čtyř uvedených radioaktivních rozpadů, nemusí být po svém vzniku ve svém základním, tj. energeticky nejnižším stavu. Dosáhnou ho teprve tehdy, když vyzáří přebytek energie ve formě fotonů velmi malé vlnové délky (a tedy velmi vysoké energie). Proud fotonů těchto vlastností, provázející některé radioaktivní rozpad, se nazývá *záření γ* .

● Kinetika radioaktivního rozpadu

Časový chod samovolné přeměny jader při radioaktivním rozpadu se řídí zákonitostmi, které lze velmi dobře matematicky formulovat. Jejich odvozením a vysvětlením důsledků z nich plynoucích se budeme zabývat v tomto oddíle.

Poněvadž téměř při každém experimentování s radioaktivním materiálem se pracuje s obrovskými počty atomů (i když třeba z hlediska hmotnosti jde o sotva postřehnutelná množství), můžeme při vyjadřování kinetiky rozpadu právem předpokládat, že pro daný děj platí zákonitosti počtu pravděpodobnosti.

Při tom je radioaktivní rozpad jader děj nezávislý na běžných okolních podmínkách našeho světa. Nelze jej např. ovlivnit změnou teploty a tlaku nebo působením elektrických a magnetických polí aj.

Pro libovolné jádro radioaktivního nuklidu je pravděpodobnost P jeho rozpadu v časovém intervalu $\Delta\tau$ závislá jedině na délce tohoto intervalu a pro dostatečně malé $\Delta\tau$ je délce tohoto intervalu přímo úměrná:

$$P = k \Delta\tau \quad (3-9)$$

Konstanta úměrnosti k má pro všechny atomy daného radioaktivního nuklidu stejnou a zcela určitou hodnotu. Nazývá se *rozpadová konstanta*.

Pravděpodobnost, že jádro nepodlehne radioaktivní přeměně, je $1 - P$ a je dána vztahem

$$1 - P = 1 - k \Delta\tau \quad (3-10)$$

Pravděpodobnost, že se tak nestane ani po uplynutí n časových intervalů $\Delta\tau$, je složená pravděpodobnost, daná výrazem $(1 - P)^n$. Platí tedy

$$(1 - P)^n = (1 - k \Delta\tau)^n \quad (3-11)$$

Označíme-li výraz $n \Delta\tau$ symbolem τ , lze vztah (3-11) upravit na

$$(1 - P)^n = \left(1 - k \frac{\tau}{n}\right)^n \quad (3-12)$$

Konverguje-li $\Delta\tau$ k nule a n k nekonečnu, při čemž je stále splněna podmínka $n \Delta\tau = \tau$, je limitní hodnota pravé strany rovnice (3-12) dána vztahem

$$\lim \left(1 - k \frac{\tau}{n}\right)^n = e^{-k\tau} \quad (3-13)$$

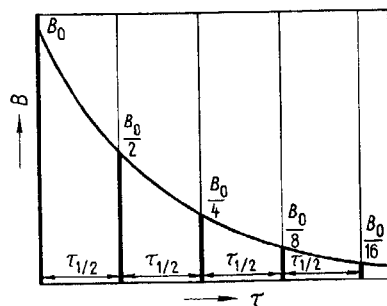
Pravděpodobnost, že jádro daného radioaktivního nuklidu po času τ zůstává beze změny, je tedy $e^{-k\tau}$.

Označíme-li symbolem B_0 původně (v čase $\tau = 0$) přítomný počet všech atomů nuklidu a symbolem B počet atomů nerozpadlých po čase τ , můžeme napsat rovnici

$$B = B_0 e^{-k\tau} \quad (3-14)$$

která vyjadřuje základní kinetický zákon, jímž se řídí veškeré radioaktivní procesy.

Graf znázorňující závislost hodnoty B na času τ je uveden na obr. 3-3.



Obr. 3-3. Pokles počtu nerozpadlých atomů radioaktivního nuklidu s časem

Vedle rozpadové konstanty k charakterizuje radioaktivní rozpad i délka časového intervalu $\tau_{1/2}$, během něhož se rozpadne polovina přítomných jader daného nuklidu (viz obr. 3-3). Těto době se říká *poločas rozpadu*. Je to doba potřebná k tomu, aby nastala situace vyjádřená rovnicí

$$B = \frac{1}{2} B_0 \quad (3-15)$$

Spojením vztahů (3-14) a (3-15) dostaneme

$$\frac{1}{2} = e^{-k\tau_{1/2}}$$

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,692}{k} \quad (3-16)$$

Poločas radioaktivního rozpadu je konstantou nezávislou na původním množství přítomné radioaktivní látky B_0 , jeho hodnotu nemůžeme nijak ovlivnit. Poločasy se mohou pohybovat v intervalu $(0, \infty)$. Jádra, u nichž by poměr počtu protonů a neutronů byl tak nevyvážený, že ani nemohou vzniknout, mají nulový poločas rozpadu. Naopak jádra stabilních nuklidů se nerozpadají buď vůbec, nebo tak pomalu, že jejich záření nelze experimentálně zjistit – mají nekonečný nebo prakticky nekonečný poločas. Uvnitř tohoto intervalu jsou obsaženy experimentálně zjistitelné poločasy od malých zlomků sekundy (^{212}Po má $\tau_{1/2} = 3 \cdot 10^{-7}$ s) až po milióny tisíciletí (^{232}Th má $\tau_{1/2} = 1,4 \cdot 10^{10}$ roků). Hovoříme o *radioaktivních nuklidech s krátkou a dlouhou dobou života*.

Kinetická rovnice (3-14) radioaktivního rozpadu a její grafické znázornění naznačují, že radioaktivní rozpad probíhá prakticky do nekonečna. Po určité době však nabývá počet nerozpadlých jader tak nepatrné hodnoty, že jejich radioaktivita uniká našim pozorovacím možnostem. Po uplynutí deseti poločasů klesá počet atomů radioaktivního nuklidu asi na tisícinu původní hodnoty. Deset poločasů je proto doba, za kterou radioaktivní látka prakticky „vymře“.

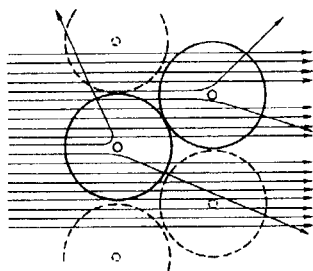
Radioaktivní nuklidy, které se vyskytují v přírodě, mají buď poločas srovnatelný se stářím Země, nebo se průběžně vytvářejí přírodním jaderným procesem.

Většina nuklidů prvků se $Z > 83$ má velmi krátký poločas, jen ^{232}Th , ^{235}U a ^{238}U přečkaly geologická období. Můžeme se oprávněně domnívat, že v procesu nukleogeneze (tj. tvorby atomových jader) při vzniku sluneční soustavy existovaly v přírodě i prvky transuranoidní, které však již dávno zanikly svým rozpadem.

4 Elektronový obal atomu

Experimentální zkoumání rozptylu částic α při průchodu kovovými fóliemi, uskutečněné Rutherfordem (1911), vedlo ke zjištění, že hmotnost atomů je soustředěna v jejich kladně nabitém jádru, které má nepatrné rozměry ve srovnání s velikostí atomu (str. 26).

Z této skutečnosti logicky vyplynulo, že záporně nabitě elektrony, kompenzující kladný náboj jádra, se pohybují ve zbylém prostoru atomu. Pro svou malou hmotnost nejsou překážkou, která by výrazněji ovlivnila průchod částic α tímto mimojaderným prostorem (obr. 4-1).



Obr. 4-1. Rozptyl částic α na kovové fólii. Pouze ty částice, které se dostanou do přímého styku s jádrem atomu, mění podstatně směr svého pohybu (obrázek je schematizován, rozměr jader a celého atomu vzájemně nekorrespondují)

Ve smyslu klasických fyzikálních představ, tj. představ vytvořených na základě poznatků z našeho makrosvětla, je ovšem takovéto uspořádání atomu zcela nereálné.

Pokud si představíme elektrony rozmístěné v okolí jádra prakticky bez pohybu, shledáme, že vzniklé uskupení musí být naprosto nestabilní. Záporně nabitě elektrony budou okamžitě elektrostatickými coulombovskými silami přitahovány ke kladně nabitému jádru. Atom tak, jak jsme si jej představili, přestane existovat.

Prisoudíme-li systému elektronů krouživý pohyb kolem jádra tak, aby atom připomínal např. Sluneční soustavu (Rutherfordův model), dosáhneme sice při vhodně volené kombinaci úhlových rychlostí a vzdáleností elektronů od jádra toho, aby přitažlivé elektrostatické síly mezi elektronem a jádrem byly vykompenzovány odstředivou silou působící na kroužící elektron, ale takovýto atom stejně nebude stabilní. Bude souborem rotujících dipólů, které podle klasické elektrodynamiky musí vyzařovat energii ve formě elektromagnetických vln. Rychlost rotace se bude proto zmenšovat a elektrony se budou po spirálové dráze fiitit do atomového jádra. Konečný výsledek bude stejný jako v předchozím případě.

Ani jakákoliv představa nebo sebedůmyslnější model vytvořený pouze v intencích klasické mechaniky nemůže vysvětlit existenci atomu a jednoduchý Rutherfordův experimentální poznatek o jeho uspořádání.

Toto překvapivé zjištění nebylo jediné, s kterým se fyzika na začátku tohoto století setkala. V desátých a dvacátých letech se fyzikové na řadě dalších experimentů postupně přesvědčovali o značných rozdílech mezi fyzikálními zákonitostmi platnými pro částice mikrosvětla (mikroobjekty)¹⁾

¹⁾ Pod pojmem částice mikrosvětla (mikročástice, mikroobjekt) rozumíme jednak elementární částice (str. 25), jednak i jejich složitější celky: atomová jádra, atomy, ionty, molekuly.

a fyzikálním chováním klasických makroskopických hmotných objektů, které nás obklopují.

Teprve počátkem třicátých let byla tato nesmírně závažná skutečnost ve fyzice v podstatě akceptována a nad to byly exaktně formulovány principy *mechaniky mikročástic* (kvantová, resp. vlnová mechanika). Započalo období jejich využívání v různých oblastech fyziky, mezi jiným i ve výkladu struktury atomu, jeho vlastností a jeho „pohybu“ ve smyslu filozofickém.

4.1 FYZIKÁLNÍ ODLIŠNOSTI SVĚTA MIKROOBJEKTŮ

V oblasti klasické mechaniky při popisu a řešení libovolného souboru n těles nejdříve vytvoříme soustavu $3n$ diferenciálních rovnic druhého řádu (Lagrangeovy rovnice). V rovnicích vystupují veličiny celkové energie, souřadnice, hybnosti a jejich derivace. Pak integrací pohybových rovnic získáme řešení, které nám dává informaci o souřadnicích a hybnostech systému (tedy o stavu systému z hlediska mechanického) v jeho libovolné minulosti i budoucnosti.

Takovýto postup nelze obecně použít u mikroobjektů, zejména ne u mikročástic, z nichž je vystavěn atom. V mnoha situacích tak nelze postupovat ani při popisu pohybu atomů jako celku a dokonce ani při vyjadřování pohybu některých uskupení atomů.

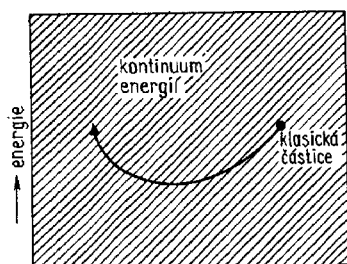
Je tomu tak proto, že mikroobjekty mají řadu pozoruhodných vlastností, které brání přímé aplikaci klasických fyzikálních představ. Je to především

1. kvantování energie mikročástic,
2. dualistický, tj. korpuskulárně-vlnový charakter mikroobjektů,
3. nemožnost určovat s libovolnou přesností fyzikální veličiny charakterizující stav dané mikročástice.

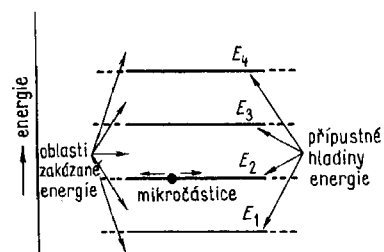
Těmito jevy se nyní budeme postupně zabývat.

● Kvantování energie mikročástic

Klasická tělesa a částice mohou nabývat při pohybu ve světě našich dimenzí energií, které v podstatě tvoří kontinuum (obr. 4-2). Mikročástice naproti tomu často nabývají jen energii zcela určitých hodnot. Jejich energie je tedy *kvantována* a přípustné energie vytvářejí soubor *oddělených (diskrétních) energetických hladin* (obr. 4-3). I u mikročástic však nastává kvantování jen v určitých situacích a třeba i jen v určitém rozsahu hodnot energie (obr. 4-4).



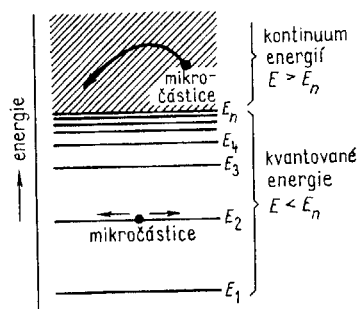
Obr. 4-2. Klasická částice při svém pohybu podél časové nebo prostorové souřadnice nabývá libovolné energie



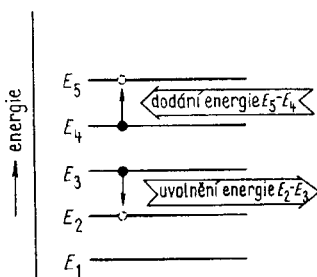
Obr. 4-3. Kvantovaný pohyb mikročástice. Částice se vyskytuje pouze na jedné z energetických hladin

V reálném souboru diskrétních hladin energie může mikročástice zaujímat vždy pouze jedinou z nich. Hodnoty energie mezi hladinami jsou pro částici „zakázány“. Termín „zakázaná oblast energií“ je nutno chápat jako konstatování skutečnosti, že experimentálně nemůžeme prokázat existenci mikročástice, která by se v této oblasti zdržovala po měřitelný časový interval.

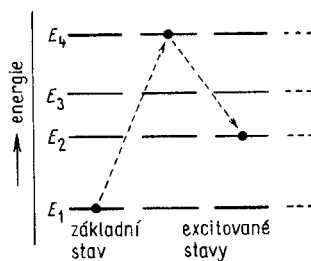
Přechod mikročástice z jedné energetické hladiny na druhou je zásadně možný, ale je spojen s přijetím nebo odevzdáním množství energie, která odpovídá energetické vzdálenosti hladin (obr. 4-5). Energie se přitom odevzdává nebo přijímá v různých svých formách, velmi často ve formě kvant elektromagnetického záření (zářivé přechody), jindy ve formě energie tepelného pohybu aj. (nezářivé přechody).



Obr. 4-4. Systém kvantovaný v určité oblasti hodnot energie



Obr. 4-5. Přechody mikročástice mezi kvantovými hladinami



Obr. 4-6. Základní a excitované stavy systému s jedinou mikročásticí

Pravděpodobnost přechodu mikročástice mezi energetickými hladinami a pravděpodobnost jejího setrvání na dané hladině lze vyjádřit u každého systému pravděpodobnostními koeficienty. O jejich hodnotách rozhodují některé primární principy a z nich plynoucí výběrová pravidla i způsob rozmístění (populace) ostatních mikročástic na jednotlivých hladinách.

Ve shodě s klasickými zákonitostmi i mikročástice podle možnosti obsazují hladiny s nejnižšími energiemi tak, aby energie celé soustavy byla minimální. Stav s minimem energie označujeme jako *základní*, ostatní uspořádání jsou stavy *vzbuzené (excitované)* (obr. 4-6).

S myšlenkou kvantování energie u některých mikroobjektů vystoupil poprvé na samém počátku našeho století Planck. Aby vysvětlil překvapující poznatky o závislosti vlnové délky elektromagnetického záření, vycházejícího z tzv. *absolutně černého tělesa*, na teplotě tohoto tělesa, musel přijmout představu přetržitě struktury emitovaného záření. Odvodil, že energie elementárního kvanta záření ϵ závisí na frekvenci záření ν ¹⁾:

$$\epsilon = h\nu \quad (4-1)$$

¹⁾ Frekvence ν je definována jako počet kmitů za jednotku času a souvisí s vlnovou délkou záření λ vztahem

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

kde h značí konstantu. Předpoklad kvantování umožnil Planckovi podat věrohodné vysvětlení experimentů.

Brzy nato velmi úspěšně využil kvantovou hypotézu Einstein (1905) k vysvětlení tzv. *fotoelektrického jevu*. Později ještě prokázal, že představa o energetických kvantech platí zcela obecně pro veškeré druhy *absorpce a emise zářivé energie látkami*. Od té doby byla reálnost kvantování energie ještě mnohokrát experimentálně potvrzena.

Konstanta úměrnosti h ve vztahu (4-1) má povahu univerzální (všeobecně platné) přírodní konstanty a byla nazvána *Planckovou konstantou*. Má hodnotu $h = (6,6256 \pm 0,0005) \cdot 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$ a představuje elementární kvantum každé fyzikální veličiny, která s ní má stejný fyzikální rozměr.

Myšlenky kvantování energie využil Bohr (1913) ve své teoretické konstrukci *modelu atomu vodíku*. Použil při tom představy planetárního modelu atomu, avšak do pohybových rovnic zavedl podmínku kvantování. Jeho model vedl ke vzniku adekvátní teorie izolovaného atomu²⁾, vysvětlil jednoduchá čárová spektra vodíku a po několika desetiletí byl ve fyzice rozpracováván a využíván k výkladu řady různých fyzikálních jevů. Dodnes je uspokojivou aproximací v některých užších oblastech fyziky a podává názorný, avšak jen částečně pravdivý obraz struktury atomu, neboť ze všech odlišností mikrosvěta je v tomto modelu zahrnuta pouze jediná, totiž kvantování energie.

K výkladu moderních teorií chemické vazby není Bohrov model atomu vhodným východiskem. Nebudeme se jím proto podrobněji zabývat.

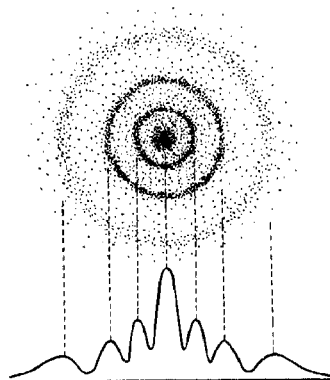
● Korpuskulárně-vlnový charakter mikroobjektů

Klasická fyzika důsledně rozlišuje pojem *částice* (korpuskule) a pojem *vlnění*. Částic se rozumí takový hmotný útvar nenulové hmotnosti, jehož podstatným znakem je

1. možnost přesné lokalizace v prostoru,
2. existence definované trajektorie (křivky dráhy) při pohybu,
3. ostré vymezení povrchu, tj. hranice s ostrými útvary obdobného typu.

Jako vlnění je naproti tomu označováno šíření vzruchu v jakémkoliv hmotném prostředí. Vyznačuje se přítomností difrakčních (ohybových) a interferenčních jevů.

Pohyb částic se řídí principem „minima obecného pohybu“, formulovaného de Maupertisem (1747). Platí, že směr pohybu částice je takový, aby součin její dráhy a rychlosti byl minimální.



Obr. 4-7. Interferenční obrazec vzniklý difrakcí elektronů při průchodu kovovou fólií

¹⁾ $1 \text{ J s} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1}$.

²⁾ Pod pojmem izolovaný atom se rozumí atom, který je mimo sféru vlivu ostatních součástí soustavy, k níž patří, zejména není v prokazatelné interakci s jinými atomy, mikročásticemi apod.

Vlnění se řídí principem časově nejkratší dráhy, který vyslovil Fermat (1650). Směr šíření vln v prostoru je dán podmínkou, že podíl jejich dráhy a rychlosti musí být minimální.

V dimenzích našeho světa dovedeme v úvaze i experimentu bez problémů přisoudit každému objektu charakter buď korpuskulární, nebo vlnový. Obtíže nastávají při extrapolaci těchto představ do oblasti mikrosvěta. Experimenty jednoznačně ukazují, že u mikroobjektů je nutné připustit *dvojakost (dualismus)* jejich chování. Táž mikročástice v závislosti na druhu a uspořádání experimentu vykazují jednu korpuskulární, jindy vlnový charakter. Proud elektronů, atomů nebo i molekul – tedy objektů, jež jsme na základě mnoha experimentů nakloněni považovat spíše za částice – způsobuje při svém rozptylu na polykrystalických fóliích kovů i monokrystalech látek typické interferenční jevy specifické pro vlnění (obr. 4-7). Naopak tok elektromagnetických vln při dopadu na tuhou podložku jí předává měřitelnou hybnost, která dokonce může být při vhodném experimentálním uspořádání příčinou mechanického pohybu podložky nebo může z jejich atomů vyrazet jednotlivé elektrony (fotoelektrický jev).

Podobných jevů je známo více. Jednoznačně dokazují, že čistě korpuskulární koncepce látkových forem hmoty v oblasti mikroobjektů nevyhovuje právě tak, jako vlnová představa není jediným možným popisem např. světelného pole.

Dualismus chování byl nejdříve předpokládán a zjištěn u elektromagnetického záření. Řada optických jevů byla vysvětlitelná jak představou vlnové, tak korpuskulární povahy světla. Připuštění existence kvant světla, jejichž energii vyjadřuje rovnice (4-1), znamenalo definitivní přijetí myšlenky dvojakosti struktury a pohybu světelných polí. Spojením Planckova vztahu a Einsteinovy rovnice (1-3) byl vyjádřen vztah mezi energií fotonu ε a jeho hmotností m_f při pohybu rychlostí světla c i závislost hmotností pohybujícího se fotonu m_f na jeho frekvenci ν :

$$\varepsilon = m_f c^2 \quad (4-2)$$

$$m_f = \frac{h\nu}{c^2} \quad (4-3)$$

Bylo možno vyjádřit i hybnost fotonu p_f jako součin jeho hmotnosti a rychlosti $m_f c$ a s použitím rovnice (4-3) a definiční podmínky $\nu = c/\lambda$ i ve formě vztahu

$$p_f = m_f c = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (4-4)$$

Rovnice vyjadřuje dualismus chování fotonu tím, že formálně spojuje jeho hybnost jako veličinu vystihující korpuskulární charakter objektu s vlnovou délkou, resp. frekvencí, tedy s veličinami typickými pro jevy vlnové povahy.

Zjištění dualismu u elektromagnetického pole vedlo k vyslovení odvážné hypotézy (de Broglie 1924), že dualismus není jen zvláštní vlastností optických jevů, nýbrž má platnost všeobecnou.

De Broglieova myšlenka spočívala v představě, že právě tak, jako je geometrická optika se svou představou světelného paprsku jen zvláštní oblastí obecnější optiky vlnové, musí být i klasická newtonovská mechanika součástí jiné, univerzálnější platné vlnové mechaniky, kterou by bylo možno použít pro popis pohybu v oblasti mikrosvěta.

Zobecněním vztahu (4-4) byl posléze vysloven předpoklad, že každé mikročástici o hmotnosti m , pohybující se rychlostí v a mající tedy hybnost $p = mv$, přísluší vlna, jejíž délka λ je dána vztahem

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \quad (4-5)$$

¹⁾ Odvodit uvedený vztah z jiných principů a podmínek nelze, neboť sám je primárním předpokladem. Jediným kritériem jeho správnosti a oprávněnosti je jeho shoda (a shoda důsledků jeho platnosti) s experimentem.

Délka de Broglieových vln, kterým se běžněji říká *hmotové vlny*, je velmi malá. Je tím menší, čím větší je hmotnost částice a čím větší je její rychlost.

Platnost vztahu (4-5) byla experimentálně plně potvrzena, a to nejdříve difrakcí elektronů (Davison a Germer 1927; obr. 4-7) a později i částic α , protonů a dokonce celých molekul vodíku (Demsler, Esterman, Stern 1930). Hmotové vlny jsou tedy skutečnou součástí každé pohybující se mikročástice.

● Heisenbergův princip neurčitosti

Vlastnosti mikročástic jsou tak zvláštní, tak nepodobné chování makroskopických těles, že každý pokus o jejich názornou představu a srovnání s jevy nás obklopujícího makrosvěta selhává. Vlastnosti, které jsme ochotni připsat klasickým vlnám, jsou diametrálně odlišné od vlastností klasických částic. Je proto vyloučeno, abychom obraz vlnově-korpuskulárního chování reálné mikročástice získali prostým součtem vlastností vln a částic. Určitý objekt nemůže mít současně všechny vlastnosti klasické částice a všechny vlastnosti klasické vlny, když některé z těchto vlastností jsou vzájemně přímo protikladné.

Uchýlíme-li se přesto k takovému způsobu popisu, musíme počítat s tím, že výrazně rozdílné vlastnosti částice a vlny se u mikroobjektu neobjeví a místo nich zjistíme vlastnosti kvalitativně jiné a nové. Takováto skutečnost se ovšem zpětně promítne do dílčího korpuskulárního nebo dílčího vlnového přístupu k popisu mikročástic. Tak např. připustíme-li výskyt vlnových vlastností u izolovaného elektronu, musíme odbourat určitou část představ použitých v klasickém korpuskulárním popisu jeho pohybu.

Nejmarkantnějším projevem střetnutí vlnové představy s představou korpuskulární a z toho vyplývající významnou vlastností mikročástic je, že pro ně platí tzv. Heisenbergův princip neurčitosti.

Podle něho *součin každé dvojice dynamicky proměnných veličin, který má rozměr Planckovy konstanty, nemůže být stanoven s menší nepřesností, než je hodnota Planckovy konstanty.*

U mikročástic proto není možné současně přesně změřit např. polohu a hybnost částice (a tím i její rychlost). Čím přesněji měříme např. hybnost částice, tím větší nepřesnost se objeví v údajích její polohy. Heisenbergův vztah pro tento případ, označíme-li Δp_x nepřesnost určení hybnosti p_x a Δx nepřesnost určení souřadnice x částice, lze vyjádřit rovnicí

$$\Delta p_x \Delta x \geq h \quad (4-6)$$

Podobně i nepřesnost určení energie ΔE je Heisenbergovým vztahem spojena s nepřesností určení času $\Delta \tau$:

$$\Delta E \Delta \tau \geq h \quad (4-7)$$

U *časově stacionárních objektů mikrosvěta* (např. izolovaného atomu), jež nás budou v dalších kapitolách nejvíce zajímat, se Heisenbergův vztah (4-7) uplatňuje zvláštním způsobem. Atomy mají vnitřní strukturu, která není funkcí času. Časová „souřadnice“ existence atomu tedy může být určena s libovolnou (prakticky i nekonečnou) nepřesností ($\Delta \tau \rightarrow \infty$), aniž u atomu dojde ke změně struktury. Vztah neurčitosti v takovémto případě připouští plně určit energii jeho stacionárního stavu ($\Delta E \rightarrow 0$). Jak uvidíme později, daří se z obdobných důvodů velmi přesně určit energie hladin, na nichž se vyskytují elektrony v potenciálovém poli jádra atomu.

Souhrnně lze říci, že vztahy neurčitosti umožňují stanovit, s jakou omezenou přesností můžeme popisovat pohyb mikročástic pomocí fyzikálních veličin, které jsme našli a zvykli si

¹⁾ Rozměr $p_x (= mv_x)$ je kg m s^{-1} a rozměr x je m , takže jejich součin je rozměrově shodný s rozměrem Planckovy konstanty ($\text{kg m}^2 \text{s}^{-1}$).

²⁾ Rozměr ΔE je $\text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$, rozměr $\Delta \tau$ je s . Jejich součin má opět rozměr Planckovy konstanty ($\text{kg m}^2 \text{s}^{-1}$).

používat v makrosvětě. Jsou v plném souladu se statistickým charakterem zákonů popisujících chování mikročástic. Odrážejí skutečnost, že ve světě atomových rozměrů, v němž se odehrávají velmi rychlé pohyby a procesy mající velmi krátké trvání, jsou zákony jistoty nahrazeny zákony pravděpodobnosti.

4.2 VLNOVÁ FUNKCE

V předchozích odstavcích jsme viděli, že de Broglie svými pracemi a myšlenkami ukázal nutnost vytvořit široce platnou (tj. platící v oblasti mikrosvěta i makrosvěta) mechaniku – tzv. *mechaniku kvantovou*, resp. *vlnovou*. Základy tohoto teoretického přístupu položili Heisenberg (1925) a Schrödinger (1926). Schrödinger z analogie s rovnicemi popisujícími chování klasických vln (např. zvukových vln, kmitů struny apod.) formuloval obecnou diferenciální rovnici, kterou musí splňovat funkce popisující stav libovolného mikroobjektu i makroobjektu. Tato funkce, nazývaná a označovaná nejčastěji jako *vlnová funkce* ψ , obsahuje informace o popisovaném objektu a podává obraz jeho chování. V případě mikročástic, např. u elektronů, má čtverec vlnové funkce ψ^2 fyzikální význam pravděpodobnosti výskytu této částice. Známe-li průběh vlnové funkce ψ určitého elektronu v určitém prostoru (tj. víme-li, jakých hodnot jeho funkce ψ nabývá v kterémkoliv bodě tohoto prostoru), můžeme určením hodnoty ψ^2 zjistit, ve kterých místech je výskyt sledovaného elektronu nejpravděpodobnější. Tam, kde funkce ψ nabývá velké kladné nebo záporné hodnoty, je pravděpodobnost výskytu elektronu velká, neboť ψ^2 je kladné číslo. Tam, kde má funkce ψ hodnoty blízké nebo rovné nule, je pravděpodobnost výskytu elektronu malá nebo nulová, neboť veličina ψ^2 je číslo malé, popř. rovné nule.

Řekli jsme, že vlnová funkce ψ mikroobjektu musí vyhovovat diferenciální rovnici sestavené Schrödingerem. Rovnice, jíž říkáme *rovnice Schrödingerova*, nebyla odvozena, ale sestavena, a její platnost je postulována. Předpoklad, že rovnice platí, se plně osvědčuje a je základním kamenem kvantové mechaniky.

Nejobecnějším a nejspornějším tvarem Schrödingerovy rovnice, velmi vhodným pro formulaci většiny kvantově chemických problémů, je zápis

$$\mathcal{H}\psi = E\psi \quad (4-8)$$

kde ψ je vlnová funkce daného mikroobjektu, E – jeho celková energie a \mathcal{H} – tzv. *Hamiltonův operátor* celkové energie¹⁾. Rovnice (4-8) nám říká, že působení operátoru \mathcal{H} na funkci ψ se rovná této funkci násobené veličinou E , tj. energií. Je třeba si uvědomit, že funkce klasické mechaniky jsou v kvantové mechanice nahrazeny operátory. Toto tvrzení je jedním ze základních postulátů kvantové mechaniky. Vyjadřuje, že každé pozorovatelné veličině odpovídá operátor, který musíme aplikovat (nechat působit) na funkci ψ , abychom pozorovatelnou veličinu dostali.

Funkce ψ , pro kterou je rovnice (4-8) splněna, se nazývá *vlastní funkcí* operátoru \mathcal{H} . Přípustné hodnoty veličiny E , tj. energie, jsou *vlastní hodnoty* operátorové rovnice. Jak vlastní funkce, tak vlastní hodnoty energie lze považovat za řešení Schrödingerovy rovnice.

¹⁾ Operátorem se rozumí symbol pro provedení určité matematické operace. Je to předpis, jak získat nějakou funkci z funkce jiné. Operátory jsou nedílnou součástí i nejjednodušší matematické symboliky. Výraz $\mathcal{H}\psi$ nelze v žádném případě chápat jako součin \mathcal{H} a ψ (právě tak, jako $\sin \alpha$ neznačí součin \sin a α). Hamiltonův operátor \mathcal{H} v Schrödingerově rovnici, platné pro časově stacionární děje, má tvar

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + E_p$$

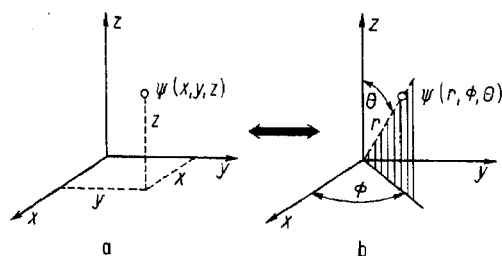
kde E_p je potenciální energie závislá na souřadnicích x, y, z , \hbar – Planckova konstanta, m – hmotnost mikroobjektu.

4.3 ATOMOVÉ ORBITALY

Problém struktury izolovaného atomu, zejména uspořádání jeho elektronového obalu z hlediska energií jeho jednotlivých elektronů a jejich prostorového rozmístění, může být objasněn řešením Schrödingerovy rovnice. Předtím se ovšem musí do její obecné formulace vnést údaje charakterizující uspořádání atomu, zejména údaje o hmotnosti a náboji jej tvořících částic, a fyzikální vyjádření uspořádání potenciálového pole jádra.

Přesné řešení Schrödingerovy rovnice je však možné jen pro dvojici hmotných částic. Proto také jen u atomu vodíku (proton + elektron) anebo u jednoelektronových atomů tzv. vodíkového typu¹⁾ můžeme přesně vypočítat vlastní hodnoty energie E a určit vlastní vlnové funkce. Naštěstí se zjistilo, že přechod od vodíku k atomům vyšších atomových čísel znamená jen postupné změny kvantit fyzikálních vztahů jádro–elektron a působení v podstatě druhořadých repulzních (odpudivých) sil mezi elektrony. A tak výsledky přesného řešení Schrödingerovy rovnice pro atom vodíku jsou vcelku dobrým prototypem představ o uspořádání atomů všech dalších známých chemických prvků.

Vlastní hodnoty energie a vlastní vlnová funkce ψ charakterizují *stav elektronu v atomu*, tj. vymezují jakousi *existenční oblast elektronu v atomu*. Těto oblasti nejpravděpodobnějšího výskytu elektronu se říká *atomový orbital*²⁾. Vlastní vlnová funkce každého atomového orbitalu (dále již jen AO) je určena svou závislostí na souřadnicích vztahného systému. Počátek systému souřadnic



Obr. 4-8. Souřadné systémy atomu.
a) Pravoúhlé souřadnice;
b) sférické souřadnice

je vždy umístěn do jádra atomu. Používá se buď kartézská soustava pravoúhlých souřadnic x, y, z , nebo běžněji a výhodněji sférické souřadnice r, ϑ, φ (obr. 4-8). Vlnovou funkci pak lze formálně vyjádřit dvojným způsobem:

$$\psi(x, y, z) \quad \psi(r, \vartheta, \varphi)$$

V konkrétním případě je soubor vlnových funkcí, charakterizujících atomové orbitály, dán dosti komplikovaným matematickým výrazem. Tento výraz vždy obsahuje tři druhy veličin (viz tab. 4-2, str. 60):

1. některé základní fyzikální konstanty (Planckovu konstantu h , hmotnost elektronu $M(-^0_1e)$, náboj elektronu e , číslo π),
2. veličiny příznačné pro daný systém (atomové číslo Z , souřadnice x, y, z nebo r, ϑ, φ),
3. tři tzv. kvantová čísla (n, l, m_l), jež vyplývají z řešení Schrödingerovy rovnice.

¹⁾ Atom vodíkového typu je kation o náboji jádra Ze^+ (Z je atomové číslo) s jediným elektronem v obalu. Jeho řešením se do výsledných vlnových funkcí zavádí atomové číslo Z , což je výhodné pro další zobecňování platnosti výsledků pro složitější atomy.

²⁾ Název *orbital* vznikl od názvu *orbit*, kterého se původně užívalo pro Bohrem předpokládané kruhové, resp. eliptické dráhy elektronu v atomu. Ve vlnově mechanickém modelu atomu však orbital *neznamená žádnou dráhu* elektronu, nýbrž pouze *stav* elektronu, vyznačující se určitým rozložením pravděpodobnosti výskytu elektronu v prostoru okolo jádra.

Tři kvantová čísla nabývají pouze celočíselných hodnot, přesně specifikovaných postupem řešení. Jsou významnými parametry jednotlivých AO. Každá přípustná kombinace čísel n , l a m_l přesně definuje jediný AO. Jeho vlnovou funkci $\psi(\text{AO})$ můžeme symbolicky zobrazit vztahem

$$\psi(\text{AO}) = \psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi) \quad (4-9)$$

Zjistilo se, že vlnová funkce každého AO má velmi důležitou vlastnost. Může být vyjádřena jako součin dvou funkcí. Říkáme jim *radiální* a *polární* (angulární) část funkce ψ . Radiální část, označovaná $R_{n,l}(r)$, závisí pouze na souřadnici r a obsahuje kvantová čísla n a l . Polární část, $Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi)$, je funkcí souřadných úhlů ϑ, φ a je parametrována kvantovými čísly l a m_l . Tuto skutečnost vyjadřuje rovnice

$$\psi_{n,l,m_l}(r, \vartheta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m_l}(\vartheta, \varphi) \quad (4-10)$$

Již dříve jsme uvedli, že každý atomový orbital popsaný vlastní vlnovou funkcí je charakterizován energií, kterou nabude elektron po zaujetí pozice na tomto orbitalu. Musí to být vždy jedna z hladin energií, jež jsou vlastními hodnotami příslušného tvaru Schrödingerovy rovnice. Pozoruhodné je, že některé AO v atomu mají shodnou energii. Skupiny orbitalů shodné energie označujeme jako „*degenerované orbitály*“ a jev samotný, tj. přítomnost skupiny energeticky rovnocenných orbitalů v atomu, se nazývá „*energetická degenerace AO*“.

Ze všeho, co jsme až doposud uvedli, vyplývá, že řešením vodíkového nebo vodíku podobného atomu získáváme ze Schrödingerovy rovnice o AO údaje trojího druhu:

1. vlnové funkce jednotlivých AO, charakterizované určitou kombinací kvantových čísel n , l a m_l ,
2. hodnoty energií všech AO; tyto energie jsou vlastními hodnotami energie řešené Schrödingerovy rovnice,
3. průběh vlnové funkce ψ , resp. jejího čtverce ψ^2 v závislosti na prostorových souřadnicích okolí jádra atomu, a tím i představu o rozprostranění hustoty pravděpodobnosti výskytu elektronu (obsazujícího daný orbital) v prostoru atomu.

V dalších třech oddílech této kapitoly postupně podrobně rozebereme tyto tři druhy výsledků.

4.4 KVANTOVÁ ČÍSLA

Hlavní kvantové číslo n rozhoduje o energii daného AO. Nabývá výhradně kladných celočíselných hodnot

$$n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (4-11)$$

Vlnová funkce ψ_{n,l,m_l} je vlastní funkcí řešené Schrödingerovy rovnice pouze pro tyto hodnoty čísla n .

Vedlejší kvantové číslo l určuje směr a tvar rozložení elektronového obalu. U složitějších atomů (s počtem elektronů větším než jeden) ovlivňuje též poněkud energii AO. Nabývá také celočíselných kladných hodnot včetně nuly a u dané vlnové funkce je limitováno jejím hlavním kvantovým číslem n tak, že může mít hodnotu nejvýše $n - 1$. Platí tedy

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1 \quad (4-12)$$

Magnetické kvantové číslo m_l souvisí s polární částí vlnové funkce a určuje konkrétně orientaci AO k souřadnému systému. Vlnové funkce s vedlejším kvantovým číslem l přísluší $2l + 1$ hodnot magnetického kvantového čísla m_l . Jsou to hodnoty

$$m_l = -l, -l + 1, \dots, -1, 0, +1, \dots, +l - 1, +l \quad (4-13)$$

Tabulka 4-1. Rozvoj kombinací kvantových čísel n , l a m_l

Kvantová čísla			Symbol AO	Degenerace	Obsazení elektrony		Symbol zaplněných AO	Vrstva	Obsazení vrstvy elektrony
m	l	m_l							
1	0	0	1s	není	2		1s ²	K	2
2	0	0	2s	není	2		2s ²	L	8
2	1	-1	2p	3krát	2	6	2p ⁶		
2	1	0	2p						
2	1	+1	2p						
3	0	0	3s	není	2		3s ²	M	18
3	1	-1	3p	3krát	2	6	3p ⁶		
3	1	0	3p						
3	1	+1	3p						
3	2	-2	3d	5krát	2	10	3d ¹⁰		
3	2	-1	3d						
3	2	0	3d						
3	2	+1	3d						
3	2	+2	3d						
4	0	0	4s	není	2		4s ²	N	32
4	1	-1	4p	3krát	2	6	4p ⁶		
4	1	0	4p						
4	1	+1	4p						
4	2	-2	4d	5krát	2	10	4d ¹⁰		
4	2	-1	4d						
4	2	0	4d						
4	2	+1	4d						
4	2	+2	4d						
4	3	-3	4f	7krát	2	14	4f ¹⁴		
4	3	-2	4f						
4	3	-1	4f						
4	3	0	4f						
4	3	+1	4f						
4	3	+2	4f						
4	3	+3	4f						

● Rozvoj kvantových čísel n , l a m_l

Jestliže nyní použijeme znalosti o dovolených hodnotách a dovolených kombinacích kvantových čísel, můžeme vytvořit jednoduchý „adresář“ AO, vyskytujících se v atomu. Podává nám jej sloupec 1 tab. 4-1.

Jsou zde uvedeny všechny přípustné kombinace kvantových čísel n , l a m_l pro hodnoty hlavního kvantového čísla $n = 1, 2, 3, 4$. Lze se snadno přesvědčit, že každé jiné uspořádání kvantových čísel by porušovalo již uvedené principy jejich rozvoje. Tak např. pro kvantové číslo $n = 3$ jsou v tabulce uvedeny hodnoty vedlejšího kvantového čísla $l = 0, 1$ a 2 . To je v plném souladu s podmínkou (4-12), podle níž l nabývá kladných celočíselných hodnot včetně nuly, ale nejvýše $n - 1$. Magnetické kvantové číslo m_l pak pro $l = 0$ má jedinou hodnotu $m_l = 0$, pro $l = 1$ může nabýt hodnot $-1, 0, +1$ a konečně pro $l = 2$ může mít hodnoty $-2, -1, 0, +1, +2$.

Označování AO číselnou kombinací n, l, m_l se prakticky neužívá. Místo toho se jednotlivé orbitály označují symbolem obsahujícím hlavní kvantové číslo n a písmeno, které odpovídá hodnotě vedlejšího kvantového čísla l . Písmena jsou přiřazena k vedlejšímu kvantovému číslu l takto:

- $l = 0 \rightarrow s$
- $l = 1 \rightarrow p$
- $l = 2 \rightarrow d$
- $l = 3 \rightarrow f$ ¹⁾

Kvantové číslo m_l se v označení vynechává. Užívaná symbolika je pro každou kombinaci kvantových čísel uvedena v tab. 4-1.

Na několika příkladech si procvičíme její použití:

1. označení 2s znamená AO s $n = 2, l = 0, m_l = 0$
2. označení 3p znamená AO s $n = 3, l = 1, m_l = -1, 0, +1$
3. označení 3d znamená AO s $n = 3, l = 2, m_l = -2, -1, 0, +1, +2$
4. označení 4s znamená AO s $n = 4, l = 0, m_l = 0$
5. označení 4d znamená AO s $n = 4, l = 2, m_l = -2, -1, 0, +1, +2$

Za povšimnutí stojí, že orbitály typu p, d a f jsou realizovány se zřetelem k hodnotě magnetického čísla m_l několikrát. Poněvadž o energii AO rozhodují hodnoty n , popř. l , ale nikoli m_l , znamená to, že v každé skupině orbitalů, které mají stejné hlavní i vedlejší kvantové číslo, leží jednotlivé orbitály na téže energetické hladině. Jak jsme již dříve uvedli, hovoří se v tomto případě o *energetické degeneraci orbitalů*.

- Orbitaly s jsou nedegenerované
- p jsou 3krát degenerované
- d jsou 5krát degenerované
- f jsou 7krát degenerované atd.

Těmto skupinám degenerovaných orbitalů se někdy říká podvrstvy, avšak toto označení není vžité, vyhýbáme se mu a nejčastěji odlišujeme skupiny degenerovaných orbitalů od jednotlivých orbitalů užitím množného a jednotného čísla v jejich názvu. Skupinu orbitalů d jmenujeme např. „orbitály 3d“. Jediný z nich je „orbital 3d“. Jestliže chceme hovořit o určitém orbitalu 3d třeba s hodnotou $m_l = -1$, přepíšeme ji jako index k písmennému symbolu orbitalu, tedy „orbital 3d₋₁“.

¹⁾ Písmena s, p, d, f jsou začáteční písmena anglických názvů sérií spektrálních čar (viz dále) vyzařovaných alkalickými kovy (s – sharp, ostrá, p – principal, hlavní, d – diffuse, difúzní, f – fundamental, základní). Větší hodnoty kvantového čísla l ($l > 3$) se vyjadřují dalšími písmeny podle abecedního pořádku ($l = 4$ označíme g, $l = 5$ je h atd.).

● Elektronový spin

K popisu pohybu elektronu v atomu nestačí samotná vlnová funkce ψ_{n,l,m_l} . Některé elementární částice, mezi něž patří i elektron, mají totiž zvláštní vlastnost, která nemá analogii v oblasti klasické mechaniky a která souvisí s jejich vlnově mechanickou povahou. Touto vlastností je tzv. *vnitřní moment hybnosti* neboli prostě *spin*¹⁾.

Důkaz existence spinu vyplývá z relativistického řešení problému pohybujícího se elektronu v elektromagnetickém poli. Pro praktické účely je však výhodnější pracovat se spinem elektronu jako s pozorovatelnou veličinou typu momentu hybnosti.

Elektron se z hlediska svého spinu může vyskytovat ve dvou diskrétních kvantových stavech, v nichž jeho fyzikální působení na okolí do určité míry připomíná účinky rotující nabitě kuličky (tj. má určitý magnetický moment). Z hlediska vlnové mechaniky není samozřejmě nezbytné se domnívat, že elektron vykonává skutečnou fyzikální rotaci, nýbrž stačí předpokládat, že se chová, jako by měl navíc jeden stupeň volnosti, který může mít pouze jednu ze dvou možných hodnot. Existenci spinu elektronu prokázali Uhlenbeck a Goudsmit (1925). Teoretický výklad spinu elektronu podal Dirac (1928).

Při popisu pohybu elektronu v atomu je třeba k existenci spinu přihlídnout a zavést další souřadnici, kterou označíme σ a která formou spinové funkce charakterizuje stav elektronu v atomu.

Spinová funkce σ nabývá v důsledku dvou možných spinových stavů elektronu pouze dvou číselných hodnot,

$$\sigma_1 = \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} \quad \text{a} \quad \sigma_2 = -\frac{1}{2} \frac{h}{2\pi}$$

Zlomky $\frac{1}{2}$ a $-\frac{1}{2}$ značí parametr spinové funkce, který se označuje jako další, tzv. *spinové kvantové číslo* m_s . Je třeba zdůraznit, že spinové kvantové číslo jako jediné ze čtyř kvantových čísel nevyplývá z řešení Schrödingerovy rovnice.

Celková vlnová funkce elektronu na určitém AO (tzv. spin-orbital) tedy musí být složena z vlnové funkce AO ψ_{n,l,m_l} a z vyjádření spinu elektronu. Vyslovíme-li předpoklad, že vlnová funkce ψ_{n,l,m_l} a spinové funkce jsou na sobě nezávislé a určují celkovou skutečnou vlnovou funkci elektronu svým součinem, a přihlídneme-li k tomu, že spinová funkce nabývá pouze dvou hodnot, σ_1 a σ_2 , můžeme pro přípustné celkové vlnové funkce ψ_1 a ψ_2 elektronu v atomu psát

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \psi_{n,l,m_l} \sigma_1 \\ \psi_2 &= \psi_{n,l,m_l} \sigma_2 \end{aligned} \quad (4-14)$$

Libovolný AO je tedy za této situace charakterizován dvojznačnou vlnovou funkcí

$$\psi_{n,l,m_l,m_s}(r, \vartheta, \varphi, \sigma)$$

Její dvojznačnost vyplývá z toho, že spinové kvantové číslo m_s zcela nezávisle na ostatních kvantových číslech nabývá výhradně dvou hodnot, které se někdy vyjadřují graficky formou opačně orientovaných šipek:

$$m_s = +\frac{1}{2} (\uparrow); \quad -\frac{1}{2} (\downarrow) \quad (4-15)$$

Absolutní hodnoty m_s jsou totožné ($|\frac{1}{2}| = |-\frac{1}{2}|$), reálné hodnoty se liší o jednotku stejně jako ostatní kvantová čísla [$\frac{1}{2} - (-\frac{1}{2}) = 1$].

¹⁾ Z angl. spin – vír, rotace.

Velmi závažným projevem existence spinu je vzájemné ovlivňování dvou elektronů, které se k sobě přibližují.

1. Dva elektrony s rozdílnými spiny se snaží k sobě přiblížit.
2. Dva elektrony se stejnými spiny se snaží zůstat oddělené.

To má dalekosáhlé důsledky jak při budování obalu víceelektronového atomu, tak při vzniku vazebných sil mezi atomy.

● Pauliho princip vylučnosti

V roce 1925 vyslovil Pauli na základě studia atomových spekter předpoklad o platnosti závažného principu, kterému se podřizují elektronové konfigurace atomů majících více než jeden elektron.

Podle Pauliho principu *žádné dva elektrony nemohou v atomu existovat ve stejném kvantovém stavu*. Vlnová funkce každého elektronu musí být odlišitelná od vlnových funkcí ostatních elektronů souborem svých kvantových čísel. Vlnové funkce se musí vzájemně lišit v hodnotě nejméně jednoho z kvantových čísel n , l , m_l a m_s .

Z toho plyne, že každý AO určený vlnovou funkcí Ψ_{n,l,m_l} může být obsazen pouze dvěma elektrony. Tyto elektrony musí mít rozdílný spin, tj. jejich vlnové funkce musí být $\psi_{n,l,m_l,+\frac{1}{2}}$ a $\psi_{n,l,m_l,-\frac{1}{2}}$.

● Obsazení AO elektrony

Nyní, když jsme se seznámili jak s existencí čtyř kvantových čísel, tak i s Pauliho principem, můžeme se opět vrátit k tab. 4-1. Ve sloupci 4 je uveden počet elektronů, jež mohou obsadit každý z AO charakterizovaných kvantovými čísly n , l a m_l . Vidíme, že v souladu s tím, co jsme uvedli, může být každý z AO obsazen dvěma elektrony. Degenerované skupiny orbitalů typu p, d, f, ... mohou být obsazovány maximálním počtem elektronů, který je vždy dvojnásobkem stupně degenerace daného orbitalu. Maximální obsazení orbitalů p je proto 6, orbitalů d 10 a orbitalů f 14 elektronů.

Zcela zaplněné AO o hlavním kvantovém čísle $n = 1, 2, 3$ a 4 jsou uvedeny ve sloupci 5 tab. 4-1. Obsazení AO, resp. skupin degenerovaných AO určitým počtem elektronů je vyjádřeno exponentem u písmenného symbolu AO nebo skupiny AO.

Příklady:

1. $3d^0$ značí soubor pěti orbitalů d ($n = 3$), které nejsou obsazeny žádným elektronem (tzv. vakantní, prázdné orbitály).
2. $4s^1$ značí orbital s s hlavním kvantovým číslem $n = 4$, obsazený jedním elektronem.
3. $5p^3$ značí soubor tří orbitalů p ($n = 5$), obsazený třemi elektrony.¹⁾

V souvislosti s uvedenými příklady je třeba vysvětlit pojem *vakantního*, tj. *neobsazeného orbitalu*. Takovýto orbital nemá fyzikální smysl, nexistuje jako reálný útvar. Je jen pomyslným vyjádřením existence místa, jež by mohl zaujmout elektron v okolí jádra atomu. Později poznáme, že přesto bývá účelné zkonkretizovat si tyto pomyslné orbitály představou skutečného orbitalu vyznačeného určitým způsobem v prostoru kolem atomu.

Poslední úvaha související s rozvojem kvantových čísel a s uspořádáním souboru AO se týká sdružování jednotlivých AO do skupin podle hodnoty hlavního kvantového čísla n . Skupině AO téhož n říkáme *n-kvantová sféra (vrstva)*. Kvantové sféry jsou totožné se starším pojmem sfér (vrstev, slupek) K, L, M, N, O, ... (tab. 4-1, sloupec 6). Nejvyšší počet elektronů, jímž může být

¹⁾ Symboly čti „tři dé nula“ (nikoli „tři dé na nultou“), „čtyři es jedna“, „pět pé tři“.

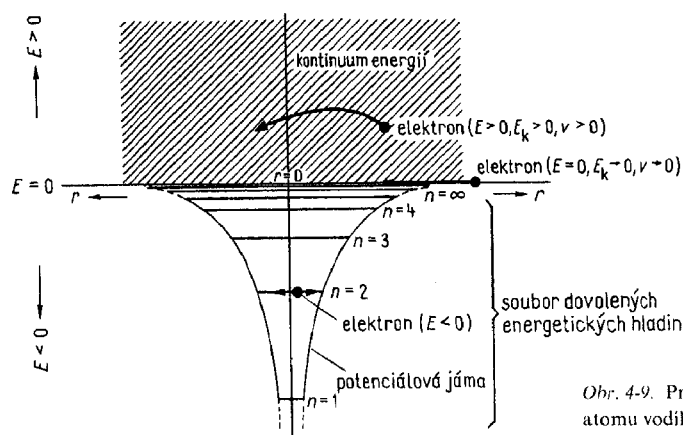
obsazena daná sféra s hlavním kvantovým číslem n , určuje tzv. Stonerovo pravidlo, maximální počet elektronů N je dán vztahem

$$N = 2n^2 = 2 \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) \quad (4-16)$$

Člen $(2l + 1)$ určuje počet všech AO v dané skupině degenerovaných orbitalů. Pro $n = 1, 2, 3, 4$ se tak získají počty elektronů 2, 8, 18, 32, jak je uvedeno ve sloupci 7 tab. 4-1.

4.5 ENERGIE ATOMOVÝCH ORBITALŮ

Energetické schéma atomu vodíku (a principiálně též všech ostatních složitějších atomů) získané řešením Schrödingerovy rovnice je uvedeno na obr. 4-9. Souřadnice r na tomto obrázku znázorňuje vzdálenost elektronu od jádra atomu. Souřadnici E je vyjádřena energie, které nabývá soustava tvořená jádrem a elektronem. Definitivně bylo zvoleno, že energie E soustavy *jádro–elektron* při takové jejich vzdálenosti, kdy na sebe vzájemně fyzikálně nepůsobí ($r \rightarrow \infty$) a ve vztahu ke společné soustavě souřadnic se nepohybují nebo se pohybují rychlostí $v \rightarrow 0$, bude považována za rovnou nule. Tento dvourozměrný systém souřadnic je velmi vhodný pro vyjádření Schrödingerem nalezeného řešení atomu vodíku.



Obr. 4-9. Principiální energetické schéma atomu vodíku

Schrödinger určil, že jeho rovnice má jednoznačné řešení pro libovolnou kladnou hodnotu E . Znamená to, že *vlastní hodnoty* $E \geq 0$ tvoří kontinuum. Další fyzikálně významná řešení rovnice představují zcela určitý nekonečný soubor záporných hodnot energie. Jinými slovy, *vlastní hodnoty* $E < 0$ jsou kvantovány a tvoří soustavu diskontinuálních energetických hladin.

Tento výsledek lze chápat tak, že:

1. elektron, jehož celková energie E je kladná (v důsledku existence kinetické energie E_k vzájemného pohybu jádra a elektronu nenulovou rychlostí), nebude mít tuto svoji energii kvantovány a bude se pohybovat v oblasti energetického kontinua,
2. elektron, který se blíží k jádru rychlostí $v \rightarrow 0$ (tedy za splnění podmínky $E_k \rightarrow 0$), se pohybuje po jedné z polopřímek $E = 0$,
3. elektron o energii $E < 0$ je na některé kvantované hladině a byl jádrem zachycen. Tato situace nastane tehdy, když měl elektron možnost uvolnit část své energie (ve formě kvant elektro-

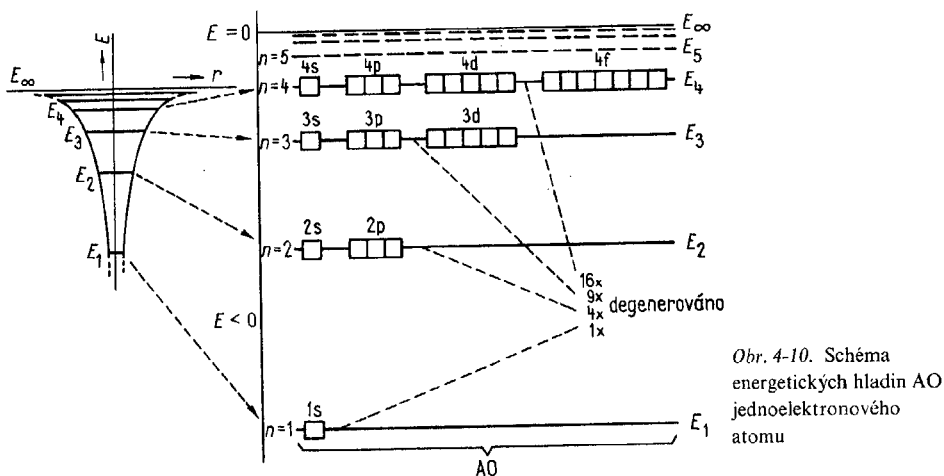
magnetického záření nebo jinak). Tehdy – a jen tehdy – říkáme, že se elektron stal součástí atomu. Nemůže se z něho uvolnit, aniž by byla vynaložena práce potřebná k tomu, aby nabyl energii alespoň $E = 0$. Elektron je v tzv. potenciálové jámě jádra na jedné z hladin označených $n = 1, 2, \dots$

Znárodnění energii souboru AO na obr. 4-9 je dosti zjednodušené. Každá ze znárodněných hladin představuje celou jednu n -kvantovou sféru.

Energetická posloupnost orbitalů tvořících n -kvantové sféry je však u atomu vodíku nebo jiného jednoelektronového atomárního útvaru jiná než u všech ostatních víceelektronových atomů. Budeme se proto těmito případy zabývat odděleně.

● Energie AO jednoelektronového atomu

Energetické hladiny AO jednoelektronového atomu jsou znázorněny na obr. 4-10. V levé části obrázku je pro názornost zobrazen atom jako potenciálová jáma se zjednodušeným souborem hladin. V pravé části obrázku je symbolický rozpis všech existujících AO kladných kvantových čísel $n = 1, 2, 3, 4$. AO jsou znázorněny čtverečkem. Vertikální souřadnice středu čtverečku vyjadřuje energii příslušného AO. Horizontální souřadnice nemá fyzikální smysl.



Z obrázku je vidět, že u jednoelektronového atomového systému mají všechny orbitály téže n -kvantové sféry zcela stejnou energii. Energeticky není mezi hladinami sfér s, p, d a f žádný rozdíl. Každá n -kvantová sféra je energeticky n^2 -krát degenerována.

Uvedené uspořádání AO je experimentálně potvrzováno výsledky studia emisních spekter atomů vodíkového typu.

● Emisní spektrum vodíku

Experimentální potvrzení fyzikální reality tohoto schématu je založeno na rozboru spektrálního složení (tj. zastoupení vlnových délek) světla vyslaného soubory excitovaných jednoelektronových atomových útvarů, jako jsou např. atomy vodíku nebo ionty He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} , B^{4+} atd. Uvedeme si jednoduché vysvětlení mechanismu vzniku těchto spekter.

Elektron v atomu vodíku, jsoucí v základním stavu (viz odd. 4.1), tj. na orbitalu 1s, může být dodáním energie (v elektrickém oblouku, elektrickou jiskrou apod.) energeticky vyzdvižen – excitován – a může zaujmout prakticky kteroukoliv z vyšších n -kvantových sfér. Životnost excitovaného stavu je omezená, atom se snaží svou energii opět zmenšit a elektron se po velmi krátké době za vyzářování fotonů

vrací jedním nebo několika přeskoky do základního stavu. Při každém přeskoku (např. z hladiny n' na hladinu n) je uvolňován jediný foton. Energie ε a frekvence ν fotonu jsou spojeny s energetickým rozdílem hladin $E_{n'} - E_n$ podmínkou [viz rovn. (4-1)]

$$\varepsilon = h\nu = E_{n'} - E_n \quad (4-17)$$

Představme si nyní, že uvedenému procesu excitace a návratu do základního stavu podlehnou celý velký soubor atomů vodíku. Z takového souboru atomů musí vycházet proud fotonů. Frekvence ν , resp. vlnová délka λ každého z těchto emitovaných fotonů musí odpovídat vzájemné energetické vzdálenosti některé dvojice hladin atomů vodíku. Emisní spektrum vodíku bude obsahovat pouze záření určitých vlnových délek, a bude tedy *spektrém čárovým*. Tento charakter emisního spektra vodíku je však znám ve fyzice téměř dvě století a je přímým experimentálním potvrzením existence diskrétní struktury dovolených hladin energie, jež může elektron v atomu vodíku zaujmout.

Řešením Schrödingerovy rovnice se zjistilo, že energie elektronu na n -kvantové dráze vodíkového atomu je funkcí hlavního kvantového čísla n . Energie E_n je nepřímo úměrná n^2 :

$$E_n = k \left(\frac{1}{n^2} \right) = \frac{M(e^-) e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \frac{1}{n^2} \quad (4-18)$$

kde $M(e^-)$ je hmotnost elektronu, e – jeho náboj a ε_0 – permitivita vakua. Spojením vztahů (4-17) a (4-18) dostaneme

$$h\nu = h \frac{c}{\lambda} = E_{n'} - E_n = \frac{M(e^-) e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \left[\frac{1}{(n')^2} - \frac{1}{(n'')^2} \right] \quad (4-19)$$

Formální úpravou získáme ze vztahu (4-19) rovnici pro *vlnočety*¹⁾ $1/\lambda$ jednotlivých spektrálních čar

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{M(e^-) e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \left[\frac{1}{(n')^2} - \frac{1}{(n'')^2} \right] \quad (4-20)$$

Tuto rovnici by měla splňovat (pro hodnoty $n', n'' = 1, 2, 3, \dots$) vlnová délka každé čáry obsažené v emisním spektru vodíku. Rovnice (4-20) je známa ve svém empiricky nalezeném tvaru

$$\frac{1}{\lambda} = R_\infty \left[\frac{1}{(n')^2} - \frac{1}{(n'')^2} \right]; \quad n' \text{ resp. } n'' = 1, 2, 3, \dots \quad (4-21)$$

již od konce minulého století jako tzv. *Rydbergův vztah*. Popisuje polohu čar (tj. vlnové délky λ) v emisním spektru vodíku. R_∞ je tzv. *Rydbergova konstanta*, která má hodnotu

$$R_\infty = 1,097\,373\,177 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

Shoda mezi vztahy (4-20) a (4-21), tj. shoda mezi vlnočty spektrálních čar v emisním spektru vodíku vypočtenými ze Schrödingerovy rovnice a vlnočty určenými experimentálně, je potvrzením oprávněnosti užití Schrödingerovy rovnice v moderní chemii.

Povšimneme si nyní schématu na obr. 4-11, kde jsou šipkami vyjádřeny možnosti přeskoků, jež má v atomu vodíku elektron vracející se z některého z excitovaných stavů. Vidíme zde celé série přeskoků končících na téže n -kvantové hladině a vycházejících postupně ze všech hladin energeticky vyšších. Sériím přeskoků by měly odpovídat série čar v emisním spektru vodíku. Skutečně také byla existence sérií čar prokázána, a to již koncem minulého a počátkem tohoto století. Poloha čar série se řídí Rydbergovým vztahem, v němž n' má jedinou konstantní hodnotu. Série čar byly pojmenovány po svých objevitelích. Jsou známy tyto série:

Lymanova (ultrafialová oblast spektra)

$$\frac{1}{\lambda} = R_\infty \left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{(n'')^2} \right]; \quad n' = 1; \quad n'' = 2, 3, \dots, \infty \quad (4-22)$$

¹⁾ Musí platit $E_{n'} < E_n$, jinak by foton nebyl uvolňován, a naopak by k přeskoku elektronu mohlo dojít po absorpci fotonu o potřebné energii.

²⁾ Veličina $1/\lambda$ je známá pod názvem *vlnočeta*, označuje se také $\tilde{\nu}$ a používá se zejména ve spektroskopii, jako její jednotka se nejčastěji používá cm^{-1} .

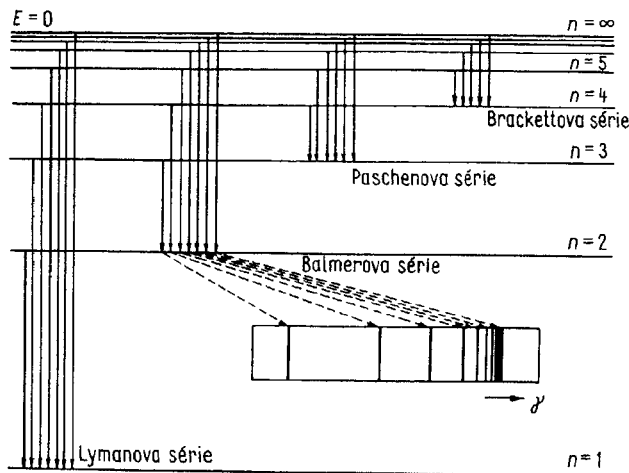
Balmerova (oblast viditelného světla)

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\infty} \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{(n'')^2} \right]; \quad n' = 2; \quad n'' = 3, 4, \dots, \infty \quad (4-23)$$

Paschenova (infračervená oblast spektra)

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\infty} \left[\frac{1}{3^2} - \frac{1}{(n'')^2} \right]; \quad n' = 3; \quad n'' = 4, 5, \dots, \infty \quad (4-24)$$

Dále známe ještě sérii Brackettovu ($n' = 4, n'' = 5, 6, \dots, \infty$) a Pfundovu ($n' = 5, n'' = 6, 7, \dots, \infty$), jejichž čáry leží ve vzdálené infračervené oblasti spektra.



Obr. 4-11. Série možných přeskoků elektronu v atomu vodíku a soubor čar Balmerovy série v emisním spektru vodíku

Každá ze sérií má tzv. hranu. Je to čára o vlnové délce odpovídající přeskoku z hladiny $n'' = \infty$ (tj. z hladiny $E = 0$) na základní n -kvantovou hladinu dané série. Hranou série končí, neboť žádný foton emitovaný při přeskoku na základní n -kvantovou hladinu nemůže již mít větší energii, a tedy menší vlnovou délku, než je vlnová délka hrany série. Souhlas mezi experimentálně zjištěnou a vypočtenou energetickou posloupností n -kvantových hladin v atomu vodíku potvrzuje oprávněnost vlnové mechanického teoretického přístupu.

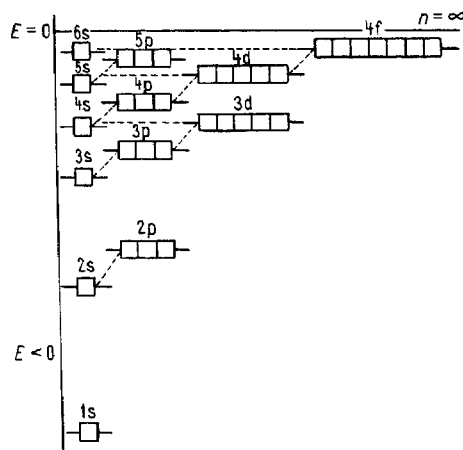
Starší kvantový přístup Bohra také vysvětloval uspořádání čárových spekter vodíku a byl dokonce velmi názorný. Ale neholdil se k popisu — ani kvalitativnímu — změn, které pozorujeme v uspořádání emisních spekter, jestliže od jednoelektronových atomů přejdeme k atomům víceelektronovým.

● Energie AO víceelektronových atomů

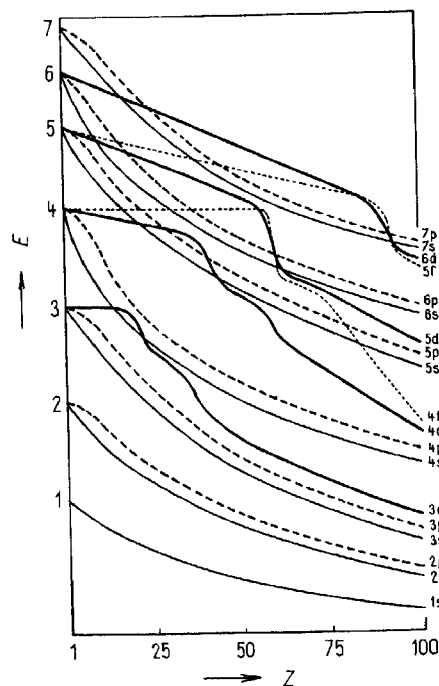
Čárová spektra víceelektronových atomů jsou mimořádně složitá a svědčí o tom, že v těchto atomech se na rozdíl od vodíku změnila energetická úroveň skupin degenerovaných orbitalů tvořících n -kvantové sféry. Výsledky přibližného řešení kvantové mechanického modelu víceelektronového atomu jsou po určitých zjednodušeních a s využitím počítačové techniky i zde v dobrém souladu s experimentálně pozorovanou strukturou spekter. I pro tyto atomy lze sestavit obecné schéma jejich orbitalů. Schéma platí v podstatě bez výjimek pro všechny atomy těžší než vodík. Elementárním vyjádřením energetické posloupnosti orbitalů těchto atomů je schéma na obr. 4-12 (uspořádané analogicky jako na obr. 4-10).

Je vidět, že došlo k diferenciaci energií orbitalů téže n -kvantové sféry, zmizela totální energetická degenerace n -kvantových sfér a zůstala zachována pouze degenerace skupin orbitalů

p, d, f, ... Každá n -kvantová sféra je nyní tvořena n energetickými hladinami. Některé sféry (např. $n = 3$ a 4 , 4 a 5 atd.) se energeticky vzájemně pronikají (orbital $4s$ je níže než $3d$ apod.). Tento energetický překryv se ještě zvětšuje s rostoucí hodnotou hlavního kvantového čísla (sféry $n = 5, 6, \dots$ jsou v našem schématu zobrazeny pouze z části).



Obr. 4-12. Schéma energetických hladin AO víceelektronového atomu



Obr. 4-13. Závislost energie orbitalů atomu na jeho atomovém čísle (energie orbitalu je vyjádřena jeho hlavním kvantovým číslem)

Schéma uvedené na obr. 4-12 bývá někdy nazýváno „výstavbový princip“ orbitalů víceelektronových atomů a zobrazuje kvalitativně pořadí orbitalů v těchto atomech. Přesnější obraz a úplnější představu o energetické posloupnosti a energii orbitalů v atomech jednotlivých prvků podává graf na obr. 4-13. Změny energie určitého AO v závislosti na atomovém čísle jsou vyjádřeny průběhem příslušné křivky.

Prozkoumáme-li blíže graf, vidíme, že u vodíku ($Z = 1$) mají všechny orbitály každé sféry stejnou energii. To souhlasí s uspořádáním schématu na obr. 4-11. U všech ostatních víceelektronových atomů ($Z > 1$) jsou hladiny s, p, d, f, ... od sebe diferencovány, jak jsme uvedli již dříve (obr. 4-12).

Z obr. 4-13 dále vyplývá, že se vzrůstem atomového čísla Z dochází ke zmenšování energie všech orbitalů a že pokles probíhá dosti nepravidelně. Je to vyvoláno tím, že na elektrony na orbitalech působí vzrůstající náboj jádra. Přitom část tohoto kladného náboje je odstíněna záporným nábojem elektronů, které se vyskytují mezi daným elektronem a jádrem. Mimoto dochází i ke vzájemné repulzi (odpuzování) mezi elektrony, neboť se ovlivňují jak jejich náboje, tak i jejich spiny.

Jev má velmi složitou podstatu a jeho početní řešení je mimořádně obtížné. Na základě exaktní

rovnice (4-18) je však možné v nejjednodušším přiblížení formulovat poloempirický vztah pro energii AO ve víceelektronových atomech:

$$E = \frac{M(e^-) e^4 (Z_{ef})^2}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} \quad (4-25)$$

kde Z_{ef} je tzv. *efektivní atomové číslo* a je dáno rovnicí

$$Z_{ef} = Z - S \quad (4-26)$$

Hodnota konstanty S se zjišťuje empiricky na základě tzv. Slaterových pravidel. Tento postup však ztratil v poslední době svůj původní význam a je nahrazován přesnějšími, ale složitějšími postupy.

4.6 PROSTOROVÉ USPOŘÁDÁNÍ ATOMOVÝCH ORBITALŮ

Nyní, když jsme pochopili, jak je uspořádán soubor orbitalů každého atomu z hlediska jejich počtu a typu i z hlediska energetických posloupností, můžeme si vysvětlit, jak jsou AO uspořádány v prostoru.

● Transformace souboru AO

Skupiny degenerovaných AO, jak jsme je vytvořili rozvojem kvantových čísel n , l a m_l , jsou bohužel zcela nevhodné ke grafickému prostorovému znázornění. Vlnové funkce některých těchto orbitalů jsou funkce komplexní, nikoliv reálné. Jejich znázornění by tedy bylo možné pouze ve čtyřrozměrném prostoru. Abychom odstranili tuto obtíž, provádíme tzv. transformaci souborů degenerovaných orbitalů. Lineárními kombinacemi komplexních funkcí se získají funkce reálné. Jim odpovídají nové atomové orbitály, které již lze prostorově dobře znázornit. Přitom nově vzniklý soubor orbitalů je původnímu souboru energeticky rovnocenný.

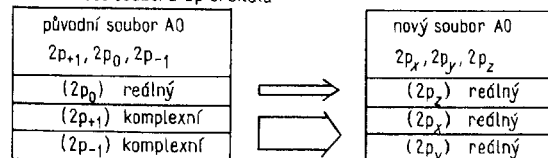
Tento postup je v plném souladu s principy kvantové mechaniky a osvědčil se i v četných jiných obdobných situacích, např. při formulaci molekulových orbitalů.

Způsob provedení transformace pro systém orbitalů $2p$ a $3d$ je symbolicky vyjádřen na obr. 4-14.

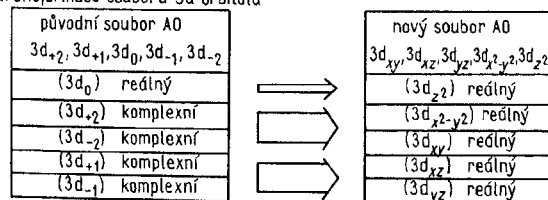
Schéma má obecnou platnost i pro jiné hodnoty hlavního kvantového čísla.

Za povšimnutí stojí, že původní reálné orbitály $2p_0$ a $3d_0$ přecházejí do nových souborů AO beze změny. Ostatní, nově vznikající reálné AO jsou vždy kombinací dvojice původních, tvořených komplexní funkcí.

transformace souboru $2p$ orbitalů



transformace souboru $3d$ orbitalů



Obr. 4-14. Symbolické vyjádření transformace souboru AO $2p$ a $3d$

Značení nového souboru reálných orbitalů symboly souřadnic x, y, z a jejich kombinací (u orbitalů d) souvisí s matematickou stránkou provedení transformace a nebudeme je zde uvádět. Nově vzniklý soubor AO lze bez obtíží znázornit v třírozměrném prostoru.

● Tvar orbitalů typu s

Vlnová funkce libovolného orbitalu ns může být vyjádřena v souladu se vztahem (4-10) jako součin radiální a polární složky. Poněvadž u každého orbitalu s je $l = 0, m_l = 0$, můžeme ji vyjádřit obecným vztahem

$$\Psi_{n,0,0} = R_{n,0}(r) Y_{0,0}(\vartheta, \varphi) \quad (4-27)$$

kde $Y_{0,0}(\vartheta, \varphi)$ je konstantní.

Konkrétní tvary této funkce, získané řešením Schrödingerovy rovnice pro orbitály $1s, 2s$ a $3s$ atomu vodíku, jsou uvedeny v tab. 4-2.

Tabulka 4-2. Vlnové funkce atomu vodíku pro orbitály $1s, 2s$ a $3s$

$\Psi(1s)$	$\Psi_{1,0,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$
$\Psi(2s)$	$\Psi_{2,0,0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0}$
$\Psi(3s)$	$\Psi_{3,0,0} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi a_0^3}} \left(27 - \frac{18r}{a_0} + 2\frac{r^2}{a_0^2}\right) e^{-r/3a_0}$ *

*) Veličina a_0 je dána výrazem

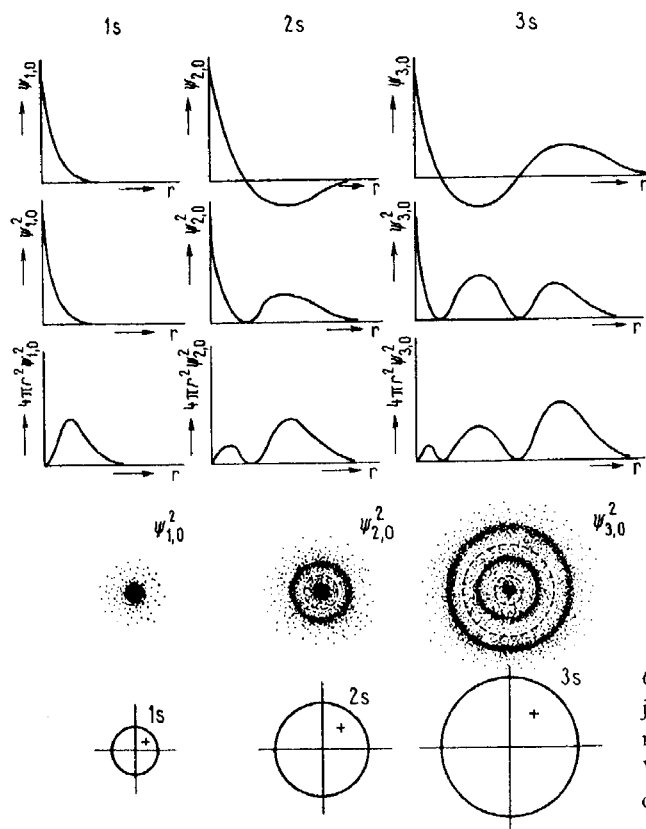
$$a_0 = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi M(e^-) e^2}$$

Význam symbolů je též jako ve vztahu (4-18). Veličina a_0 má po vyčíslení hodnotu $5,29 \cdot 10^{-11}$ m (tj. 52,9 pm). Ve stejném tvaru a hodnotě byla získána již ze starší Bohrovy teorie stavby atomu. Měla význam poloměru prvé kvantované kruhové dráhy elektronu v atomu vodíku a používala se jako jednotka délky v atomistice.

Z tabulky je vidět, že vlnová funkce žádného ze tří orbitalů s nezávisí na souřadnicích ϑ a φ , nýbrž pouze na souřadnici r . Podmínka $Y_{0,0}(\vartheta, \varphi) = \text{konst}$ je tedy splněna. Vlnová funkce těchto a dalších orbitalů s je v okolí jádra atomu dislokována kulově symetricky. Stejně vlastnosti musí mít i čtverec vlnové funkce $(\Psi_{n,0})^2$, který přímo vyjadřuje hustotu pravděpodobnosti výskytu elektronu v prostoru atomu.

Vypočtené závislosti hodnoty vlnové funkce i jejich čtverců na souřadnici r pro orbitály $1s, 2s$ a $3s$ jsou schematicky znázorněny v prvním a druhém horním řádku grafu na obr. 4-15. Pravděpodobnost nalezení elektronu na kulové ploše soustředné s atomem a mající poloměr r je dána součinem $4\pi r^2 (\Psi_{n,0})^2$ a její závislost na r vyjadřují grafy třetího řádku. V dolní části obr. 4-15 jsou graficky vyjádřeny řezy oblastí atomu a způsob rozprostranění hustoty pravděpodobnosti výskytu elektronů orbitalů typu s . Tvar orbitalu $1s$ lze označit jako kulový. Orbital $2s$ je koule a kulová mezivrstva, orbital $3s$ koule a dvě soustředné kulové mezivrstvy. Útvary mají

ovšem velmi difúzní, neohraničený charakter. Kulové plochy, jejichž řez je čárkovaně znázorněn uvnitř orbitalů 2s a 3s, jsou místa s nulovou pravděpodobností výskytu elektronů daného orbitalu. Odpovídají jim minima na křivkách $4\pi r^2(\Psi_{n,0})^2$ a body, v nichž závislost $\Psi_{n,0}$ na r přechází z hodnot $\Psi > 0$ do oblasti $\Psi < 0$, resp. naopak, tedy body změny znaménka vlnové funkce. Těmto plochám se říká *nodální (uzlové) plochy*. Z obr. 4-15 je dobře patrné, že počet nodálních ploch u orbitalů ns je $n - 1$. Orbital 1s tedy nodální plochu nemá, 2s má jednu a 3s má dvě nodální kulové plochy.



Obr. 4-15. Závislost hodnot vlnové funkce Ψ , jejího čtverce Ψ^2 a součinu $4\pi r^2 \Psi^2$ na souřadnici r pro orbitály 1s, 2s a 3s. Vyjádření tvaru a vnitřní struktury těchto orbitalů

Pro větší část dalších úvah, zejména při výkladu chemické vazby, nemusíme k složitější vnitřní struktuře orbitalů s přihlížet. Libovolný orbital s můžeme prostě považovat za kouli o polo-měru voleném tak, aby pravděpodobnost, že se elektron tohoto orbitalu vyskytne uvnitř jejího objemu, byla dána uzančně voleným číslem 0,90. Bývá zvykem vyjádřit do tvaru orbitalu i znaménko vlnové funkce. Orbitály 1s, 2s a 3s jsou tímto zjednodušeným způsobem zobrazeny na dolním řádku obr. 4-15.

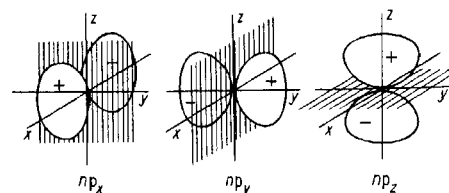
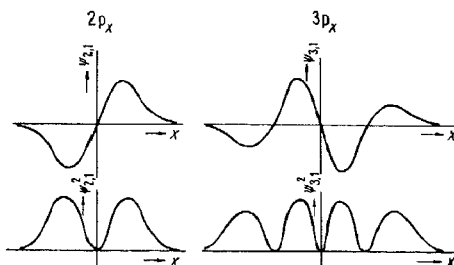
● Tvar orbitalů typu p

Tyto orbitály mají hodnotu vedlejšího kvantového čísla $l = 1$. Vlnová funkce popisující orbitály typu p má proto obecný tvar

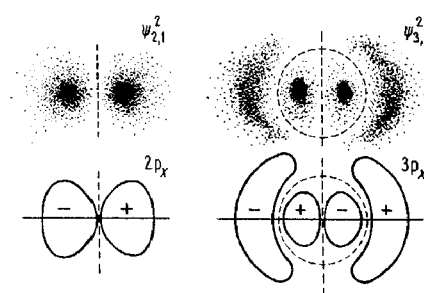
$$\Psi_{n,1,m_l} = R_{n,1}(r) Y_{1,m_l}(\vartheta, \varphi) \quad (4-28)$$

a poněvadž m_l může nabýt hodnot $-1, 0, +1$, je třikrát degenerována. K názorné prostorové představě o tvaru orbitalů np lze dospět pouze pomocí reálných AO np_x, np_y a np_z , vzniklých lineární kombinací orbitalů np_{-1}, np_0 a np_{+1} . Orbitály np_x, np_y a np_z jsou přitom tvarově zcela

identické a liší se od sebe jen polohou v prostoru. Postačí, když si vyložíme tvar a geometrii jediného z nich, např. orbitalu np_x . Konkrétní matematické tvary radiální a angulární části jeho funkce $\Psi_{n,1}$ jsou již dosti komplikované, a nebudeme je proto uvádět. Postačí, řekneme-li si, že na rozdíl od situace u orbitalů typu s zde polární část vlnové funkce již není konstantou. Rozprostranění hodnot funkcí $\Psi_{n,1}$ a $(\Psi_{n,1})^2$, a tedy i hustoty pravděpodobnosti výskytu elektronů, závisí na úhlech ϑ a φ a orbitály np nejsou kulově symetrické. Grafy na horních dvou řádcích (obr. 4-16) nám ukazují, jakých hodnot tyto dvě funkce nabývají v bodech na souřadné ose x pro orbitály $2p_x$ a $3p_x$.



Obr. 4-17. Zjednodušený tvar a prostorová orientace trojice degenerovaných orbitalů typu p



Obr. 4-16. Průběh hodnot vlnové funkce Ψ a jejího čtverce Ψ^2 u orbitalů $2p_x$ a $3p_x$ v bodech na souřadné ose x . Vyjádření tvaru a vnitřní struktury orbitalů $2p_x$ a $3p_x$.

Řezy v dolní části obrázku pak tyto orbitály zobrazují jednak vyjádřením hustoty pravděpodobnosti výskytu elektronů, jednak zakreslením obrysových ploch jejich tvarů. Z těchto obrázků vidíme, že u orbitalů p se opět vyskytují nodální plochy. Nodálních ploch je opět $n - 1$, tedy u orbitalu $2p_x$ jedna, u orbitalu $3p_x$ dvě atd. Pro orbitály p je charakteristické, že jedna z nodálních ploch je vždy rovina, ostatní (pokud jsou přítomné), jsou v podstatě kulové plochy.

Složitou vnitřní strukturu orbitalů np , jež se vytvoří v případě, kdy $n > 2$, při většině úvah zanedbáváme a přisuzujeme jim tvar jednoduchého dvojvřetená. Trojice takto zjednodušených degenerovaných orbitalů np_x , np_y a np_z je spolu s nodálními plochami znázorněna na obr. 4-17.

Z obrázku vyplývá, jak vzájemná prostorová orientace orbitalů, tak i jejich orientace k souřadným osám¹⁾. Pro představy o vzniku chemické vazby je velmi důležité uvádět v těchto zjednodušených zobrazeních znaménka vlnové funkce, jichž tato funkce nabývá ve vnější povrchové části orbitalu.

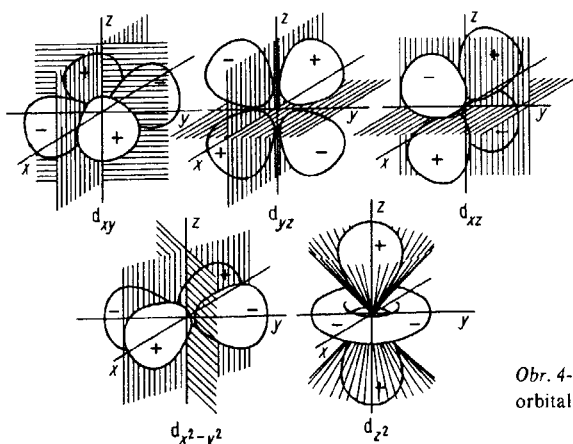
● Tvar orbitalů typu d

Uspořádání orbitalů d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ a d_{z^2} je ještě složitější než u orbitalů s a p. Prostorový průběh funkcí Ψ a Ψ^2 je dán velmi složitými matematickými výrazy. Orbitály nd s $n > 3$ mají, stejně jako tomu bylo u vyšších orbitalů s i p, značně komplikovanou vnitřní strukturu.

¹⁾ Orbitály np se často pro názornost kreslí mnohem „štihlejší“, než skutečně jsou. Nezřídka se také místo znázornění tvaru jejich funkce Ψ^2 kreslí tvar její polární části Y^2 , který je značně protáhlý.

Pro další úvahy v oblasti výkladu chemické vazby nám zcela postačí, seznámíme-li se pouze se zjednodušenou představou tvaru orbitalů d tak, jak je podává obr. 4-18.

Vidíme, že čtyři orbitaly d jsou tvarově shodné a liší se pouze orientací v prostoru. Pátý orbital má tvar poněkud odlišný. Zjednodušené tvary orbitalů d mají vždy dvě nodální plochy.



Obr. 4-18. Zjednodušené znázornění tvaru orbitalů d a jejich nodálních ploch

Stejně jako u orbitalů s a p je závažné vyjádření znaménka vlnové funkce v jednotlivých „lalcích“ znázorněného orbitalu. Značení orbitalů d a jejich zjednodušené tvary je nutné si dobře zapamatovat. Pověšme si, že orbital $d_{x^2-y^2}$ má „laloky“ orientované podél os x a y, orbital d_z podél osy z. Naproti tomu orbitaly d_{xy} , d_{yz} a d_{xz} směřují mezi dvojice os, jež jsou uvedeny jako indexy u jejich symbolu.

● Tvar orbitalů typu f

Tvar orbitalů typu f je ještě složitější než u orbitalů typu d. Orbitaly f mají celkem tři nodální plochy a větší počet „lalců“. Znalost jejich tvaru není pro výklad vazby naprostě většiny atomů potřebná.

4.7 VÝSTAVBOVÝ PRINCIP

I když pomyslné AO jsou realizovány teprve přijetím elektronů, lze na jejich soubor uvedený na obr. 4-12 pohlížet jako na zcela konkrétní, obecně platný rozpis orbitalů a využívat jej při konstrukci elektronového obalu libovolného atomu.

Představu o uspořádání elektronového obalu každého prvku získáváme tak, že umístíme na AO tolik elektronů, kolik jich v elektroneutralním atomu skutečně je, tedy počet shodný s atomovým číslem Z. Elektrony přitom postupně zaujímají orbitály, na nichž dosahují nejnižší energie. Respektujeme ovšem maximální kapacitu každého AO, která je pro jednotlivý orbital dva elektrony a vyplývá z platnosti Pauliho principu. Pro skupiny degenerovaných orbitalů je jejich kapacita při k-násobné degeneraci dána počtem $2k$ elektronů. Umístění elektronů na hladiny o nejnižší možné energii vyplývá z našeho požadavku získat obraz o uspořádání elektronového obalu v základním stavu. Energetické pořadí AO, jehož znalost je potřebná pro zápis elektronových konfigurací atomů, určujeme pomocí jednoduchých pravidel.

- Pravidlo $n + l$

Podle tohoto empirického pravidla vzrůstá se stoupající energii orbitalu hodnota součtu kvantových čísel n a l . Ze dvou orbitalů má menší energii ten, který má menší hodnotu součtu $n + l$. Při stejném součtu $n + l$, má však menší energii ten orbital, který má menší hodnotu čísla n .

Pravidlo se používá ke zjišťování energetického pořadí libovolné skupiny orbitalů. Ukážeme si to na příkladech.

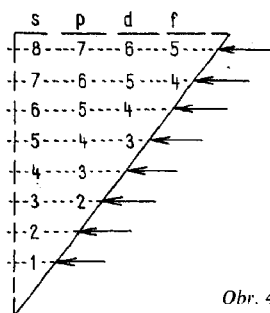
Příklady určování energetického pořadí dvou AO:

1. Orbitály 4s a 3d. Mají součet $n + l$ daný čísly $4 + 0 = 4$ a $3 + 2 = 5$. Orbital 4s ($n + l = 4$) je energeticky níže než orbital 3d ($n + l = 5$).
2. Orbitály 4f a 5p. Mají součet $n + l$ daný čísly $4 + 3 = 7$ a $5 + 1 = 6$. Orbital 5p ($n + l = 6$) má menší energii než orbital 4f ($n + l = 7$).
3. Orbitály 4s a 3p. Součet $n + l$ je u obou orbitalů stejný ($4 + 0 = 4$ a $3 + 1 = 4$). Podle prostého součtu $n + l$ tedy nelze rozhodnout. Vstupuje v platnost druhá část pravidla a rozhoduje velikost hlavního kvantového čísla. Poněvadž $3 < 4$, má menší energii orbital 3p.

Pravidlo lze aplikovat na všechny dvojice orbitalů v atomu, vyšetřit všechny jejich energetické relace a vytvořit tak energetický „pořadník“ orbitalů. Avšak opakovat takový postup při určování výstavby elektronového obalu každého atomu by bylo zdlouhavé. Proto se pravidlo $n + l$ obvykle využívá pouze při rozhodování o energetickém pořadí malé skupiny orbitalů. K rychlému a pohotovému nalezení celkového pořadí AO slouží tzv. výstavbový trojúhelník.

- Výstavbový trojúhelník

Výstavbový trojúhelník je znázorněn na obr. 4-19. Způsob jeho konstrukce je třeba si zapamatovat.



Obr. 4-19. Výstavbový trojúhelník

Pořadí AO získáváme tak, že postupujeme po řádcích trojúhelníku zprava doleva a zdola nahoru. K nalézaným číslům připojujeme písmenné symboly jejich sloupců. Dostaneme řadu AO

1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, ...

v níž energie vzrůstá zleva doprava.

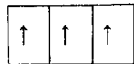
- Hundovo pravidlo

Nyní musíme ještě věnovat pozornost tomu, jakým způsobem se zaplňují skupiny degenerovaných orbitalů. Zdálo by se, že soubor orbitalů při svém neúplném obsazení umožňuje umístit elektrony při dosažení téže energie libovolným způsobem. Avšak není tomu tak. Energie atomu jako celku je závislá na tom, jak jsou elektrony rozmístěny na degenerovaných orbitalech. Shledáváme, že pro obsazování degenerovaných orbitalů atomu platí tzv. Hundovo pravidlo: *Elektrony*

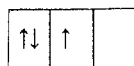
se vždy na degenerovaném souboru orbitalů rozmístí tak, aby co největší počet AO byl obsazen jen jediným elektronem. Pouze za této situace dosáhne atom jako celek minima energie.

Dohodneme-li se, že elektron v orbitalu symbolicky označíme šipkou směřující vzhůru pro případ, kdy $m_s = +\frac{1}{2}$, a šipkou směřující dolů pro případ, že $m_s = -\frac{1}{2}$, můžeme názorně ukázat, jaké jsou např. možnosti uspořádání tří elektronů ve skupině orbitalů 2p.

Uspořádání, které respektuje platnost Hundova pravidla, bude



Vyšší energii je třeba přisoudit konfiguraci



Jsou-li na určitém AO dva elektrony s opačnými spiny



nazýváme je *elektronový pár* neboli *dvojice elektronů s vykompenzovaným spinem*. Jediný elektron v AO je tzv. *nepárový elektron*



neboli *elektron s nevykompenzovaným spinem*.

Podle této terminologie lze Hundovo pravidlo formulovat také tak, že *skupina degenerovaných orbitalů je vždy obsazována tak, aby soubor elektronů na těchto orbitalech vykazoval největší možný počet nevykompenzovaných spinů (tj. nepárových elektronů)*.

Velmi často se vyjadřuje přítomnost či nepřítomnost nepárových elektronů v atomu (ale i v molekule) pomocí veličiny zvané *multiplicita M*. Je dána vztahem

$$M = 2 \sum m_s + 1 \quad (4-29)$$

Tabulka 4-3. Multiplicita

Obsazení AO (symbolicky)	Počet nepárových elektronů	Celkové spinové číslo $\sum m_s$	Multiplicita M	Označení stavu
$\left(\begin{array}{ c } \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array} \right)_k$	0	0	1	singlet
$\left(\begin{array}{ c } \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array} \right)_k \begin{array}{ c } \hline \uparrow \\ \hline \end{array}$	1	$\frac{1}{2}$	2	dublet
$\left(\begin{array}{ c } \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array} \right)_k \begin{array}{ c } \hline \uparrow \\ \hline \end{array} \begin{array}{ c } \hline \uparrow \\ \hline \end{array}$	2	1	3	triplet
$\left(\begin{array}{ c } \hline \uparrow\downarrow \\ \hline \end{array} \right)_k \begin{array}{ c } \hline \uparrow \\ \hline \end{array} \begin{array}{ c } \hline \uparrow \\ \hline \end{array} \begin{array}{ c } \hline \uparrow \\ \hline \end{array}$	3	$\frac{3}{2}$	4	kvartet
atd.				

kde $\sum m_s$ je celkové spinové číslo získané součtem spinových čísel m_s všech elektronů v atomu. Možné situace popisuje tab. 4-3.

Shledáváme, že např. atom bez nepárového elektronu, mající k elektronových párů s vykompenzovaným spinem, má multiplicitu $M = 1$. Je v tzv. singletovém stavu. Jediný nepárový elektron v atomu znamená multiplicitu $M = 2$; tento stav se označuje jako dublet apod.

Z předchozího výkladu také vyplývá, že v základním stavu atomu nabývá multiplicita vždy největší možnou hodnotu. Proto Hundovo pravidlo se často nazývá *pravidlo maximální multiplicity*.

Rozpis elektronové konfigurace prvních osmnácti prvků je uveden v tab. 4-4. Znázornění přesně vyjadřuje jak způsob zaplňování degenerovaných orbitalů, tak i spinové uspořádání elektronů na orbitalech. Tabulka obsahuje údaje o celkovém spinovém čísle $\sum m_s$ atomů a o jejich multiplicitě M a též název základního stavu atomu.

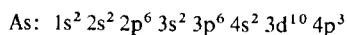
Tabulka 4-4. Výstavba elektronového obalu prvních osmnácti prvků

Z	Prvek	1s	2s	2p			3s	3p			$\sum m_s$	M	Označení stavu
1	H	↑									$\frac{1}{2}$	2	dublet
2	He	↑↓									0	1	singlet
3	Li	↑↓	↑								$\frac{1}{2}$	2	dublet
4	Be	↑↓	↑↓								0	1	singlet
5	B	↑↓	↑↓	↑							$\frac{1}{2}$	2	dublet
6	C	↑↓	↑↓	↑	↑						1	3	triplet
7	N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑					$\frac{3}{2}$	4	kvartet
8	O	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑					1	3	triplet
9	F	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑					$\frac{1}{2}$	2	dublet
10	Ne	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓					0	1	singlet
11	Na	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑				$\frac{1}{2}$	2	dublet
12	Mg	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓				0	1	singlet
13	Al	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑			$\frac{1}{2}$	2	dublet
14	Si	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑		1	3	triplet
15	P	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	$\frac{3}{2}$	4	kvartet
16	S	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	1	3	triplet
17	Cl	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	$\frac{1}{2}$	2	dublet
18	Ar	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	1	singlet

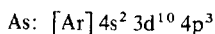
- Určování elektronové konfigurace atomu nebo iontu

Uspořádání elektronového obalu atomů nebo iontů určitého prvku je nejzávažnější skutečností, primárně rozhodující o chemickém chování prvku, o způsobu, jakým se bude vázat ve svých sloučeninách, o chemických a fyzikálních vlastnostech jeho sloučenin atd. Je proto nutné naučit se odvozovat elektronové konfigurace atomů libovolných prvků. Praktický postup zjišťování elektronové konfigurace atomu si vyložíme na poněkud složitějším konkrétním příkladu. Budeme se zabývat elektronovou konfigurací atomu As.

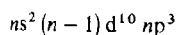
Nejprve zjistíme atomové číslo prvku ($Z = 33$; viz str. 160) a potom pomocí výstavbového trojúhelníku sestavíme dostatečně rozsáhlou řadu AO a jejich skupin podle vzrůstajících energií (1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, ...). Na jednotlivé orbitály pak postupně formou „exponentů“ dosazujeme elektrony. Respektujeme přitom maximální počty elektronů, jež mohou být umístěny na skupině orbitalů ($2k$ elektronů u skupiny s k -násobnou degenerací). Přitom se celkový počet rozepsaných elektronů musí shodovat se skutečným počtem (Z) elektronů přítomných v atomu. V našem případě, kdy atom má 33 elektronů, získáme zápis elektronové konfigurace atomu As:



Ekvivalentní je i zápis, v němž místo části rozpisu použijeme symbol nejbližší nižšího vzácného plynu a pouze připišeme elektrony, které nad strukturu vzácného plynu u našeho atomu přebývají:

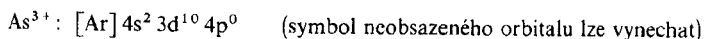


Také lze symbol vzácného plynu úplně vynechat a zaznamenat jen vnější (energeticky nejbohatší) skupinu orbitalů, popř. vyjádřit tyto orbitály obecně:

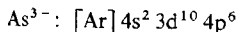


Takovýto zápis je však již víceznačný a je též vyjádřením konfigurace atomů $_{51}\text{Sb}$ a $_{83}\text{Bi}$.

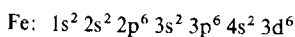
Zcela obdobně jako elektronovou konfiguraci atomu můžeme určit i strukturu elektronového obalu kationtů a aniontů. Pro kation As^{3+} , který má o 3 elektrony méně než atom As, nalezneme



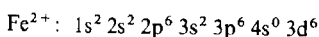
U aniontu As^{3-} , který se vytvoří tak, že atom As přijme tři elektrony, vznikne tak konfigurace:



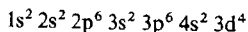
Při tvorbě kationtů z atomů přechodných prvků (tj. prvků, které nemají zaplněnou skupinu degenerovaných orbitalů d) dochází prakticky vždy k formálnímu porušení výstavbového principu. Například atom železa má tuto elektronovou konfiguraci:



U iontu Fe^{2+} , vzniklého odtržením dvou elektronů z atomu Fe, však nacházíme uspořádání



a nikoli



jak bychom předpokládali při důsledném uplatnění výstavbového principu. Příčinou toho je, že při zaplňování orbitalů ns a $(n-1)d$ elektrony se poněkud mění jejich energie, a to tak, že dochází i ke změně jejich energetického pořadí. Orbital $(n-1)d$ je po obsazení jediným elektronem energeticky níže než orbital ns . Elektronovou strukturu iontu Fe^{2+} je pak nejlépe zapsat takto:



Tabulka 4-5. Výstavba elektronového obalu prvků

Valenční sířera	Zaplněvané AO	Prvek	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
1s ¹ 1s ²	s	1 H 2 He	1 2																	
2s ¹ 2s ²	s	3 Li 4 Be	2 2	1 2																
2s ² 2p ¹ 2s ² 2p ² 2s ² 2p ³ 2s ² 2p ⁴ 2s ² 2p ⁵ 2s ² 2p ⁶	p	5 B 6 C 7 N 8 O 9 F 10 Ne	2 2 2 2 2 2	2 2 2 2 2 2	1 2 3 4 5 6															
3s ¹ 3s ²	s	11 Na 12 Mg	2 2	2 2	6 6	1 2														
3s ² 3p ¹ 3s ² 3p ² 3s ² 3p ³ 3s ² 3p ⁴ 3s ² 3p ⁵ 3s ² 3p ⁶	p	13 Al 14 Si 15 P 16 S 17 Cl 18 Ar	2 2 2 2 2 2	2 2 2 2 2 2	6 6 6 6 6 6	2 2 2 2 2 2	1 2 3 4 5 6													

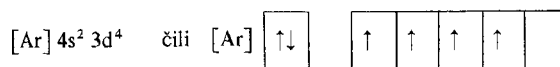
4s ¹ 4s ²	s	19 K 20 Ca	2 2	2 2	6 6	2 2	6 6	2 2	6 6	1 2									
3d ¹ 4s ² 3d ² 4s ² 3d ³ 4s ² 3d ⁵ 4s ¹ 3d ⁵ 4s ² 3d ⁶ 4s ² 3d ⁷ 4s ² 3d ⁸ 4s ² 3d ¹⁰ 4s ¹ 3d ¹⁰ 4s ²	d	21 Sc 22 Ti 23 V 24 Cr 25 Mn 26 Fe 27 Co 28 Ni 29 Cu 30 Zn	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	6 6 6 6 6 6 6 6 6 6	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	6 6 6 6 6 6 6 6 6 6	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	6 6 6 6 6 6 6 6 6 6	1 2 2 3 5 5 6 7 8 10 10									
3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ² 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵ 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶	p	31 Ga 32 Ge 33 As 34 Se 35 Br 36 Kr	2 2 2 2 2 2	2 2 2 2 2 2	6 6 6 6 6 6	2 2 2 2 2 2	6 6 6 6 6 6	2 2 2 2 2 2	6 6 6 6 6 6	10 10 10 10 10 10									
5s ¹ 5s ²	s	37 Rb 38 Sr	2 2	2 2	6 6	2 2	6 6	2 2	6 6	2 2									
4d ¹ 5s ² 4d ² 5s ² 4d ⁴ 5s ¹ 4d ⁵ 5s ¹ 4d ⁶ 5s ¹ 4d ⁷ 5s ¹ 4d ⁸ 5s ¹ 4d ¹⁰ 4d ¹⁰ 5s ¹ 4d ¹⁰ 5s ²	d	39 Y 40 Zr 41 Nb 42 Mo 43 Tc 44 Ru 45 Rh 46 Pd 47 Ag 48 Cd	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	6 6 6 6 6 6 6 6 6 6	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	6 6 6 6 6 6 6 6 6 6	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	6 6 6 6 6 6 6 6 6 6	1 2 2 4 5 6 6 7 8 10 10									

Tabulka 4-5. Pokračování

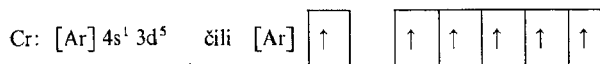
Valenční sféra	Zaplněvané AO	Prvek	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
$4d^{10} 5s^2 5p^1$	P	49 In	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1						
$4d^{10} 5s^2 5p^2$		50 Sn	2	2	6	2	10	2	2	6	10		2	2						
$4d^{10} 5s^2 5p^3$		51 Sb	2	2	6	2	10	2	2	2	6	10		2	3					
$4d^{10} 5s^2 5p^4$		52 Te	2	2	6	2	10	2	2	2	6	10		2	4					
$4d^{10} 5s^2 5p^5$		53 I	2	2	6	2	10	2	2	2	6	10		2	5					
$4d^{10} 5s^2 5p^6$		54 Xe	2	2	6	2	10	2	2	2	6	10		2	6					
$6s^1$	s	55 Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			1			
$6s^2$		56 Ba	2	2	6	2	6	10	2	2	6	10		2	6		2			
$5d^1 6s^2$	f	57 La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1		2			
$4f^2 6s^2$		58 Ce	2	2	6	2	6	10	2	2	6	10	2	2	6			2		
$4f^3 6s^2$		59 Pr	2	2	6	2	6	10	2	2	6	10	3	2	6			2		
$4f^4 6s^2$		60 Nd	2	2	6	2	6	10	2	2	6	10	4	2	6			2		
$4f^5 6s^2$		61 Pm	2	2	6	2	6	10	2	2	6	10	5	2	6			2		
$4f^6 6s^2$		62 Sm	2	2	6	2	6	10	2	2	6	10	6	2	6			2		
$4f^7 6s^2$		63 Eu	2	2	6	2	6	10	2	2	6	10	7	2	6			2		
$4f^7 5d^1 6s^2$		64 Gd	2	2	6	2	6	10	2	2	6	10	7	2	6	1		2		
$4f^9 6s^2$		65 Tb	2	2	6	2	6	10	2	2	6	10	9	2	6			2		
$4f^{10} 6s^2$		66 Dy	2	2	6	2	6	10	2	2	6	10	10	2	6			2		
$4f^{11} 6s^2$		67 Ho	2	2	6	2	6	10	2	2	6	10	11	2	6			2		
$4f^{12} 6s^2$		68 Er	2	2	6	2	6	10	2	2	6	10	12	2	6			2		
$4f^{13} 6s^2$		69 Tm	2	2	6	2	6	10	2	2	6	10	13	2	6			2		
$4f^{14} 6s^2$		70 Yb	2	2	6	2	6	10	2	2	6	10	14	2	6			2		

d	5d ¹ 6s ²	2	2	6	2	6	2	10	2	6	2	10	2	6	2	10	2	1	2		
	5d ² 6s ²	2	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	2	2		
	5d ³ 6s ²	2	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	3	2		
	5d ⁴ 6s ²	2	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	4	2		
	5d ⁵ 6s ²	2	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	5	2		
	5d ⁶ 6s ²	2	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2		
	5d ⁹ 6s ¹	2	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	9	1		
	5d ¹⁰ 6s ¹	2	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	10	1		
	5d ¹⁰ 6s ²	2	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	10	2		
p	5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹	2	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	10	2	1	
	5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	2	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	10	2	2	
	5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	2	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	10	2	3	
	5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴	2	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	10	2	4	
	5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵	2	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	10	2	5	
	5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶	2	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	10	2	6	
s	7s ¹	2	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	10	2	6	1
	7s ²	2	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	10	2	6	2
d,f	6d ¹ 7s ²	2	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	10	2	6	1
	6d ² 7s ²	2	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	10	2	6	2
	5f ² 6d ¹ 7s ²	2	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	10	2	6	1
	5f ³ 6d ¹ 7s ²	2	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	6	2	10	2	6	1

Snaha o dosažení minima celkové energie se u některých atomů projevuje porušením výstavbového principu. Například atom chromu by měl mít konfiguraci



Experimentálně nacházíme uspořádání



Tuto anomálii lze považovat za projev platnosti Hundova pravidla, prosazujícího se zde v důsledku toho, že orbital s a skupina pěti orbitalů d si jsou energeticky velmi blízké¹⁾. Uspořádání $ns^1 (n-1)d^5$, vyznačující se maximálním spinem, má menší energii než konfigurace $ns^2 (n-1)d^4$. Lze také říci, že zřetelného minima energie dosahují takové elektronové konfigurace atomů, jejichž energeticky nejvyšší degenerované orbitály jsou buď z poloviny, nebo zcela zaplněny elektrony. V případě atomu Cr jsou z poloviny zaplněny orbitály $3d$ (tj. $3d^5$) a dokonce i nedegenerovaný orbital $4s$ (tj. $4s^1$).

4.8 ELEKTRONOVÁ KONFIGURACE ATOMŮ PRVKŮ. JEJÍ PERIODICITA

Elektronovou konfiguraci atomu libovolného prvku, jehož atomové číslo leží mezi atomovými čísly vodíku ($Z = 1$) a uranu ($Z = 92$), můžeme vyčíst z tab. 4-5. Rozpis AO v hlavičce tabulky nerespektuje výstavbový princip, nýbrž je proveden po jednotlivých n -kvantových sférách. Tím dobře vyniká anomálnost energetického pořadí AO (tj. výstavbového principu) ve srovnání s monotónním rozvojem kvantových čísel.

Valná část prvků výstavbový princip, jmenovitě pravidlo $n + l$ a pravidlo Hundovo plně respektuje. U necelé dvacátky prvků nacházíme odchylky vzniklé přesunem nejčastěji jednoho, zřídka dvou elektronů, jež vedou k zvětšení počtu paralelních elektronových spinů přítomných v atomu nebo ke kompletaci určitého AO (viz atom Cr). Oba procesy snižují v těchto případech energii atomu jako celku. Všechny odchylky výstavby elektronového obalu atomu od výstavbového principu jsou v tabulce uvedeny a vyznačeny.

● Valenční sféra atomu

Pod hojně užívaným a důležitým pojmem „valenční sféra atomu“ se rozumí skupina AO, které obsahují *valenční elektrony*. Valenční elektrony jsou elektrony přítomné na atomových orbitálech o nejvyšším hlavním nebo o nejvyšším vedlejším kvantovém čísle.

Lze také říci, že valenční sféru atomu tvoří orbitály, které jsou u daného atomu zčásti nebo úplně zaplněny a nepatří do elektronové konfigurace nejbližšího nižšího vzácného plynu. *Valenční sféra jako skupina AO prostorově nejvzdálenějších od jádra rozhoduje o kvalitě i kvantitě meziatomových sil, jež vznikají při vzájemné interakci dvou atomů.*

Valenční sféry všech prvků jsou v tab. 4-5 uvedeny včetně svého obsazení elektrony. Právě tak je u každého prvku vyznačeno, která skupina AO nebo který AO je u atomu ve fázi výstavby (je dosud neúplně obsazen nebo jeho výstavba byla právě dokončena).

● Periodicita výstavby elektronového obalu atomů

Již v uspořádání tab. 4-5, zejména v jejím sloupci vyjadřujícím strukturu valenční sféry atomů, můžeme pozorovat zřetelnou periodicitu.

¹⁾ Orbital s a pět orbitalů d tvoří vlastně skupinu šesti pseudodegenerovaných atomových orbitalů.

Periodicita výstavby atomů vynikne, když skupiny prvků vzniklé seřazením podle vzrůstajícího atomového čísla umístíme pod sebe tak, aby ve sloupcích byly všechny prvky s obdobnou strukturou valenční sféry. Vzniklé uspořádání je uvedeno v tab. 4-6.

Tabulka 4-6. Periodicita elektronové konfigurace valenční sféry atomů

s		d										p					
ns^1	ns^2	$(n-1)d^1 ns^2$	$(n-1)d^2 ns^2$	$(n-1)d^3 ns^2$	$(n-1)d^4 ns^2$	$(n-1)d^5 ns^2$	$(n-1)d^6 ns^2$	$(n-1)d^7 ns^2$	$(n-1)d^8 ns^2$	$(n-1)d^9 ns^2$	$(n-1)d^{10} ns^2$	np^1	np^2	np^3	np^4	np^5	np^6
1 H	2 He											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3 Li	4 Be											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
11 Na	12 Mg											31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg						
87 Fr	88 Ra	89 Ac ...															

Později se přesvědčíme, že jsme tímto postupem získali ve svislých sloupcích skupiny prvků, které si jsou velmi podobné svými chemickými vlastnostmi, fyzikálními i chemickými vlastnostmi svých analogických sloučenin, uspořádáním spekter aj. Bez přihlídnutí k chemickému chování prvků, jen na základě struktury valenční sféry, je možno sestavit *periodickou tabulku prvků*. Názorně je tak demonstrována skutečnost, že struktura valenční sféry atomů rozhoduje o vlastnostech a chování příslušných prvků a je primární příčinou těchto vlastností.

Uvědomujeme si genialitu Mendělejeva (1869), který v době, kdy do chemie teprve zvolna pronikala představa o atomárním uspořádání hmoty, pochopil souvislost mezi tehdy zcela neznámou strukturou atomu a vlastnostmi chemických prvků.

Výkladem struktury periodické tabulky a jejího formálního uspořádání se zde nyní nebudeme zabývat. Učiníme tak až v jedné z dalších kapitol, věnované klasifikaci prvků podle jejich vlastností.

● Ionizační energie atomu

O chemických a mnohých fyzikálních vlastnostech atomů tedy rozhodují jejich valenční elektrony. Dovedeme si již představit, že tyto elektrony jsou v potenciálové jámě jádra atomu uloženy ze všech elektronů nejméně hluboko. Čím menší je hloubka jejich uložení v potenciálové jámě, tím snáze a ochotněji, s vynaložením menší energie, se mění jejich uspořádání (např. při sfetnutí dvou atomů).

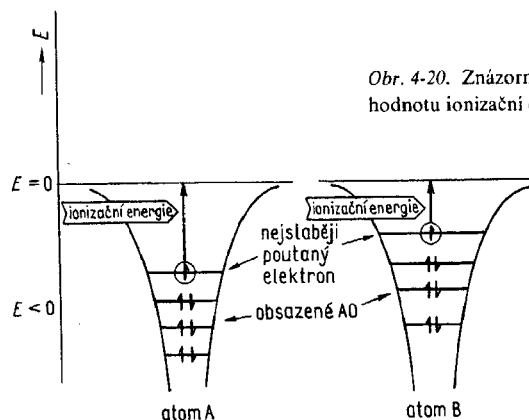
Energetický rozdíl mezi energií jádrem atomu nejslaběji poutaného elektronu a hladinou energie $E = 0$ je velmi významnou konstantou atomu. Označuje se jako tzv. *ionizační energie atomu*.

Ionizační energie atomu je definována jako *práce, kterou musíme vynaložit, abychom z atomu v základním stavu odtrhli nejslaběji poutaný elektron a úplně jej vzdálili z prostoru atomu*.

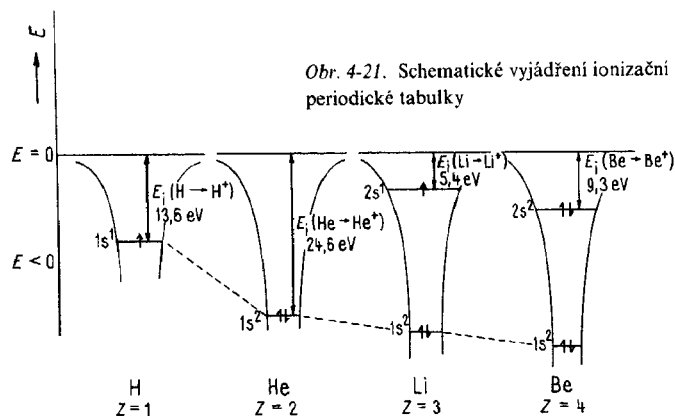
Velikost ionizační energie dvou různých atomů a její fyzikální význam ukazuje obr. 4-20.

Ionizační energie se obvykle vyjadřuje v elektronvoltech (eV) nebo v joulech (J) a vztahuje se buď na jediný atom, nebo na 1 mol těchto atomů.

Je třeba si uvědomit, že ionizační energie je určována energií orbitalu, na kterém se vyskytuje nejslaběji poutaný elektron daného atomu. Energie tohoto orbitalu, stejně jako všech ostatních atomových orbitalů, je však výrazně ovlivňována hodnotou atomového čísla daného atomu i tím, jakou elektronovou konfiguraci má jeho valenční sféra. Zjišťujeme, že v řadě atomů



Obr. 4-20. Znázornění ionizační energie atomů. Atom A má větší hodnotu ionizační energie než atom B



Obr. 4-21. Schematické vyjádření ionizační energie E_i prvních čtyř prvků periodické tabulky

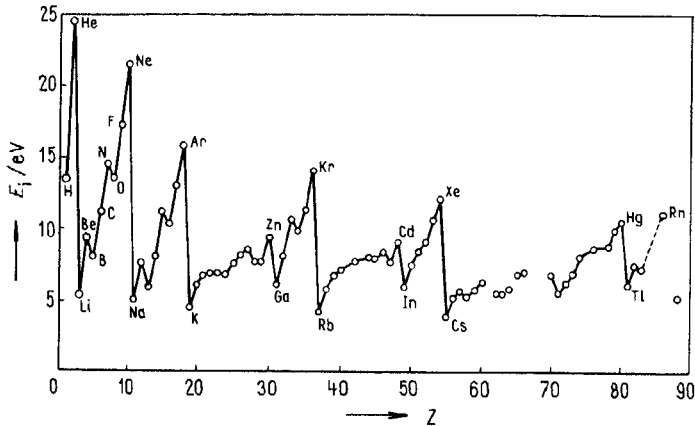
sestavené podle jejich vzrůstajícího atomového čísla sice stále zůstávají zachovány energetické relace jednotlivých orbitalů, dané výstavbovým principem, ale současně hodnoty energie všech AO postupně klesají. Přitom energie nejslaběji poutaného elektronu „pulsují“ tak, jak se mění obsazení valenční sféry atomu.

Názorně ukazuje tuto skutečnost obr. 4-21, kde jsou schematicky zachyceny situace u prvních čtyř nejjednodušších atomů.

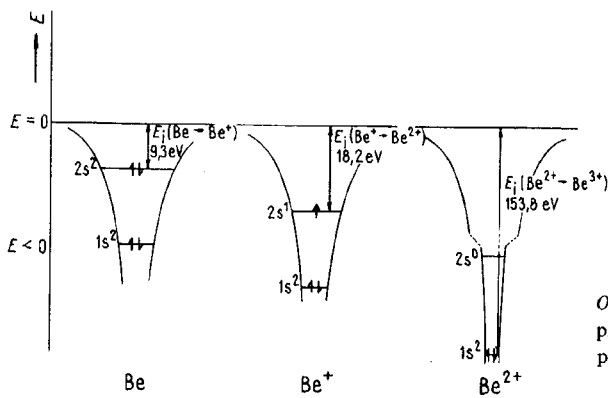
Vidíme, že po zaplnění první kvantové sféry u atomu He prudce vzrůstá jeho ionizační energie. Obdobně je tomu při zaplnění orbitalu $2s$ u beryllia. K uvolnění jednoho z jeho elektronů $2s^2$ z atomu je zapotřebí větší energie, než tomu bylo u atomu Li při jeho ionizaci uvolněním elektronu $2s^1$.

Je tedy zcela pochopitelné, že znázorníme-li graficky závislost ionizační energie atomů na jejich atomovém čísle, obdržíme lomenou křivku vykazující typický periodický průběh (obr. 4-22). Periodicita hodnot ionizační energie je přímým důsledkem periodicity struktury elektronového

obalu atomu. Závislost ionizačních energií na hodnotě atomového čísla je na obr. 4-22 vyjádřena pro přirozenou řadu prvků. Z křivky lze vyčíst, že nejnižší ionizační energii mají alkalické kovy, tj. prvky, u nichž je vždy jen jediný elektron v nově zaplňované n -kvantové sféře. Naopak dokončená n -kvantová sféra vykazuje maximální hodnotu ionizační energie. Je tomu tak u atomů vzácných plynů. Podružná maxima na vzestupných partiích křivky jsou buď důsledkem stability těch uskupení elektronů v orbitalech, při nichž je dosaženo úplného zaplnění určitého orbitalu nebo skupiny degenerovaných orbitalů, anebo plynou z toho, že degenerovaný orbital je zaplněn právě z poloviny při dosažení maximálního počtu nevykompenzovaných spinů.



Obr. 4-22. Závislost první ionizační energie E_i ($M \rightarrow M^+$) prvku na jejich atomovém čísle Z



Obr. 4-23. Názorné vyjádření hodnot první, druhé a třetí ionizační energie pro atom Be

Atomy se po přijetí potřebné ionizační energie a po odtržení elektronu mění v ionty. Není jistě třeba zdůrazňovat, že nové dodání energie iontu může z jeho prostoru uvolnit další elektrony. Hovoříme o ionizaci do druhého, třetího a dalších stupňů. Ionizačními energiím potřebným k vytváření iontů s vyšším nábojem se říká *ionizační energie vyšších stupňů*. Jsou vždy větší než první ionizační energie. Objasňuje to obr. 4-23. Kladně nabitý ion má energetické hladiny AO hlouběji uloženy v potenciálové jámě než příslušný atom.

Je vidět, že i tehdy, když je např. druhý elektron uvolňován z téhož orbitalu, jak tomu je v případě atomu Be a iontu Be^+ , je třeba vynaložit větší energii, neboť po uvolnění prvního elektronu se energie orbitalu $2s$ zmenšila.

Tabulka 4-7 přehledně ukazuje periodicitu ionizačních energií i jejich vzrůst při pokračující ionizaci do vyšších stupňů. Uvádějí se v ní prvky od $Z = 1$ do $Z = 10$ a dále Ca, Sr, Ba a Zn, Cd, Hg. Z hodnot první ionizační energie uvedených u těchto těžších prvků lze usoudit, že struktury $(n-1)d^{10}ns^2$ (prvky skupiny 2B periodického systému) se hůře ionizují než prosté struktury ns^2 (prvky skupiny 2A periodické tabulky). Toto pravidlo má širší platnost a jeho důsledkem je méně kovový charakter prvků skupin B ve srovnání s prvky skupin A.

Tabulka 4-7. Ionizační energie některých prvků (hodnoty jsou udány v eV)

Z	Prvek	Valenční sféra	Ionizační energie										
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.			
1	H	ns^1	13,6										
2	He	ns^2	24,6	54,4									
3	Li	ns^1	5,4	75,6	122,4								
4	Be	ns^2	9,3	18,2	153,9	217,7							
5	B	$ns^2 np^1$	8,2	25,1	37,9	259,3	340,1						
6	C	$ns^2 np^2$	11,3	24,4	47,9	64,5	392,0	489,8					
7	N	$ns^2 np^3$	14,5	29,6	47,4	77,5	97,9	551,9	666,8				
8	O	$ns^2 np^4$	13,6	35,2	54,9	77,4	113,9	138,1	739,1	817,1			
9	F	$ns^2 np^5$	17,4	35,0	62,7	87,2	114,2	157,1	185,1	953,6			
10	Ne	$ns^2 np^6$	21,6	41,1	(64)	97,2	157,9						
	⋮												
20	Ca	ns^2	6,11										
38	Sr	ns^2	5,69										
56	Ba	ns^2	5,21										
	⋮												
30	Zn	$(n-1)d^{10}ns^2$	9,39										
48	Cd	$(n-1)d^{10}ns^2$	8,49										
80	Hg	$(n-1)d^{10}ns^2$	10,43										

Hodnoty ionizační energie se stanovují experimentálně určením vlnové délky hrany té série čar v emisním spektru prvku, která odpovídá skupině přeskoků na AO obsazený nejslaběji poutaným elektronem. Uvedme si nejjednodušší možný případ:

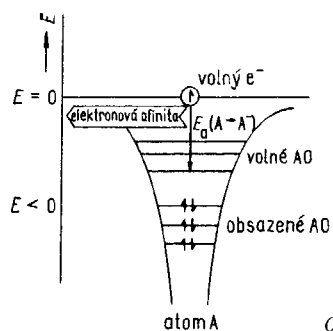
Víme-li, že hrana Lymanovy série v čárovém spektru vodíku je tvořena fotony o vlnové délce $\lambda_{hr} = 91,2 \text{ nm}$, snadno určíme ionizační energii E_i atomu vodíku podle vztahu

$$E_i = h \frac{c}{\lambda_{hr}} = 6,63 \cdot 10^{-34} \frac{3 \cdot 10^8}{9,12 \cdot 10^{-8}} = 2,18 \cdot 10^{-18} \text{ J} = 13,59 \text{ eV}$$

● Elektronová afinita

Zatímco k odtržení elektronu z atomu je třeba dodávat energii zvenčí, při zachycení elektronu atomem se obvykle naopak energie uvolňuje. Obrázek 4-24 ukazuje, že neutrální atom skutečně může zachytit elektrony, protože je potenciálovou jámou s prázdnými orbitaly, které se mohou stát místem pobytu elektronu. Energetická hladina orbitalu, na který se dostane elektron

(přicházející z prostoru mimo atom po hladině $E = 0$) rozhoduje o velikosti energie uvolněné při zachycení elektronu. Tato energie se nazývá *elektronová afinita*. Je to energie, která se uvolní při připojení elektronu k atomu za vzniku aniontu.



Obr. 4-24. Elektronová afinita atomu

Tato energie se až na znaménko rovná energii potřebné k odstranění tohoto elektronu z aniontu.

Hodnoty elektronové afinity jsou obtížně měřitelné a soubor jejich hodnot pro jednotlivé prvky je dosud neúplný. Poměrně velkou elektronovou afinitou se vyznačují nekovové prvky.

Obecně lze říci, že elektrony jsou snadno poutány (za uvolnění velkého množství energie) těmi atomy, jejichž elektronová valenční sféra se svým zaplněním blíží struktuře vzácného plynu.

Hodnoty elektronové afinity několika prvků jsou uvedeny v tab. 4-8.

Tabulka 4-8. Elektronové afinity (hodnoty jsou udány v eV)

H	C	N	O	F	Si	P	S	Cl	Se	Br	Te	I
0,75	1,25	-0,1	1,47	3,45	1,63	0,7	2,07	3,61	1,7	3,36	2,2	3,06

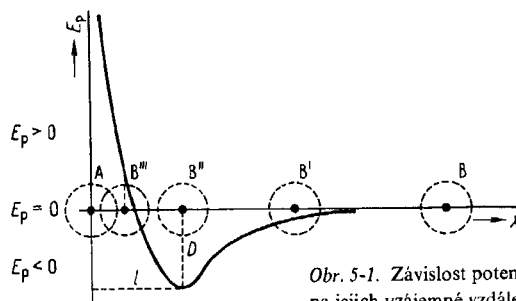
5 Chemická vazba

V našem reálném světě setrvávají atomy jen výjimečně v izolovaném stavu, tj. jen ve výjimečných případech na sebe navzájem nepůsobí (neinteragují spolu). Velkou schopnost setrvat v izolovaném stavu mají pouze atomy vzácných plynů. Atomy ostatních prvků se spolu nesdružují jen tehdy, když tepelný pohyb dosáhne takové intenzity, že všechna vznikající meziatomová spojení jsou soustavně rušena. Často také zůstávají izolovány např. atomy pohybující se v kosmickém prostoru, kde jejich počet v jednotce objemu je velmi malý a pravděpodobnost vzájemné srážky mizivá.

V naprosté většině situací i podmínek však dochází ke sdružování atomů. Jejich vzájemnou interakci se vytvářejí větší či menší shluky. Vznikají skupiny atomů téhož druhu (molekuly a krystalové mřížky prvků) i skupiny atomů různého druhu (molekuly a krystaly sloučenin).

Podstatu pojítka, které se přitom mezi atomy vytváří a brání jejich opětovnému oddálení od sebe, se pokusíme objasnit tak, že si podrobněji rozebereme vnější znaky jeho vzniku v nejjednodušší možné situaci – při vzájemném přiblížení dvou izolovaných atomů. Pokud jsou atomy schopny vytvořit mezi sebou pojítka, dochází nejprve k tomu, že při zmenšování vzdálenosti mezi atomy začnou zvolna působit nezanedbatelné přitažlivé síly, které donutí atomy k dalšímu přiblížení. V druhé fázi děje vzájemné přiblížování atomů ustane¹⁾. Atomy spolu setrvávají v kontaktu na určité vzdálenosti²⁾. Říkáme, že mezi atomy vznikla chemická vazba. Kdybychom chtěli nyní atomy od sebe opět oddálit tak, aby se znovu nesetkaly, museli bychom vynaložit určité konečné množství práce. Kdybychom naopak chtěli, aby se atomy dále k sobě přibližovaly a hluboce se pronikaly svými elektronovými obaly, museli bychom na stlačování dvojice atomů vynaložit opět práci. Její množství by bylo v tomto případě značné.

Místo slovního popisu situace při vzniku chemické vazby lze použít jednoduché grafické zobrazení (obr. 5-1). Souřadnicí x je vyjádřena vzdálenost mezi oběma atomy (tj. vzdálenost mezi



Obr. 5-1. Závislost potenciální energie soustavy dvou atomů A a B na jejich vzájemné vzdálenosti. Atomy vytvářejí při přiblížení chemickou vazbu

¹⁾ Předpokládáme, že atomy se k sobě přibližují rychlostí $v \rightarrow 0$ a nemají v důsledku toho žádnou kinetickou energii.

²⁾ Přesně řečeno, reálné atomy budou oscilovat (kmitat) kolem určité hodnoty této vzdálenosti. Kmitání bude projevem přítomnosti tepelné energie v daném systému.

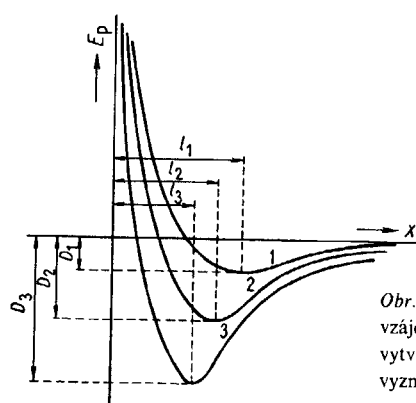
jejich jádry). Na svislé souřadné ose se vynáší potenciální energie soustavy, tvořené dvojicí atomů A a B. Energie, kterou má dvojice atomů ve vzdálenosti $x \rightarrow \infty$, je definitoricky považována za rovnou nule.

Je možné si představit, že atom A je umístěn v počátku souřadného systému (pozice A) a atom B se k němu blíží po souřadné ose x . Vidíme, že při přiblížení atomu B (např. do pozice B') klesá potenciální energie systému na hodnotu $E_p < 0$, atomy se přitahují a systém samovolně „sjíždí“ do energetického minima (potenciálové jámy).

Minima dosáhne energie systému při vzájemné vzdálenosti atomů $x = l$ (pozice B''). Mezi-jaderná vzdálenost l se označuje jako *délka chemické vazby*. Energie systému v tomto okamžiku je $E_p = -D$. Energie D se nazývá *disociační energie vazby* nebo prostě jen energie vazby. Rovná se práci, kterou je třeba vynaložit, má-li se rozštěpit vazba mezi dvěma atomy a mají-li atomy překonat přitažlivé síly a vzdálit se od sebe do nekonečna.

Z grafu je vidět, že další přiblížování atomů je spojeno s prudkým vzrůstem potenciální energie (např. v pozici B''' má již soustava potenciální energii $E_p > 0$).

Vazebné interakce atomů se případ od případu různí hodnotou délky vazby l a energie vazby D . Vyjadřuje to obr. 5-2.



Obr. 5-2. Závislost potenciální energie atomů na jejich vzájemné vzdálenosti pro tři různé systémy. Systém 1 vytváří vazbu dlouhou a nepevnou. Systém 3 se naopak vyznačuje vznikem krátké a pevné vazby

Někdy je hloubka potenciálové jámy, tj. energie vazby D , tak malá, že k oddálení atomů od sebe dochází již v důsledku jejich tepelného pohybu. Takovéto vazby zůstávají zachovány jen při nízkých teplotách.

Naopak hlubokými energetickými minimy, a tedy velkými energiemi, se vyznačují vazby mezi atomy v látkách, které jsou tepelně velmi odolné.

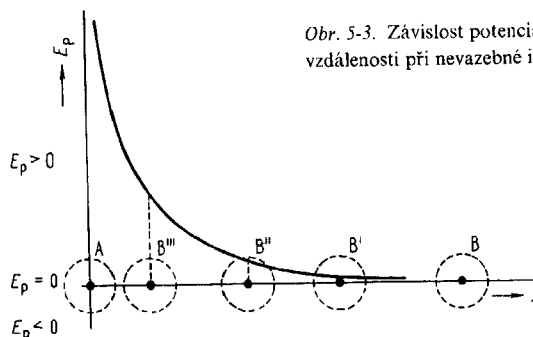
Naše dosavadní úvahy lze poněkud zobecnit a říci, že o vzniku jedné či více chemických vazeb (s elektrony v základním stavu) se hovoří vždy tehdy, když určitá soustava původně izolovaných atomů po jejich vzájemném přiblížení sníží svou potenciální energii a ocitne se v energetickém minimu. Atomy přitom zaujmou určité geometricky specifikované pozice¹⁾.

Je třeba zmínit se ještě o druhém typu interakce, která může nastat při kontaktu dvou (nebo více) atomů. Pro dvojici atomů je znázorněna na obr. 5-3. Tato tzv. *nevazebná interakce* se

¹⁾ Vyjadřování vzniku chemické vazby křivkou potenciální energie se může použít i pro složitější, více-atomové celky. Je pak ovšem nutné opustit názornou grafickou představu a přejít k vyjádření v trojrozměrném i vícerozměrném prostoru pomocí matematických vztahů. V moderní teoretické chemii je v některých speciálních oblastech tento způsob velmi běžný.

vyznačuje tím, že při ní potenciální energie soustavy se zmenšující se vzdáleností mezi atomy monotónně vzrůstá. Atomy se odpuzují, snaží se co nejvíce od sebe vzdálit. Interakce samozřejmě nevede ke vzniku vazby.

Až dosud jsme se zde zabývali jevovým (fenomenologickým) popisem interakce atomů. Samotné podstatě jevu porozumíme v další části této kapitoly.



Obr. 5-3. Závislost potenciální energie dvojice atomů na jejich vzájemné vzdálenosti při nevázné interakci

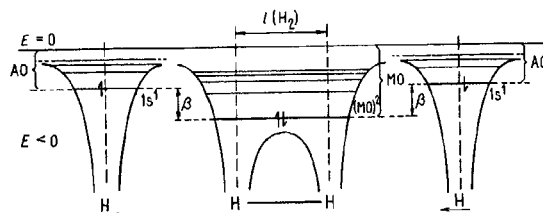
5.1 VAZBA V MOLEKULE VODÍKU

Je známo, že atomy vodíku se velmi rychle spojují za vytváření molekuly H_2 . Průběh závislosti potenciální energie E_p dvojice atomů vodíku na jejich vzájemné vzdálenosti tedy musí být vyjádřen křivkou téhož typu, jako je křivka na obr. 5-1.

Pokusme se objasnit, co je příčinou zmenšení energie atomů vodíku při jejich vzájemném přiblížení.

Možnost interakce jader obou atomů můžeme vyloučit. Jaderné síly mají krátký dosah a jejich vliv by se projevil až asi při 10^4 krát menší vzdálenosti mezi jádry, než jakou pozorujeme při vzniku molekuly H_2 (délka vazby $l(H_2) = 74$ pm). To ovšem znamená, že příčinou zmenšení energie jsou změny v elektronovém obalu obou atomů po jejich přiblížení na vazebnou vzdálenost.

Celou situaci si lze představit tak, jak je znázorněno na obr. 5-4. Dva izolované atomy vodíku blížící se k sobě jsou z energetického hlediska dvě přibližující se potenciálové jámy. Jejich částečným průnikem vzniká dvoustředová potenciálová jáma – molekula vodíku. Atomy vodíku měly v základním stavu uspořádání elektronového obalu $1s^1$. V molekule H_2 musí být oba přítomné elektrony umístěny energeticky hlouběji (tj. níže) než v původních izolovaných atomech. Jinak by při přiblížení atomů a vytvoření molekuly neklesla potenciální energie vzniklého útvaru. Experimentálně lze prokázat, že elektrony v molekule H_2 mají vykompenzovaný spin (tj. základním stavem molekuly je singletový stav). Znamená to, že dva elektrony v molekule H_2 jsou společně umístěny na nějakém nově vytvořeném orbitalu. Obrázek 5-4 znázorňuje energii tohoto nepojmenovaného molekulového orbitalu níže o vzdálenosti β , než je energie orbitalu $1s$ izolovaného atomu vodíku.



Obr. 5-4. Schematické vyjádření energetických změn při tvorbě molekuly H_2

Takovýto jednoduchý výklad uspořádání elektronů v molekule vodíku nás přímo dovádí k myšlenkám a základním představám dnes nejrozšířenější teorie chemické vazby -- *teorie molekulových orbitalů*.

● **Teorie molekulových orbitalů**

Základy této teorie vybudovali v letech 1928 až 1932 Hund, Heitzberg, Lennard-Jones a Mulliken. K jejímu intenzivnímu a soustavnému rozvíjení a propracování došlo teprve o dvě desetiletí později a trvá dosud.

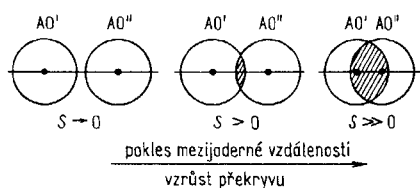
Základem uvedené teorie je představa, že každá molekula je vlastně polycentrický útvar tvořený souborem atomových jader, v němž jsou na určitých orbitalech umístěny elektrony patřící molekule. Těmto orbitalům se říká *molekulové orbitaly* (dále jen MO). Svými vlastnostmi, podstatou a pravidly svého obsazování elektrony jsou MO analogii AO.

Právě tak, jako lze vyhledat soubor AO atomu, je možné hledat i soubor MO určité molekuly řešením aplikované Schrödingerovy rovnice. Formulovat rovnici a vnést parametry vznikající molekuly do matematického popisu není obtížné. Prakticky nedostupné je však řešení rovnice, tj. určení energií jednotlivých MO a způsobu rozprostranění MO v molekule. I nejjednodušší systém -- dvě atomová jádra a jediný elektron -- lze řešit pouze přibližně a až po zavedení některých zjednodušení.

Teorie se proto -- až na výjimky -- touto cestou neubírá. Místo toho se snaží odvodit tvar i energií MO z tvarů a energií AO těch atomů, které molekulu vytvářejí.

Využívá přitom jednak představy průniku a překryvu některých původních AO při přiblížení atomů, jednak představy o vytváření vlnových funkcí MO lineárními kombinacemi vlnových funkcí AO. Tato pracovní metoda teorie MO se nazývá *metoda lineárních kombinací AO*. Vžilo se pro ni označení *MO-LCAO* (z angl. Molecular Orbital -- Linear Combination of Atomic Orbitals).

Postup MO-LCAO má velmi dobré teoretické zdůvodnění. Navíc jeho praktické použití k výkladu vazby v molekulách se plně osvědčuje. Seznámíme se proto s jeho principy.



Obr. 5-5. Překryv AO.
Oblast překryvu je šrafována

Prostorový průnik dvou AO patřících dvěma atomům, které se k sobě přiblížily na vazebnou vzdálenost, se nazývá *překryv*. Se zmenšující se vzdáleností mezi atomy se překryv zvětšuje (obr. 5-5). Velikost překryvu vyjadřujeme tzv. *integrálem překryvu* S . Hodnoty S jsou mírou relativního průniku AO a pohybují se v intervalu od $S = 0$ (pro vzdálené atomy) do $S = 1$ (pro pomyslnou situaci, kdy se dva atomy pronikly tak, že jejich mezijaderná vzdálenost je nulová).

Dva pronikající se orbitály AO' a AO'' popsané vlnovými funkcemi $\Psi(AO')$ a $\Psi(AO'')$ se při růstu hodnoty S mění na dvojici orbitalů MO^b a MO^{*1} , jejichž vlnové funkce $\Psi(MO^b)$ a $\Psi(MO^*)$ jsou určeny podmínkami

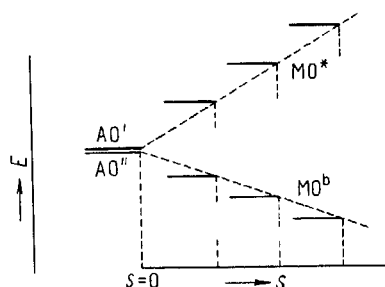
$$\begin{aligned} \Psi(MO^b) &= fce[\Psi(AO') + \Psi(AO'')] \\ \Psi(MO^*) &= fce[\Psi(AO') - \Psi(AO'')] \end{aligned} \quad (5-1)$$

¹⁾ Význam a původ indexů b a $*$ uvedeme později.

tzn. jsou funkcemi *lineárních kombinací původních AO*. V rovnici (5-1) byl využit jeden ze základních postulátů kvantové mechaniky, platnost tzv. *principu superpozice stavů*. Princip superpozice stavů udává, že v řadě možných vlnových stavů systému, daných vlnovými funkcemi $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_n$ lišících se navzájem hodnotou nějaké mechanické veličiny (hybnosti, energie atd.), musí existovat také vlnový stav ψ vyjádřený jejich lineární kombinací:

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + \dots + c_n\psi_n \quad (5-2)$$

Získaná vlnová funkce ψ představuje další nezávislé řešení Schrödingerovy rovnice též soustavy.



Obr. 5-6. Energetická diferenciacce hladin MO^b a MO^* při vzrůstu hodnoty integrálu překryvu S

Hladiny energie MO^b a MO^* vzniklé lineárními kombinacemi původních AO jsou znázorněny na obr. 5-6. Při interakci dvou AO (např. AO' a AO'') jsou při velké vzdálenosti mezi atomy (tj. při $S = 0$) oba MO shodné s původními AO. Teprve přiblížení atomů a postupný vzrůst S na nenulovou hodnotu ($S > 0$) znamená podstatnou změnu situace, neboť se vytváří dvojice MO, které se s prohlubujícím se průnikem a zmenšováním mezijaderné vzdálenosti atomů od sebe energeticky výrazně diferencují.

Z obr. 5-6 je vidět, že energie orbitalu MO^b – označíme ji $E(MO^b)$ – je menší než energie orbitalu MO^* – značíme $E(MO^*)$. Poloha energetických hladin $E(MO^b)$ a $E(MO^*)$ v případě, že se pronikají tytéž AO dvou atomů téhož prvku (např. při vzniku molekul H_2 , O_2 atd.), je vyjádřena vztahy

$$\begin{aligned} E(MO^b) &= \alpha + \frac{\beta - \alpha S}{1 + S} \\ E(MO^*) &= \alpha - \frac{\beta - \alpha S}{1 - S} \end{aligned} \quad (5-3)$$

Veličina α (tzv. *coulombický integrál*) vyjadřuje energii obou pronikajících se AO v době, kdy oba atomy byly od sebe vzdáleny a mohly být označeny jako izolované (viz též obr. 5-7). Veličina β (tzv. *rezonanční nebo výměnný integrál*) vyjadřuje interakční energii obou původních AO a je závislá na velikosti integrálu překryvu S .

Hodnota integrálu překryvu S je při vzniku většiny chemických vazeb nevelká ($S \rightarrow 0$), a proto můžeme v hrubé aproximaci malé členy ve zlomku zanedbat a psát

$$\begin{aligned} E(MO^b) &\approx \alpha + \beta \\ E(MO^*) &\approx \alpha - \beta \end{aligned} \quad (5-4)$$

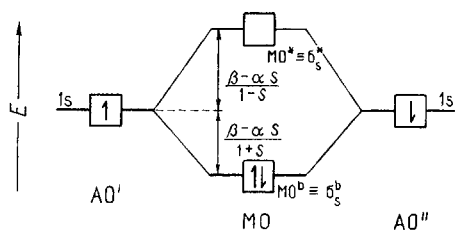
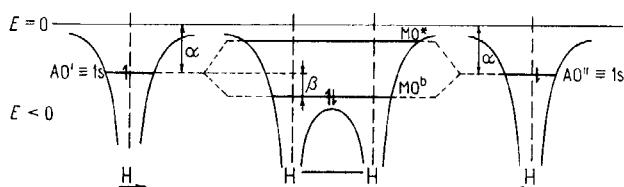
O představě překryvu AO a vzniku MO jejich lineární kombinací lze říci, že pro tento postup, vytvořený k vysvětlení vazebných jevů, platí tato pravidla:

1. překryv dvojice AO je účinný, tj. skutečně vede k vytvoření energeticky diferencovaných orbitalů MO^b a MO^* , jen tehdy, když původní AO' a AO'' nemají příliš rozdílnou energii,
2. počet MO, které se překryvem vytvářejí, je vždy (bez výjimky) roven počtu AO, které se překryvu účastní,
3. k účinnému překryvu dojde pouze tehdy, když AO' a AO'' mají stejnou symetrii k ose vznikající chemické vazby,
4. energetická diference mezi dvojicí vzniklých orbitalů MO^b a MO^* je tím větší, čím větší je integrál překryvu S původních AO' a AO'' .

Obsah a význam těchto pravidel pochopíme postupně při použití teorie MO a její pracovní metody LCAO k řešení vazebných poměrů v molekulách.

● Popis molekuly H_2 metodou MO-LCAO

Vrátíme se nyní k problému chemické vazby v molekule H_2 . Podle teorie MO-LCAO si lze vznik molekuly H_2 představit jako průnik a lineární kombinaci orbitalů $1s$ původních izolovaných atomů. Znázorníme si energetickou situaci při tvorbě vazby v molekule vodíku způsobem, který jsme již jednou použili u obr. 5-4. Nyní však již můžeme identifikovat dva z orbitalů vzniklé molekuly H_2 , a to orbitály MO^b a MO^* . Toto schematické vyjádření je uvedeno v horní části obr. 5-7. Z obrázku je patrný fyzikální význam coulombického integrálu α i výměnného integrálu β v procesu vzniku molekuly H_2 . Je též vidět, že jak α , tak β mají zápornou hodnotu.



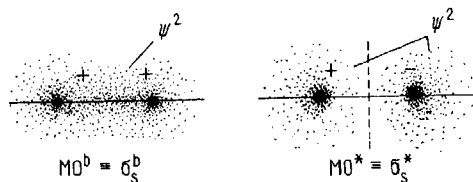
Obr. 5-7. Uspořádání diagramu MO molekuly H_2 (dolní část obrázku) zjednodušeně vyjadřuje energetickou situaci tohoto dvouatomového systému (horní část obrázku). (Značení MO symboly σ_s^b a σ_s^* je objasněno v odd. 5.2.)

Orbital MO^b má proti původním AO atomů vodíku menší energii, jak bylo požadováno při primárním popisu energetické situace znázorněné na obr. 5-4. Elektrony $1s$ obou atomů vodíku jsou v procesu tvorby molekuly přeneseny na orbital MO^b , čímž je podstatně snížena energie celého systému. Orbital MO^b je tedy „zodpovědný“ za pokles energie, a tím i za vznik vazby. Nazýváme jej *vazebný orbital*. Odtud pochází i jeho značení exponentem b (z angl. bonding – vazba).

Druhý z dvojice vzniklých orbitalů molekuly H_2 – orbital MO^* – je energeticky velmi vysoko a v případech, kdy dojde k jeho obsazení elektrony (u molekuly vodíku tomu tak není), působí proti vytvoření vazby. Označujeme jej názvem *protivazebný orbital*. Vžilo se jeho značení hvězdičkou, popř. též exponentem a (z angl. antibonding – protivazebný).

Diagram v dolní části obr. 5-7 je zjednodušeným obrazem situace z horní části téhož obrázku. Tento způsob znázorňování vzniku MO z AO se při tvorbě chemických vazeb v teorii MO velmi často používá pod názvem *diagram molekulových orbitalů (diagram MO)*. Nyní si ještě povšimneme toho, jak jsou orbitály molekuly H_2 vyvinuty prostorově.

Rozprostranění hustoty pravděpodobnosti výskytu elektronu obou orbitalů MO^b a MO^* vyjadřuje obr. 5-8. Orbitály jsou znázorněny v řezu. Místa největších hodnot $\Psi^2(MO^b)$ a $\Psi^2(MO^*)$ jsou na obrázku nejtmavší. Oba útvary mají osu symetrie, kterou je spojnice jader atomů, a střed symetrie, ležící uprostřed spojnice. Na obrázku jsou znázorněna i znaménka vlnové funkce Ψ obou orbitalů. Není jistě třeba znovu zdůrazňovat, že v molekule H_2 není orbital MO^* obsazen



Obr. 5-8. Řez orbitaly MO^b a MO^* . Místa s nejvyšší hustotou pravděpodobnosti výskytu elektronu jsou nejtmavší

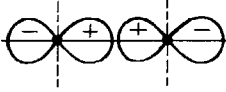
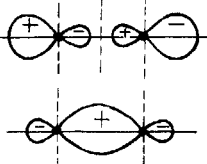

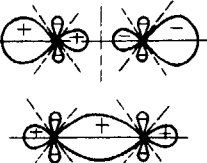
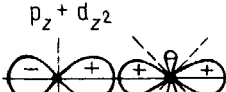
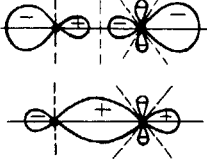
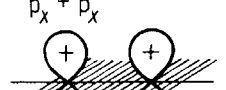
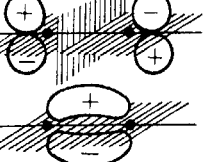
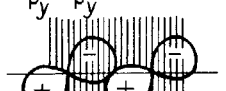
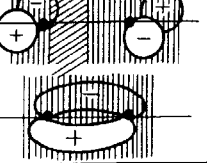
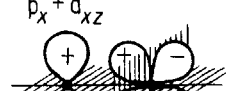
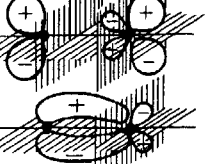

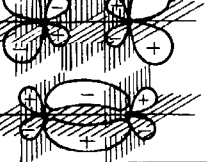
a že dislokace hustoty pravděpodobnosti výskytu elektronu orbitalu MO^* je proto třeba chápat podmíněně. Pokud by byl elektron nebo celý elektronový pár vynesena z jakýchkoli příčin na orbital MO^* , zaujal by prostorově pozici znázorněnou obrázkem. Takovýto útvar by byl zcela nestabilní a rychle by se rozpadl na dva izolované atomy.

5.2 MOLEKULOVÉ ORBITÁLY

Na jednoduchém případě vazby v molekule H_2 jsme si objasnili část základních pojmů, se kterými operuje metoda MO-LCAO při výkladu vazeb mezi atomy. Nyní se obecně seznámíme s tím, které kombinace AO (tj. které překryvy) jsou z hlediska teorie přípustné a vedou ke vzniku vazebně významných MO. Současně poznáme další symboliku MO a zákonitosti v jejich obsazování elektrony.

Tabulka 5-1. Účinné překryvy v systému orbitalů s, p a některých orbitalů d

Kombinace AO	Energie	Tvar MO	Typ MO
$s + s$ 	$\frac{\psi(s) - \psi(s)}{\psi(s) + \psi(s)}$ 		6
$s + p_z$ 	$\frac{\psi(s) - \psi(p_z)}{\psi(s) + \psi(p_z)}$ 		6
$s + d_{z^2}$ 	$\frac{\psi(s) - \psi(d_{z^2})}{\psi(s) + \psi(d_{z^2})}$ 		6

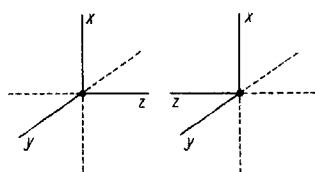
Kombinace AO	Energie	Tvar MO	Typ MO
$p_z + p_z$ 	$\frac{\psi(p_z) - \psi(p_z)}{\psi(p_z) + \psi(p_z)}$ σ_z^* σ_z^b		σ
$d_{z^2} + d_{z^2}$ 	$\frac{\psi(d_{z^2}) - \psi(d_{z^2})}{\psi(d_{z^2}) + \psi(d_{z^2})}$ $\sigma_{z^2}^*$ $\sigma_{z^2}^b$		σ
$p_z + d_{z^2}$ 	$\frac{\psi(p_z) - \psi(d_{z^2})}{\psi(p_z) + \psi(d_{z^2})}$ $\sigma_{zz^2}^*$ $\sigma_{zz^2}^b$		σ
$p_x + p_x$ 	$\frac{\psi(p_x) - \psi(p_x)}{\psi(p_x) + \psi(p_x)}$ π_x^* π_x^b		π
$p_y + p_y$ 	$\frac{\psi(p_y) - \psi(p_y)}{\psi(p_y) + \psi(p_y)}$ π_y^* π_y^b		π
$p_x + d_{xz}$ 	$\frac{\psi(p_x) - \psi(d_{xz})}{\psi(p_x) + \psi(d_{xz})}$ $\pi_{x,xz}^*$ $\pi_{x,xz}^b$		π
$d_{xz} + d_{xz}$ 	$\frac{\psi(d_{xz}) - \psi(d_{xz})}{\psi(d_{xz}) + \psi(d_{xz})}$ π_{xz}^* π_{xz}^b		π

Kombinace AO	Energie	Tvar MO	Typ MO
$d_{xy} + d_{xy}$ 	$\frac{\psi(d_{xy}) - \psi(d_{xy})}{\psi(d_{xy}) + \psi(d_{xy})}$ 		δ

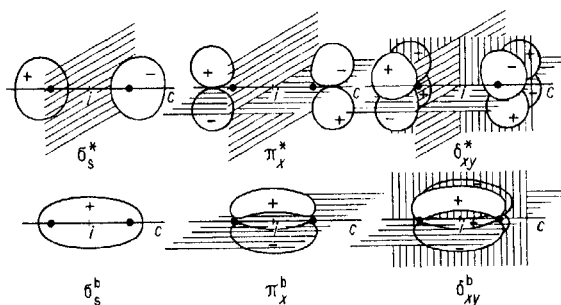
● MO typu σ , π , δ

MO nemohou vznikat libovolnou kombinací AO. Překryv je efektivní, tj. vede ke vzniku dvojice MO^b a MO^* , jenom v případě, že se jim v místech geometrického průniku AO neanulují vlnové funkce.

Účinné překryvy dvojic AO v systému orbitalů s, p a některých orbitalů d, tvary vzniklých vazebných i protivazebných MO a jejich symboliku uvádí tab. 5.1. Tvary všech orbitalů jsou schematicky vyjádřeny obrysovou plochou, která vymezuje místa s velkou hustotou pravděpodobnosti výskytu elektronu. Aby zůstala zachována jednoznačnost, srozumitelnost a věcná správnost značení orbitalů, bylo proto pro dvouatomové molekuly smluveno používání souřadného systému podle obr. 5-9. Na spojnici jader atomů leží obě osy z svými kladnými směry. V tab. 5-1 lze najít tři typy MO lišících se principiálně svým prostorovým uspořádáním a symetrií. Tyto tři typy orbitalů označujeme písmeny σ , π a δ . Zjednodušeně nám je ukazuje obr. 5-10. Za všechny orbitály σ je uveden orbital σ_s^b , za orbitály π orbital π_x^b a za orbitály δ orbital δ_{xy}^b (viz str. 84).



Obr. 5-9. Smluvený souřadný systém dvouatomové molekuly



Obr. 5-10. Vazebné i protivazebné MO typu σ , π a δ . Šrafováním jsou vyznačeny nodální plochy, černé kroužky jsou jádra atomů

Orbitály σ^b se od orbitalů π^b a δ^b liší ve způsobu, jakým je u nich umístěna oblast maximální pravděpodobnosti výskytu elektronu ve vztahu ke spojnici obou jader. U orbitalů σ^b spojnice touto oblastí prochází. U orbitalů π^b a δ^b naopak leží tyto oblasti mimo spojnici jader a pravděpodobnost výskytu elektronu na spojnici je nulová. Tuto skutečnost je nezbytné si zapamatovat pro další výklad.

Protivazebné orbitály σ^* , π^* a δ^* mají vždy o jednu nodální plochu více než příslušné vazebné orbitály. To se projevuje tím, že počet jejich „laločků“ je proti vazebným orbitalům dvojnásobný. Protivazebné orbitály jsou též znázorněny na obr. 5-10.

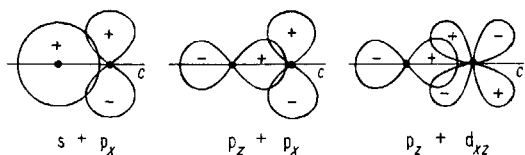
V tab. 5-1 si lze při jejím bedlivém rozboru povšimnout, že MO vzniká jen kombinací takových AO, které mají (bez zřetele na znaménko) totéž magnetické kvantové číslo m_l (resp. jsou odvozeny transformací z dvojice AO tohoto kvantového čísla).

Tak např. MO typu σ tedy vznikají pouze kombinací orbitalů s , p_z a d_{z^2} , které mají hodnotu $m_l = 0$. Vznikají tak možnosti překryvu $s-s$, $s-p_z$, $s-d_{z^2}$, p_z-p_z , $p_z-d_{z^2}$ a $d_{z^2}-d_{z^2}$. Tyto i další možné kombinace orbitalů s kvantovým číslem $m_l = \pm 1$ a $m_l = \pm 2$ ukazuje tab. 5-2. Účinné kombinace jsou vyjádřeny dvoustrannými šipkami¹⁾.

Tabulka 5-2. Přehled účinných překryvů v systému AO s, p a d

AO			
m_l AO	0	± 1	± 2
Typ MO	σ	π	δ

Abychom dokreslili výklad představ o způsobu překryvů AO, uvedeme ještě příklady jejich neúčinných překryvů, které nevedou k vytváření dvojic vazebných a protivazebných orbitalů, a které proto vylučujeme z našich úvah. Tři nejběžnější případy ukazuje obr. 5-11. Při těchto překryvech jsou vlnové funkce AO v oblasti jejich průniku anulovány a integrál překryvu je $S = 0$.



Obr. 5-11. Neúčinný překryv AO ($S = 0$)

● Označování MO

Značení MO jsme z valné části poznali průběžně ve výkladu minulého odstavce. Můžeme si zopakovat:

1. MO se vyjadřují základním symbolem (σ , π nebo δ) značícím jejich tvar (viz tab. 5-1).
2. Exponenty b a * (resp. a) vpravo nahoře u hlavního symbolu vyjadřují vazebnost a protivazebnost MO. Pokud MO má větší energii než původní nepřekryté AO, nazývá se *protivazebný*. V opačném případě se hovoří o orbitalu *vazebném*.

V systému orbitalů molekuly se mohou vyskytnout i takové, které jsou energeticky (a většinou i geometricky) téměř shodné s původními AO. Mnohdy to bývají skutečné AO valenční sféry některého z atomů, které vlivem své prostorové orientace nepodlehly překryvu. Říkáme jim *nevazebné orbitály*.

3. Nevazebné orbitály se označují tak, že se u symbolu orbitalu vynechává exponent vpravo nahoře²⁾.

¹⁾ Je třeba znovu zdůraznit, že všechna tato tvrzení a uspořádání tabulek 5-1 a 5-2 jsou formálně správná pouze pro souřadný systém podle obr. 5-9. Změna souřadného systému by sice neovlivnila objektivní skutečnost způsobu překryvu AO a charakter vzniklých MO, ale výrazně by pozměnila jejich symboliku.

²⁾ Někdy se též nevazebnému orbitalu dává exponent n.

Při aplikaci představ MO-LCAO na konkrétní systém je mnohem důležitější vědět, ze kterých AO jednotlivé MO vznikají, než znát jejich přesnou prostorovou konfiguraci¹⁾. Při značení MO se proto používá ještě další indexování.

4. Index vpravo dole vedle hlavního symbolu vyjadřuje genuzi MO.

Význam indexů je uveden v tab. 5-3.

Tabulka 5-3. Indexy geneze MO a jejich význam

σ	Kombinace AO	$s + s$	$p_z + p_z$	$d_{z^2} + d_{z^2}$	$s + p_z$	$s + d_{z^2}$	$p_z + d_{z^2}$
	Index	s	z	z^2	s, z	s, z^2	z, z^2
π	Kombinace AO	$p_x + p_x$	$p_y + p_y$	$d_{xz} + d_{xz}$	$d_{yz} + d_{yz}$	$p_x + d_{xz}$	$p_y + d_{yz}$
	Index	x	y	xz	yz	x, xz	y, yz
δ	Kombinace AO	$d_{xy} + d_{xy}$		$d_{x^2-y^2} + d_{x^2-y^2}$			
	Index	xy		$x^2 - y^2$			

Příklady značení MO:

$\sigma_{s,z}^b$ je vazebný MO typu σ vzniklý kombinací AO typu s a AO p_z

$\pi_{y,yz}^*$ je protivazebný MO typu π vzniklý kombinací AO p_y a d_{yz}

$\delta_{x^2-y^2}^b$ je vazebný MO typu δ vzniklý kombinací dvou AO $d_{x^2-y^2}$

π_x je nevazebný MO představovaný v podstatě nezměněným AO p_x

● Výstavbový princip v systému MO

Elektrony jsou ve vzniklé molekule umístěny tak, aby systém jako celek měl co nejmenší energii. Proto ty AO, které nepodlehly procesu překryvu s jiným AO (jsou to orbitály vnitřní, s malými hodnotami hlavního kvantového čísla), jsou plně obsazeny elektrony, stejně jako tomu bylo u izolovaných atomů. Elektrony z valenčních sfér atomů se rozmístí do systému MO způsobem vyplývajícím z obecných pravidel, jež jsou shodné s pravidly pro zaplňování AO.

1. Nejdříve se zaplňují MO o nejnižší energii.

2. Při zaplňování MO je respektován Pauliho princip. Stejně jako u AO mohou se i u MO vyskytnout příbuzné orbitály o shodné energii. Také pro ně používáme název energeticky degenerované orbitály.

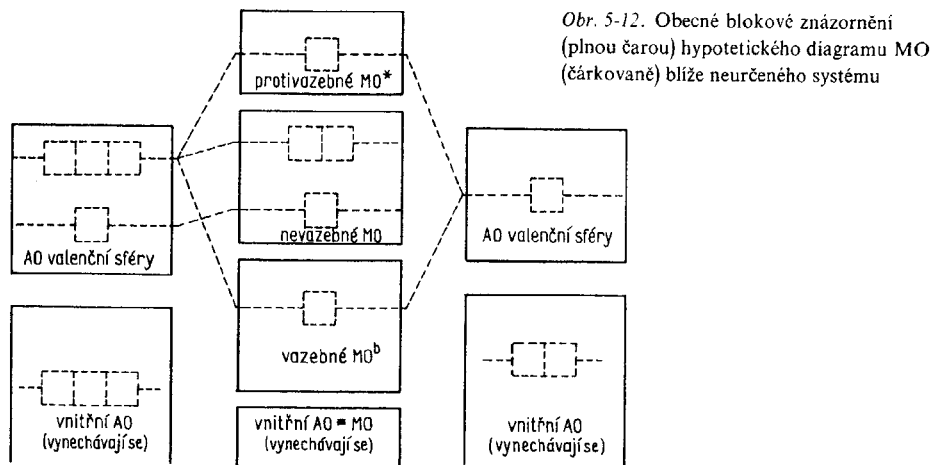
3. Obsazování degenerovaných MO se řídí Hundovým pravidlem.

Energetické pořadí MO lze zjistit buď obtížnými a náročnými teoretickými a teoreticko-empirickými kvantově mechanickými výpočty, nebo se mohou zjišťovat experimentálně, hlubším rozбором některých druhů spekter molekul, popř. jiných jejich fyzikálních a fyzikálně chemických vlastností.

Početně i experimentálně nalezené posloupnosti MO se obvykle vyjadřují graficky pomocí diagramů MO. Na levém i pravém kraji diagramu jsou znázorněny původní AO atomů. Uprostřed

¹⁾ Z tab. 5-1 je proto výhodnější si pamatovat kombinace AO v levém sloupci tabulky než tvary vzniklých MO uvedené vpravo.

jsou znázorněny vznikající vazebné, protivazebné a nevazebné MO. Vertikální souřadnice diagramu má význam energie. Energetické hladiny orbitalů se vyznačují krátkou horizontální úsečkou, na níž mohou být čtverečkem (nebo kroužkem) znázorněna místa, která obsazují elektrony. Počtem blízko sebe umístěných horizontálních úseček nebo počtem čtverečků na jedné úsečce se vyjadřuje energetická degenerace orbitalů. Diagram MO má obvykle konfiguraci odpovídající obecnému blokovému uspořádání na obr. 5-12.



S řadou diagramů MO se seznámíme v odd. 5.3 při výkladu vazebných poměrů v některých molekulách. Teprve na konkrétních případech přesněji porozumíme způsobu a významu uspořádání diagramů MO.

● Řád vazby

Ze všeho, co jsme dosud uvedli, vyplývá, že přítomnost MO neobsazených elektrony se v celkové energii útvaru neprojevuje. Neobsazené orbitály jsou fyzikálně nereálné. Stejně, jako tomu bylo v případě AO, každý z nich pouze představuje pomyslné vyjádření možnosti, jak by se mohl v prostoru molekuly začít pohybovat elektron nebo dvojice elektronů s opačnými spiny (elektronový pár).

Naproti tomu obsazené orbitály mají fyzikální smysl, ovlivňují celkovou energii systému. Zaplnění vazebných orbitalů energii snižuje a je příčinou vazby. Dojde-li k zaplnění protivazebných orbitalů, energie naopak vzroste a jejich obsazení působí protivazebně. Obsazení nevazebných orbitalů ke změně celkové energie systému nepřispívá nebo přispívá jen nepatrně.

Zda vznikne v daném útvaru vazba a jak bude pevná, o tom rozhoduje výsledná energetická bilance. Převáží-li děj snížení energie, vazba se tvoří, v opačném případě nikoliv.

Velmi dobrou charakteristikou vzniklé vazby je veličina, které se říká *řád vazby*. Je to číslo určující rozdíl mezi počtem elektronů ve vazebných a počtem elektronů v protivazebných orbitalech molekuly, dělený dvěma:

$$X = \frac{n(\text{MO}^b) - n(\text{MO}^*)}{2} \quad (5-5)$$

kde X je řád vazby, $n(\text{MO}^b)$ – počet elektronů ve vazebných MO a $n(\text{MO}^*)$ – počet elektronů v protivazebných MO. Později poznáme, že řád vazby nemusí vždy nabývat celistvých hodnot.

5.3 VAZBA VE STEJNOJADERNÝCH DVOUATOMOVÝCH MOLEKULÁCH A MOLEKULOVÝCH IONTECH

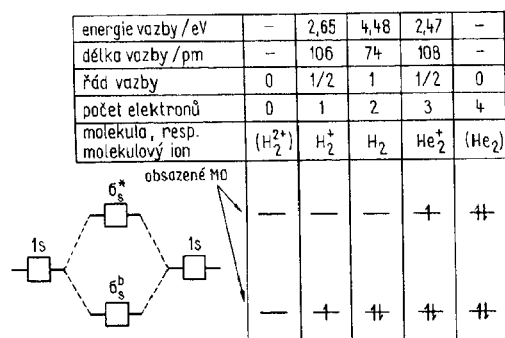
Elementárních poznatků z teorie MO-LCAO nyní využijeme k výkladu vazeb v molekulách a molekulových iontech, tvořených dvojicí atomů téhož prvku. Molekulám tohoto typu říkáme *stejnojaderné (homonukleární)*.

- Stejnojaderné molekuly s překryvem orbitalů 1s a 1s

Překryv dvou orbitalů 1s jsme již poznali při výkladu vazby v molekule vodíku.

Na obr. 5-13 je uveden diagram MO tohoto překryvu i možnosti obsazení takto vzniklých MO elektrony. Podle počtu elektronů, které do diagramu umístíme, vzniká obraz vazby v několika nejjednodušších dvouatomových molekulách a molekulových iontech.

Povšimneme si postupně jednotlivých částic.



Obr. 5-13. Diagram MO překryvu AO 1s a 1s. Objasňuje vazbu v částicích H₂²⁺, H₂⁺, H₂, He₂⁺

Molekulový ion H₂²⁺ s elektronovou konfigurací (σ_s^b)⁰ (σ_s^{})⁰*

Nemá žádný elektron a byl by představován dvojicí protonů. Řád vazby určený výpočtem podle vzorce (5-5) je 0. Je zřejmé, že v systému nedojde po vzájemném přiblížení dvou protonů ke zmenšení energie, a naopak oba kladné náboje se budou elektrostaticky odpuzovat. Molekulový ion H₂²⁺ není schopen existence.

Molekulový ion H₂⁺ (σ_s^b)¹ (σ_s^{})⁰*

Obsahuje jediný elektron, který je umístěn na orbitálu σ_s^b, a jeho energetický sestup z orbitalu 1s atomu vodíku působí vazebně. Řád vazby je ½. Částice je reálná, byla experimentálně prokázána, má však málo pevnou vazbu mezi atomy. Délka vazby je poměrně značná.

Molekula vodíku H₂ (σ_s^b)² (σ_s^{})⁰*

Stabilní útvar, v němž vazbu mezi atomy zprostředkovává elektronový pár na orbitálu σ_s^b. Řád vazby je 1. Délka vazby je nejmenší a energie vazby největší ze všech dosud uvedených částic.

Molekulový ion He₂⁺ nebo H₂⁻ (σ_s^b)² (σ_s^{})¹*

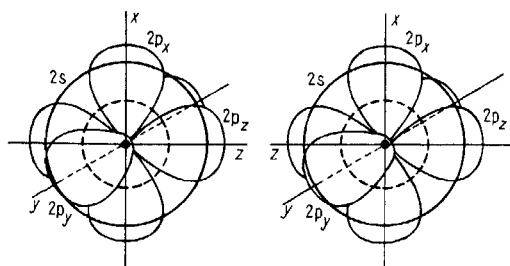
Mají v orbitálu σ_s^b stejně jako molekula H₂ dva vazebné elektrony, ale navíc v orbitálu σ_s^{*} jeden elektron působící protivazebně. Řád vazby je proto opět pouze ½. Útvary se strukturálními parametry podobají iontu H₂⁺.

Molekula He_2 $(\sigma_s^b)^2 (\sigma_s^*)^2$

V diagramu MO je plně obsazen jak orbital σ_s^b , tak i orbital σ_s^* . Řád vazby je tedy 0. Při přiblížení obou atomů He nedochází k poklesu energie v tomto systému a vazba se netvoří. Molekuly helia zůstávají jednoatomové.

● Stejnojaderné molekuly s překryvem skupin orbitalů $2s$ $2p$ a $2s$ $2p$

Pro popis vazby v dvouatomových molekulách prvků od $Z = 3$ až do $Z = 10$ je třeba vytvořit schéma MO tím, že se překrývají dva soubory orbitalů patřících do druhé kvantové sféry obou atomů. Incidují spolu tedy dva dosti složité systémy AO způsobem znázorněným na obr. 5-14.



Obr. 5-14. Dva interagující soubory orbitalů $2s$ $2p$ (orbitály $1s$ jsou uloženy hluboko uvnitř elektronového obalu atomů a interakci nepodléhají)

Za pomoci tab. 5-1 není nesnadné vyhledat kombinace AO, které jsou schopny účinného překryvu. Jsou to především tyto dvojice:

$$2s + 2s \rightarrow \sigma_s^b + \sigma_s^{*1)}$$

$$2p_z + 2p_z \rightarrow \sigma_z^b + \sigma_z^*$$

$$2p_x + 2p_x \rightarrow \pi_x^b + \pi_x^*$$

$$2p_y + 2p_y \rightarrow \pi_y^b + \pi_y^*$$

Energetická posloupnost všech vzniklých MO je dána řadou

$$\sigma_s^b < \sigma_s^* < \sigma_z^b < \pi_x^b \equiv \pi_y^b < \pi_x^* \equiv \pi_y^* < \sigma_z^* \quad (\text{bez interakce s-p}).$$

Jednoduchá geometrická představa umožňuje pochopit, že velikost překryvu obou orbitalů $2p_x$ a obou orbitalů $2p_y$ při vzájemném přiblížování atomů po ose z (viz obr. 5-14) je stejná. Poněvadž jde o AO stejného typu (kvantová čísla $n = 2$, $l = 1$), jsou výsledkem překryvu dvě dvojice energeticky rovnocenných, tedy degenerovaných orbitalů π_x^b , π_y^b a π_x^* , π_y^* .

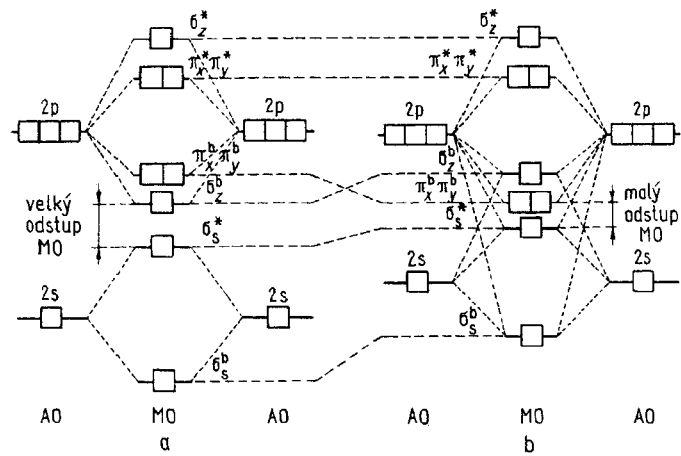
V seznamu přípustných kombinací AO jsme ještě vynechali dvojice $2s + 2p_z$ a $2p_z + 2s$ (pořadím vyjadřujeme orbitály levého a pravého atomu – obr. 5-14). Tato interakce orbitalů se u atomů s malou energetickou diferencí mezi orbitály $2s$ a $2p_z$ často projevuje změnou energetického pořadí vzniklých MO. Energetická posloupnost MO je v tomto případě dána řadou

$$\sigma_s^b < \sigma_s^* < \pi_x^b \equiv \pi_y^b < \sigma_z^b < \pi_x^* \equiv \pi_y^* < \sigma_z^* \quad (\text{s interakcí s-p})$$

Vyjádřením obou možných situací je dvojice diagramů MO na obr. 5-15. Je platná pro dvouatomové orbitály molekuly prvků od $Z = 3$ až do $Z = 10$. Použijeme ji k výkladu vazby v mole-

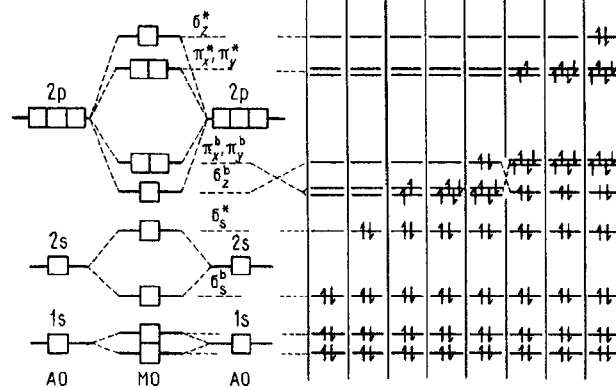
¹⁾ Hlavní kvantové číslo n se u MO obvykle nevyjadřuje.

kulách těchto prvků. Umístováním potřebných počtů elektronů do diagramu MO dostáváme obrazy vazebných poměrů v jednotlivých molekulách. Způsob rozmístění elektronů do systému vnitřních AO i na MO molekul znázorňuje obr. 5-16.



Obr. 5-15. Diagramy MO dvouatomových homonukleárních molekul: a) bez interakce s-p, b) s interakcí s-p

energie vazby /eV		-	2,99	6,33	9,81	5,12	1,61	-	
řád vazby		1	0	1	2	3	2	1	0
počet elektronů		6	8	10	12	14	16	18	20
molekula		Li ₂	(Be) ₂	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂	(Ne) ₂



Obr. 5-16. Diagram MO překryvu AO 2s 2p a 2s 2p. Objasňuje vazbu v molekulách Li₂, B₂, C₂, N₂, O₂, F₂

Z obr. 5-16 vyplývá, že molekuly Be₂ a Ne₂ neexistují, neboť by v nich byly vazebné a protivazebné příspěvky elektronových párů na jednotlivých MO vykompenzovány.

Naproti tomu molekula dusíku má řád vazby 3, neboť čtveřice vazebných orbitalů, plně obsazená osmi elektrony, je kompenzována jediným elektronovým párem na orbitalu protivazebném.

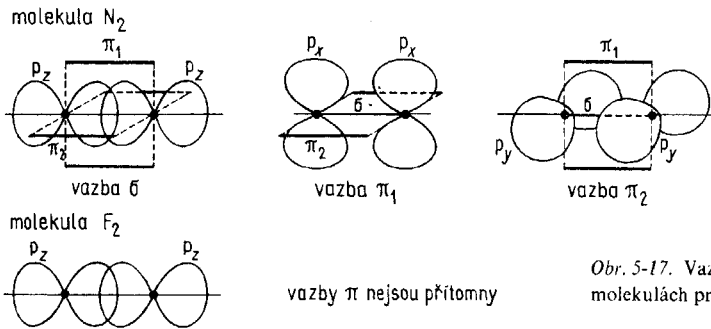
U molekul B₂ a O₂ vidíme, že obsahují po dvou nepárových elektronech. Elektrony s nevykompenzovaným spinem jsou schopny silové interakce s vnějším nehomogenním magnetickým

polem. Látky, které na všech svých atomech nebo jen na některých (na tzv. paramagnetických centrech) mají nepárové elektrony, jsou vtahovány do nehomogenních magnetických polí měřitelnou silou. Říkáme o těchto látkách, že jsou *paramagnetické*.¹⁾

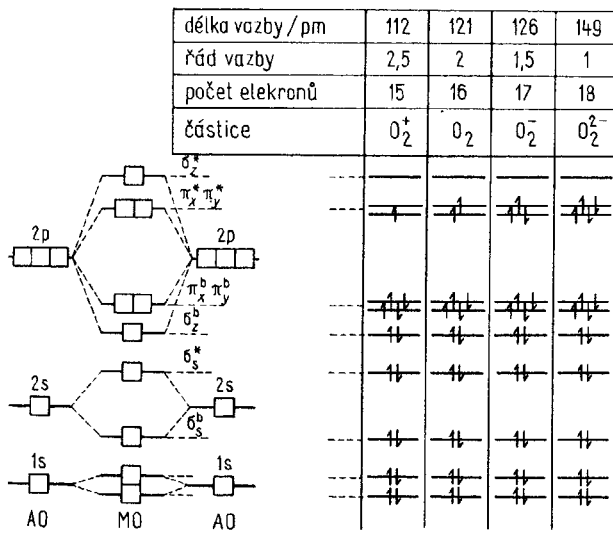
Silný paramagnetismus svědčí prakticky vždy o přítomnosti nepárových elektronů. Důkladem oprávněnosti teorie MO-LCAO je zjištění, že právě páry boru a plynný kyslík vykazují na rozdíl od zbylých šesti zde uvedených prvků zřetelný paramagnetismus. Vysvětlení paramagnetismu kyslíku bylo také jedním z prvních úspěchů teorie MO (1929).

Z obr. 5-16 můžeme též postřehnout, že systém MO u molekul prvků od Li až k N se vyznačuje interakcí s-p, která způsobuje záměnu energetického pořadí orbitalů σ_z^b a π_x^b, π_y^b . U O_2 a F_2 již tomu tak není.

Každou z molekul na obr. 5-16 charakterizujeme ještě počtem vazeb σ , resp. π . Za vazbu σ , resp. π považujeme každé obsazení vazebního orbitalu σ^b , resp. π^b , které není kompenzováno



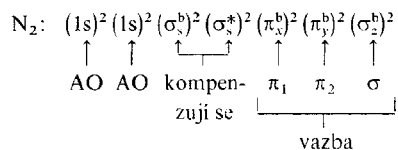
Obr. 5-17. Vazby σ a π v jednoduchých molekulách prvků



Obr. 5-18. Diagram MO částic O_2^+ , O_2 , O_2^- a O_2^{2-} . Dolní část diagramu (orbitály 1s, 2s, σ_s^b a σ_s^*) se obvykle neznázorňuje

¹⁾ Látky, jejichž všechny atomy obsahují pouze elektronové dvojice s vykompenzovaným spinem, jsou tzv. *diamagnetické* a jsou slabě vypuzovány z nehomogenního magnetického pole.

umístěním elektronového páru na korespondujícím protivazebném orbitalu σ^* , resp. π^* . Například u molekuly N_2 s řádem vazby 3 je možno hovořit o přítomnosti jedné vazby σ a dvou vazeb π .



K popisu vazebných poměrů v molekulách lze použít zobrazení obsazených vazebných orbitalů. U molekuly dusíku a fluoru tak získáváme představy uvedené na obr. 5-17.

Bez rozsáhlejšího rozboru si uvedeme jako příklad k procvičení čtení diagramů MO systém molekulových částic, které mohou vytvářet dva atomy kyslíku. Do diagramů zakreslíme 15 (O_2^+), 16 (O_2), 17 (O_2^-) a 18 (O_2^{2-}) elektronů. Získáme tak uspořádání uvedená na obr. 5-18.

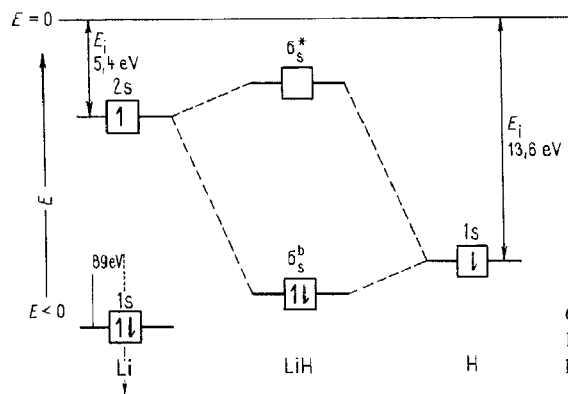
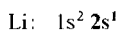
Snadno z obrázku vyčteme, že čím více valenčních elektronů daný kyslíkový molekulový systém obsahuje (čím větší má negativní náboj), tím nižší je jeho řád vazby a větší délka vazby.

5.4 VAZBA V RŮZNOJADERNÝCH DVOUATOMOVÝCH MOLEKULÁCH

Poněkud obtížnější je určit vazebné poměry u dvouatomových *různoderných* (*heteronukleárních*) molekul. Ne vždy je na první pohled zřejmé, které AO se na tvorbě souboru MO podílejí. Zvláště obtížně se to zjišťuje tehdy, když dané dva prvky nemají valenční elektrony v téže n -kvantové hladině. Pro sestavení diagramu MO je třeba znát (alespoň přibližně) energetické umístění původních AO. Nebudeme se proto učit konstruovat diagramy MO takovýchto molekul, ale pokusíme se porozumět jejich smyslu a uspořádání v jednoduchých případech.

● Vazba v hydridu lithném LiH

Atomy Li a H mají v izolovaném stavu tuto elektronovou konfiguraci (valenční sféry obou atomů jsou vyznačeny tučně):



Obr. 5-19. Diagram MO molekuly LiH. Pořadí hladin 2s (Li) a 1s (H) je vyjádřeno hodnotami ionizačních energií

Při setkání obou atomů se tedy orbital $1s$ vodíku proniká s orbitalem $2s$ lithia. Energie orbitalu $1s$ vodíku je při tom menší než energie orbitalu $2s$ lithia. Jejich vzájemné postavení je dáno hodnotou ionizační energie atomu H ($13,6 \text{ eV}$) a první ionizační energie atomu Li ($5,4 \text{ eV}$).

V prostorové představě jde o jednoduchý překryv $s-s$, vyjádřený diagramem MO na obr. 5-19. Vidíme, že elektrony s vykompenzovaným spinem na AO $2s$ (Li) a $1s$ (H) se přesunuly do MO σ_s^b , vytvořily konfiguraci $(\sigma_s^b)^2$ a zprostředkovaly tak vazbu mezi oběma atomy. Diagram MO je na rozdíl od diagramu MO molekuly H_2 , resp. Li_2 apod. výrazně asymetrický v důsledku nestejně energetické úrovně orbitalů $2s$ (Li) a $1s$ (H). Energetická asymetrie systému překrývajících se AO se projevuje značnou polaritou až iontovostí vzniklé vazby. Jev podrobně vysvětlíme v odd. 5.5.

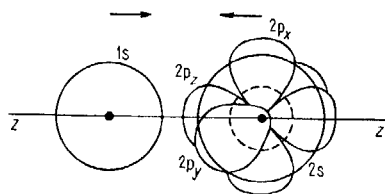
- Vazba ve fluorovodíku HF

Molekula HF je tvořena atomy H a F s těmito výchozími elektronovými konfiguracemi:

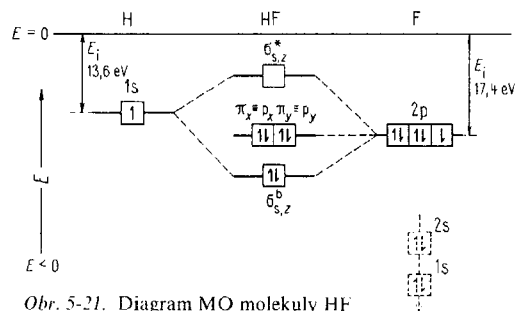
H: $1s^1$

F: $1s^2 2s^2 2p^5$

Při interakci je nutno uvážit možnost překryvu (tučně vytištěných) AO valenčních sfér obou atomů. Situaci při vzájemném přiblížení atomů a možnosti překryvu ukazuje obr. 5-20.



Obr. 5-20. Dvojice atomů H a F před vznikem vazebné interakce



Obr. 5-21. Diagram MO molekuly HF

Při setkání atomů H a F dojde k průniku orbitalů $1s$ (H) a $2p_z$ (F). Tyto orbitály si jsou blízké i energeticky (viz ionizační energie). U molekuly HF je tedy realizován překryv orbitalů $1s$ a $2p_z$ za vzniku MO $\sigma_{s,z}^b$ a $\sigma_{s,z}^*$. Orbitály $2p_x$, $2p_y$ při tom formálně přecházejí na orbitály π_x a π_y , jsou nevazebné a k energetické bilanci při tvorbě molekuly nepřispívají. Jsou však obsazeny elektrony, a proto jsou fyzikálně reálné. Říkáme, že zůstávají lokalizovány (umístěny) na atomu F jako nevazebné elektronové páry. Není třeba zvlášť zdůrazňovat, že mimo to jsou na atomu F přítomny elektrony $2s^2$ jako nevazebný elektronový pár a vnitřní elektrony na orbitalu $1s^2$.

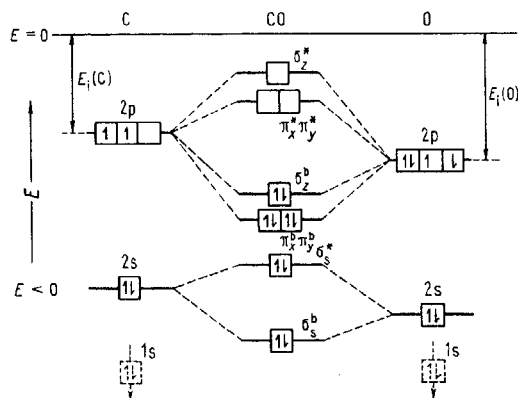
Diagram MO molekuly HF je uveden na obr. 5-21. I pro něj je charakteristický rozdíl mezi energetickými hladinami překrývajících se AO, projevující se velkou polaritou vazby. Z diagramu vyplývá, že řád vazby v molekule HF je 1. Vazba má charakter σ a je realizována elektronovým párem na orbitalu $\sigma_{s,z}^b$.

- Vazba v molekule CO a v izoelektronových částicích

Diagram MO této molekuly byl sestaven na základě představy překryvu dvou systémů orbitalů $2s$ a $2p$, jak jsme jej poznali na obr. 5-14, a je analogický diagramům na obr. 5-15 a 5-16. Poněvadž jde o heteronukleární molekulu, je zřejmé, že energie atomových orbitalů obou atomů

tvořících molekulu nebudou shodné, což se projeví asymetrií vzniklého diagramu MO. Diagram (s interakcí s-p) je znázorněn na obr. 5-22.

V molekule CO má atom C elektronovou konfiguraci $1s^2 2s^2 2p^2$, atom O konfiguraci $1s^2 2s^2 2p^4$. V jejich valenčních sférách jsou čtyři (uhlík) a šest elektronů (kyslík). Do diagramu MO je tedy umístěno 10 valenčních elektronů. Zjišťujeme, že řád vazby v molekule CO je 3. Molekula má jednu vazbu σ a dvě vazby π . Asymetrie systému AO vyvolává polaritu vazby mezi oběma



Obr. 5-22. Diagram MO molekuly CO. Platí též pro popis vazby v izoelektronových částicích NO^+ , CN^- ; je formálně odvozen z diagramu MO izoelektronové molekuly N_2 asymetrickým posunem energetických hladin výchozích AO

atomy. Tyto vazebné poměry jsou až na přítomnost polaritu velmi podobné uspořádání molekuly N_2 (viz diagram na obr. 5-15). Molekula N_2 má totiž stejný počet elektronů jako molekula CO. Říkáme, že tyto dvě molekuly jsou *izoelektronové*. Podle tzv. „izoelektronového principu“ musí mít takové molekuly podobný systém MO a stejný řád vazby, tedy i obdobný diagram MO¹⁾. Proto se principiální uspořádání diagramu MO molekul N_2 a CO neliší a je navíc shodné s diagramy dalších izoelektronových útvarů, jako jsou ionty NO^+ a CN^- . Všechny tyto částice se ovšem od sebe liší přesnými hodnotami energie výchozího stavu AO a tím i energiemi všech MO. Heteronukleární částice (CO , NO^+ a CN^-) vykazují při tom měřitelnou polaritu své vazby, molekula N_2 je nepolární.

5.5 POLARITA A IONTOVÝ CHARAKTER VAZBY

Na příkladu LiH a HF, CO i iontů NO^+ a CN^- jsme ukázali, jak vypadají nejjednodušší diagramy MO heteronukleárních dvouatomových molekul. U všech sloučenin jsme konstatovali, že orbitály obou atomů jsou energeticky neekvivalentní. Fyzikálními důsledky této skutečnosti se budeme zabývat nyní.

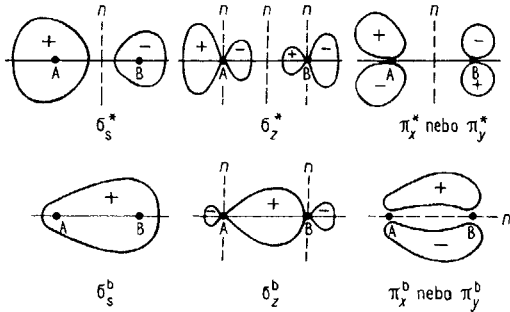
● Obecné rysy vazby v heteronukleárních molekulách

Rozdíl mezi energiemi překrývajících se AO se závažným způsobem projevuje ve tvaru vznikajících MO. Oblasti maximální hustoty pravděpodobnosti výskytu elektronů všech MO jsou při svém vzniku z energeticky neekvivalentních AO umístěny mezi dva atomy *nesymetricky* (obr. 5-23).

Je důležité si zapamatovat, že všechny vazebné orbitály (na obr. 5-22 jsou uvedeny jako příklad σ_s^b , σ_z^b , π_x^b a π_y^b) se prostorově posouvají (zvětšují) směrem k atomu s nižší energetickou hladinou původního AO (tzv. elektronegativnějšímu atomu). Naproti tomu protivazebné orbitály

¹⁾ Izoelektronové částice lze vyhledat v souboru řešených homonukleárních molekul z minulého odstavce. Izoelektronové jsou např. H_2^- a He_2^+ , F_2 a O_2^- , N_2 a O_2^+ atd.

(σ_s^* , σ_z^* , π_x^* a π_y^*) jsou umístěny (lokalizovány) blíže směrem k atomu s vyšší energií svého AO (atomu méně elektronegativnímu). Takovýto posun ovšem znamená, že elektrony ve vazebných orbitalech, zprostředkovávající vznik chemické vazby, setrvávají spíše v oblasti atomu, který měl své původní AO na nižší energetické hladině. Tento atom se jeví záporně nabitý. Druhý atom je „zbaven“ jistého procenta svého elektronového obalu a převládá na něm kladný náboj jeho jádra.

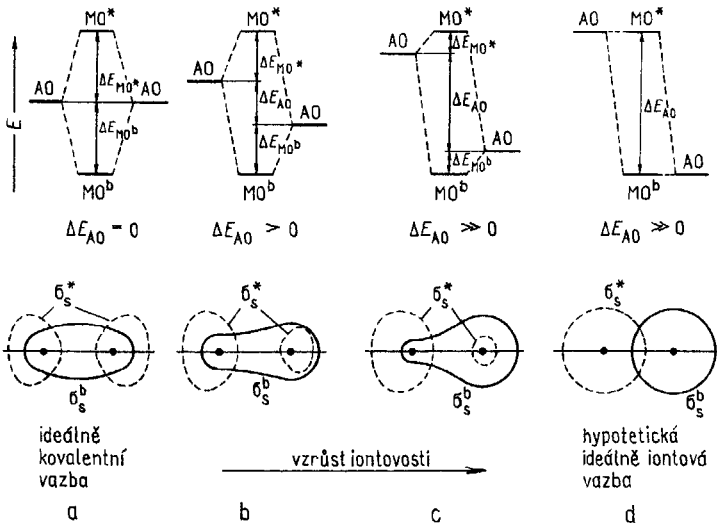


Obr. 5-23. Asymetrie MO σ a π v heteronukleární molekule AB. Atom B je elektronegativnější. Symbolem n jsou označeny nodální plochy MO

Vznikne tak dvojice vázaných elektrostatických nábojů opačného znaménka. Vzdálenost mezi těžišti obou nábojů je v podstatě neměnná. Takovýto útvar se v elektrostatičce nazývá *dipól*. Ke kvantově mechanickým interakčním silám provázejícím účinný překryv AO tak přibývá ještě jednoduchá přitažlivá síla mezi oběma opačně nabitými konci molekuly.

● Kovalentnost a iontovost vazby

Budeme se nyní zabývat hypotetickou dvouatomovou molekulou, jejíž atomy mají možnost vytvořit a postupně zvětšovat energetický odstup mezi AO, překrývajícími se za vzniku vazby. Tento příklad nám popisuje obr. 5-24. Vidíme na něm čtyři diagramy MO platné pro postupně se zvětšující energetickou diferencí ΔE_{AO} interagujících AO.



Obr. 5-24. Schematické znázornění rostoucí polarity vazby dvouatomové molekuly s vazbou σ

Maximálnímu překryvu a čistě kvantově mechanické podstatě vazebných sil (tj. kovalentnosti vazby) odpovídá situace, kdy ΔE_{AO} je rovno nule (případ a). S rostoucí hodnotou ΔE_{AO} (případy b a c) se zmenšuje energetický rozdíl (označený ΔE_{MO^b}) mezi vazebným orbitalem MO^b a energeticky nižším AO. Obdobně klesá i rozdíl energií ΔE_{MO^*} mezi orbitalem MO^* a energeticky vyšším AO. Zatímco vzrůst hodnoty ΔE_{AO} vyjadřuje narůstající iontovost vazby, pokles hodnoty součtu $\Delta E_{MO^b} + \Delta E_{MO^*}$ odpovídá poklesu jejího kovalentního charakteru. V mezním případě (případ d) jsou ΔE_{MO^*} i ΔE_{MO^b} rovny nule. ΔE_{AO} dosahuje maximální hodnoty, orbital MO^b slouží k plnému převodu elektronu na elektronegativnější (pravý) atom a je na něm plně lokalizován. Protivazebný orbital MO^* zůstává umístěn na méně elektronegativním atomu. Překryv je nulový, vazba má nulovou kovalentnost, je čistě iontová. Prostorová představa lokalizace MO^b a MO^* při vzrůstající iontovosti je pro případ vazby σ znázorněna v dolní části obr. 5-24.

Zajímavé a závažné je zjištění, že reálné molekuly se zcela běžně vyznačují vazbou, kterou jsme pozorovali u naší pomyslné molekuly v případech a, b a c. Nikdy však není realizován případ d, tj. plně iontová vazba. Lokalizace orbitalu MO^b na jednom ze dvou atomů není nikdy úplná, a proto i u nejiontovějších vazeb nacházíme určitý podíl kvantově mechanických interakčních sil, tj. jistý podíl kovalentnosti.

● Elektronegativita

Veličinou, jejíž bilancování může být využito ke stanovení podílu iontovosti a kovalentnosti v konkrétní chemické vazbě, je *elektronegativita* prvků. Pojem elektronegativity zavedl do teoretické chemie Pauling.

Elektronegativita prvku je *empiricky nalezené číslo vyjadřující schopnost atomu prvku přitahovat vazebné elektrony kovalentní vazby*.

Paulingova metoda určování elektronegativit prvků vychází z experimentálně změřených disociačních energií vazeb.¹⁾ Označíme energii vazeb v dvouatomových molekulách AA, BB a AB (např. H_2 , Cl_2 a HCl) symboly D_{AA} , D_{BB} a D_{AB} . Srovnáme-li experimentálně nalezené hodnoty energie vazeb D_{AB} s geometrickým průměrem experimentálních hodnot energie čistě kovalentních homonukleárních vazeb $\sqrt{D_{AA}D_{BB}}$, zjistíme, že energie D_{AB} je vždy poněkud větší než tento geometrický průměr. Rozdíl ΔD daný vztahem

$$\Delta D = D_{AB} - \sqrt{D_{AA}D_{BB}} \quad (5-6)$$

vyjadřuje rozdíl mezi experimentální hodnotou energie vazby v molekule AB a energií, kterou by tato vazba měla, kdyby v ní přestaly působit elektrostatické iontové interakční síly (tj. kdyby ve vazbě zůstaly zachovány pouze síly kovalentní). Hodnota ΔD je současně i mírou rozdílu ve schopnosti atomů A a B přitahovat vazebné elektrony.

Veličina ΔD nemá aditivní vlastnosti, avšak $\sqrt{\Delta D}$ je již má. Proto platí empirický vztah

$$X_A - X_B = 0,21 \sqrt{\Delta D} \quad (5-7)$$

kde X_A a X_B jsou tzv. elektronegativity atomů A a B a ΔD je experimentálně zjištěná hodnota rozdílu energií, vyjádřená v elektronvoltech.²⁾

Je třeba upozornit, že tato korelace není přesná a má vysloveně jen orientační charakter. Stejnou výhradu ovšem lze mít k celé koncepci pojmu elektronegativity. Snaha vyjádřit složitou strukturu chemické vazby, její kvantově mechanický i elektrostatický charakter, číselnou hodnotou je zaplácena nepřesností a jen přibližnou platností výsledků a údajů, jež se tak získávají. Přesto je

¹⁾ Jinou metodu měření elektronegativity prvků navrhl Mulliken. Vychází z hodnot experimentálně zjištěných ionizačních energií a elektronových afinit atomů.

²⁾ Elektronegativita má tedy rozměr $eV^{1/2}$.

pojem elektronegativity užitečný, neboť dobře slouží k nejhrubšímu odhadu kvality chemické vazby i k hledání nejjednodušších korelací mezi vlastnostmi a složením sloučeniny. Kombinací s dalšími představami (jako je představa o vlivu oxidačních čísel, o vlivu směšování AO aj.) lze tuto koncepci dokonce rozšiřovat a poněkud i zpřesňovat. V tab. 5-4 je formou periodického systému (str. 157) podán přehled elektronegativit všech prvků v jejich nejvyšších oxidačních stavech (str. 161).

Je vidět, že stupnice elektronegativity začíná franciem (0,7) a nepřehlídíme-li k vzácným plynům, končí fluorem (3,9). Velmi elektronegativní jsou kyslík (3,5), chlor (3,1) a dusík (3,0). Vodík a kovy uprostřed tabulky mají hodnotu elektronegativity kolem 2,0. Málo ušlechtilé kovy z levé části tabulky mají hodnotu elektronegativity přibližně 1,5 nebo menší.

Ze vztahu (5-7) po experimentálním určení ΔD nelze stanovit přímo hodnoty X_A a X_B , nýbrž pouze jejich rozdíl, $X_A - X_B$. Učiníme-li tak pro soubor binárních sloučenin¹⁾ většího počtu prvků, získáme údaje o rozdílech elektronegativit všech těchto prvků. Aby se mohly prvkům přisoudit konkrétní hodnoty elektronegativity, stačí potom už jen smluvně definovat určitý základ, tj. zvolit hodnotu elektronegativity některého prvku. Pauling volil za základ hodnotu nejelektro-negativnějšího prvku fluoru $X_F = 4$. Později vedly zpřesňující propočty celého souboru elektronegativit prvků k volbě hodnoty $X_F = 3,9$.

Souvislost iontového charakteru kovalentní vazby např. A—B s rozdílem elektronegativit atomů prvků A a B vyjádřil Pauling empirickým vztahem

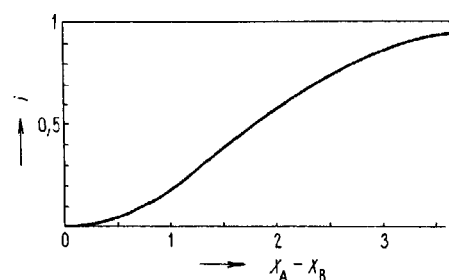
$$i = 1 - \exp[-0,21(X_A - X_B)^2] \quad (5-8)$$

kde i je zlomek iontovosti nabývající hodnot od 0 až do 1. Číslo i po vynásobení stem udává iontovost vazby vyjádřenou v procentech:

$$I = 100i \quad (5-9)$$

Na základě obdobných vztahů lze zjišťovat iontovost vazeb i v polyatomických molekulách.

Závislost zlomku iontovosti vazby na rozdílu elektronegativit ukazuje obr. 5-25.



Obr. 5-25. Závislost zlomku iontovosti vazby na rozdílu elektronegativit

Uvedeme si dva jednoduché příklady pro odhad iontovosti sloučenin.

1. Úkolem je určit iontovost vazby v NaCl.

V tab. 5-4 najdeme $X_{Na} = 0,9$, $X_{Cl} = 3,1$. Rozdíl obou hodnot $X_{Cl} - X_{Na} = 2,2$. Odečtením z grafu na obr. 5-25 nacházíme $i = 0,64$ ²⁾ (iontovost vazby NaCl je 64%). NaCl považujeme za iontovou sloučeninu, neboť její iontovost překročila 50%.

2. Určíme iontovost chlorovodíku.

V tab. 5-4 najdeme $X_H = 2,15$, $X_{Cl} = 3,1$, takže platí $X_{Cl} - X_H = 0,95$, tj. $i = 0,18$ (iontovost 18%). HCl je kovalentní, avšak dosti polární sloučenina.

¹⁾ Binární sloučenina je sloučenina tvořená dvěma prvky.

²⁾ Uspořádání iontů do mřížky a jejich vzájemná koordinace podstatně ovlivňují iontovost vazby. Nalezený údaj iontovosti NaCl vyjadřuje iontovost vazby v izolované dvojici iontů Na^+ a Cl^- .

5.6 HYBRIDIZACE ATOMOVÝCH ORBITALŮ

Teorie MO se svou představou překryvu a lineární kombinace AO je až dosud nejspěšnějším teoretickým přístupem použitým k výkladu chemické vazby. Její teoretický aparát byl natolik propracován, že slouží např. i k výkladu reaktivity molekul, k objasnění mechanismů katalyzovaných i nekatalyzovaných reakcí atd.

Aplikace teorie MO na popis vazby ve složitějších sloučeninách má ovšem formální matematickou stránku často značně složitou a je dobře přístupná pouze pracovníkům specializovaným v této oblasti. Ani forma, jakou teorie MO popisuje některá nalezená řešení, nepatří mezi nejnazornější. Se značnými obtížemi se teorie MO propracovává k jednoduchému výkladu geometrické konfigurace molekul.

Proto se dnes do teorie MO velmi často vkládá představa hybridizace (míšení, křížení) AO.

Teorie hybridizace se původně vyvíjela paralelně s koncepcí dnes již opuštěné *teorie valenční vazby*¹⁾ a do jisté míry byla její součástí. Nyní se teorie hybridizace využívá jednak formálně pro zvýšení názornosti výkladu v rámci teorie MO, jednak jako pracovní metody, která nachází v oblasti teorie MO závažné použití.

Teorie hybridizace umožňuje jednoduše vysvětlovat prostorové uspořádání atomů ve víceatomových molekulách. Názorně objasňuje i případy, kdy se v molekule vyskytuje několik vazeb, které jsou prokazatelně energeticky i geometricky rovnocenné, avšak geometrie AO atomů, jež vytvářejí molekulu, nedovoluje vysvětlit vznik těchto vazeb jednoduchým překryvem AO.

● Směšování AO

Představa hybridizace AO vychází z ověřené platnosti principu superpozice stavů (viz odd. 5.1), podle něhož lineární kombinace AO nalezených řešením Schrödingerovy rovnice jsou pro umístění elektronů právě tak vhodnými orbitaly, jako byly původní AO.

Tak např. dvojice orbitalů téhož atomu, dejme tomu orbital $2s$ a orbital $2p_z$, se může směšovat tak, že vlnové funkce Ψ'_h a Ψ''_h nových hybridizovaných AO (budeme je označovat HAO) jsou dány rovnicemi

$$\begin{aligned}\Psi'_h &= \lambda\Psi(2s) - \Psi(2p_z) \\ \Psi''_h &= \Psi(2s) + \lambda\Psi(2p_z)\end{aligned}\quad (5-10)$$

kde λ je koeficient vyjadřující relativní zastoupení původních AO v nově vytvořených HAO. Hodnoty λ se pohybují v intervalu $\langle 0, 1 \rangle$. Při $\lambda = 0$ hybridizace nenastává, při $\lambda = 1$ je naopak úplná a vede ke vzniku dvou energeticky ekvivalentních, a tedy degenerovaných HAO. Oba degenerované HAO mají stejný tvar a liší se od sebe jen orientací v prostoru. Proces postupného směšování AO $2s$ a $2p_z$, vedoucí posléze ke vzniku dvojice HAO, je znázorněn na obr. 5-26. Úplné smíšení ($\lambda = 1$) původních orbitalů $2s$ a $2p_z$ vede ke vzniku dvou tvarově i energeticky shodných HAO, sp' a sp'' , orientovaných v kladném a záporném směru osy z . Pozoruhodné také je, jak se v oblasti hodnot λ splňujících podmínku $0 < \lambda < 1$ (např. $\lambda = \frac{1}{2}$) sblíží nejen energie, ale i tvary směšovaných orbitalů.

Zcela obecně platí, že proces úplného smíšení čili hybridizace znázorňujeme symbolem tvořeným velkými písmeny vyjadřujícími účast AO (v našem případě SP) a jednotlivé vzniklé HAO označujeme tímž symbolem tvořeným malými písmeny – (sp') a (sp''); čárkování i závorky obvykle vynecháváme²⁾.

Proces směšování AO je všeobecný jev, který se může týkat i větších skupin AO. Při tom vždy

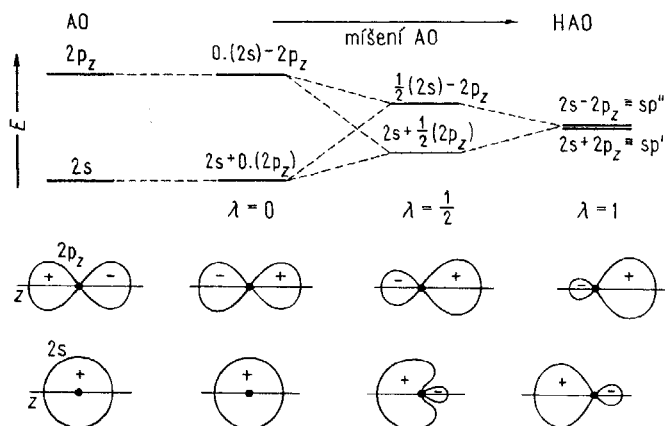
¹⁾ Teorii valenční vazby a výkladem jejího myšlenkového aparátu se zde nebudeme zabývat.

²⁾ Tato dohoda je však v literatuře velmi často porušována.

a zcela bez výjimek platí, že vzniká tolik HAO, kolik AO se hybridizace zúčastnilo. Hybridizující AO musí splňovat pouze dvě podmínky:

1. jejich energie nesmí být příliš rozdílná,
2. musí mít vhodnou symetrii.

Prvá podmínka obvykle bývá splněna, pokud hybridizující AO pocházejí z téže n -kvantové sféry (např. skupina 3s, 3p) nebo se sice v hlavním kvantovém čísle o jedničku liší, ale leží v oblasti energetického pronikání dvou kvantových sfér atomu (např. skupina 4s, 3d)¹⁾.

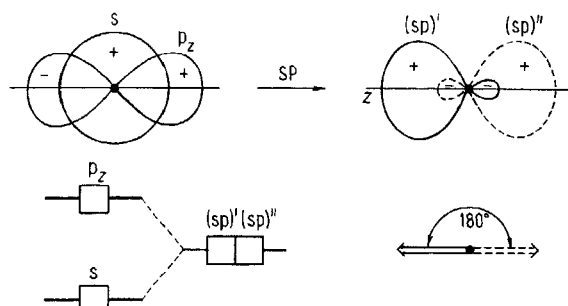


Obr. 5-26. Změna energie a prostorového uspořádání orbitalů s a p_z při jejich směšování

Druhá z podmínek má složitější podstatu, a tedy i výklad, který leží mimo myšlenkový aparát, který jsme až dosud rozvinuli. Nebudeme ji proto rozebírat a seznámíme se přímo s nejběžnějšími přípustnými schématy hybridizace, která z uplatnění této podmínky vyplývají.

Formálním matematickým popisem těchto hybridizací – analogiemi vztahů (5-10) – se zabývat nebudeme.

Na obr. 5-27 je znovu znázorněna již uváděná hybridizace SP. Tvar obou HAO je vyznačen vpravo nahoře (jeden z dvojice HAO je zakreslen plně, druhý čárkovaně). V dolní části obrázku je vedle energetického schématu dvojicí šipek vyznačena orientace neobjemnějších částí obou vzniklých HAO. Tím jsou vyjádřeny směry, ve kterých budou oba HAO nejnáze vytvářet vazby σ

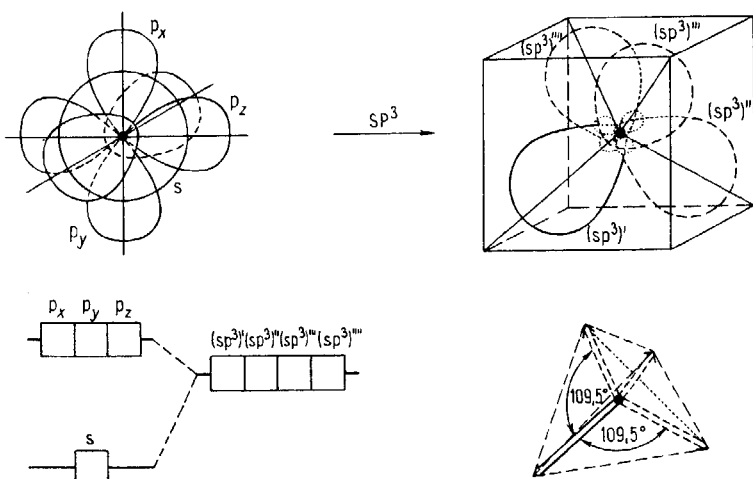
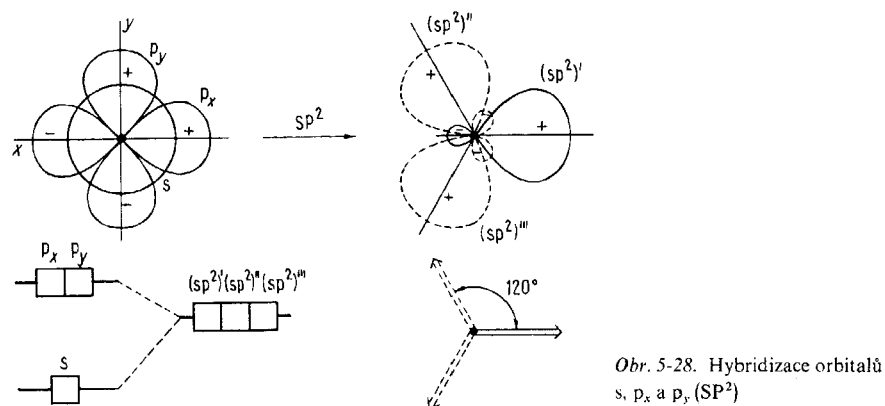


Obr. 5-27. Hybridizace orbitalů s a p_z (SP)

¹⁾ Viz odd. 4.5 a obr. 4-12.

překryvem s jinými vhodnými AO nebo HAO ostatních atomů. Je zřejmé, že hybridizace SP vytváří podmínky ke vzniku lineárního uspořádání dvojice vazeb σ .

Obrázek 5-28 zcela analogickým způsobem znázorňuje hybridizaci SP^2 . Tímto symbolem se vyjadřuje smíšení jednoho orbitalu s a dvou orbitalů p (jmenovitě p_x a p_y). Vidíme, že vznikají tři degenerované HAO (jeden je zakreslen plně, ostatní dva čárkovaně) a jsou vytvářeny podmínky pro vznik tří vazeb σ ležících v jediné rovině a svírajících spolu úhel 120° .



Hybridizace SP^3 je znázorněna na obr. 5-29. Čtyři AO (s , p_x , p_y , p_z) jsou transformovány na čtveřici degenerovaných HAO (jeden je zakreslen plnou čarou, ostatní čárkovaně), které od jádra atomu směřují svými „lalky“ do vrcholků geometrického útvaru zvaného čtyřstěn čili tetraedr (lze jej velmi jednoduše odvodit z tvaru krychle).

Pro úplnost ještě uvedeme, že v jistých situacích předpokládáme i možnost míšení dvou orbitalů s (o různém n), které vede ke vzniku dvojice HAO podobných svou symetrií orbitalu typu s

Tabulka 5-5. Hybridizace s účastí orbitalů d

Hybridizace	Užité AO	Energetické schéma	Směry vývinu HAO, název geometrického tvaru	Počet HAO
SD^3	$n(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$ ns			4
D^3S	ns $(n-1)(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$		čtyřstěn (tetraedr)	
SP^2D	$n d_{x^2-y^2}$ $n(p_x, p_y)$ ns			4
DSP^2	$n(p_x, p_y)$ ns $(n-1) d_{x^2-y^2}$		čtverec (tetragon)	
$SP^3D_{z^2}$	$n d_{z^2}$ $n(p_x, p_y, p_z)$ ns			
$D_{z^2}SP^3$	$n(p_x, p_y, p_z)$ ns $(n-1) d_{z^2}$		trojboký dvojjehlan (trigonální bipyramida)	5
$SP^3D_{x^2-y^2}$	$n d_{x^2-y^2}$ $n(p_x, p_y, p_z)$ ns			
$D_{x^2-y^2}SP^3$	$n(p_x, p_y, p_z)$ ns $(n-1) d_{x^2-y^2}$		čtyřboký jehlan (tetragonální pyramida)	
SP^3D^2	$n(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$ $n(p_x, p_y, p_z)$ ns			6
D^2SP^3	$n(p_x, p_y, p_z)$ ns $(n-1)(d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$		osmistěn (oktaedr)	

(hybridizace S^2), i možnost vzájemného míšení dvou orbitalů p (o stejném n) za vzniku dvou HAO, jejichž symetriály spolu svírají úhel 90° (hybridizace P^2), apod.

V popisu vazby ve sloučeninách velké skupiny prvků má významnou úlohu překryv orbitalů d . Nejčastěji si lze představit, že dochází k překryvu HAO, na jejichž vzniku se podílely orbitály typu d . Za účasti orbitalů d se vázou atomy prvků, které mají orbitály d částečně zaplněné elektrony (přechodné kovy) nebo mají zčásti zaplněné orbitály p ležící energeticky dostatečně blízko neobsazených orbitalů d (prvky skupin B). Pět nejdůležitějších typů hybridizace s účastí orbitalů d ukazuje tab. 5-5. Vzniklé HAO v ní nejsou zobrazeny. Je pouze šipkami znázorněn směr jejich maximálního prostorového vyvinutí a jsou zakresleny a pojmenovány geometrické tvary, které lze systému HAO přiřadit. V tabulce jsou pro označení každého typu hybridizace užity dva symboly, lišící se od sebe pořadím písmen (D^3S a SD^3 , DSP^2 a SP^2D atd.). Tímto způsobem lze vyjadřovat, které AO se směřování účastní. Zachováme-li pořadí symbolů S, P, D, \dots (podle rostoucího vedlejšího kvantového čísla $l = 0, 1, 2, \dots$), ukazujeme tím, že všechny hybridizující AO mají totéž hlavní kvantové číslo (např. $4s + 4p_x + 4p_y + 4d_{x^2-y^2} = SP^2D$). Změníme-li toto pořadí, pak orbital, který se v symbolu hybridizace objevuje dříve, než odpovídá jeho vedlejšímu kvantovému číslu, je AO s hlavním kvantovým číslem o jednotku menším (např. $3d_{x^2-y^2} + 4s + 4p_x + 4p_y = DSP^2$). Energetická schémata procesu hybridizace uvedená ve středním sloupci tabulky znázorňují vždy obě možné cesty vzniku hybridizovaných orbitalů.

V tab. 5-5 si povšimneme především toho, že na rozdíl od hybridizací SD^3, SP^2D , jež vedou ke vzniku čtyř a hybridizace SP^3D^2 ke vzniku šesti zcela energeticky ekvivalentních HAO, jsou HAO vzniklé hybridizací v systému pěti AO, tj. SP^3D ($SP^3D_{z^2}$ a $SP^3D_{x^2-y^2}$), částečně *neekvivalentní*¹⁾. Prostorové vyvinutí HAO (znázorněné v pravém sloupci tab. 5-5) formálně objasňuje příčinu tohoto jevu. Vzniklé tři *ekvatoriální* (equator – rovník) a dva *axiální* (axis – osa) HAO při hybridizaci $SP^3D_{z^2}$, právě tak jako čtyři *základnové* HAO a jediný *vrcholový* HAO u hybridizace $SP^3D_{x^2-y^2}$, nejsou rovnocenné z hlediska geometrického. V důsledku toho není vliv jednotlivých výchozích AO na tvar, a tedy ani na energii vznikajících HAO stejný. HAO vzniklé hybridizací SP^3D nejsou proto degenerovány 5krát; část jejich degenerace je, jak říkáme, sejmuta za vzniku 3krát a 2krát ($SP^3D_{z^2}$), resp. 4krát a 1krát ($SP^3D_{x^2-y^2}$) degenerovaných souborů HAO.

Představy hybridizace AO nyní využijeme k názornému výkladu vazby v některých víceatomových molekulách²⁾.

● Vazba v molekule hydridu beryllnatého BeH_2

Atom Be v základním stavu vytváří svou elektronovou konfigurací $1s^2 2s^2$ zdánlivě podmínky k překryvu dvojice orbitalů $2p^0$ s orbitály $1s^1$ vodíku, jak je uvedeno na obr. 5-30. Vazby $Be-H$ by spolu měly svírat pravý úhel, měly by být jednoelektronové a molekula BeH_2 by měla být paramagnetická (v důsledku přítomnosti dvou nepárových elektronů).

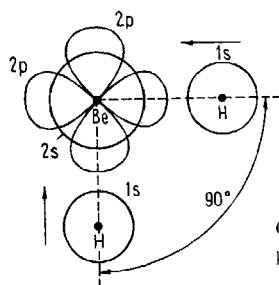
Nic takového však nepozorujeme. Molekula BeH_2 v plynném stavu má lineární uspořádání $H-Be-H$ a je diamagnetická, neboť všechny její elektrony jsou spárované. Představujeme si proto, že na atomu beryllia dochází k hybridizaci SP (mísí se orbitály $2s$ a $2p_z$). Tím je vytvářen předpoklad k lineárním uspořádáním vazeb i k tomu, aby tyto vazby byly obsazeny vždy jedním elektronovým párem. Vznikající překryv i příslušný diagram MO jsou znázorněny na obr. 5-31.

Můžeme formálně předpokládat, že atom Be přechází při tvorbě molekuly BeH_2 po dodání tzv. *promoční energie* (energie potřebné k rozpárování obou elektronů na orbitalu $2s$ a k jejich

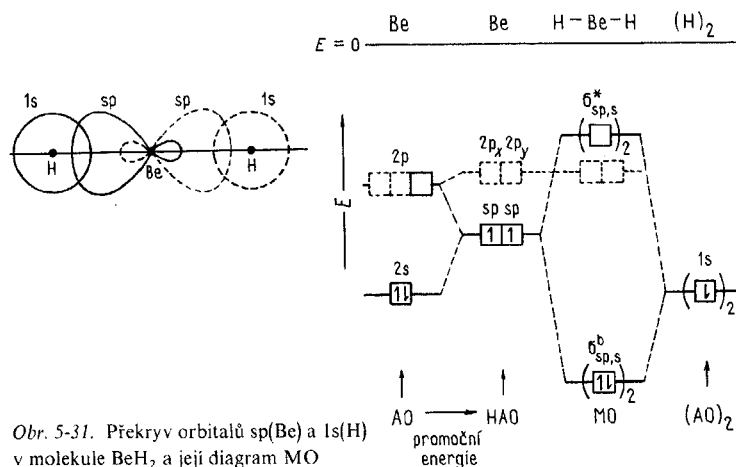
¹⁾ Totéž platí pro systém s účastí orbitalů $(n-1)d$, tj. s pořadím písmen v symbolu hybridizace $D\dots S\dots P$.

²⁾ Klasická teorie MO-LCAO objasňuje vazbu v těchto molekulách (bez využití představy hybridizace AO) jen překryvy v systému složitých lineárních kombinací AO a delokalizací vznikajících MO (a tím i vazeb) po celém skeletu molekul. Tento postup je zejména pro začátečníka velmi málo názorný.

vynesení na dvakrát degenerovanou hladinu orbitalů sp) do tzv. vazebného stavu, v němž již může vytvořit dvě rovnocenné vazby s oběma atomy vodíku. Dva elektronové páry na orbitalech $\sigma_{sp,s}^b$ vytvářejí dvojici vazeb typu σ s řádem 1. Orbitály $2p_x$ a $2p_y$, lokalizované na atomu Be, zůstávají prázdné. Zaplněný vnitřní orbital $1s^2$ atomu Be není v diagramu MO znázorněn.



Obr. 5-30. Zdánlivá možnost překryvu AO Be a H při vzniku molekuly BeH_2



Obr. 5-31. Překryv orbitalů $sp(Be)$ a $1s(H)$ v molekule BeH_2 a její diagram MO

● Vazba v molekule fluoridu boritého BF_3

Také v této molekule při názorném výkladu její vazby předpokládáme, že dochází k hybridizaci původních AO boru. Hybridizují orbitály $2s + 2p_x + 2p_y$ (hybridizace SP^2). Tři vzniklé orbitály sp^2 se překrývají s orbitály $2p_z$ tří atomů fluoru. Na obr. 5-32 je tento překryv znázorněn spolu s příslušným zjednodušeným diagramem MO. Současně je na obrázku ukázána zvolená orientace souřadných os.

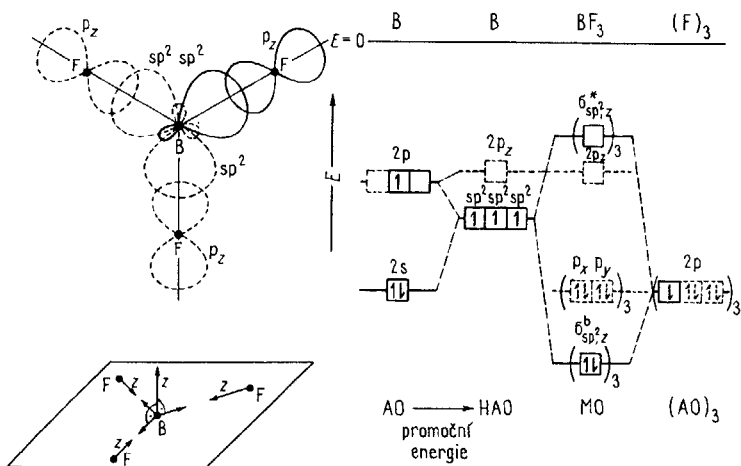
Molekula je rovinná, orbital $2p_z$ atomu boru, kolmý k rovině molekuly, se na tvorbě vazby σ nepodílí¹⁾. Vnitřní orbitály atomů B a F nejsou v diagramu znázorněny.

● Vazba v molekule methanu CH_4

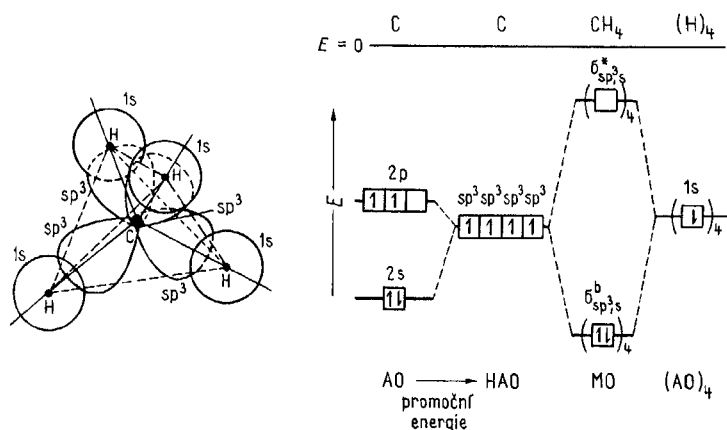
Molekula CH_4 je typickým příkladem uskupení atomů s hybridizací SP^3 na středovém atomu. Hybridizované orbitály sp^3 směřují z atomu uhlíku do vrcholků pravidelného tetraedru a svírají

¹⁾ Zapojuje se však do tvorby delokalizované vazby π , obdobné vazbě v butadienu (str. 109). Úplný popis vazebných interakcí v molekule BF_3 uvedeme v systematické části při výkladu chemie boru (str. 401).

spolu úhly $109,5^\circ$. „Laloky“ hybridizovaných orbitalů atomů C se překrývají s orbitaly $1s$ atomů H. Molekula má tvar tetraedru. Její čtyři vazby σ jsou geometricky i energeticky naprosto rovnocenné, mají řád 1, a čtyři orbitaly $\sigma_{sp^3,s}^b$ jsou obsazeny osmi elektrony. Překryv v molekule a jemu odpovídající jednoduchý diagram MO je ukázán na obr. 5-33. Vnitřní AO $1s^2$ atomu C není v diagramu MO znázorněn.



Obr. 5-32. Schematické znázornění jednoduché představy překryvu v molekule BF_3 , volba souřadného systému a diagram MO molekuly BF_3

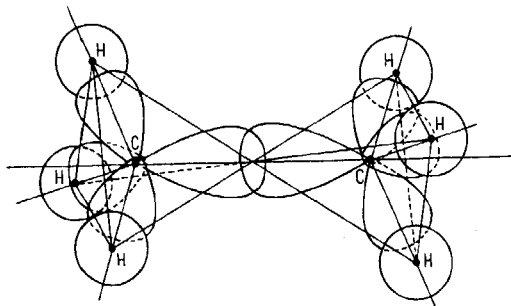


Obr. 5-33. Překryv v molekule CH_4 a její diagram MO

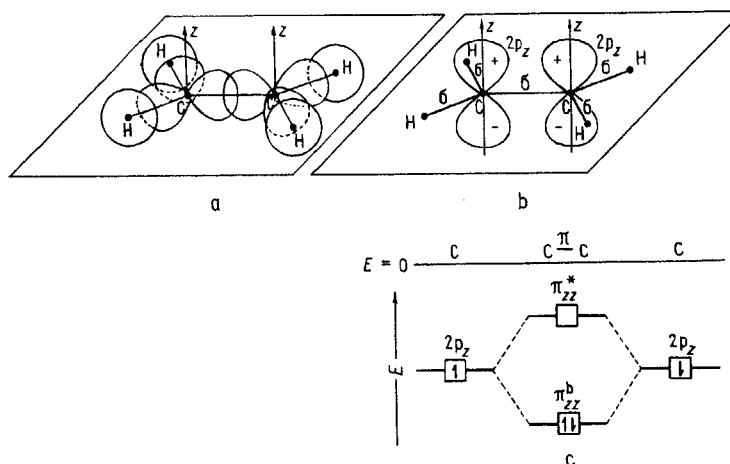
● Vazba v molekule ethanu CH_3CH_3

Hybridizace na obou atomech uhlíku je SP^3 a vede k tetraedrickému uspořádání všech čtyř vazeb σ vycházejících z každého z atomů uhlíku. Každý uhlík je zcela obdobně jako u methanu obklopen čtyřmi atomy, avšak nyní to jsou vždy tři atomy H a jeden atom C. V molekule tak vzniká šest vazeb C—H typu σ a jedna vazba C—C typu σ . Geometricky si lze molekulu ethanu

představit jako dvojici tetraedrů spojených vrcholkem (obr. 5-34). Ve vazebných orbitalech těchto sedmi vazeb (šestkrát $\sigma_{sp^3,s}$, jednou σ_{sp^3,sp^3}) je umístěno celkem čtrnáct elektronů, které pocházejí z valenčních sfér obou atomů C (dvakrát 4 elektrony) a z šesti atomů H (šestkrát 1 elektron). Žádný protivazebný orbital není obsazen. Všechny vazby mají řád 1.



Obr. 5-34. Vazba v molekule ethanu



Obr. 5-35. Molekula ethylenu. a) Vazebný systém σ ; b) vazebný systém π ; c) diagram MO znázorňující interakci π v molekule

● Vazba v molekule ethenu (ethylenu) C_2H_4

Oba v molekule přítomné atomy uhlíku mají hybridizaci SP^2 , přičemž jejich orbitály $2p_z$ zůstávají nesmíšené¹⁾. Molekula jako celek je planární. Na každém atomu uhlíku je dvojice vazeb C—H, zprostředkovaných obsazenými vazebnými orbitály $\sigma_{sp^2,s}$. Jediná vazba σ , podmíněná existencí obsazeného orbitalu σ_{sp^2,sp^2} , spojuje atomy uhlíku. Uvedená skupina pěti vazeb σ vytváří tzv. vazebný systém σ molekuly ethylenu (obr. 5-35a).

Zbývající dva orbitály $2p_z$ atomů uhlíku se překrývají za vzniku vazby π (obr. 5-35b), jejíž diagram MO je rovněž uveden na obr. 5-35.

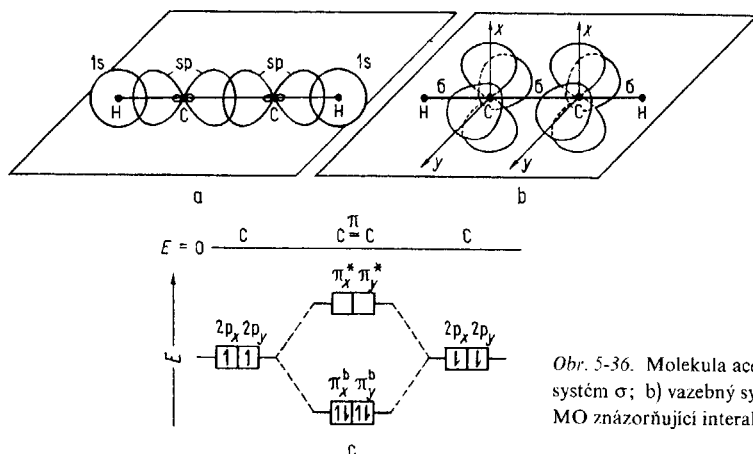
Z dvanácti elektronů pocházejících z valenčních sfér atomů tvořících molekulu (dvakrát čtyři elektrony ze dvou atomů C a čtyřikrát jeden elektron ze čtyř atomů H) je deset umístěno

¹⁾ Osa z je volena na obou atomech C v poloze kolmé na rovinu celé molekuly (viz obr. 5-35).

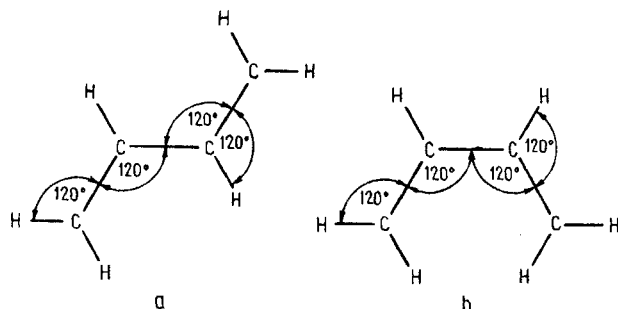
v pěti vazebných orbitalech vazeb σ a dva v orbitalu π^b vazby π . Řád vazeb C—H je 1. Řád vazby C=C je 2 (vazba $\sigma + \pi$) a délka vazby je proto podstatně menší (135 pm) než délka vazby C—C v ethanu (154 pm).

● Vazba v molekule ethinu (acetylenu) C_2H_2

Všechny čtyři atomy molekuly leží na přímce. Oba atomy uhlíku mají hybridizaci SP . Systém vazeb σ je vyznačen na obr. 5-36a, a je tedy lineární. Obsahuje jednu vazbu C—C typu σ , jež je podmíněna existencí obsazeného orbitalu $\sigma_{sp,sp}^b$, a dvojicí vazeb C—H typu σ tvořených orbitaly $\sigma_{sp,s}^b$. Nehybridizované orbitály $2p_x$ a $2p_y$, na obou atomech uhlíku se překrývají za tvorby dvojice vazeb typu π (obr. 5-36b). Řád vazby atomů uhlíku je tedy 3 a délka vazby je velmi malá (121 pm). Diagram MO vazebného systému π molekuly je třetí částí obr. 5-36.



Obr. 5-36. Molekula acetylenu. a) Vazebný systém σ ; b) vazebný systém π ; c) diagram MO znázorňující interakci π v molekule



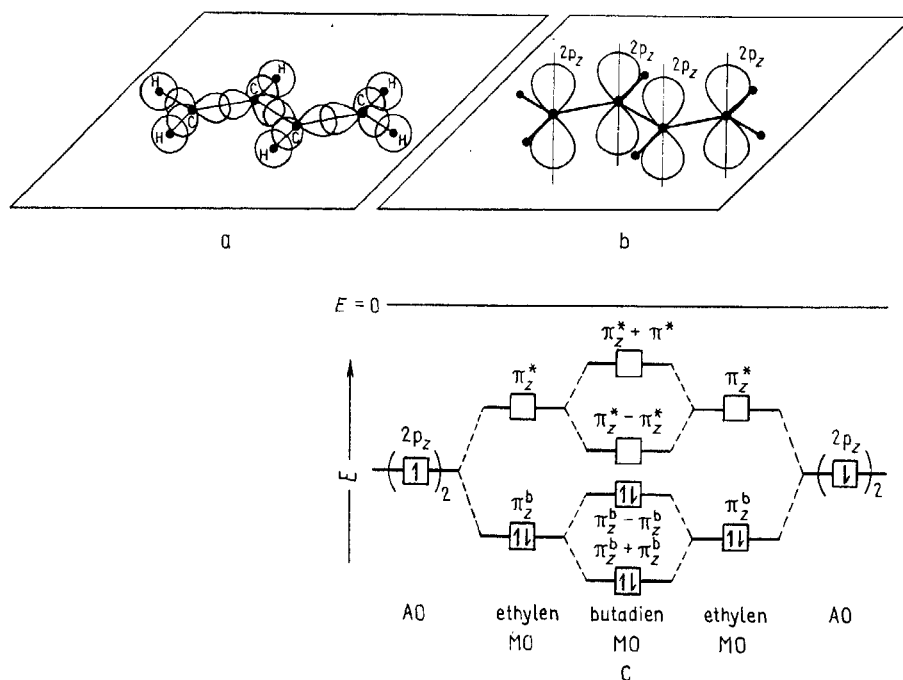
Obr. 5-37. Uspořádání molekuly 1,3-butadienu. a) Forma *trans*; b) forma *cis*

● Vazba v molekule 1,3-butadienu $CH_2=CH-CH=CH_2$

Molekula je planární, všechny její atomy leží v jediné rovině. Topologii (místopis) její struktury vyjadřují dva vzorce na obr. 5-37.

Obě formy molekul 1,3-butadienu skutečně existují. Takzvaná forma *trans* je stálá při vyšších, forma *cis* při nižších teplotách. Vazbu v těchto molekulách lze popsat shodným způsobem. Budeme

proto dále věnovat pozornost pouze formě *trans*. Skutečnost, že všechny úhly vazeb v molekule se blíží 120° , svědčí o hybridizaci sp^2 na atomech uhlíku. Překryvem HAO sp^2 atomů C s orbitaly $1s$ atomů H vznikají vazby C—H typu σ , překryv sp^2-sp^2 tvoří vazby mezi uhlíky. Systém vazeb σ molekuly *trans*-1,3-butadienu ukazuje obr. 5-38a. Je tvořen šesti vazbami C—H a třemi vazbami C—C a je obsazen 18 elektrony. Zbylé čtyři vazebné elektrony jsou umístěny do systému vazeb π (molekula obsahuje celkem 22 vazebných elektronů). Vazba π v molekule 1,3-butadienu je tvořena překryvem čtyř orbitalů $2p_z$, které zůstaly nehybridizovány na všech čtyřech atomech uhlíku (obr. 5-38b). Čtyři AO se spolu překryjí za vzniku čtyř MO, z nichž dva mají vazebný a dva protivazebný charakter. Poprvé se tak setkáváme s typem vazby odlišným od všech předcházejících.



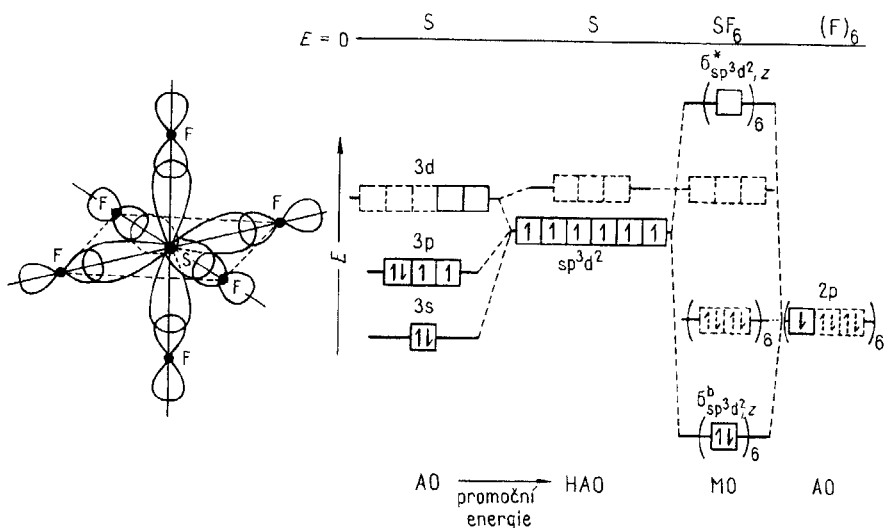
Obr. 5-38. Molekula *trans*-1,3-butadienu. a) Vazebný systém σ ; b) vazebný systém π ; c) diagram MO vazebné interakce π

Vazba π v molekule 1,3-butadienu není lokalizována mezi dva zcela určité atomy, nýbrž rozprostřena po řetězci čtyř atomů. Říkáme, že je *delokalizovaná*. Delokalizace vazby se projevuje tím, že všechny tři vazby C—C v molekule jsou prakticky stejně dlouhé (obr. 5-38b). Energie MO 1,3-butadienu lze získat lineární kombinací vlnových funkcí původních AO $2p_z$. Poněvadž jsme se nezabývali pravidly symetrie, která ovlivňují vytváření lineárních kombinací ve větším počtu AO, představíme si zjednodušeně, že molekula butadienu vzniká splynutím dvou molekul ethylenů (za eliminace molekuly H_2). Lineární kombinace MO π_z^b a π_z^* obou molekul ethylenů vytvoří diagram MO vazebné interakce π 1,3-butadienu, jak jej uvádí obr. 5-38.

Přítomnost delokalizované vazby typu π předpokládáme u řady látek, např. takových, které mají systém tzv. konjugovaných dvojných vazeb.

● Vazba v molekule fluoridu sírového SF₆

Molekula má tvar oktaedru, v jehož středu je atom síry. Izolovaný atom síry má elektronovou konfiguraci 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁴. Jeho valenční sféra je tvořena zčásti zaplněnou třetí kvantovou sférou, ve které jsou (elektrony neobsazené) orbitály 3d. Lze tedy předpokládat hybridizaci SP³D², vytvářející šestici HAO směřujících do vrcholů pravidelného oktaedru. Překryvem s orbitály 2p fluoru vzniká molekula SF₆ s šesti vazbami σ, jež znázorňuje obr. 5-39 spolu s diagramem MO molekuly.



Obr. 5-39. Překryv v molekule SF₆ a její diagram MO

5.7 TVAR MOLEKUL SLOUČENIN NEPŘECHODNÝCH PRVKŮ

Vyšetřit teoretickým výpočtem geometrické rozmístění jader atomů určité víceatomové molekuly na základě přístupu MO-LCAO je velmi náročný úkol, ve složitějších případech dosud většinou neřešitelný ani s použitím počítačové techniky¹⁾.

Při názorném zjednodušeném objasňování tvarů molekul nepomáhá ani představa hybridizace. U neznámé molekuly, nemáme-li rozsáhlejší chemické zkušenosti, jen s obtížemi odhadujeme typ hybridizace středového atomu, a tím i celkovou konfiguraci molekuly. Běžný je naopak obrácený postup, kdy se na základě experimentálně prokázané konfigurace molekuly navrhuje „vhodný“ typ hybridizace a překryvy, které vysvětlují její vazbu.

Existuje však zjednodušený teoretický přístup k problému geometrie molekuly, který nám dovoluje bez obtíží předpovídat konfiguraci molekul. Kvalitativní odhad přitom pozoruhodně souhlasí s geometrickými parametry molekul nalezenými experimentálně.

Tento přístup se nazývá *modelem geometrie molekul sloučenin nepřechodných prvků* a podle

¹⁾ V praxi je daleko snazší zjišťovat tvar molekuly experimentálně, vhodně zvolenou metodikou. Dnes již byla určena geometrie prakticky všech známých molekul. Řeší se pouze geometrické uspořádání některých velmi složitých molekul, zpřesňují se některé podrobnosti geometrie molekul a je objasňována konfigurace složitějších uskupení atomů v krystalech a roztocích.

Tabulka 5-6. Tvary molekul odvozené z modelu VSEPR

Prostorová orientace elektronových párů	Název tvaru	Znázornění tvaru molekuly		Počet elektronových párů 6
	Počet elektronových párů 6+n	Symbol molekuly		Počet elektronových párů n
lineární 2 elektro- nové páry	lineární 1 ABE	lineární 1 A—B	lineární 2 B—A—B	2 AB ₂ 0
	rovnostranný trojúhelník 3 elektro- nové páry	lineární 1 ABE ₂	lomený 2 AB ₂ E	trojúhelník 3 AB ₃
tetraedr 4 elektro- nové páry	lineární 1 ABE ₃	lomený 2 AB ₂ E ₂	trojúhelník 3 AB ₃	2 2 0
	trigonální pyramida AB ₃ E	trigonální pyramida 3 AB ₃ E	tetraedr 4 AB ₄	3 1 0
	trigonální bipyramida 5 elektro- nových párů	lineární 1 ABE ₄	lineární 2 AB ₂ E ₃	tvar T 3 AB ₃ E ₂
oktaedr 6 elektro- nových párů	deformovaný tetraedr AB ₄ E	trigonální bipyramida 5 AB ₅		4 1 0
	oktaedr 1 ABE ₅	lineární 2 AB ₂ E ₄	tvar T 3 AB ₃ E ₃	5 4 3
	čtverec 4 AB ₄ E ₂	tetragonální pyramida 5 AB ₅ E	oktaedr 6 AB ₆	4 1 0

základní představy, s níž se pracuje, je označován zkratkou VSEPR¹⁾. Vznik modelu je spojen se jmény Sidgwick, Powell, Melish, Linnett, Fowles, Gillespie a Nyholm. Jeho užití je oprávněné u neiontových molekul sloučenin nepřechodných prvků. Neumožňuje vysvětlovat jiné vlastnosti molekul než jejich geometrii, a nelze jej proto považovat za samostatnou teorii chemické vazby.

Model VSEPR vychází z předpokladu, že tvar molekuly je určen *situací na středovém atomu* (resp. několika středových atomech) molekuly.

O tvaru molekuly rozhoduje především *číslo udávající součet počtu vazebných elektronových párů typu σ a počtu elektronových párů nevazebných (označíme je n), umístěných na středovém atomu molekuly*. Přitom se přihlíží jen k párům na orbitalech σ^b , jejichž vazebné působení není kompenzováno plným obsazením příslušného orbitalu σ^* .

Platí toto základní pravidlo:

1. *Elektronové páry σ a n středového atomu molekuly se vždy rozmístí do prostoru tak, aby byly co nejdále od sebe a měly minimální energii*. Jejich polohou je určen základní tvar molekuly. Přítomnost elektronových párů typu π je pro určení základního tvaru bezvýznamná.

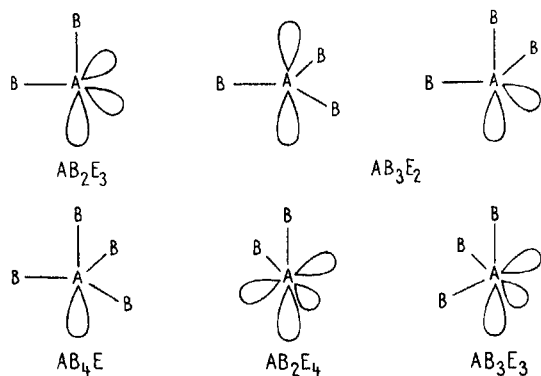
Dále se uplatňují pravidla, která umožňují podle některých podružnějších okolností „doladit“ základní nalezený tvar svíráním a rozevíráním některých úhlů na očekávané reálné uspořádání molekuly. Jsou to tato pravidla:

2. *Nevazebný elektronový pár n odpuzuje ostatní elektronové páry více než vazebný pár σ* .
 3. *U dvojných a trojných vazby jsou elektronové páry σ provázeny elektronovými páry typu π* . Vzniklé dvojice ($\sigma + \pi$) nebo trojice ($\sigma + \pi_1 + \pi_2$) *více odpuzují ostatní elektronové páry než samotný pár σ* .

4. *Odpuzování sdílených elektronových párů závisí na rozdílech v elektronegativitě obou atomů*.

● Základní prostorové rozložení elektronových párů σ a n

Z prvního pravidla vyplývá, že elektronové páry se chovají tak, jako by se vzájemně odpuzovaly. To je v souladu s Pauliho principem i záporným nábojem elektronů. Každý z elektronových párů σ a n středového atomu zaujímá určitou oblast v okolí atomu. Elektronové páry typu π přitom situaci primárně neovlivňují. Jednoduchými elektrostatickými výpočty lze zjistit, že dvojice elektronových párů má minimum energie, jsou-li páry uspořádány do *protilehlého směru* na jediné ose. Pro tři elektronové páry je nejstabilnější takové uspořádání, při kterém směřují do vrcholů *rovnostanného trojúhelníka*; pro čtyři elektronové páry je optimální směřovat do vrcholů *tetraedru*,



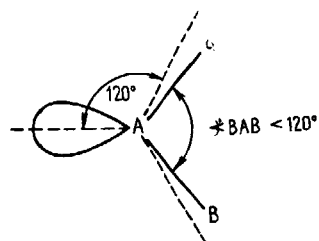
Obr. 5-40. Nerealizovatelná uspořádání některých typů molekul

¹⁾ Z angl. Valence Shell Electron Pair Repulsion – odpuzování elektronových párů valenční sféry.

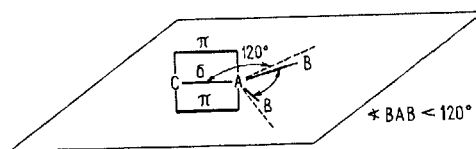
pro pět párů je vhodným geometrickým tvarem *trigonální bipyramida*. Konečně šest elektronových párů vytváří *oktaedr*. Všechny těchto pět uspořádání a tvarů i s jejich názvy a počtem elektronových párů $\sigma + n$, které je vytvářejí, uvádí levý sloupec tab. 5-6. Celá pravá strana tabulky pak ukazuje reálné tvary molekul, jež vznikají při postupném nahrazování jednotlivých elektronových párů středového atomu A na něj koordinovanými atomy B. Postupně tak přecházíme od molekul s velkým počtem ne vazebných elektronových párů n k molekulám bez ne vazebného páru n . U každého tvaru molekuly je uveden její obecný symbol, v němž velkým písmenem E a jeho indexem je vyjádřen počet přítomných ne vazebných elektronových párů n . Dále tabulka obsahuje názvy geometrických tvarů vytvářených jádru atomů bez přihlídnutí k ne vazebným elektronovým párům a počet elektronových párů $\sigma + n$. Tabulku je vhodné dobře prostudovat a povšimnout si, že v případech, kdy počet párů $\sigma + n$ je 5 nebo 6 (tj. u tvarů odvozených od trigonální bipyramidy nebo oktaedru), by bylo možno vytvořit i jiná uspořádání. Na obr. 5-40 jsou některé tyto možnosti uvedeny. Taková uspořádání se vyznačují zvýšenou energií, a proto se molekuly v těchto konfiguracích nevyskytují.

● Deformace základních tvarů molekuly

Druhé až čtvrté pravidlo modelu VSEPR vyjadřuje deformace výchozích geometrických tvarů molekul, které nastávají v důsledku toho, že elektronové páry lokalizované na středovém atomu se odpuzují rozdílně v závislosti na tom, zda jde o páry σ nebo n , zda jsou přítomny elektronové páry π a v závislosti na rozdílech v elektronegativitách atomů, které se účastní vazeb. Jednotlivé situace si objasníme na obecných příkladech.



Obr. 5-41. Deformace základního tvaru molekuly AB_2E vlivem přítomnosti elektronového páru n



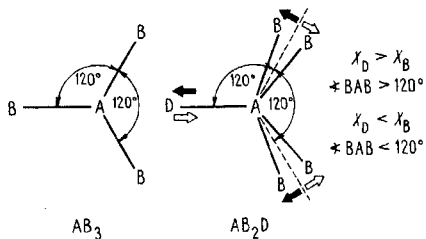
Obr. 5-42. Deformace základního tvaru molekuly AB_2C s vazbou π mezi atomy A a C

Tvar molekuly typu AB_2E , znázorněné na obr. 5-41, je odvozen od tvaru rovnostranného trojúhelníka (počet elektronových párů $\sigma + n$ je 3) s úhly mezi elektronovými páry 120° . Poněvadž odpuzování elektronového páru n je podle pravidla 2 velmi silné (silnější než repulze obou elektronových párů σ), zmenší se úhel určený atomy B, A a B na hodnotu $\angle BAB < 120^\circ$. Takto jsou deformovány všechny základní tvary, v nichž se vyskytují ne vazebné elektronové páry. Páry σ se vždy odklánějí tak, aby se vzdálily od elektronových párů n .

Obdobný jev pozorujeme u molekul, ve kterých jsou přítomné vazby π . Zvolme jako příklad molekulu typu AB_3 , jejíž jeden z atomů B je odlišný. Označíme-li jej C, je přesnější vzorec této molekuly AB_2C . Jestliže vazba A—C typu σ je provázána vazbou π , jak ukazuje obr. 5-42, je podle pravidla 3 úhel tvořený atomy B, A a B opět zmenšen ($\angle BAB < 120^\circ$). I tento jev má zcela obecnou platnost.

Vliv elektronegativity atomů na tvar molekuly, kterou tvoří, si doložíme na dvojici molekul AB_3 a AB_2D (obr. 5-43). Molekula AB_3 zaujme samozřejmě ideální tvar rovnostranného

trojúhelníka. Molekula AB_2D má stejný tvar, který je však deformován buď rozevřením, nebo sevřením úhlu atomů B, A a B podle toho, zda atom D je elektronegovnější než B, nebo naopak. Velká elektronegovita atomu D vyvolá tah elektronového páru σ vazby A—D směrem k D (černá šipka), úhel, který svírají atomy B, A a B, reaguje rozevřením (opět černé šipky). Je-li atom D méně elektronegovní než atomy B, proběhne přesně opačný děj (bílé šipky). Obdobným způsobem ovlivňují změny elektronegovity atomů tvar všech ostatních typů molekul.

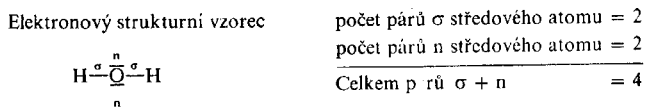


Obr. 5-43. Deformace pravidelného tvaru molekuly AB_3 při záměně jednoho atomu B atomem D

● Postup při určování tvaru molekuly

Vychází se ze znalosti počtu elektronových párů σ a n na centrálním atomu. Tuto informaci nám dává nejčastěji elektronový strukturní vzorec molekuly¹⁾. Součet párů σ a n určuje základní tvar, zastoupení párů σ tvar odvozený. Přítomností párů n , párů π a diferencí elektronegovit v případě, že koordinující atomy jsou různého druhu, jsou dány tendence k deformaci úhlů. Uvedeme několik nejjednodušších příkladů tohoto postupu. Po jejich prostudování lze bez obtíží určovat strukturu molekul dalších typů.

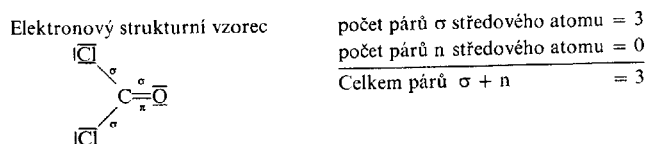
Molekula H_2O



Molekula je typu AB_2E_2 , a její tvar je proto odvozen od tvaru tetraedru (středový úhel $109,5^\circ$), ale poněvadž jen dva elektronové páry středového kyslíku jsou sdíleny s atomy vodíku, má lomený tvar (tvar V). Zvýšeným odpuzováním ne vazebných elektronových párů se úhel mezi atomy H, O a H zmenšuje, $\angle HOH < 109,5^\circ$ (experimentálně nalezeno $104,5^\circ$)



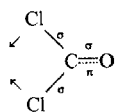
Molekula $COCl_2$ (dichlorid-oxid uhličitý, fosgen)



Tvar molekuly typu AB_2C je odvozen od rovnostranného trojúhelníku (středový úhel 120°), avšak tento tvar je deformován přítomností dvou druhů koordinujících atomů (pro elektronegovity platí $X_{Cl} < X_O$)

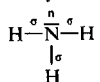
¹⁾ Postupem vedoucím k určeni elektronového strukturního vzorce se budeme zabývat v kap. 6.

a přítomnosti elektronového páru π ve vazbě C—O. Tyto dva faktory působí souhlasně a svírají úhel $\angle \text{ClCCl} < 120^\circ$ (experimentálně nalezeno $111,3^\circ$).



Molekula NH_3

Elektronový strukturální vzorec

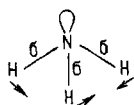


počet párů σ středového atomu = 3

počet párů n středového atomu = 1

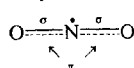
Celkem párů $\sigma + n$ = 4

Tvar molekuly typu AB_3E je trigonální pyramida odvozená od tetraedru. Úhly HNH jsou menší (proti úhlu tetraedru $109,5^\circ$) v důsledku silného odpuzování páru n . $\angle \text{HNH} < 109,5^\circ$ (experimentálně nalezeno $102,1^\circ$).



Molekula NO_2

Elektronový strukturální vzorec

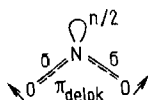


počet párů σ středového atomu = 2

počet párů n středového atomu = $\frac{1}{2}(1)$

Celkem párů $\sigma + n$ = $2\frac{1}{2}(3)$

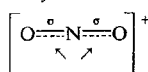
Přítomnost nepárového nevázaného elektronu je ekvivalentní přítomnosti páru n . Tvar molekuly typu $\text{AB}_2\text{E}_\frac{1}{2}$ je odvozen od rovnostranného trojúhelníka. Molekula je lomená a její základní úhel $\angle \text{ONO} = 120^\circ$ je deformován rozevřením v důsledku zvýšené repulze obou dvojic vazeb $\sigma + n$ a snížené repulze jediného elektronu na místě páru n . $\angle \text{ONO} > 120^\circ$ (experimentálně nalezeno 132°).



Model VSEPR je použitelný i pro odvozování tvaru molekulových iontů, což si ukážeme na dalších příkladech.

Molekulový ion NO_2^+ (kation nitrylu)

Elektronový strukturální vzorec

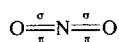


počet párů σ středového atomu = 2

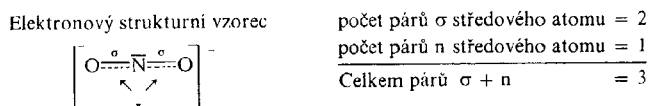
počet párů n středového atomu = 0

Celkem párů $\sigma + n$ = 2

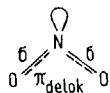
Molekulový ion typu AB_2 má lineární tvar, který nemůže být ovlivněn přítomností elektronových párů π lokalizovaných na dvou vazbách N—O. $\angle \text{ONO} = 180^\circ$ (experimentálně nalezeno 180°).



Molekulový ion NO_2^- (dusitanový anion)



Tvar aniontu AB_2E je odvozen od tvaru rovnostranného trojúhelníku, je tedy lomený (tvar V). Úhel $\angle \text{ONO}$ je rozevírán přítomností delokalizované vazby π a svírán zvýšenou repulzí páru n . Tyto dva faktory působí proti sobě. $\angle \text{ONO} \approx 120^\circ$ (experimentálně nalezeno 115°).



● Tvary molekul

Uvedeme nyní přehled všech běžných tvarů molekul, ukážeme si, kterými typy molekul jsou vytvářeny, a připojíme výčet příkladů.

1. Lineární molekuly

Lineární tvar mají samozřejmě všechny molekuly dvouatomové (tedy AB), dále molekuly typu AB_2 bez ne vazebného elektronového páru na středovém atomu A a posléze molekuly typu AB_2E_3 , odvozené od trigonální bipyramidy.

AB_2 : CO_2 , BO_2^- , HCN , HgCl_2 , HgBr_2 , HgI_2 , CdCl_2 , CdI_2 , ZnI_2 , $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$, ...

AB_2E_3 : I_3^- , ICl_2^- , XeF_2 , ...

2. Lomené molekuly

Molekuly tvaru V jsou typu AB_2E a AB_2E_2 .

AB_2E : O_3 , SO_2 , NOCl , SnCl_2 , SnBr_2 , SnI_2 , PbCl_2 , PbBr_2 , PbI_2 , ...

AB_2E_2 : H_2O , H_2S , H_2Se , H_2Te , ClO_2^- , Cl_2O , SCl_2 , SeCl_2 , ...

3. Trojúhelníkové molekuly

Rovinné trojúhelníkové uspořádání mají molekuly typu AB_3 .

AB_3 : BCl_3 , BI_3 , $\text{B}(\text{CH}_3)_2\text{F}$, GaI_3 , $\text{In}(\text{CH}_3)_3$, ...

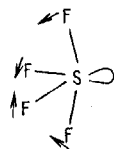
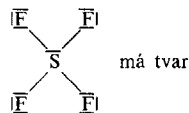
4. Tetraedrické molekuly

Pravidelným tetraedrickým tvarem (jsou-li všechny atomy B stejného druhu) se vyznačují molekuly typu AB_4 bez elektronových párů n na středovém atomu.

AB_4 : $[\text{BeF}_4]^{2-}$, $[\text{BF}_4]^-$, CCl_4 , NH_4^+ , SiH_4 , SiCl_4 , GeCl_4 , SnCl_4 , PbCl_4 , $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$,

ClO_4^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SO_2Cl_2 , AsOCl_3 , POCl_3 , ...

Tvar nepravidelného tetraedru mají molekuly typu AB_4E . Jsou odvozeny od trigonální bipyramidy. Repulze ne vazebného elektronového páru molekulu deformuje. Molekula SF_4 o elektronovém strukturálním vzorci



AB_4E : SeF_4 , TeCl_4 , R_2SeCl_2 , ...

5. Trigonálně pyramidální molekuly

Jsou typu AB_3E , jejich výchozím tvarem je tetraedr.

AB_3E : NCl_3 , PCl_3 , AsH_3 , PH_3 , SbI_3 , ClO_3^- , IO_3^- , XeO_3 , H_3O^+ , SOCl_2 , SeOBr_2 , ...

6. Trigonálně bipyramidální molekuly

Molekuly typu AB_5 mají kratší vazby ekvatoriální a delší vazby axiální. Jsou-li všechna koordinovaná místa obsazena rovnocenně, svírají ekvatoriální vazby úhel 120° , axiální vazby svírají s rovinou vazeb ekvatoriálních úhel 90° .

AB_5 : PF_5 , PCl_5 , $\text{PF}_3(\text{CN})_2$, SbCl_5 , $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{F}_3$, SOF_4 , ...

7. Molekuly tvaru T

Jejich tvar je odvozen z tvaru trigonální bipyramidy při zachování dvou ne vazebných párů v ekvatoriální poloze. Patří tedy k typu AB_3E_2 . Právě úhly tvaru T jsou vždy poněkud zmenšovány silnou repulzí elektronových párů n.

AB_3E_2 : ClF_3 , BrF_3 , $C_6H_5ICl_2$, ...

8. Oktaedrické molekuly

Jsou velmi časté a patří k typu AB_6 . Je pozoruhodné, že molekuly typu AB_6E , který jsme pro jeho neobvyklost v úvodním rozboru neuváděli a model VSEPR na ně nevztahujeme, mívají (ne však vždy) také tvar oktaedru.

AB_6 : $H_2IO_3^{2-}$, SF_6 , SCl_6 , TeF_6 , $Te(OH)_6$, $[PF_6]^-$, $[PCl_6]^-$, $[Sb(OH)_6]^-$, $[SbF_6]^-$, $[AsF_6]^-$, $[SiF_6]^{2-}$, $[Sn(OH)_6]^{2-}$, $[SnCl_6]^{2-}$, $[AlF_6]^{3-}$, ...

AB_6E : $[TeCl_6]^{2-}$, $[TeBr_6]^{2-}$, $[SbBr_6]^{3-}$, ...

9. Čtvercové molekuly

Jsou výhradně typu AB_4E_2 odvozeného z oktaedru.

AB_4E_2 : ICl_4^- , BrF_4^- , XeF_4 , ...

10. Čtvercově pyramidální molekuly

Jejich tvar se odvozuje z oktaedru, jehož jeden vrchol zaujímá elektronový pár n. Molekuly jsou tedy typu AB_5E .

AB_5E : IF_5 , $SeOCl_2(py)_2$, ...

Je velmi účelné seznámit se s geometrickými konfiguracemi nejběžnějších molekul a naučit se aplikovat model VSEPR na všech příkladech deseti uvedených tvarů.

5.8 IONTOVÉ SLOUČENINY

Setkání atomů o velmi rozdílné elektronegativitě a jejich vazebná interakce vede vždy k zřetelně asymetrickému prostorovému umístění vazebných elektronů. Na vázajících se atomech se vytvářejí elektrické náboje. Vazba získává výrazný elektrostatický charakter.

Přihlížíme-li jenom k těmto elektrostatickým silám, a nikoli k podílu kovalentnosti, a představujeme-li si zjednodušeně, že při vzniku vazeb mezi atomy dochází k úplnému přenosu elektronů a ke tvorbě iontů, dospíváme ke koncepci tzv. *iontového modelu sloučenin*.

● Iontová vazba

Iontový model vazby ve sloučeninách je jedním z nejstarších teoretických přístupů k výkladu chemické vazby a byl původně používán k výkladu vazby veškerých sloučenin. O jeho vytvoření a zpracování se zasloužili Kossel, van Arkel, Born, Haber, Landé, Madelung, Ewald, Fajans, Bethe a další.

Je velmi jednoduchý a názorný a umožňuje výklad řady vlastností určité třídy sloučenin i v moderní chemii. Musíme si však být vědomi dvou skutečností:

1. Iontový model popisuje sloučeninu tím nepřesněji, čím méně v ní převládá elektrostatický příspěvek vazby nad příspěvkem kovalentním.

2. Některé vlastnosti iontových sloučenin jsou výrazně ovlivňovány částečnou kovalentností vazby a nelze je plně objasnit pomocí iontového modelu.

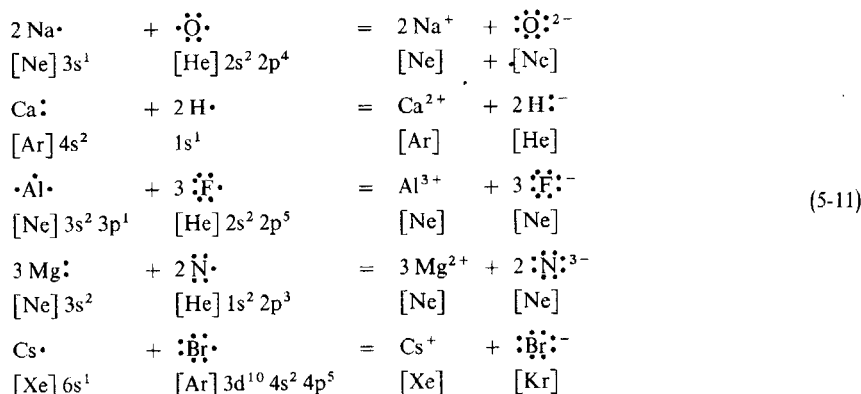
Základní myšlenkou iontového modelu chemické vazby je představa přenosu elektronů z jednoho atomu na druhý. Atomy se přitom mění v nabitě částice – *ionty*. Atom, který získává jeden nebo více elektronů, nabývá záporný náboj a stává se *aniontem*. Atom, který ztratil jeden nebo několik elektronů, získává kladný náboj a stává se *kationtem*.

O atomech, jež mají sklon poskytovat elektrony, říkáme, že jsou *elektropozitivní*. Mají malou hodnotu elektronegativity a také hodnota jejich ionizační energie je malá. Jsou to především atomy kovů.

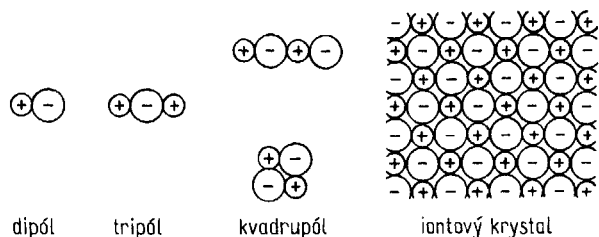
Naopak atomy přijímající elektrony označujeme jako *elektronegativní*. Mají velkou hodnotu elektronegativity i elektronové afinity a mají charakter nekovů.

Ději, při kterém atomy ztrácejí elektrony, se říká *oxidace*. Opačný děj, tj. přijetí elektronů, se nazývá *redukce*. Tvorba iontové vazby mezi původně nenabitými atomy dvou různých prvků je tedy oxidačně-redukční děj.

Vždy platí, že počet poskytovaných elektronů se musí rovnat počtu přijímaných elektronů, a že tedy vzniklá sloučenina musí být *elektroneutrální*. Tuto skutečnost vyjadřují formálně rovnice, které popisují několik příkladů tvorby iontových sloučenin z prvků. Elektrony valenčních sfér zúčastněných atomů jsou znázorněny jako tečky. U každé rovnice je uvedena elektronová konfigurace zanikajících atomů i vznikajících iontů.



Je vidět, že tvořící se ionty mají v uvedených příkladech *elektronovou konfiguraci vzácných plynů*. Primární příčinou naznačených dějů je tedy vznik vysoce stabilních elektronových konfigurací. Právě tak přispívá k jejich uskutečnění i další výrazné snížení energie celého původního systému atomů, ke kterému dochází, protože vzniklé ionty se sdružují do pravidelných prostorových mříží – *iontových krystalů*.



Obr. 5-44. Asociace iontů

Elektrostatický charakter vazby mezi ionty je příčinou její směrové nespecifičnosti. Elektrostatická síla působící mezi ionty nezávisí na jejich vzájemné orientaci, nýbrž pouze na vzdálenosti mezi nimi. Proto každá vzniklá iontová „molekula“ (např. dvojice iontů Na^+ a F^-) představuje elektrický dipól, který silově působí na další ionty, a tak se posléze „molekula“ rozrůstá. Vznikají útvary znázorněné na obr. 5-44, které přecházejí v neohraničeně rostoucí iontový krystal.

● Elektronová konfigurace iontů

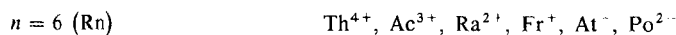
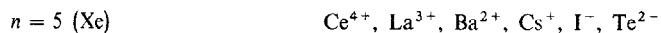
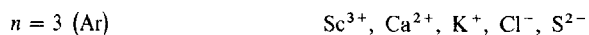
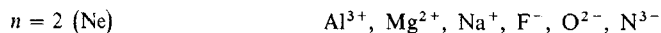
Stabilní elektronové konfigurace iontů jsou nejčastěji izoelektronové s konfigurací elektronového obalu některého vzácného plynu. Ukázali jsme to na příkladech v rovnicích (5-11). Vedle

toho jsou u kationtů stála ještě některá jiná uspořádání. Přehled všech stabilních elektronových konfigurací si nyní uvedeme:

1. Ionty s konfigurací vzácného plynu $1s^2$ (He)



2. Ionty s konfigurací dalších vzácných plynů $ns^2 np^6$; konfigurace oktetu ($2 + 6 = 8$)



3. Kationty s konfigurací $ns^2 np^6 nd^{10}$; konfigurace tzv. pseudovzácného plynu, elektronová osmnáctka ($2 + 6 + 10 = 18$)



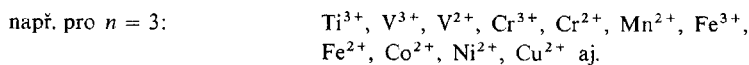
4. Kationty s konfigurací $ns^2 np^6 nd^{10} (n+1)s^2$; konfigurace inertního elektronového páru, elektronová dvacítká ($2 + 6 + 10 + 2 = 20$)



Do této skupiny lze zařadit i dvouatomový ion Hg_2^{2+} .

5. Kationty s nepravidelnou elektronovou konfigurací

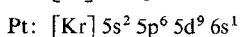
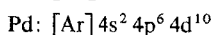
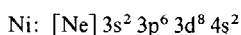
a) ionty přechodných prvků s neúplně obsazenými orbitaly nd



b) ionty lanthanoidů a aktinoidů, jež obsahují orbitaly $4f$ a $5f$,



Mimo konfigurace izoelektronové se vzácnými plyny jsou tedy u kationtů stálé konfigurace elektronové osmnáctky $ns^2 np^6 nd^{10}$, izoelektronové s tzv. „pseudovzácnými plyny“, tj. Ni, Pd, Pt. Samotné atomy Ni, Pd a Pt mají ovšem elektronovou konfiguraci



jež se od konfigurace $ns^2 np^6 nd^{10}$ u Ni a Pt odlišují. U atomu Ni je dvojice elektronů v orbitalu $4s$ a v orbitalu $3d$ je jen 8 elektronů, u atomu Pt je jeden elektron v orbitalu $6s$ a v orbitalu $5d$ je 9 elektronů. U řady iontů je stabilní též uspořádání $ns^2 np^6 nd^{10} (n+1)s^2$, izoelektronové

s obalem atomů Zn, Cd a Hg. Těto konfiguraci, nazývané *elektronová dvacítká*, se též podle elektronového páru $(n + 1)s^2$, který se mnohdy jen neochotně odštěpuje, říká *konfigurace inertního elektronového páru*.

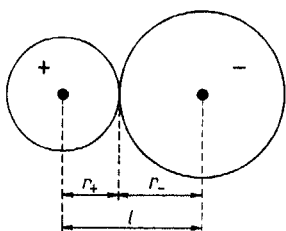
Relativní stálost kationtů s nepravidelnou strukturou elektronového obalu je výsledkem složitých efektů. Objasníme si ji až při výkladu chemie přechodných kovů.

Stabilitu všech uvedených elektronových struktur iontů je třeba chápat v tom smyslu, že jejich vznik představuje z energetického hlediska optimální rozmístění valenčních elektronů, které má systém vázajících se atomů k dispozici. Uvedené konfigurace již nejsou náchylné k dalším redistribucím elektronů mezi atomy. Nepřijímají ani neuvolňují elektrony, neboť samy představují uspořádání s minimálním obsahem energie.

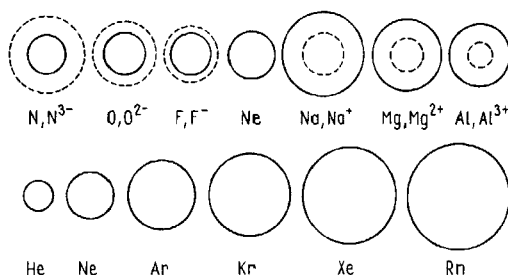
● Poloměry iontů

Elektronový obal iontu, právě tak jako elektronový obal atomu, je zcela difúzní. Proto pojem poloměr iontu, stejně jako poloměr atomu, nemá přesný fyzikální smysl.

Přitom mezijaderné vzdálenosti iontů v iontových krystalech jsou snadno experimentálně zjištělné. Bylo proto dohodnuto, že vzdálenost mezi středy dvou opačně nabitých iontů bude pokládána za součet poloměru kationtu a poloměru aniontu (obr. 5-45).



Obr. 5-45. Poloměr kationtu a aniontu



Obr. 5-46. Srovnání účinku náboje a hmotnosti iontů a atomů na jejich poloměry (atomy plně, ionty čárkovaně)

Experimentálním proměřením¹⁾ velkého počtu mřížek různých iontových krystalů a volbou určitého základu byl vytvořen systém iontových poloměrů prakticky všech prvků. Hodnoty poloměrů iontu jsou pozoruhodně konstantní, obzvláště srovnáváme-li sloučeniny s analogickou strukturou krystalové mřížky. Nicméně experimentálně nalezené iontové poloměry jsou poněkud závislé na povaze a zejména na počtu opačně nabitých iontů, jež daný ion obklopují. Soubory tabelovaných iontových poloměrů se pak obvykle uvádějí pro velmi častý případ, kdy ion je v mřížce obklopen šesti opačně nabitými partnery (má koordinační číslo 6). Pro jiné způsoby koordinace je nutné hodnoty poloměrů iontů přesně korigovat. V tab. 5-7a, b, c jsou takovéto poloměry některých nejběžnějších iontů uvedeny formou periodické tabulky s vyznačením stabilních elektronových konfigurací.

Z tabulky a zejména z obr. 5-46, kde jsou některé poloměry iontů znázorněny graficky a doplněny vyjádřením poloměrů neutrálních atomů, vyplývají tyto závěry:

1. Vliv náboje na poloměr iontu je velmi výrazný, mnohem výraznější než např. vliv jeho atomového čísla.

2. Kationty jsou vždy menší než příslušné atomy, neboť vlivem přebytku pozitivního náboje jádra jsou jejich orbitály staženy blíže k jádru.

3. Anionty jsou naopak vždy větší než příslušné atomy, poněvadž zvýšená elektronová repulze oddaluje orbitály od jádra.

¹⁾ Zejména metodami rentgenostrukturní analýzy.

Tabulka 5-7a. Poloměry iontů s elektronovou konfigurací vzácného a pseudovzácného plynu (hodnoty jsou udány v pm)

	H ⁻															He		
He	Li ⁺ Be ²⁺														B ³⁺	O ²⁻ F ⁻		Ne
	68	30													20	145	133	
Ne	Na ⁺ Mg ²⁺														Al ³⁺ Si ⁴⁺ P ⁵⁺	S ²⁻ Cl ⁻		Ar
	98	65													45 38 35	190 181		
Ar	K ⁺ Ca ²⁺		Sc ³⁺ Ti ⁴⁺ V ⁵⁺ Cr ⁶⁺											Ni	Cu ²⁺ Zn ²⁺ Ga ³⁺ Ge ⁴⁺ As ⁵⁺	Se ²⁻ Br ⁻	Kr	
	133	99	78 68 50 45											95 70 60 54 45	202 196			
Kr	Rb ⁺ Sr ²⁺		Y ³⁺ Zr ⁴⁺ Nb ⁵⁺ Mo ⁶⁺											Pd	Ag ⁺ Cd ²⁺ In ³⁺ Sn ⁴⁺ Sb ⁵⁺	Te ²⁻ I ⁻	Xe	
	148	110	90 77 67 59											126 92 85 71 55	222 219			
Xe	Cs ⁺ Ba ²⁺														Pt	Au ⁺ Hg ²⁺ Tl ³⁺ Pb ⁴⁺		Rn
	167	129													137 105 91 72			
	↑ ns ² np ⁶												↑ ns ² np ⁶ nd ¹⁰		ns ² np ⁶ ↑			

Tabulka 5-7b. Poloměry iontů s elektronovou konfigurací inertního elektronového páru a s nepravidelnými konfiguracemi (hodnoty jsou udány v pm)

	Cr ³⁺ Mn ²⁺ Fe ²⁺ Co ²⁺ Ni ²⁺ Cu ²⁺						Zn	Se ⁴⁺			
	55	80	75	72	68	64		72			
								Te ⁴⁺			
								84			
								Bi ³⁺			
							Hg	Tl ⁺ Pb ²⁺			
								151 117 116			
	↑ nepravidelné elektronové konfigurace						↑ ns ² np ⁶ nd ¹⁰ (n+1) s ²				

Tabulka 5-7c. Poloměry iontů lanthanoidů a aktinoidů (hodnoty jsou udány v pm)

La ³⁺	Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Pm ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺	Lu ³⁺										
104	102	100	99	98	97	97	95	94	92	91	90	89	87	85										
Ce ⁴⁺		Pr ⁴⁺				Eu ²⁺																		
87		85				108																		
Pa ⁴⁺					U ⁴⁺					Np ⁴⁺					Pu ⁴⁺					Am ⁴⁺				
91					89					88					86					85				

Důsledkem platnosti těchto pravidel je zjištění, že ve skupině izoelektronových kationtů je vždy nejmenší ten ion, který má největší kladný náboj (např. $\text{Ti}^{4+} < \text{Sc}^{3+} < \text{Ca}^{2+} < \text{K}^+$). Naproti tomu anion o největším náboji ve skupině izoelektronových iontů je nejobtjemnější (např. $\text{P}^{3-} > \text{S}^{2-} > \text{Cl}^-$).

Dále platí tato pravidla:

4. U prvků obdobné elektronové konfigurace vzrůstá poloměr jejich iontů s rostoucí hodnotou hlavního kvantového čísla n jejich valenční sféry (např. $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ nebo $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$).

5. Tvoří-li atom více kationtů, je ion s největším nábojem nejmenší (např. $\text{Fe}^{2+} > \text{Fe}^{3+}$).

6. U stejně nabitých kationtů přechodných prvků obsahujících orbitaly d se iontové poloměry s rostoucím atomovým číslem jen nevýrazně zvětšují. Zvláště blízké jsou si poloměry iontů prvků skupiny 8.

7. Poloměry iontů lanthanoidů (aktinoidů) se s rostoucím atomovým číslem mírně zmenšují.

Jev popsáný pravidlem 7. se nazývá *lanthanoidová* (resp. *aktinoidová*) *kontrakce*. Je způsoben tím, že uskupení vnějších elektronů všech těchto iontů je neměnné a ionty se od sebe liší pouze obsazením vnitřních orbitalů 4f, resp. 5f. Přitom se vzrůstajícím atomovým číslem roste kladný náboj jader jejich atomů a vnější elektrony, které rozhodují o velikosti atomu, jsou stahovány blíže k jádru.

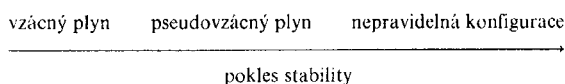
● Stabilita iontů

Schopnost iontu zachovat si svou elektronovou konfiguraci, tj. nepodléhnout další oxidačně-redukční změně, ani kovalentní vazebné interakci při setkání s jinými soubory částic (molekul a iontů), se často označuje jako jeho stabilita.

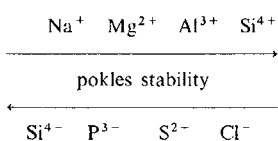
Pohotovost iontů k oxidačně-redukčním změnám vyplývá zejména z jejich elektronové konfigurace. Ionty, které mají konfiguraci vzácného plynu nebo elektronové osmnáctky obvykle jeví jen malý sklon k oxidačně-redukční změně. Výrazná naproti tomu bývá tato tendence u iontů, které mají nepravidelnou elektronovou strukturu.

Dispozice ke kovalentním interakcím a koordinacím se v hrubých rysech řídí těmito pravidly:

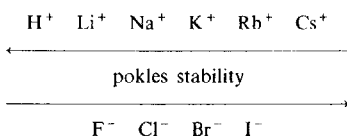
1. Ion je tím indiferentnější, čím stabilnější je jeho elektronová konfigurace:



2. čím menší má náboj:



3. čím větší (u kationtů), resp. čím menší (u aniontů) je atomové číslo (a tím i objem) atomu, z něhož ion vzniká:



Tato pravidla (i když v poněkud jiné úpravě) formuloval Fajans (1924), a bývají proto označována jako *pravidla Fajansova*.

Dnes víme, že byla (pravidlo 2 a 3) stanovena na základě velmi zjednodušujících představ o velikosti elektrostatického potenciálu na povrchu kationtu a jeho deformačním účinku na oblak vnějších elektronů u aniontů a molekul, takže je lze užívat jen k nejhrubšímu odhadu chemického chování iontů.

Víme-li například, že kation má nepravidelnou elektronovou konfiguraci, velký náboj a malý poloměr, můžeme očekávat jeho zvýšenou schopnost interagovat s mnohými molekulárními systémy. Velký kation s nábojem +1, mající konfiguraci xenonu, se naproti tomu při většině setkání s jinými molekulami bude chovat indiferentně.

● Náboj iontů

Uvedli jsme již, že u reálných iontových sloučenin má vazba mezi ionty do určité míry kovalentní charakter. Přenosy elektronů mezi atomy a tvorba iontů nejsou úplně dokončeny. Skutečné elektrické náboje vzniklých iontů se proto poněkud odlišují od nábojů, které by vytvářely v případě (nedosažitelné) sto procentní iontovosti vazby.

Pro skutečný elektrický náboj iontu se velmi často užívá název *efektivní náboj iontu*. Efektivní náboje iontů v iontových mřížkách se obtížně měří, a jsou proto známy zatím jen u nevelkého počtu sloučenin. Představu o poměrně velkých rozdílech mezi formálně předpokládanými a skutečnými náboji na iontech poskytuje tab. 5-8.

Přes uvedený velký rozdíl je účelné připisovat iontům ve sloučeninách jejich formální náboje a jim odpovídající elektronové konfigurace a poloměry. Dostí drastické zjednodušení a nepřesnosti, kterých se tak dopouštíme, nemají v jednodušších úvahách na správnost našich závěrů závažnější vliv.

Tabulka 5-8. Srovnání skutečných a formálních nábojů iontů v některých sloučeninách

Sloučenina	Ion	Formální náboj iontu	Skutečný náboj iontu
NaCl	Na ⁺	1+	+0,9
	Cl ⁻	1-	-0,9
MgO	Mg ²⁺	2+	+1,0
	O ²⁻	2-	-1,0
AlN	Al ³⁺	3+	+1,3
	N ³⁻	3-	-1,3

5.9 PARAMETRY CHEMICKÉ VAZBY

Při výkladu chemické vazby, při objasňování její podstaty a popisu jejích projevů jsme předběžně poznali několik fyzikálních vlastností a parametrů, které mohou sloužit k její charakteristice. Těmto měřitelným veličinám se říká *vlastnosti chemické vazby*. Nyní si jich znovu systematicky povšimneme, seznámíme se s jejich numerickým vyjadřováním a na příkladech si ukážeme, jakých hodnot nabývají u nejběžnějších vazeb.

● Energie vazby

U dvouatomové molekuly je energie vazby definována jako *práce, kterou je třeba vynaložit, aby se zrušila vazba mezi atomy a aby se atomy od sebe oddělily mimo dosah jejich vzájemného silového působení*.

Energie vazby se vyjadřuje v jednotkách energie, nejčastěji v elektronvoltech. Z praktických důvodů bývá též zvykem uvádět místo energie jedné vazby energii jednoho molu (str. 142) chemických vazeb, a to v jednotkách kJ mol⁻¹).

¹⁾ Ve starší literatuře a tabulkách jsou hodnoty energie vazeb nejčastěji uváděny v kcal mol⁻¹. Tato jednotka není přípustná v nově zavedené soustavě SI a nesmí se již používat (1 kcal = 4,1868 kJ, 1 eV = 1,602 19 · 10⁻¹⁹ J).

Tabulka 5-9. Energie některých běžných kovalentních vazeb (hodnoty jsou udány v eV)

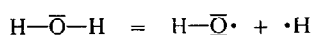
	H	B	C	N	O	F	Si	P	S	Cl	Br	I
H	4,5											
B	3,0	3,0										
C	4,3	–	3,6									
N	3,7	4,0	3,1	1,6								
O	4,4	8,0	3,6	2,1	1,4							
F	5,9	8,5	4,6	2,8	1,9	1,6						
Si	3,0	–	3,0	–	3,8	5,6	1,8					
P	3,3	–	2,7	2,2	3,6	5,1	2,2	2,2				
S	3,5	–	2,7	–	–	2,9	2,3	2,4	2,2			
Cl	4,5	5,1	3,4	2,1	2,1	2,6	3,7	3,4	2,6	2,5		
Br	3,8	4,2	2,9	2,5	–	2,4	3,0	2,8	2,2	2,3	2,0	
I	3,1	–	2,5	–	2,1	2,0	2,2	2,2	–	2,2	1,9	1,6

C–C	C=C	C≡C	N–N	N=N	N≡N	C–N	C=N	C≡N	C–O	C=O	C≡O	N–O	N=O	N≡O
3,6	6,3	8,7	1,6	3,9	9,8	3,1	6,4	9,2	3,6	7,7	11,1	2,1	6,3	7,0

Tabulka 5-10. Experimentálně nalezené délky vazeb O–H a N–H v některých sloučeninách

Vazba	Sloučenina	Délka vazby pm
O–H	hydroxylový radikál OH	97
	voda H ₂ O	96
	peroxid vodíku H ₂ O ₂	97
	methanol CH ₃ OH	96
	mravenčí kyselina HCOOH	96
N–H	amoniak NH ₃	101
	amoniový ion NH ₄ ⁺	103
	hydraziniový ion N ₂ H ₆ ²⁺	107
	močovina CO(NH ₂) ₂	104
	kyselina thiokyanatá HNCS	101

Při vyjadřování energie vazeb ve víceatomových molekulách (jež mají dvě a více vazeb) vzniká určitá obtíž, neboť energie vazby mezi dvěma atomy obvykle dosti značně závisí na přítomnosti a charakteru ostatních vazeb v molekule. Například k rozštěpení molekuly vody na atom vodíku a radikál OH podle rovnice



je třeba dodat energii 5,18 eV (čili 500 kJ mol⁻¹). Odštěpením jednoho atomu vodíku z molekuly vody se však změní vazebné parametry druhé vazby. To se mimo jiné projeví tím, že k jejímu rozštěpení podle rovnice



postačí dodání menší energie, a to 4,40 eV (čili 425 kJ mol⁻¹).

U polyatomických molekul typu AB_n, v nichž A je středový atom, se proto experimentálně určuje energie potřebná k úplnému rozpadu celé molekuly na jednotlivé atomy. Obvykle se pak *n*-tý díl této celkové energie považuje za energii jediné vazby A—B a nazývá *střední (průměrná) energie vazby*¹⁾.

K experimentálnímu zjišťování energie vazeb slouží nejčastěji *termochemické a spektroskopické metody*. V tab. 5-9 jsou uvedeny hodnoty energie nejčastěji se vyskytujících kovalentních vazeb. (Energii iontové vazby se budeme zabývat v kapitole věnované struktuře iontových krystalů.)

Číselné údaje jsou v tabulce pro přehlednost a názornost zaokrouhleny na jedno desetinné místo. Tabulka umožňuje učinit si představu o pevnosti jednotlivých vazeb a povšimnout si, v jakých mezích se hodnoty energie vazeb běžně pohybují. Dolní část tabulky dokumentuje změny energie vazeb, které nastávají se vzrůstem řádu dané vazby.

● Délka vazby

Délkou vazby se rozumí *vzdálenost mezi středy atomů spojených vazbou, tedy mezijaderná vzdálenost*. Tato veličina vazbu velmi dobře charakterizuje a přitom je experimentálně poměrně snadno přístupná. Zjišťuje se *metodami elektronové a neutronové difrakce, difrakce rentgenových paprsků nebo metodami spektrálními*, popř. kombinací těchto metod. Délka vazby se vyjadřuje v pikometrech (1 pm = 10⁻¹² m)²⁾.

Poznalo se, že tytéž vazby si v mnoha případech zachovávají konstantní délku v různých sloučeninách. Průkazně to pro případ vazeb O—H a N—H potvrzují údaje v tab. 5-10.

Délku kovalentních vazeb lze dobře odhadovat na základě znalosti délek vazeb v homonukleárních uskupeních atomů. Platí, že délka vazby *l*(A—B) se rovná aritmetickému průměru délek *l*(A—A) a *l*(B—B). Polovinu délky vazby *l*(A—A), resp. *l*(B—B) se říká *kovalentní poloměr prvku A*, resp. *B*. V mnoha případech mají kovalentní poloměry aditivní vlastnosti. Kovalentní poloměry nejběžnějších prvků uvádí tab. 5-11.

Příklad odhadu délky určité vazby:

Chceme odhadnout délku vazby Si—C v karbidu křemíku. Víme, že délka vazby C—C v diamantu je *l*(C—C) = 154 pm a délka vazby Si—Si v krystalickém křemíku je *l*(Si—Si) = 234 pm.

¹⁾ Názvem je vyjádřen rozdíl od tzv. *disociační energie vazby*, která by se v případě molekuly AB_n určila jako energie potřebná k rozštěpení molekuly AB_n na AB_{n-1} a B a která by měla pro každou vazbu A—B jinou hodnotu (viz příklad postupného odštěpení obou atomů H z molekuly H₂O). Součet disociačních energií všech vazeb A—B v molekule AB_n dělený počtem vazeb *n* udává střední energii vazby A—B.

²⁾ Až dosud se k vyjadřování délek v atomistice nejčastěji používala jednotka angström (1 Å = 10⁻¹⁰ m = 100 pm). Angström však nepatří mezi schválené fyzikální jednotky soustavy SI.

Platí vztah

$$l(\text{Si}-\text{C}) = \frac{l(\text{C}-\text{C})}{2} + \frac{l(\text{Si}-\text{Si})}{2} = \frac{154}{2} + \frac{234}{2} = 194 \text{ pm}$$

Téhož výsledku se dosáhne, sečtou-li se kovalentní poloměry atomů C a Si uvedené v tab. 5-11. Experimentálně bylo nalezeno $l(\text{Si}-\text{C}) = 193 \text{ pm}$.

Tabulka 5-11. Kovalentní poloměry atomů některých prvků (hodnoty jsou udány v pm)

Atom	Vazba		
	jednoduchá	dvojná	trojná
H	29		
F	64		
Cl	99		
Br	104		
I	113		
O	66	57	51
S	104	94	87
Se	117	107	
Te	137	127	
N	70	60	54
P	110	100	93
As	121	111	
Sb	141	131	
C	77	66	60
Si	117	107	100
Ge	122	112	
Sn	140	130	
B	88	76	68

Délka kovalentní vazby je tedy především podmíněna rozměrem vázajících se atomů a lze ji určit jako součet jejich kovalentních poloměrů. Ke zmenšení délky vazby proti tomuto odhadu dochází v těchto případech:

1. Když vznikající vazba je polární. Obvykle se pak může k odhadu použít empirický vzorec

$$l(\text{A}-\text{B}) = \frac{l(\text{A}-\text{A})}{2} + \frac{l(\text{B}-\text{B})}{2} - 0,09(X_{\text{A}} - X_{\text{B}}) \quad (5-12)$$

kde X_{A} je elektronegativita atomu A a X_{B} – elektronegativita atomu B.

2. Výrazné zkrácení vazby nastává, má-li vazba vyšší řád. K výpočtu se používají kovalentní poloměry odpovídající vyššímu řádu vazby.

3. Délku vazby ovlivňuje typ hybridizace překrývajících se HAO. Rostoucí zastoupení orbitalů s zmenšuje délku vazby. Například vazba v molekule, zprostředkovaná pouze orbitalem $\sigma_{\text{sp}^1, \text{sp}^3}^{\text{b}}$ je delší než vazba mezi týmiž atomy v jiné molekule, kde je zprostředkována orbitalem $\sigma_{\text{sp}, \text{sp}}^{\text{b}}$ a má tedy zřetelnější „charakter s“.

● Dipólový moment

Ukázali jsme, že vazba v heteronukleární molekule je prakticky vždy provázena existencí elektrického dipólu (str. 97).

Polaritu vazby v dvouatomové molekule můžeme proto kvantitativně charakterizovat hodnotou tzv. *dipólového momentu*. Dipólový moment molekuly jako celku může být určen experimentálně měřením permitivity látky vystavené z daných molekul.

Dipólový moment p molekuly AB je dán za předpokladu, že atom A má náboj $+\delta$ a atom B náboj $-\delta$, vztahem

$$p = \delta l \tag{5-13}$$

kde l značí délku vazby.

V případě polyatomických molekul je *dipólový moment molekuly* dán *vektorovým součtem dipólových momentů všech vazeb v molekule*.

O polárních molekulách, které mají stálou a nenulovou hodnotu dipólového momentu, říkáme, že tvoří *permanentní dipól*.

Dipólový moment molekuly je jejím velmi závažným fyzikálním parametrem, ve kterém se odráží struktura molekuly. Vyjadřuje se v jednotkách C m nebo v násobcích jednotky zvané *debye*¹⁾ (1 debye = $3,34 \cdot 10^{-30}$ C m). Hodnoty dipólových momentů některých molekul jsou uvedeny v tab. 5-12.

Tabulka 5-12. Dipólové momenty některých jednoduchých molekul

Dipólový moment		Dipólový moment	
Molekula	$\frac{p}{\text{C m}} \cdot 10^{30}$	Molekula	$\frac{p}{\text{C m}} \cdot 10^{30}$
HF	6,08	ICl	2,17
HCl	3,57	H ₂	0
HBr	2,64	O ₂	0
HI	1,27	N ₂	0
HCN	9,79	CO ₂	0
NH ₃	4,88	CS ₂	0
H ₂ O	6,15	CH ₄	0
H ₂ S	3,67	LiH	19,64
CO	0,40	KF	28,72
NO	0,50	KI	30,86

Z tabulky vyčteme, že dvouatomové molekuly prvků, jak můžeme podle jejich souměrné stavby očekávat, mají nulový dipólový moment. Heteronukleární dvouatomové molekuly mají vždy nenulový dipólový moment. Nulový dipólový moment molekuly methanu svědčí o její souměrnosti, neboť dipólové momenty vazeb C—H dávají v důsledku svého prostorového uspořádání výslednici rovnou nule. Podobně tomu je i u lineárních molekul CO₂ a CS₂. Sloučeniny LiH, KF a KI jsou převážně iontového charakteru a mají mimořádně velkou hodnotu dipólového momentu.

¹⁾ Jednotka debye nepatří mezi schválené fyzikální jednotky soustavy SI.

6 Formální vyjadřování a klasifikace chemických vazeb

Mimořádná složitost podstaty chemické vazby se nemusí vždy plně odrážet v jejím symbolickém zobrazení. Při jednoduchých chemických úvahách a při znázorňování vazeb v molekulách a složených iontech nebo při vyjadřování chemických změn probíhajících v souborech molekul nebo iontů lze vystačit s více či méně zjednodušeným popisem situace. Je ovšem nutné užívat jednotnou symboliku, která byla smlouvena a která je – až na nepříliš podstatné výjimky – jednoznačná.

Uchýlit se k těmto zjednodušujícím přístupům je nezbytné, chceme-li tříditi (klasifikovat) vazby na jednotlivé jejich typy, chceme-li popsat cesty jejich vzniku a zániku a chceme-li formulovat některé, i když ne zcela přesné, ale často užívané pojmy, které slouží k slovní a číselné charakterizaci utvářejících se vazebných poměrů.

Symbolice vazby, její klasifikaci, zavedení některých pojmů majících původ v zjednodušených představách a zákonitostech odrážejících existenci vazby se budeme věnovat v této kapitole.

6.1 ATOMOVÁ A ELEKTRONOVÁ KONFIGURACE

Chceme-li popsat určité relativně stálé uskupení atomů, musíme vždy vyjádřit zejména jeho tzv. *atomovou konfiguraci*, tj. vzájemnou polohu atomů v prostoru. Atomová konfigurace je určována geometrií daného uskupení atomů. Formálně ji popisujeme určením geometrického tvaru, který atomy (jejich jádra) v prostoru vytvářejí, číselným vyjádřením vzdálenosti mezi jádry atomů a úhlů, které svírají spojnice jejich jader. Všechny tyto údaje lze zjišťovat různými objektivními experimentálními metodami.

Atomové konfigurace se mnohdy vyznačují vysoce symetrickým uspořádáním, jindy jsou naopak velmi složité a nepravidelné. Jednoduchý návod na odhad atomové konfigurace sloučenin nepřechodných prvků jsme uvedli při výkladu teorie VSEPR (odd. 5.7).

Vedle atomové konfigurace je základním znakem každého uskupení atomů i uspořádání zúčastněných elektronů čili tzv. *elektronová konfigurace*. Pod tímto pojmem si ve zjednodušení představujeme buď prosté rozložení hustoty elektronů po skeletu atomových jader, anebo – přesněji a podrobněji – jím rozumíme rozmístění elektronů na MO dané částice, energetickou posloupnost MO a posloupnost energetických elektronových stavů molekuly.

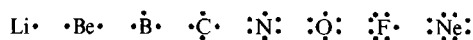
Povšimněme si nyní vztahu mezi atomovou a elektronovou konfigurací molekuly. K jeho objasnění nám poslouží následující úvaha. Molekula methanu má tetraedrickou atomovou konfiguraci (str. 106). Představme si, že této molekule odejmeme jeden elektron. Vznikne tak molekulový ion CH_4^+ . Můžeme si položit otázku, z které vazby C–H byl elektron vlastně odejmut. Mimořádně zajímavou informaci nám podá objektivní experiment: U iontu CH_4^+ jsou všechny čtyři vazby opět zcela rovnocenné, nedošlo k jejich diferenciaci, tetraedrický tvar zůstal zachován.

Vidíme, že určité atomové konfiguraci může příslušet více konfigurací elektronových. Je třeba zdůraznit, že naopak změna atomové konfigurace je vždy provázena změnou konfigurace elektronové.

Z uvedeného příkladu dvojice částic CH_4 a CH_4^+ poznáváme, že chemické vazby v molekule nebo iontu jsou navzájem na sobě závislé. Přesný popis vazby znamená vždy popis elektronové konfigurace celé částice. To ovšem velmi komplikuje popis vazebných poměrů molekul, zvláště jsou-li složitější (polyatomické). Představa, že elektronová konfigurace určité vazby v molekule je nezávislá na elektronové konfiguraci zbytku molekuly, je zkrslujícím zjednodušením v popisu vazebných poměrů molekuly. Přesto se této představy často používá. Vazby v částicích chápeme jako izolované vazby lokalizované mezi dvěma atomy a umožňujeme si tak názorný popis situace, užívání strukturních vzorců a odhad prostorového uspořádání molekul.

6.2 SYMBOLIKA CHEMICKÉ VAZBY

Valenční elektrony atomů kreslíme jako tečky:



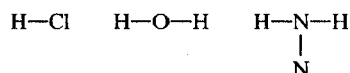
Dvojice elektronů však nejčastěji znázorňujeme čárkou:



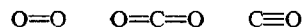
Jen výjimečně označujeme nepárový elektron u symbolu atomu šipkou:



(V diagramech MO a při rozpisu elektronových konfigurací atomů je naopak užití šipky běžné.) Elektronový pár, který zprostředkovává vazbu mezi dvěma atomy A a B, kreslíme jako jejich spojnicí A—B, např.



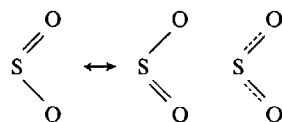
V uvedených případech mají všechny vazby charakter σ . Jestliže je vazba mezi dvěma atomy zprostředkována větším počtem elektronů (např. čtyřmi nebo šesti), tj. je-li vedle vazby σ přítomna ještě vazba π nebo dokonce dvojice vazeb π , kreslíme mezi atomy příslušný počet čárek:



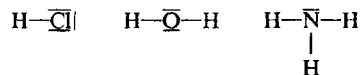
Systém konjugovaných dvojných vazeb lze znázornit dvojím způsobem:

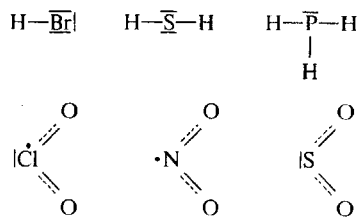


Obdobně se delokalizace vazby π po skeletu molekuly vyjádří buď skupinou vzorců s putující dvojnou vazbou, nebo čárkami provázejícími lokalizované vazby σ :



Elektronové páry, popř. jednotlivé elektrony valenční sféry atomů, které se neúčastní vazby (nevazebné elektrony) zobrazujeme čárkou (pár) nebo tečkou (jednotlivý elektron) u symbolu prvku:





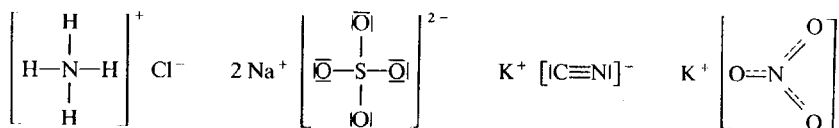
Chceme-li znázornit, že určitá vazba má polární charakter, vyznačíme vzniklé částečné (parciální) náboje $\delta+$ a $\delta-$ na obou zúčastněných atomech nad symbolem prvku:



Vazbu, která je tak polární, že v ní již převládá iontová interakce nad interakcí kovalentní, nikdy neznázorňujeme spojovací čárkou, nýbrž pouze specifickým způsobem sloužícím k vyjádření iontové vazby – prostým uvedením iontů, které vazbu vytvářejí:



Pokud je některý z iontů víceatomový a jeho vnitřní vazby jsou kovalentní, znázorníme uspořádání iontu stejným způsobem jako strukturu molekuly:



6.3 CHEMICKÉ VZORCE

Chemické vzorce jsou sestavení symbolů atomů prvků, z nichž se skládá chemická látka. Pomocí vzorců se vyjadřuje chemické složení látek, zjednodušená elektronová struktura i geometrie molekul a víceatomových iontů, popř. krystalových mřížek. Využívají se ke znázornění některých stránek průběhu chemických reakcí. Pro všechny tyto účely samozřejmě nevystačíme s jediným druhem vzorců.

S jednotlivými typy vzorců, s informacemi, které nám o molekulách poskytují, i s pravidly, jimiž se řídíme při jejich sestavování, se nyní postupně seznámíme.

● Vzorce stechiometrické

Jsou nejjednoduššími chemickými vzorci. Vyjadřují pouze stechiometrické poměry chemických látek, tj. atomové a hmotnostní složení sloučeniny. Říká se jim proto také vzorce *empirické* nebo *sumární*. Píšeme je tak, aby na prvním místě byla vždy elektropozitivní složka sloučeniny. Nejjednodušší poměr počtů sloučených atomů se vyznačuje číslicemi v indexu vpravo dole za symboly prvků. Chceme-li zvlášť zdůraznit, že jde o stechiometrický vzorec, napíšeme jej do složené závorky.

● Vzorce molekulové

Molekulové vzorce vyjadřují druh a počet atomů obsažených v molekulách nebo vzorcových jednotkách (str. 141). Tim současně určují i relativní molekulové hmotnosti. Uspořádání mole-

kulových vzorců je stejné jako u vzorců stechiometrických. Pokud chceme zdůraznit, že jde o molekulový vzorec, dáváme jej do kulatých závorek. V některých případech je užitečné označit určitý známý počet atomů nebo atomových skupin obecným indexem n a uvést hodnoty, jichž n nabývá. U makromolekul s neznámým počtem stavebních jednotek (merů) se užívá index x .

V tab. 6-1 je uvedeno několik příkladů dvojic stechiometrických a molekulových vzorců. Vzájemné srovnání obou druhů vzorců umožňuje vytvořit si názornou představu o jejich uspořádání a významu.

Tabulka 6-1. Příklady molekulových a stechiometrických vzorců sloučenin

Stechiometrický vzorec	Molekulový vzorec
HO	H ₂ O ₂
Cl	Cl ₂
P ₂ O ₅	P ₄ O ₁₀
AsS	As ₄ S ₄
HPO ₃	(HPO ₃) _n ; $n = 3, 4$
SiO ₂	(SiO ₂) _x
PNCl ₂	(PNCl ₂) _x
H ₂ S	} H ₂ S _n ; $n = 1, 2, \dots$
HS	
H ₂ S ₃	
HS ₂	

● Funkční vzorce

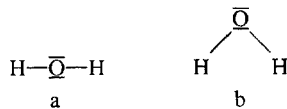
Říkáme jim též vzorce *racionální*. Vyjadřují ve zjednodušené formě základní strukturu molekuly – její atomovou konfiguraci. Zdůrazňují v látce přítomnost a posloupnost funkčních skupin, tj. charakteristických atomových uskupení. Funkční skupiny se pro přehlednost vkládají do kulatých závorek, zejména je-li třeba vyjádřit jejich počet číslicí v indexu. Jindy se pouze oddělují tečkou. Tvoří-li funkční skupina (u anorganických sloučenin) velmi stabilní celek, tzv. komplex, uvádí se v hranatých závorkách. Typickými příklady funkčních vzorců jsou: Ca(OH)₂, (NH₄)₂SO₄, SO₂(OH)₂, Bi(OH)(NO₃)₂, CH₃.CH₃, NH₂NH₂, CuSO₄.5H₂O, SiO₂.xH₂O, K₂[PtCl₆], [Cr(H₂O)₆]Cl₃, [PtBr₄(NH₃)₂].

● Elektronové strukturní vzorce

Základní porozumění těmto vzorcům jsme předpokládali na několika místech předchozího výkladu. Pro úplnost a pro mimořádnou důležitost této symboliky se jí nyní budeme podrobněji zabývat.

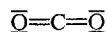
Těmito vzorci vyjadřujeme ve dvourozměrném prostoru topologii (mistopis) atomové konfigurace molekuly nebo iontu (popř. krystalu) i jejich zjednodušenou elektronovou konfiguraci.

Při konstrukci elektronových strukturních vzorců se používá symbolika chemických vazeb, kterou jsme uvedli na začátku této kapitoly. Například vzorce molekuly vody

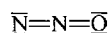


vyjadřují, že vodíkové atomy nejsou spojeny navzájem, ale oba jsou poutány na středový atom kyslíku. Obě vazby H—O mají řád 1 a jsou to vazby σ . Na kyslíku jsou dva nevázané elektronové páry. Vzorec b je vzorcí a ekvivalentní, navíc však ukazuje, že molekula H_2O má lomený tvar. I toto vyjádření geometrického tvaru lze používat při konstrukci elektronových strukturálních vzorců.

Obdobně vzorec oxidu uhličitého vyjadřuje, že v jeho molekule nejsou atomy kyslíku spojeny přímo, nýbrž prostřednictvím atomu uhlíku:

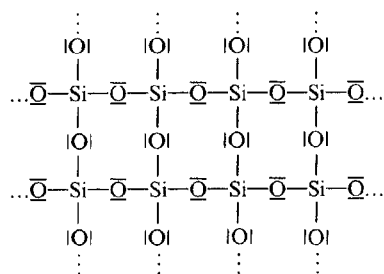


Naopak v oxidu dusném, který vytváří lineární molekulu stejně jako oxid uhličitý, jsou oba atomy dusíku vzájemně vázány:



Z uvedených příkladů je zřejmé, že k tomu, abychom mohli napsat elektronový strukturální vzorec, potřebujeme být informováni o rozložení atomů v molekule.

Vzorce H_2O , N_2O a CO_2 svědčí jednoznačně o nízkomolekulárním charakteru těchto látek (molekuly jsou tvořeny jen několika atomy). Protikladem sloučenin tohoto typu jsou sloučeniny vysokomolekulární. Například struktura oxidu křemičitého SiO_2 je tvořena prostorovou mříží atomů, jejíž dvourozměrný obraz je vyjádřen neohrazeným vzorcem:



Krystal SiO_2 je celý jedinou velkou makromolekulou.

Elektronové strukturální vzorce vyjadřují nejen topologii molekuly, ale i způsob rozmístění valenčních elektronů po jejím skeletu a jejich vazebnou funkci. Znázorňují elektronové páry zprostředkovávající vazbu mezi atomy, ukazují nevázané elektrony a elektronové páry lokalizované na jednotlivých atomech a vyjadřují i event. přítomnost delokalizovaných vazeb.

Při formulaci elektronových strukturálních vzorců bychom vždy měli vycházet z rozboru uspořádání vazeb v molekule a usilovat o to, aby obraz podaný vzorcem byl co nejpravdivější. Začátečník však jen zřídka může konstruovat elektronové strukturální vzorce konkrétních molekul na základě hlubšího pochopení jejich uspořádání. Běžně se proto dává přednost aplikaci jednoduchých pravidel. Velmi vhodné je respektovat při konstrukci vzorce tzv. *Lewisovo oktetové pravidlo*. Vyplývá z nyní již dávno opuštěné teorie elektronových oktetů (Lewis 1916) a odráží skutečnost, že nejčastěji stabilní elektronovou konfigurací je konfigurace vzácných plynů $ns^2 np^6$, vyznačující se přítomností osmi elektronů.

Při sestavování elektronového strukturálního vzorce volíme nejčastěji tento formální postup:

a) Uvážíme, zda sloučenina je iontová, nebo kovalentní. U složitějších sloučenin rozhodneme, které z vazeb jsou kovalentní a které iontové.

b) Napišeme skelet molekuly (iontu), který vyjadřuje její topologii (atomovou konfiguraci). Uspořádání atomů v molekule přítom odhadujeme na základě chemické zkušenosti nebo analogie.

Někdy náš odhad selhává a musíme být informováni o atomové konfiguraci z experimentálních údajů.

c) Zjistíme celkový počet valenčních elektronů atomů tvořících molekulu (ion). Získáme jej jako součet počtů valenčních elektronů dodaných do molekuly všemi jejími atomy. U kationtů tento počet zmenšíme o náboj kationtu, u aniontů jej naopak o náboj aniontu zvětšíme.

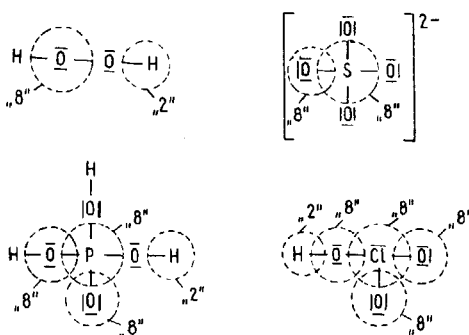
d) Získaný počet elektronů se snažíme umístit ve formě elektronových párů do skeletu molekuly tak, abychom respektovali oktetové pravidlo.

e) Podle Lewisova oktetového pravidla je součet počtu elektronů, zprostředkávajících vazbu určitého atomu s atomy jej obklopujícími, a počtu ne vazebných elektronů tohoto atomu roven osmi (u vodíku dvěma).

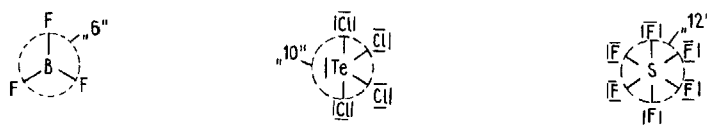
f) Při konstrukci vzorce přihlížíme k fyzikálním vlastnostem látky (str. 163). Umožňují nám rozhodnout zejména o tom, zda sloučenina má nízkomolekulární, nebo vysokomolekulární charakter.

g) U některých sloučenin je oktetové pravidlo porušeno (většinou pouze na jediném atomu). Jsou to obvykle sloučeniny s deficitem elektronů nebo sloučeniny, u nichž se alespoň na jednom z atomů účastní vazby orbitaly d.

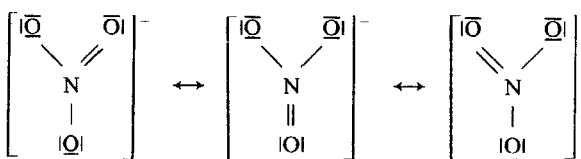
Příklady vzorců sloučenin respektujících oktetové pravidlo:



Příklady sloučenin s atomem porušujícím oktetové pravidlo:



V některých případech při sestavování elektronových strukturálních vzorců zjistíme, že molekulu nebo ion lze popsat dvěma i více zcela ekvivalentními vzorci plně respektujícími oktetové pravidlo. Například dusičnanový anion lze vyjádřit třemi vzorci:

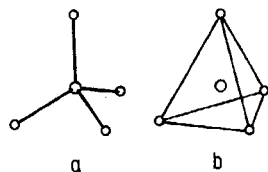


Takovýto jev svědčí nejčastěji o přítomnosti delokalizované vazby π .

O tom, jak přibližný a zkrácený obraz vazby mohou v některých případech elektronové strukturní vzorce dávat, a o tom, že výrazové prostředky použité při jejich formulaci jsou někdy nedostatečné, se můžeme přesvědčit, pokusíme-li se formulovat např. vzorce O_2^+ , O_2 , O_2^- a O_2^{2-} . Přesnou vazebnou charakteristiku těchto částic jsme již uvedli dříve (str. 93).

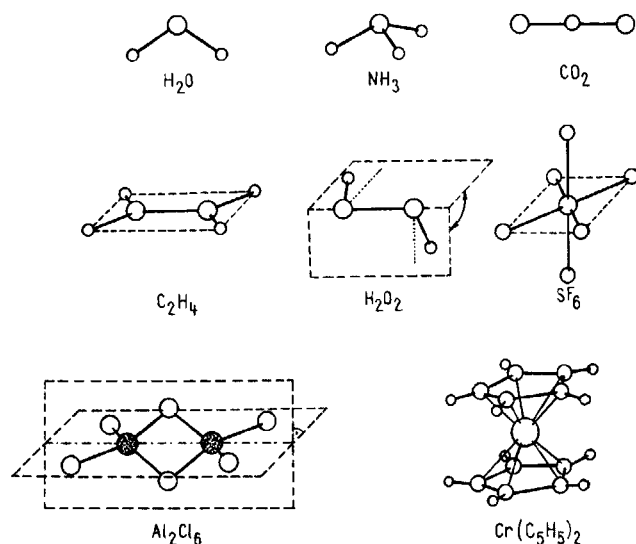
● Geometrické vzorce

K vystižení skutečného geometrického uspořádání (atomové konfigurace) molekul a iontů slouží geometrické vzorce. Atomy v nich kreslíme jako kroužky, jejichž poloměr je úměrný velikosti



Obr. 6-1. Dva způsoby vyjádření tvaru molekuly CH_4

atomů. Spojnicemi kroužků vyznačíme charakteristické geometrické uspořádání. Spojnice zakreslujeme buď v místě vazeb (obr. 6-1a), nebo tak, aby vyjádřily celkový tvar molekuly bez přihlídnutí k uspořádání vazeb mezi atomy (obr. 6-1b). Někdy se oba tyto způsoby kombinují, popř. se používá dalších grafických prostředků ke zlepšení názornosti vzorce. Příklady geometrických vzorců některých molekul jsou uvedeny na obr. 6-2.



Obr. 6-2. Příklady geometrických vzorců

● Krystalochemické vzorce

Tyto vzorce, nazývané též někdy vzorce *koordinační*, vyjadřují způsob, jímž je každý atom, ion či molekula v krystalové mřížce bezprostředně obklopen ostatními stavebními jednotkami.

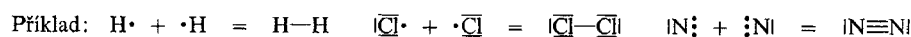
Jsou to vlastně stechiometrické vzorce, k nimž se přidávají ve tvaru zlomku krystalochemická koordinací čísla. Způsob vytváření krystalochemických vzorců je zřejmý z těchto příkladů:

Vzorec	Složení	Bezprostřední koordinace atomů
$\left\{ \text{NaCl} \frac{6}{6} \right\}$	Na : Cl = 1 : 1	atom Na je obklopen šesti atomy Cl atom Cl je obklopen šesti atomy Na
$\left\{ \text{SiO}_2 \frac{4}{2} \right\}$	Si : O = 1 : 2	atom Si je obklopen čtyřmi atomy O atom O je obklopen dvěma atomy Si
$\left\{ \text{C} \frac{3}{3} \right\}$	C (grafit)	každý atom C je obklopen třemi jinými atomy C
$\left\{ \text{C} \frac{4}{4} \right\}$	C (diamant)	každý atom C je obklopen čtyřmi jinými atomy C
$\left\{ \text{PNCl}_2 \frac{2}{2} \right\}$	P : N : Cl = 1 : 1 : 2	atom P je obklopen dvěma atomy Cl a dvěma atomy N atom N je obklopen dvěma atomy P

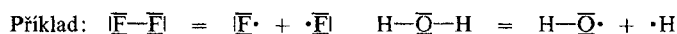
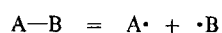
6.4 KLASIFIKACE TVORBY A ZÁNÍKU KOVALENTNÍCH VAZEB

Účelné, i když někdy poněkud formální, je třídění procesů, kterými se vytvářejí a zanikají kovalentní vazby.

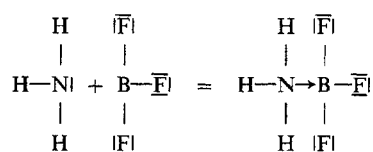
1. Můžeme-li si představit, že ke vzniku vazby mezi dvěma atomy došlo tak, že se na něm – pokud jde o počet elektronů poskytnutých na vytvoření vazebných elektronových párů – podílely oba atomy stejnou měrou, používáme pro tento děj název *koligace*:



2. Opačný děj je tzv. *homolýza*, tedy štěpení existující vazby mezi atomy, při němž si atomy vazebné elektrony rozdělí stejným dílem:



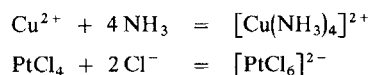
3. Kovalentní vazba se může vytvořit i tzv. *koordinací*. K tomuto ději dochází tehdy, když se vazebný MO vytváří z výchozích orbitalů, z nichž jeden je prázdný a druhý (patřící druhé zúčastněné částici) je obsazen elektronovým pásem nevazebného charakteru:



Atomy, molekuly a ionty, které obsahují nevazebné elektronové páry a mohou jimi obsazovat vakantní orbitály jiných molekul, nazýváme *dárci* čili *donory elektronových párů*. Tuto jejich schopnost považujeme za nejvýraznější projev jejich tzv. *nukleofilních vlastností*¹⁾.

Atomy, molekuly a ionty, které naopak mají prázdné (vakantní) orbitály, umístěné energeticky dostatečně nízko, aby pro ně bylo výhodné přijmout elektronový pár od donoru, označujeme za *příjemce* neboli *akceptory*. Schopnost částice být akceptorem elektronového páru považujeme za projev tzv. *elektrofilních vlastností*.

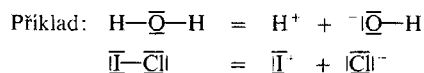
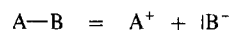
Chceme-li zdůraznit, že kovalentní vazba vznikla koordinací, nazveme ji *koordinační* nebo též *donor-akceptorová*. Děj koordinace je zvlášť charakteristický pro vznik koordinačních sloučenin (komplexů):



Této třídě sloučenin budeme věnovat pozornost v kap. 25.

Donor-akceptorová vazba se ve strukturních elektronových vzorcích vyznačuje šipkou (místo spojovací čárky). Směr šipky souhlasí se směrem přesunu elektronového páru při vzniku vazby.

4. Opakem koordinace je takové štěpení vazby, při němž vazebný elektronový pár připadne pouze jednomu z atomů. Proces se nazývá *heterolýza*:



Vznik a zánik kovalentních vazeb při průběhu chemických reakcí má obvykle mechanismus neméně složitý, než je sama podstata chemické vazby. Přesto v tomto mechanismu při zjednodušeném přístupu můžeme velmi často najít a rozeznat jako dílčí reakční kroky některé ze čtyř uvedených procesů.

6.5 JEDNODUCHÁ CHARAKTERISTIKA VAZEBNÝCH SITUACÍ

● Oxidační číslo atomu

Jednou z nejběžnějších číselných veličin, jejichž pomocí se snažíme charakterizovat oxidační stav, v němž se určitý atom v molekule nebo iontu vyskytuje, je tzv. *oxidační číslo*, resp. *oxidační stupeň*. Tento pojem nahradil předchozí pojmy *valence*²⁾ a *mocenství*, které byly do chemie zavedeny přibližně v 60. letech minulého století. Tehdy byly rozvíjeny základy tzv. *valenční nauky*, primitivní představy o možnostech vazby prvků ve sloučeninách. *Valence* čili *mocenství* vodíku bylo položeno za rovno jedné a mocenství ostatních prvků bylo pak definováno jako počet atomů vodíku, s nimiž se atom prvku může vázat nebo je v jiných sloučeninách nahrazovat. Dnes se již tyto pojmy a představy neuvžívají.

Oxidační číslo atomu se nejčastěji definuje jako *relativní elektrický náboj* (tj. *náboj vyjádřený počtem elementárních nábojů*), který by byl na atomu přítomen, kdybychom elektrony v každé vazbě z atomu vycházející přidělili elektronegativnějšímu z vazebných partnerů. Pokud je vazba homonukleární, tj. spojuje-li atomy téhož prvku, rozdělíme počet elektronů zprostředkávajících vazbu

¹⁾ Z lat. nukleus – jádro a fec. filéo – miluji.

²⁾ Z lat. valentia – síla, kapacita.

souměrně mezi atomy. Oxidační číslo většinou nabývá pouze celistvých kladných nebo záporných hodnot. Označujeme je římskou číslicí v exponentu vpravo nahoře u symbolu prvku. Jeho zápornou hodnotu vyznačíme znaménkem minus před číslicí, kladná hodnota se znaménkem nevyznačuje. Oxidační číslo nula se vyjádří číslicí 0.

Jen výjimečně se při určování oxidačního čísla atomu ve sloučenině (iontu) postupuje podle definice tak, že se zjistí elektronegativity atomů a pak se ruší vazby za přesouvání elektronových vazebných párů k elektronegativnějšímu z partnerů. Nejčastěji zjišťujeme oxidační číslo tak, že sloučeninu považujeme za formálně složenou z iontů. Náboj takovýchto iontů je shodný s oxidačními čísly atomů. Nedovedeme-li rozhodnout o velikosti nábojů hypotetických iontů a nejsou-li ani dostatečně rozdíly v hodnotách elektronegativit, využijeme při určování oxidačního čísla znalosti chemických vlastností sloučeniny.

Pro rychlé určování oxidačních čísel atomů je užitečné zapamatovat si tato pravidla:

1. Izolované atomy a atomy v molekulách prvků mají oxidační číslo rovné nule.
2. Každý vázaný atom vodíku má oxidační číslo I (čti plus jedna). Pouze v hydridech vysoce elektro-
pozitivních kovů je jeho oxidační číslo $-I$.
3. Oxidační číslo jednoatomových iontů se rovná jejich elektrickému náboji.
4. Kyslík má ve všech svých sloučeninách kromě peroxidů a sloučenin s vazbou $O-F$ oxidační
číslo $-II$.
5. Algebraický součet oxidačních čísel všech atomů elektroneutrální molekuly musí být roven nule.
V kterémkoli iontu musí být roven náboji iontu.

V kap. 8, věnované klasifikaci prvků, se dozvíme, jak souvisí největší a nejmenší hodnota oxidačního čísla atomu s postavením prvku v periodické tabulce.

Způsob jednoduchého určování oxidačních čísel prvků si ukážeme na dvou příkladech:

$\begin{array}{r} \text{HClO}_4 \\ 4 \text{ O}^{-II} \quad -8 \\ \text{H}^I \quad 1 \\ \text{Cl}^? \quad ? \\ \hline \Sigma = 0 \end{array}$	$\begin{array}{r} [\text{PtCl}_6]^{2-} \\ 6 \text{ Cl}^{-I} \quad -6 \\ \text{Pt}^? \quad ? \\ \hline \Sigma = -2 \end{array}$
--	--

Oxidační číslo atomu Cl v kyselině chloristé je VII.

Oxidační číslo atomu Pt v hexachloroplatičitanovém aniontu je IV.

Uvedeme ještě několik sloučenin s vyznačenými oxidačními čísly jejich atomů:

H_2O^{-II}	voda
$\text{H}_2\text{S}^{VI}\text{O}_4^{-II}$	kyselina sírová
Na^IH^{-I}	hydrid sodný
$\text{K}^IMn^{VII}\text{O}_4^{-II}$	manganistan draselný
$\text{N}^{-III}\text{H}_4\text{N}^{V}\text{O}_3^{-II}$	dusičnan amonný
$\text{H}_2\text{O}_2^{-I}$	peroxid vodíku
$\text{N}^{III}\text{F}_3^{-I}$	fluorid dusitý
$\text{O}^{II}\text{F}_2^{-I}$	fluorid kyslíku
$[\text{C}^{IV}\text{O}_3^{-II}]^{2-}$	anion uhličitanový
$[\text{S}^{VI}\text{S}^{-II}\text{O}_3^{-II}]^{2-}$	anion thiosíranový
$\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$	hexakyanomangannan pentadraselný
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7^{-II}$	dichroman didraselný
$\text{K}_4[\text{Ni}^0(\text{CN})_4]$	tetrakyanonikl tetradraselný
$\text{Na}_2[\text{Fe}^{-II}(\text{CO})_4]$	tetrakarbonylferrid disodný
$\text{Na}^I\text{C}^{III}\text{N}^{-III}$	kyanid sodný

Oxidační čísla můžeme vyznačit buď u všech atomů sloučeniny nebo jen u některých z nich. Určení oxidačních čísel prvků v některých sloučeninách vyžaduje jistou chemickou zkušenost

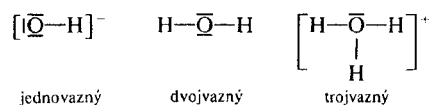
a ojedinele i hlubší znalost skutečného vazebného uspořádání. Někdy (např. u organických sloučenin) se dokonce přiřazení oxidačního čísla určitému prvku pro naprostou formálnost jeho hodnoty vyhýbáme, zejména dospíváme-li výpočtem k zlomkové hodnotě oxidačního čísla. Ve většině případů však oxidační číslo do jisté míry, z hlediska rozmístění valenčních elektronů, odráží vazebné poměry v daném uskupení atomů.

Pro primitivní objasnění stechiometrie sloučeniny je oxidační číslo užitečným pojmem. Stejně závažné je jeho použití při pojmenovávání anorganických sloučenin a při formálním vyčíslování chemických rovnic.

● Vaznost

K jednoduché charakteristice vazebné situace atomu v určité sloučenině může posloužit určení jeho tzv. *vaznosti* (vazebnosti, kovalence). Pod tímto pojmem rozumíme počet sdílených elektronových párů, které daný atom poutají k ostatním atomům.

Podle této definice je uhlík methanu čtyřvazný. Naproti tomu vaznost atomů Na a Cl v iontové molekule $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ je rovna nule. Příkladem postupně vzrůstající vaznosti atomu kyslíku jsou částice



V tab. 6-2 jsou uvedeny vaznosti i oxidační čísla atomů v některých sloučeninách, tabulka umožňuje pochopit význam obou těchto pojmů.

Tabulka 6-2. Oxidační čísla a vaznost prvků v některých sloučeninách

Molekula	Elektronový strukturální vzorec	Oxidační čísla atomů	Vaznost atomů
H_2	$\text{H}-\text{H}$	H^0	H(1)
N_2	$\text{N}\equiv\text{N}$	N^0	N(3)
CO	$\text{C}\equiv\text{O}$	$\text{C}^{\text{II}}, \text{O}^{-\text{II}}$	C(3), O(3)
NH_4^+	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]^+$	$\text{H}^{\text{I}}, \text{N}^{-\text{III}}$	H(1), N(4)
NH_3	$\begin{array}{c} \text{H}-\bar{\text{N}}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\text{H}^{\text{I}}, \text{N}^{-\text{III}}$	H(1), N(3)
HClO_4	$\begin{array}{c} \bar{\text{O}} \\ \\ \text{H}-\bar{\text{O}}-\text{Cl}-\bar{\text{O}} \\ \\ \bar{\text{O}} \end{array}$	$\text{H}^{\text{I}}, \text{O}^{-\text{II}}, \text{Cl}^{\text{VII}}$	H(1), O(2), O(1), Cl(4)
SF_6	$\begin{array}{c} \bar{\text{F}} \quad \bar{\text{F}} \quad \bar{\text{F}} \\ \quad \quad \\ \text{S} \\ \quad \quad \\ \bar{\text{F}} \quad \bar{\text{F}} \quad \bar{\text{F}} \end{array}$	$\text{S}^{\text{VI}}, \text{F}^{-\text{I}}$	S(6), F(1)
CaO	$\text{Ca}^{2+} \text{O}^{2-}$	$\text{Ca}^{\text{II}}, \text{O}^{-\text{II}}$	Ca(0), O(0)
Na_2O_2	$2 \text{Na}^+ [\bar{\text{O}}-\bar{\text{O}}]^{2-}$	$\text{Na}^{\text{I}}, \text{O}^{-\text{I}}$	Na(0), O(1)

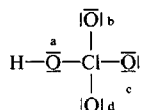
● Formální náboj

Dalším užitečným pojmem používaným při zjednodušeném popisu chemické vazby je představa *formálního náboje* atomu. Umožňuje přibližně charakterizovat rozmístění valenčních elektronů po atomovém skeletu molekuly a zjednodušeně i některé fyzikální a chemické vlastnosti molekul.

Formální náboj je dán rozdílem mezi počtem valenčních elektronů daného atomu v nesloučeném stavu a počtem valenčních elektronů, které mu formálně přísluší v dané sloučenině.

Počet valenčních elektronů atomu v nesloučeném stavu odpovídá číslu jeho skupiny v periodickém systému prvků (str. 73). Formální příslušnost valenčních elektronů u sloučených atomů zjišťujeme z počtu jejich vazebných a nevazebných elektronových párů. Každý vazebný elektronový pár přísluší atomu z poloviny, tj. jedním elektronem. Nevazebný elektronový pár přísluší atomu celý a přispívá k celkové bilanci dvěma elektrony.

Výpočet formálního náboje si ukážeme na příkladu kyseliny chloristé:

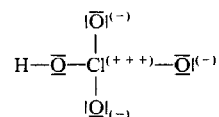


Vydeme z elektronového strukturního vzorce její molekuly. Abychom v ní mohli rozlišit jednotlivé atomy kyslíku, označíme je symboly a, b, c, d. Vidíme, že atomy kyslíku označené b, c, d jsou vazebně rovnocenné (jsou jednovazné), kdežto atom a je odlišný (dvojvazný). Formální náboje vypočítáme podle schématu

$$\text{atom} \left(\begin{array}{l} \text{počet} \\ \text{valenčních} \\ \text{elektronů} \\ \text{nesloučeného} \\ \text{atomu} \end{array} \right) - \left[\left(\begin{array}{l} \text{vaznost} \\ \text{atomu} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{počet} \\ \text{nevazebných} \\ \text{elektronů} \\ \text{atomu} \end{array} \right) \right] = \left(\begin{array}{l} \text{formální} \\ \text{náboj} \\ \text{atomu} \end{array} \right)$$

H	1	–	(1 + 0)	=	0
O _a	6	–	(2 + 4)	=	0
O _{b,c,d}	6	–	(1 + 6)	=	–1
Cl	7	–	(4 + 0)	=	+3

Elektronový strukturní vzorec s formálními náboji uvedenými v závorkách (nebo kroužcích) napíšeme takto:



Správnost výpočtu formálních nábojů lze prověřit sečtením jejich hodnot u všech atomů. Celkový součet formálních nábojů atomů v molekule musí být roven nule. U iontu se rovná jeho náboji.

● Izoelektronové a izosterní molekuly a ionty

Obsahují-li dvě molekuly nebo dva ionty shodný počet atomů (*x*) i valenčních elektronů (*y*), říkáme, že jsou *izoelektronové*. V naprosté většině případů mají takovéto částice analogickou atomovou i elektronovou konfiguraci. Jejich vazebné uspořádání je obdobné a je popsáno diagramy MO téhož typu (str. 95).

Dva izoelektronové útvary, které mají stejný celkový náboj, se nazývají *izosterní*.

Izosterní molekuly vytvářejí látky, které si jsou velmi podobné svými chemickými i fyzikálními vlastnostmi. Nejběžnější izoelektronové a izosterní částice jsou uvedeny v tab. 6-3.

Tabulka 6-3. Příklady izoelektronových a izosterních částic

Skupiny izoelektronových částic	H ₂ , HD, D ₂
	HF, HCl, HS ⁻
	NH ₄ ⁺ , PH ₄ ⁺ , CH ₄ , SiH ₄ , [BH ₄] ⁻ , [AlH ₄] ⁻
	NO ⁺ , N ₂ , CO, CN ⁻
	NO ₂ ⁺ , CO ₂ , CS ₂ , N ₂ O, CN ₂ ²⁻ , NCO ⁻
	TiCl ₄ , MnO ₄ ⁻
	SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻
Skupiny izosterních částic	HF, HCl
	NH ₄ ⁺ , PH ₄ ⁺
	N ₂ , CO
	N ₂ O, CO ₂ , CS ₂

6.6 NĚKTERÉ ZÁKLADNÍ CHEMICKÉ POJMY A ZÁKONITOSTI

Budeme se zabývat pojmy, představami a elementárními zákonitostmi, které souvisejí s existencí chemické vazby, popř. jsou důsledkem atomární skladby látkových forem hmoty. Jejich znalost se předpokládá u každého středoškoláka. Proto jsme tyto pojmy běžně užívali v celém dosavadním výkladu. Nyní uvedeme jejich přesné definice a výklad.

● Molekula

Jestliže se atomy spojí chemickými vazbami, vytvoří vyšší relativně stabilní celek, který se nazývá *molekula*. Často říkáme, že molekula je samostatné seskupení atomů, které je při převedení látky do plynného stavu volně pohyblivé. Některé látky se však nedaří převést do plynného stavu bez pozměnění struktury molekul, které je tvoří. Právě tak některé molekuly obsažené v tuhé fázi nemohou existovat v plynném skupenství. Širší a univerzálnější platnost lze přisoudit této definici:

Molekula je nejmenší část látky, která má chemické vlastnosti této látky a vyznačuje se přesně definovanou atomovou a elektronovou konfigurací.

Velmi často jsou molekuly stavebními jednotkami látek. Někdy ovšem jednotlivé (několika-atomové) molekuly ve struktuře látky nelze identifikovat. Celý krystal je např. jedinou makromolekulou tvořenou atomy propojenými kovalentními vazbami (diamant, oxid křemičitý apod.) nebo je iontový a je vystaven ze vzájemně koordinovaných iontů (fluorid sodný, síran draselný). V těchto případech formálně určujeme nejmenší část látky, která svým složením ještě odpovídá složení látky, a nazýváme ji *vzorcovou jednotkou* (atom C v diamantu, atom Si a dva atomy O v oxidu křemičitém, dvojice iontů Na⁺ a F⁻ ve fluoridu sodném a dva ionty K⁺ a jeden SO₄²⁻ v síranu draselném).

Název molekula se dosti často užívá i k označení jakéhokoliv relativně stálého uskupení atomů, a tedy také k označení nabitých částic, které vznikají z molekul odtržením nebo připojením elektronů (NO⁺, O₂⁺, H₂⁻ apod.). Přesnější je užívat pro tyto částice název *molekulový ion*.

● Hmotnost molekuly

Pod pojmem hmotnost molekuly se rozumí součet klidových hmotností atomů, které ji vytvářejí. Hmotnost molekuly lze uvádět v obvyklých jednotkách hmotnosti (kg, g). To však v chemii není běžné ani výhodné. Nejčastěji se hmotnost molekul vyjadřuje pomocí veličiny nazývané *relativní molekulová hmotnost* (dříve molekulová váha). Je definována jako poměr hmotnosti

molekuly k atomové hmotnostní konstantě m_u (str. 27). Označujeme ji obvykle (pro případ molekuly např. AB_n) symbolem $M_r(AB_n)$. Relativní molekulovou hmotnost lze vypočítat prostým sečtením relativních atomových hmotností všech atomů, které molekulu tvoří.

● Látkové množství

V chemii je vhodné vyjadřovat množství látek veličinou, která je úměrná nikoli hmotnosti látky, nýbrž počtu jejích základních jednotek. Veličinou, která má požadované vlastnosti, je tzv. *látkové množství*. Jeho jednotkou je mol^{-1} .

Mol je takové látkové množství, které obsahuje právě tolik elementárních jedinců (entit), kolik je uhlíkových atomů v 0,012 kg uhlíku ^{12}C . Počet atomů v 12 g uhlíku ^{12}C je samozřejmě znám jen přibližně. Je to $(6,022\,045 \pm 0,000\,031) \cdot 10^{23}$ atomů. Definice molu se nezmění ani tehdy, až v budoucnu stanovíme hodnotu tohoto čísla přesněji.

Při každém použití jednotky mol musí být přesně specifikován druh sledované entity. Těmito entitami mohou být atomy, molekuly, ionty a elektrony, popř. blíže určená seskupení těchto částic, vazby mezi atomy aj.

● Molární hmotnost

Chceme-li zjistit, kolik molů určitých částic představuje nějaký systém (rozměry blízký útvarům nás obklopujícího světa), nemůžeme z pochopitelných důvodů tento úkol řešit odpočítáváním jednotlivých částic. Postupujeme obvykle tak, že určíme, jakou hmotnost má 1 mol částic, a vypočteme, kolikrát je celková hmotnost daného systému větší než hmotnost 1 molu částic. Pro hmotnost takového množství látky, které obsahuje 1 mol určitých jedinců, se užívá název *molární hmotnost*. Tak např. molární hmotnost sodíku je přibližně $22,990 \text{ g mol}^{-1}$, molární hmotnost vody je $18,015 \text{ g mol}^{-1}$ a molární hmotnost chloridových iontů je $35,453 \text{ g mol}^{-1}$. Platí, že molární hmotnost vyjádřená v jednotkách g mol^{-1} ²⁾ se číselně rovná relativní molekulové hmotnosti dané částice [$M_r(\text{Na}) = 22,990$, $M_r(\text{H}_2\text{O}) = 18,015$, $M_r(\text{Cl}^-) = 35,453$]. Těto shody bylo záměrně dosaženo volbou atomové hmotnostní jednotky u a jednotky látkového množství – molu.

Také při úvahách souvisejících s představou molární hmotnosti musí být zcela přesně specifikována entita, na niž je pojem molu právě aplikován. Například 1 mol atomů H má hmotnost 1,008 g. 1 mol molekul H_2 má však hmotnost 2,016 g a obsahuje 2 moly atomů H. Pojem „1 mol vodíku“ je tedy dvojnásobný a v podstatě nepřesný, pokud z kontextu nevyplývá, jaké „částice vodíku“ máme na mysli.

● Chemický ekvivalent

V chemii stále užívaným pojmem, odrážejícím atomární uspořádání látek i stechiometrii procesů tvorby a zániku chemických sloučenin, je představa tzv. *chemického ekvivalentu*.

Pod pojmem chemický ekvivalent prvku nebo sloučeniny se rozumí *zlomek atomu, molekuly nebo iontu dané látky, který je při dané chemické změně (tvorbě či zániku chemických vazeb, přenosu elektronu apod.) formálně (chemicky) rovnocenný jednomu atomu H, iontu H^+ nebo jednomu elektronu*. Jestliže tedy např. v průběhu určitého děje jsou každému z přítomných atomů Fe odejmuty dva elektrony, je chemický ekvivalent železa pro tento děj roven polovině atomu Fe. Pokračuje-li později chemická změna tak, že každý ion Fe^{2+} přechází na Fe^{3+} odtržením jednoho elektronu, je pro tento další proces chemickým ekvivalentem celý ion Fe^{2+} . Lze samozřejmě uvážit též oba následné děje souborně. Při přeměně $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ je pak chemický ekvivalent roven jedné třetině atomu Fe.

¹⁾ Jednotka mol byla přijata a zařazena mezi základní jednotky systému SI na 14. generální konferenci pro míry a váhy, konané v roce 1971 v Paříži.

²⁾ Lze ji též vyjádřit v jednotkách kg kmol^{-1} .

Obdobně molekula kyseliny sirové, která při určitém chemickém ději zruší dvě své vazby O—H za odštěpení dvou protonů H^+ , představuje dva chemické ekvivalenty. Ekvivalentem kyseliny pro tento děj je tedy polovina její molekuly. Pokud by kyselina při jiné reakci odštěpovala pouze jediný proton a změnila se na ion HSO_4^- , rovnal by se její chemický ekvivalent celé molekule.

V běžných chemických výpočtech nebilancujeme jednotlivé chemické ekvivalenty, tj. formální zlomky atomů, molekul a iontů, nýbrž moly těchto ekvivalentů.

Mol chemických ekvivalentů bývá označován názvem *val*. Hmotnost jednoho valu se nazývá *valová hmotnost*.

Val však nepatří v soustavě SI mezi jednotky přípustné pro vyjadřování látkového množství a ve formulaci fyzikálně chemických vztahů se nesmí použít. „5 valů“ železa pro děj $Fe \rightarrow Fe^{3+}$ tedy vyjádříme „5 mol $[Fe/3]$ “. Obdobně „2,15 valu“ kyseliny sirové pro děj $H_2SO_4 = SO_4^{2-} + 2 H^+$ zapíšeme „2,15 mol $[\frac{1}{2} H_2SO_4]$ “.

Bez jakékoli výjimky platí, že látky účastníci se chemické reakce reagují spolu v poměru hmotností svých chemických ekvivalentů. Znamená to, že val prvé reakční komponenty zreaguje beze zbytku s valem druhé reakční komponenty a s valy dalších komponent, pokud v reakci vystupují. Chemické ekvivalenty a jejich násobky – valy – musí být ovšem správně určeny pro daný chemický děj.

Pojem valu a valové hmotnosti je v moderní chemii (jmenovitě u nás v ČSSR) opouštěn. Jeho používání v chemických výpočtech všeho druhu se nahrazuje výpočty na základě chemické rovnice a jejich koeficientů.

● Zákon stálých slučovacích poměrů

Je jedním z empirických zákonů chemie. Objevil jej na základě experimentálně zjištěného složení řady látek francouzský chemik Proust (1799) a zcela nezávisle jej formuloval na základě představ atomové hypotézy Dalton (1803).

Podle tohoto zákona je složení chemické sloučeniny – vyjádřené např. hmotnostními zlomky zastoupených prvků – neměnné a nezávislé na cestě, již bylo použito k její přípravě. Platnost zákona je přímým důsledkem atomární struktury látek a nedělitelnosti atomů při chemických dějích. Zákon se využívá při nejelementárnějších chemických výpočtech.

Všechny sloučeniny, které splňují zákon stálých poměrů slučovacích, se podle jednoho z jeho objevitelů nazývají *daltonické*.

Novodobá chemie ukázala, že u tuhých látek (krystalických i amorfních) je poměrně běžným jevem jisté porušení tohoto zákona. Ve struktuře látek bývají přítomny *poruchy (defekty)*. Například v mřížce jsou navíc rozmístěny atomy některého z prvků nebo naopak určitá část atomů v mřížce chybí. Jsou možné i další, dosti složité strukturální anomálie. Tak dochází k odchylkám stechiometrie látky od složení určeného vzorcovou jednotkou. Většinou bývají tyto odchylky zcela malé, ale u některých sloučenin mohou být i experimentálně (analýzou) prokazatelné, popř. se složení sloučeniny může v širokých mezích měnit. Takovýmito sloučeninám říkáme *nedaltonické (berthollické)*.

● Zákon násobných slučovacích poměrů

Některé prvky se spolu slučují v několika různých hmotnostních poměrech, tvoří spolu více sloučenin (H_2O a H_2O_2 ; NH_3 , NH_2NH_2 a HN_3 apod.). Podle Daltonem (1803) určeného zákona platí pro hmotnostní zastoupení prvků v těchto sloučeninách toto pravidlo:

Tvoří-li spolu dva prvky více sloučenin, jsou hmotnosti jednoho prvku, připadající na určitou neměnnou hmotnost druhého prvku v těchto sloučeninách, k sobě v poměru malých celých čísel.

Například ve vodě je hmotnostní zastoupení vodíku a kyslíku dáno poměrem $m(H) : m(O) = 1 : 7,9362$. V peroxidu vodíku je $m(H) : m(O) = 1 : 15,8724$. Čísla vyjadřující zastoupení kyslíku v obou sloučeninách musí být vzájemně v poměru malých celých čísel, tj. $7,9362 : 15,8724 = 1 : 2$.

7 Slabé interakce mezi molekulami

V předchozích dvou kapitolách jsme poznali poměrně silnou vazebnou meziatomovou interakci – chemickou vazbu, která je příčinou sdružování atomů a vytváření molekul. Nyní si ukážeme, že ani vzniklé kovalentní molekuly nejsou zcela indiferentní útvary. Molekuly určité látky působí na sebe (při vzájemném přiblížení) přitažlivými silami. Tyto síly jsou relativně slabé, ale při nižších teplotách stačí sdružit molekuly do tzv. *agregátních stavů*, do kapalného a tuhého skupenství. Jsou tedy příčinou toho, že i nízkomolekulární látky, jako je např. chlorid uhličitý, toluen, voda, brom, jod, oxid uhličitý nebo vodík, existují při dostatečně nízké teplotě v kondenzovaných skupenských stávech. Nejslabší mezimolekulovou interakci pozorujeme u vzácného plynu helia. Proto se helium ze všech známých látek zkapaňuje nejobtížněji.

Mezimolekulové síly působí samozřejmě nejen mezi molekulami téže látky, ale i mezi ne- stejnými molekulami. Působí na sebe tedy např. nejen molekuly H_2O v kapalné vodě a molekuly $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ v ethanolu, ale k interakci dochází i mezi molekulami H_2O a $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ve směsi vody a ethanolu.

Mezimolekulové síly lze podle jejich fyzikálně chemické podstaty rozdělit na dva druhy:

1. síly van der Waalsovy,
2. vazbu vodíkovým můstkem.

7.1 VAN DER WAALSOVY SÍLY

Existenci těchto sil musíme předpokládat při vzájemném přiblížení jakýchkoli dvou atomových uskupení. Jsou-li oba útvary stálé, tj. vyznačují-li se stabilní elektronovou konfigurací, a mají-li minimální tendenci změnit své dosavadní vazebné uspořádání, jsou slabé van der Waalsovy mezimolekulové síly jediným typem interakce, který se mezi nimi projeví.

Van der Waalsovy síly jsou tvořeny příspěvky trojího druhu. Tyto tři typy sil jsou podmíněny přítomností

1. coulombických,
2. indukčních,
3. disperzních sil.

● Dipól–dipólové coulombické síly

Coulombické (orientační) síly vznikají v systému takových atomových útvarů, které mají *permanenti elektrický dipól* (str. 128), tedy u molekul, jejichž kovalentní vazba je polární. Fyzikální podstata těchto sil je čistě elektrostatická. Permanentní dipóly představované jednotlivými molekulami se vzájemně silově ovlivňují. Opačně nabitě konce molekul se přitahují, stejně nabitě odpuzují. Molekuly proto při zaujímání vzájemné polohy některé pozice preferují, a to ty, při nichž celková energie souboru molekul poněkud klesá. Nejběžnější energeticky výhodné orientace dipólů jsou uvedeny na obr. 7-1.

V kapalinách dochází vlivem tepelného pohybu molekul k neustálému porušování vzniklých konfigurací a k ustavení určité dynamické rovnováhy. V krystalech naopak zůstávají vzniklá uspořádání zachována a pravidelně se v krystalové mřížce opakují.

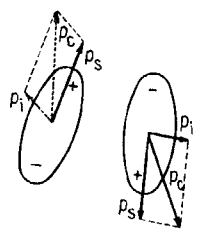
Orientační asociace dipólů se obvykle označuje názvem *Keesonův efekt*. Je nezanedbatelnou částí celkově slabé interakce polárních molekul s dostatečně velkým dipólovým momentem (např. u molekul H_2O , NH_3 nebo SO_2).



Obr. 7-1. Tři příklady orientační interakce permanentních dipólů

● Dipól–molekulové a dipól–dipólové indukční síly

Elektrostatické působení molekuly s permanentním dipólem na jinou molekulu vyvolává určitou deformaci jejího elektronového obalu a vznik *indukovaného dipólového momentu*. Pokud druhá molekula má svůj vlastní permanentní dipólový moment, pak indukovaný dipólový moment se k němu vektorově přičítá (obr. 7-2). Permanentním dipólem druhé molekuly je pochopitelně zpětně ovlivňována molekula

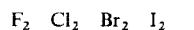


Obr. 7-2. Vznik indukovaného dipólového momentu. Permanentní dipóly označeny p_s , indukované p_i a celkový dipólový moment p_c . Tečkované je znázorněno zpětné působení druhého permanentního dipólu na prvou částici

prvá. Indukčním působením zesílené dipóly se elektrostatickými silami poutají. Zvýšení soudržných sil způsobené popsaným jevem se nazývá *Debyeův efekt*. Vzniklé silové působení nazýváme *dipól–dipólové indukční síly* (pokud interagují dva a více permanentních dipólů) nebo *síly dipól–molekulové* (jestliže jedna z částic permanentní dipól postrádá).

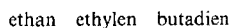
Indukční síly nebývají příliš velké. Jsou závislé na velikosti permanentních dipólových momentů zúčastněných molekul a na jejich tzv. *polarizovatelnosti* (deformovatelnosti elektronového obalu molekuly).

Polarizovatelnost molekul lze vyjádřit buď veličinou, zvanou *elektrická polarizovatelnost* molekuly α , odrážející pevnost poutání elektronů v elektronovém obalu molekuly (α má rozměr $C m^2 V^{-1}$), nebo tzv. *molární polarizovatelnosti* P_m , vystihující jak elektrickou, tak i orientační polarizaci systému molekul (P_m má rozměr $m^3 mol^{-1}$). Polarizovatelnost roste se zvětšující se vzdáleností valenčních elektronů od jader atomů a v řadách příbuzných molekul se zvyšuje s rostoucí delokalizací elektronů.



roste velikost atomu

roste polarizovatelnost



roste počet a delokalizace elektronů

roste polarizovatelnost

● Disperzní síly

Oba předchozí typy van der Waalsových sil jsou důsledkem přítomnosti permanentních dipólů na molekule, a mohou se proto objevovat jen u polárních molekul.

Mezimolekulové interakce u nepolárních uskupení atomů jsou poněkud jiného druhu.

Lze si představit (velmi zjednodušeně), že kladné náboje jader atomů, tvořících molekulu, nejsou elektrostaticky plně odstíněny vlastními elektrony, a působí proto i na elektrony všech molekul, které se přiblíží. Takovéto ovlivnění dvojice molekul je vzájemné a je příčinou vzniku soudržných sil.

Jiná představa (přesnější a podložitelná kvantově mechanickými výpočty) je založena na předpo-

kladu, že elektrony určité molekuly neustále oscilují v potenciálové jámě vytvořené atomovými jádry. Při tom těžiště poloh všech záporně nabitých elektronů a těžiště kladných nábojů jader spolu v každém časovém okamžiku nesplývají. Molekula jako by byla časově velmi rychle proměnným dipólem. Vektorový součet všech hodnot dipólového momentu, kterého molekula za určitý čas (řádově delší, než je perioda oscilací dipólu) nabyla, je ovšem u nepolární molekuly roven nule. Při přiblížení dvou molekul k sobě jejich proměnné dipóly indukují vždy v druhém atomárním uskupení další proměnný dipól, s nímž mohou interagovat. Těto interakci se říká *Londonův efekt*. Je (stejně jako efekt Debyeův) tím větší, čím polarizovatelnější jsou zúčastněné molekuly.

● Van der Waalova vazba reálných molekul

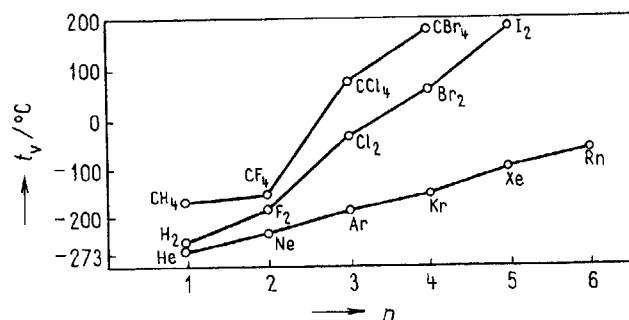
Na existenci van der Waalových sil se začalo usuzovat po zjištění odchylek mezi chováním reálných plynů a plynu ideálního. Van der Waals (1873) sestavil korigovanou stavovou rovnici platnou pro reálný plyn a podal jednoduché objasňující fyzikálního smyslu jejich korekčních členů. Teprve Keeson (1921), Debye (1920) a London (1930) však podrobněji vyšetřili fyzikální podstatu mezimolekulových sil.

V reálných molekulách s permanentním dipólem se uplatňují všechny tři druhy van der Waalových sil. Při tom největší příspěvek tvoří většinou disperzní síly Londonovy. V reálných molekulách bez permanentního dipólu jsou disperzní síly jediným možným způsobem van der Waalovy vazby. Tyto skutečnosti dokreslují příklady uvedené v tab. 7-1. Jsou v ni uvedeny vypočtené hodnoty energie jednotlivých typů van der Waalových interakcí u několika molekul spolu s hodnotami jejich dipólových momentů a molární polarizovatelnosti.

Z tabulky je patrné, že Londonovy síly tvoří v řadě případů nejvýznamnější část van der Waalových sil a jsou zřetelně závislé na polarizovatelnosti molekul. Celková energie van der Waalovy vazby dvojice molekul nabývá v průměru hodnot 10^{-2} eV. Znamená to, že je tento typ slabé interakce mezi molekulami asi 100krát slabší vazbou než běžná vazba kovalentní.

Body varu uvedené v tabulce dokumentují souvislost mezi energií van der Waalovy vazby a teplotou, při níž tepelný pohyb tuto vazbu rozruší. Anomálně vysoké body varu vody, amoniaku a halogenovodíků jsou způsobeny tím, že se u těchto látek uplatňuje vedle van der Waalových sil vazba vodíkovým můstkem (str. 148).

Na obr. 7-3 je uvedena závislost bodu varu některých nízkomolekulárních látek (u kterých se nemůže vyskytnout vazba vodíkovým můstkem) na elektronové konfiguraci vnějších atomů molekul. Elektronová konfigurace je vyjádřena hodnotou hlavního kvantového čísla vazbou zkompletovaných orbitalů $ns^2 np^6$. Nejnižší body varu zaznamenáváme u vzácných plynů, jejichž dokonale symetrické jednoatomové molekuly se vážou pouze Londonovými silami.



Obr. 7-3. Závislost bodu varu některých těkavých látek na hlavním kvantovém čísle valenční sféry vnějšího atomu molekuly

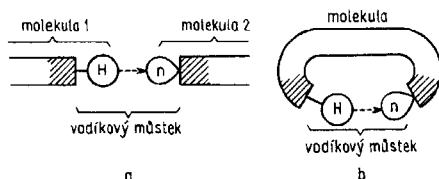
Body varu vzácných plynů představují dolní mez, pod kterou body varu ostatních látek o přibližně stejné molekulové hmotnosti nemohou klesnout. I na bodech varu vzácných plynů je však vidět, že polarizovatelnost molekul je přímo úměrná jejich hmotnosti a Londonovy síly proto se vzrůstající hmotností molekul rostou. To platí obecně a vždy můžeme předpokládat, že těžší molekuly se vážou pevněji než molekuly lehčí.

Tabulka 7-1. Hodnoty van der Waalsovy interakční energie některých molekul

Molekula	Permanenti dipólový moment $\frac{p}{\text{Cm}} \cdot 10^{30}$	Molární polarizovatelnost $\frac{P_m}{\text{m}^3 \text{mol}^{-1}} \cdot 10^7$	Energie van der Waalsovy vazby $E_w \cdot 10^3$ eV				součet	Bod varu (zaokrouhlený) t_v °C
			efekt Keesonův	efekt Debyeův	efekt Londonův			
He	0	1,2	0	0	0,03	0,03	-269	
Ar	0	9,6	0	0	1,8	1,8	-186	
CO	0,40	12,0	0,00017	0,0031	2,9	2,9	-192	
Xe	0	24,0	0	0	11,2	11,2	-108	
CCl ₄	0	63,2	0	0	72,4	72,4	+76	
HCl	3,57	15,6	0,7	0,2	4,9	5,8	-85	
HBr	2,64	21,6	0,2	0,1	9,5	9,8	-67	
HI	1,27	32,5	0,02	0,1	20,6	20,7	-36	
H ₂ O	6,15	9,0	7,4	0,5	1,6	9,5	+100	
NH ₃	4,58	13,2	3,2	0,5	3,5	7,2	-33	

7.2 VAZBA VODÍKOVÝM MŮSTKEM

Atom vodíku obsahuje jediný elektron, který je umístěn na orbitalu 1s. Ostatní orbitály jsou energeticky značně vzdálené a nemohou ani hybridizací, ani jiným způsobem přispívat k možnostem vazby atomu vodíku na jiné atomy. Každý atom vodíku by proto měl být ve sloučeninách poután pouze jedinou kovalentní vazbou a měl by být atomem koncovým. Většinou tomu tak skutečně je. V některých uskupeních však atom vodíku nacházíme mezi dvojicí jiných atomů, kde plní funkci *můstku*. Dva atomy propojené můstkovým atomem vodíku mohou být buď atomy téhož prvku, nebo prvků rozdílných, a mohou být buď součástí téže molekuly, nebo dvou různých molekul. Pokud jsou atomem vodíku propojeny dvě molekuly, hovoříme o *intermolekulární* vazbě vodíkovým můstkem; jsou-li prostřednictvím vodíkové vazby spojeny dvě části téže molekuly, označujeme vodíkový můstek za *intramolekulární* (obr. 7-4).



Obr. 7-4. a) Intermolekulární vodíkový můstek. b) Intramolekulární vodíkový můstek. H je atom vodíku, n značí nevázebný elektronový pár, šrafovaná místa jsou obsazena silně elektronegativním atomem (F, O, N, ...)

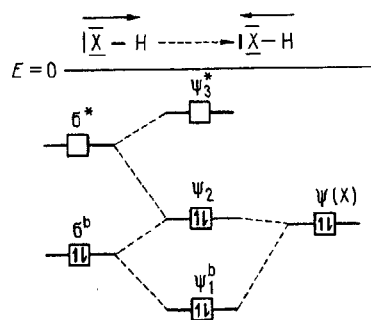
Vazba vodíkovým můstkem se významně uplatňuje jen v případě, kdy atom vodíku je vázán kovalentní vazbou na silně elektronegativní atom a může vytvořit můstek směřující k nevázebnému elektronovému páru jiného silně elektronegativního atomu. Funkci silně elektronegativních atomů mohou dostatečně účinně zastávat v podstatě pouze atomy *fluoru, kyslíku a dusíku*.

● Podstata vodíkové vazby

Pro vznik vodíkové vazby má hlavní význam skutečnost, že ze všech prvků jedině vodík neobsahuje žádné vnitřní elektrony. Odtážením vazebného elektronového páru směrem k elektronegativnímu partneru je značně odhalováno jádro atomu vodíku, jehož kladný náboj může silně ovlivnit a poutat nevázebné elektronové páry okolních molekul (nebo i téže molekuly).

Povaha vodíkové vazby je složitá a zahrnuje jednak elektrostatické, jednak kvantově mechanické interakce.

Elektrostatické příspěvky jsou téhož charakteru jako u vazby van der Waalsovy. Vzniká silná dipól-dipólová interakce (polarita vazby X—H je značná a vazba má velký permanentní dipólový moment) a v menší míře se vyskytují i Londonovy disperzní síly.



Obr. 7-5. Diagram MO znázorňující vznik vodíkové vazby mezi oběma molekulami typu HX

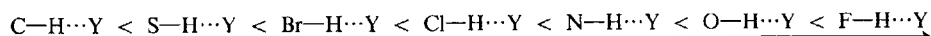
Kvantově mechanický příspěvek vodíkové vazby vyplývá z přímé interakce jádra atomu vodíku, zbaveného stínění svým elektronem, s nevazebným elektronovým párem dalšího atomu. Původně nevazebný elektronový pár je deformován a částečně přetažen k atomu vodíku, tj. do oblasti potenciálové jámy vytvářené jádrem atomu vodíku.

V pojetí teorie MO lze při popisu vazby např. mezi dvěma molekulami typu H—X vyjít z diagramů MO těchto látek (viz diagram MO molekuly HF, str. 95). Situace je znázorněna na obr. 7-5. V jeho horní části jsou elektronové strukturní vzorce přibližujících se částic HX, v dolní části je příslušný diagram MO.

Vzniku vodíkové vazby se účastní obsazený vazebný orbital σ^b a protivazebný orbital σ^* levé molekuly HX a obsazený nevazebný orbital $\psi(X)$ (např. π_x , π_y , nebo HAO) lokalizovaný na atomu X pravé molekuly. Souosým přiblížením molekul a překryvem uvedených orbitalů vzniknou tři nové orbitály, jež označíme ψ_1 , ψ_2 a ψ_3 . Prvý z nich má vazebný charakter, a proto doplníme jeho označení na ψ_1^b ; druhý je nevazebný a třetí je protivazebný a jeho přesné značení je tedy ψ_3^* . Oba zúčastněné elektronové páry obsadí po přiblížení se molekul k sobě nově vzniklé orbitály ψ_1^b a ψ_2 a celková energie systému poněkud poklesne, i když méně než při vzniku běžné kovalentní vazby.

● Energie a délka vodíkové vazby

Energie vodíkové vazby je mírou její pevnosti. Závisí na povaze obou okrajových atomů můstku. Její hodnoty nepřekračují obvykle hranici 0,5 eV. Znamená to, že vazba vodíkovým můstkem je asi 10krát slabší než běžná kovalentní vazba. Pro týž okrajový atom můstku, který označíme např. Y, vzrůstá energie vodíkové vazby v řadě



velmi slabá vodíková vazba, srovnatelná svou energií s vazbou van der Waalovou nebo slabší

silná vodíková vazba; projevuje se zřetelně ve fyzikálně chemických vlastnostech látek

Jsou-li oba okrajové atomy vodíkové vazby součástí větších molekul, závisí pevnost můstku také na druhu atomů a skupin, které jsou na oba atomy vázány.

Za *délku vodíkové vazby* se považuje mezijaderná vzdálenost obou okrajových atomů. Přesná rovnovážná poloha atomu vodíku mezi nimi není obvykle známa. Pokud jsou oba okrajové atomy stejné, je rovnovážná poloha atomu H přibližně uprostřed délky můstku.

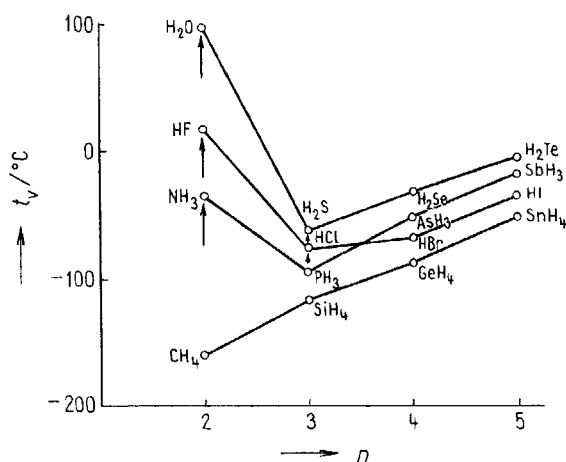
Délka vodíkové vazby mezi atomy X a Y je vždy větší než součet délek kovalentních vazeb $l(\text{X—H})$ a $l(\text{Y—H})$, ale je výrazně ovlivňována nábojem vzniklého uskupení atomů i dalšími strukturními vlivy (zejména v krystalové mřížci). Trojice atomů tvořících vodíkovou vazbu bývá uspořádána lineárně. Případů, kdy je můstek poněkud lomený (v tuhé fázi), je známo jen málo.

● Vliv vodíkové vazby na fyzikálně chemické vlastnosti látek

Přítomnost intermolekulární vodíkové vazby v určitém systému molekul se projeví zvětšením mezimolekulových přitažlivých sil. Tím jsou vždy velmi výrazně ovlivněny fyzikální a chemické vlastnosti takové látky. Sloučeniny s touto vazbou mezi svými molekulami mají proti podobným sloučeninám, u nichž k tvorbě vodíkové vazby nedochází, vyšší body varu a tání, větší výparná tepla, větší viskozitu atd. Jako příklad lze uvést grafické znázornění bodů varu některých tekavých molekulárních hydridů. Znázorňuje je obr. 7-6.

Hydridy se středovými atomy, jejichž valenční sféra má totéž hlavní kvantové číslo, jsou uvedeny v grafu pod sebou. Vidíme, že až na řadu CH_4 , SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 body varu nevzrůstají monotónně, jak by se podle rostoucí polarizovatelnosti a hmotnosti molekul mohlo očekávat. Monotónnost vzrůstu bodů varu je porušena anomálně vysokými body varu H_2O , HF a NH_3 .

Poněkud vyšší proti očekávání jsou i body varu HCl a H₂S. Je vidět, že zvýšení bodu varu je přímo úměrné výskytu a pevnosti vodíkové vazby.

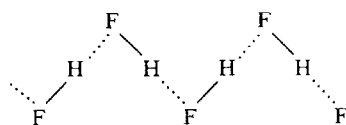


Obr. 7-6. Těkavost některých binárních hydridů. Zvýšení bodu varu v důsledku přítomnosti vodíkové vazby je vyznačeno šipkami

Vodíkové vazby se projevují i vznikem zajímavých struktur v látkách s tímto druhem vazby. Struktura takových látek je tvořena shluky částic s určitou orientací v prostoru. Asociáty molekul nacházíme vyvinuté nejen v krystalickém stavu, ale v menší míře i v kapalném nebo dokonce v plynném skupenství. Taková seskupení částic by bez vodíkové vazby nebyla myslitelná a také neexistují u sloučenin, v nichž jsou molekuly poutány jen slabou van der Waalsovou vazbou.

V důsledku vodíkové vazby mohou vznikat dimery nebo polymery molekul, ať už lineární, nebo rovinné, různě rozvětvené nebo spojené v kruhy, nebo konečně polymery prostorové.

Velmi silné interakce vedoucí ke vzniku vodíkové vazby jsou v soustavě molekul fluorovodíku. V jeho krystalech získaných silným ochlazením nacházíme nekonečné řetězce:

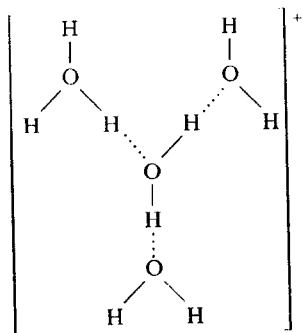


Krystaly ostatních halogenovodíků jsou naproti tomu téměř čistě molekulové, tedy složené z diskretních molekul. Podobné řetězce jako fluorovodík tvoří v tuhém stavu ještě např. methanol nebo mravenčí kyselina. Lineární polymery vytvářejí i molekuly kyanovodíku HCN. Polymerní struktura fluorovodíku je do jisté míry zachována i v kapalném stavu. Shluky molekul však neobsahují více než 6 molekul HF.

Zajímavé jsou tetraedrické struktury souborů molekul H₂O vytvářené prostřednictvím vodíkové vazby v ledu a v kapalném vodě. Prostorová síť vodíkových vazeb mezi molekulami H₂O brání až do relativně vysokých teplot rozpadu struktury na jednotlivé molekuly. Jak jsme již ukázali, má v důsledku toho voda přes svou velmi malou relativní molekulovou hmotnost podstatně vyšší bod tání a bod varu než jiné látky o stejné relativní molekulové hmotnosti.

Vodíková vazba se neomezuje pouze na interakce mezi molekulami, nýbrž uplatňuje se i při spojení elektroneutrálních molekul s ionty. Svědčí o tom existence velmi stálého iontu HF₂⁻ se strukturou [F—H···F]⁻.

Právě tak je dosti věrohodných experimentálních výsledků nasvědčujících tomu, že ve vodných roztocích jsou přítomny částice H_9O_4^+ uvedeného elektronového strukturního vzorce.



V krystalech mnohých hydratovaných kyselin pak můžeme vedle iontů H_3O^+ a H_9O_4^+ nalézt i ionty H_5O_2^+ a H_7O_3^+ .

8 Klasifikace chemických látek

Celá příroda, která nás obklopuje, je materiálně jednotná, a přitom diferencovaná, má hmotnou podstatu a látkové formy hmoty mají nejen v pozemských podmínkách, ale i v celém vesmíru diskrétní strukturu. Přitom stavebními jednotkami valné části látkových forem hmoty jsou atomy.

Celky vznikající seskupováním atomů v důsledku uplatnění chemické vazby jsou přesto nekonečně rozmanité, proměnlivé a často mimořádně složité. Vnímáme je svými smysly jako hmotné objekty rozličných vlastností.

Abychom mohli jednoznačně identifikovat a pojmenovávat určité typy uskupení atomů (určité typy chemických látek a jejich soustav) a vyjadřovat souvislosti mezi vnitřní (atomární) strukturou těchto látek a jejich vlastnostmi, používáme v chemii určité zavedené pojmy a představy, které nám slouží při třídění a popisu látek a chemických systémů, jež nás obklopují. S některými z těchto pojmů a s jejich obsahem se nyní seznámíme. V dalších částech této kapitoly využijeme zavedený pojmový aparát při klasifikaci reálných chemických látek podle jejich složení, struktury a vlastností.

● Prvky a sloučeniny

Pojem chemického prvku pochází ze 17. století. V roce 1661 definoval Boyle prvek jako látku, kterou již není možno chemicky rozložit v látky jednodušší. Avšak již Lomonosov vystihl, že správnější a přesnější definice prvku musí přihlížet k atomové struktuře hmoty.

Definujeme proto dnes *chemický prvek jako látku, jejíž všechny atomy mají shodné atomové číslo* (str.26).

Pro názornost uvedme, že prvkem je např. jak soubor molekul kyslíku O_2 , tak i soubor molekul ozonu O_3 , stejně jako systém vytvořený smíšením dvou různých druhů molekul, O_2 a O_3 . V prvních dvou případech jde o systémy tvořené jednoduchými látkami, v posledním případě o směs dvou strukturních modifikací prvku kyslíku.

Sloučenina je látka vystavěná z atomů o nejméně dvou rozdílných hodnotách atomového čísla (tj. nejméně ze dvou prvků), spojených do molekul (nebo formálně do vzorcových jednotek) jediného typu.

Sloučeninou je tedy např. soubor molekul H_2O , jinou sloučeninou je soubor molekul H_2O_2 . Roztok peroxidu vodíku H_2O_2 ve vodě naproti tomu není jedinou sloučeninou, neboť atomy H a O jsou v něm spojeny do molekul nikoli jediného, nýbrž dvojího druhu.

Poměrně nevelký počet známých chemických prvků vytváří značně velký počet sloučenin. Dnes je známo asi 450 tisíc anorganických sloučenin a okolo 3 miliónů sloučenin organických.

● Chemické látky

Prvky, sloučeniny a jejich směsi se velmi často označují zcela obecným společným názvem *chemické látky*.

Tímto označením jsou vyděleny ze souboru všech látkových forem hmoty ty její druhy, které jsou vystavěny z atomů prvků.

Paprsek neutronů vycházející z neutronového generátoru nebo elektrony procházející vodičem nejsou tedy chemickými látkami. Naproti tomu je chemickou látkou stříbro (a jakýkoli jiný prvek), oxid siřičitý (a jakákoli jiná sloučenina), vodný roztok chloridu sodného i olej emulgovaný ve vodě (nebo jakákoli jiná směs dvou či více sloučenin nebo prvků).

● Chemické individuuum – čistá látka

Každý prvek a každá sloučenina představují jediné tzv. *chemické individuuum* (*chemického jedince*). Tomuto pojmu je velmi blízké označení *čistá* (*chemická látka*¹⁾). Čistou látkou se rozumí určitá strukturní modifikace prvku nebo sloučeniny, u níž se na výstavbě její struktury podílejí stejné druhy částic, které jsou stejným způsobem uspořádané.

Stavebními jednotkami čisté látky mohou být buď atomy jednoho prvku (např. v diamantu nebo v síře), nebo atomy různých prvků (v karbidu křemíku SiC, v nitridu boritém BN aj.). Mohou to být i ionty (v chloridu sodném, síranu sodném aj.), popř. celé molekuly (jod, voda, benzen aj.). Látky s molekulovou strukturou považujeme za čisté i tehdy, když se jejich jednoduché molekuly shlukují ve větší celky (kyselina fluorovodíková, octová kyselina, voda aj.) nebo se vratně štěpí (autoionizují) apod.

V přírodě jen velmi zřídka nalézáme látky v čistém stavu. Většina přírodních surovin je tvořena rozličnými směsmi, skládajícími se z většího či menšího počtu různých chemických jedinců. I když izolujeme určitou látku ze směsi, nezískáváme ji v absolutně čistém stavu. Zůstává – přesně vzato – i nadále směsí, v níž se jen výrazně zvětšilo relativní zastoupení určitého chemického jedince na úkor všech ostatních složek (komponent), jimž se v takovém případě říká nečistoty. Lze tedy říci, že v praxi se s absolutně čistými látkami nesetkáváme a pracujeme s látkami, které se tomuto ideálnímu stavu pouze blíží. Vžilo se proto označovat za čistou takovou látku, která má konečné specifické vlastnosti (str. 154), tedy vlastnosti, jež se již dalším čištěním nemění.

Míra čistoty látek se nejčastěji vyjadřuje číselným určením relativního množství nečistot v ní obsažených, popř. zařazením látky do určité uzanční třídy čistoty.

Příprava látek v poměrně čistém stavu je častým a důležitým úkolem chemika jak v laboratoři, tak i v průmyslové výrobě. Izolace čisté látky ze suroviny bývá někdy celkem jednoduchá, jindy obtížná a zdlouhavá. Obtíže vznikají zejména tehdy, když je žádaná látka obsažena ve výchozím materiálu jen v nepatrném množství nebo když se komponenty dělené směsi od sebe jen nevýrazně liší svými fyzikálními a chemickými vlastnostmi.

V laboratoři i v průmyslu většinou vystačíme s nevelkým počtem typů dělicích metod, které souborně označujeme jako základní operace. K jejich realizaci byla sestrojena řada zařízení a přístrojů, jež se neustále technicky zdokonalují.

Základní operace dělení systémů látek (frakcionace) spočívají někdy ve využití rozdílných fyzikálních vlastností komponent (to platí o filtraci, sedimentaci, plavení, flotaci, magnetickém třídění, destilaci, sublimaci aj.), jindy (při srážení, vytěšňování, elektrolyze aj.) se využívá rozdílného chemického chování.

Postup čištění určité látky obvykle sledujeme stanovením některých jejich fyzikálních konstant, popř. i chemickou analýzou.

● Kvalita chemické látky

Kvalitativní charakteristika určité chemické látky, pomocí níž lze tuto látku odlišit od všech ostatních chemických látek a současně ztotožnit (identifikovat) s jiným vzorkem téže látky, se nazývá její *kvalita*.

¹⁾ Slovo „chemická“ se vynechává.

Kvalita látky je podmíněna těmito faktory:

1. jejím *chemickým složením*, tj. druhem a poměrným zastoupením základních stavebních jednotek, které látku vytvářejí,

2. způsobem uspořádání stavebních jednotek, tedy *strukturou látky*.

Dvě chemické látky jsou identické (mají tutéž kvalitu), shodují-li se jak svým složením, tak i detailní strukturou své výstavby.

Čisté látky, které splňují pouze první z obou podmínek, tj. mají stejné složení, ale liší se od sebe strukturou, nazýváme *izomery*. Například molekulovému vzorci C_4H_8 odpovídá šest různých uhlovodíků lišících se od sebe vnitřním uspořádáním svých molekul¹⁾. Naopak čisté látky, jež mají shodnou strukturu molekul nebo krystalových mřížek, ale liší se druhem atomů, z nichž jsou vystavěny, označujeme za *izostrukturní*. Stejnou mřížku v tuhé fázi např. vytvářejí $KClO_4$ a $KMnO_4$. Říkáme též, že jsou *izomorfní*. Z hlediska své atomové i elektronové konfigurace jsou izostrukturní všechny dvouatomové molekuly plynů, molekuly CO_2 a N_2O i všechny další částice, jež jsme již dříve poznali a označili jako izoelektronové (str. 140).

● Vlastnosti čistých látek

Kvalitu čistých látek (chemických individuí) můžeme poznat pouze studiem jejich vlastností. Shodnost vlastností u dvojice látek lze považovat za doklad totožnosti jejich kvality. Při tom musí být srovnávány pouze vlastnosti určitého druhu, tzv. *vlastnosti specifické*. Rozumíme jimi takové vlastnosti, které nezávisí na velikosti, množství a tvaru látek. Hmotnost, zrnitost, pórovitost a obdobné vlastnosti látek tedy za specifické nepovažujeme.

Podle změny, jíž látka podlehne při uplatňování své vlastnosti, dělíme specifické vlastnosti na fyzikální a chemické. Za *fyzikální specifickou vlastnost* označíme např. barvu, hustotu, tvrdost, pevnost v tahu, bod tání, bod varu, index lomu, měrnou elektrickou vodivost nebo magnetickou susceptibilitu.

Za *chemické specifické vlastnosti* lze považovat třeba způsob reakce látky s vodou, s kyslíkem, s kyselinami, stálost na světle a za zvýšené teploty, acidobazické vlastnosti aj.

Míru fyzikálních vlastností látek vyjadřujeme číselnými veličinami, kterým říkáme fyzikální konstanty látek. Chemické vlastnosti mohou být charakterizovány chemickými rovnicemi uplatňujícími se dějů a jinými, obvykle složitějším způsobem definovanými parametry, s nimiž se seznámíme později.

● Soustavy látek

Uvedli jsme, že většina přírodních surovin je tvořena rozličnými směsmi chemických jedinců. Právě tak jsou mnohdy složitými systémy i materiály, které uměle vytváříme ve výrobě. Abychom mohli přesně vyjadřovat kvalitu těchto systémů (a dějů v těchto systémech probíhajících), užíváme dohodnutou nomenklaturu.

Část prostoru a jeho látkovou náplň, tedy určitou část hmotného světa, na kterou vztahujeme naše úvahy, nazýváme *soustava* nebo *systém*. Při tom vždy vymezujeme soustavu skutečným nebo pomyslným ohraničením, které ji odděluje od všeho ostatního, tj. od jejího *okolí*.

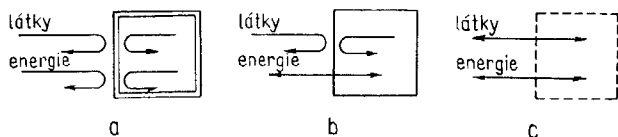
Soustavu, na niž její okolí nepůsobí, tj. přes jejíž hranici nepřecházejí v žádném směru ani látky, ani energie v jakékoliv formě, označujeme za *izolovanou*.

Soustavu, jejíž hranicemi prochází energie, nikoli však látkové formy hmoty, nazýváme *uzavřenou*.

Názvem *otevřená soustava* označujeme systém, jehož hranicemi volně prochází jak látky, tak i energie (obr. 8-1).

¹⁾ 1-Buten, 2-methylpropen, *cis*-2-buten a *trans*-2-buten, methylcyklopropan, cyklobutan.

Jsou-li specifické vlastnosti látky ve všech částech (bodech) daného izolovaného nebo uzavřeného systému stejné, popř. mění-li se plynule (bod od bodu spojitě), říkáme, že systém je *homogenní* a je tvořen jedinou tzv. *fází*.



Obr. 8-1. Schematické vyjádření soustavy: a) izolované, b) uzavřené, c) otevřené

Heterogenní systém se naproti tomu skládá ze dvou nebo více druhů homogenních fází. Fáze jsou při tom navzájem odděleny ostrým rozhraním, na němž se vlastnosti mění skokem.

Příkladem homogenního systému je určitý prostor zaplněný vzduchem (resp. jakýmkoliv plynem nebo jejich směsí) nebo vodou (resp. jakoukoliv kapalinou nebo směsí vzájemně mísitelných kapalin). Homogenní soustavou je i libovolný soubor krystalů téže čisté látky apod.

Naproti tomu dvoufázový a tedy heterogenní systém představuje např. prostor naplněný současně olejem a vodou (jakoukoli dvojicí nemísitelných kapalin), prostor s krystaly stříbra v ethanolu (jakákoli tuhá fáze s kapalinou, v níž se nerozpouští) nebo prostor vyplněný např. vodou a ledovou drtí (jakákoli směs dvou skupenských stavů téže látky) atd. Není obtížné nalézt příklady dalších dvoufázových i vícefázových heterogenních soustav.

U každé určité soustavy je velmi důležité poznat všechna chemická individua, všechny čisté látky, které mohou být fyzikální cestou ze soustavy odděleny. Těmto látkám (jež musí být schopny samostatné existence) říkáme *složky* (*komponenty*) soustavy.

Například v homogenním, a tedy jednofázovém systému tvořeném vodným roztokem NaCl označíme za jeho složky vodu a chlorid sodný. Zásadně nelze za složky považovat ionty Na^+ , Cl^- , H_3O^+ či OH^- ani elementární sodík a chlor, protože ionty nejsou schopné samostatně existovat jako chemické látky a elementární sodík i chlor lze z daného roztoku získat pouze chemickou změnou.

● Homogenní a heterogenní látky

Zabýváme-li se kvalitou (identitou) určité látky, musíme uvážit, zda látka představuje homogenní, anebo heterogenní systém. Podle toho pak můžeme látku označit buď za homogenní (stejnorodou) nebo za heterogenní (různorodou). K rozhodnutí o homogenitě nebo heterogenitě látky dospíváme nejčastěji tak, že vizuálně či jiným zkoumáním zjišťujeme počet v látce přítomných fází.

Samotné čisté látky (prvky a sloučeniny) bývají nejčastěji homogenní soustavou. Spíše výjimečně, za určitých fyzikálních podmínek, tvoří chemická individua heterogenní soustavy dvoufázové a třífázové. Tento případ nastává tehdy, když je čistá látka přítomna ve dvou či všech třech svých skupenských stavech.

Směsi čistých látek mohou být opět homogenní i heterogenní. Prostoupí-li se stavební jednotky chemických látek tvořících dvousložkové nebo vícesložkové směsi na molekulární úrovni tak dokonale, že vytvoří novou mikrostrukturu, pozorujeme z makroskopického hlediska vznik jediné fáze. Říkáme, že složky vytvořily roztok. Vzniklá směs je homogenní.

Když jsou ve směsi čistých látek zachovány rozsáhlé soubory stavebních jednotek těchto látek v původních mikrostrukturách, je vzniklý systém tvořen více fázemi, a je tedy heterogenní.

Rozlišení homogenity a heterogenity určité směsi není vždy jednoznačné. Heterogenní systémy s velmi jemným rozptýlením (zrnitostí) svých fází se blíží systémům homogenním. Za hraniční jsou považovány systémy, jejichž fáze jsou fragmentovány do částic o rozměrech 1 až 200 nm. Takovýmto systémům se říká *koloidní*.

8.1 KLASIFIKACE PRVKŮ

Již v době, kdy bylo známo teprve asi šedesát prvků, docházelo k pokusům o jejich třídění (klasifikaci); badatelé byli udiveni rozmanitostí vlastností popsaných prvků a současně i tím, že některé prvky si naopak jsou vysloveně podobné. Pokoušeli se odhalit zákonitosti, jimiž se výskyt vlastností prvků řídí. Nejvíce pravidelností a periodicity bylo zjišťováno zejména tehdy, zkoumala-li se seřazení prvků vzniklá jejich uspořádáním podle vzrůstající atomové hmotnosti. Atomové hmotnosti prvků byly tehdy určovány jednoduchým experimentálním postupem s dostatečnou přesností.

● Periodický zákon

První pokusy o klasifikaci prvků na uvedeném základě konali Döbereiner (1829 – pravidlo triád), de Chancourtois (1862 – tellurický šroub), Newlands (1864 – zákon oktáv), Meyer (1869 – křivky periodicity atomových objemů) aj.

Principiálně konečné a – jak ukázal další vývoj – velmi přesné řešení klasifikace chemických prvků však přinesla teprve práce Mendělejeva (1869). Všech 62 tehdy známých prvků sestavil Mendělejev podle vzrůstající atomové hmotnosti, řadu rozdělil a jednotlivé úseky umístil paralelně tak, aby se analogické prvky dostaly do přímého sousedství. Při posuzování příbuznosti prvků vycházel zejména ze srovnání jejich mocností – z oxidačních stavů běžně prvky vykazovaných v jejich sloučeninách. Na rozdíl od svých předchůdců nepředpokládal, že již byly nalezeny všechny prvky. Periodicitu vlastností považoval za prvořadou a správně odhadl, jakou strukturu má mít tabulka prvků. Tuto strukturu respektoval, i když některé pozice v tabulce musel ponechat neobsazené.

Vznikla tak *přirozená soustava prvků*, kterou sám Mendělejev nazval *periodickou*, neboť nejen běžné oxidační stavy prvků, ale i další jejich chemické vlastnosti a mnohé vlastnosti jejich sloučenin byly periodickou funkcí atomových hmotností prvků. Dnes, kdy je známo, že primárně charakterizuje kvalitu prvku jeho atomové číslo (a nikoli atomová hmotnost), je Mendělejevem nalezená zákonitost – tzv. *periodický zákon* – formulována takto:

Chemické a mnohé fyzikální vlastnosti prvků jsou periodickou funkcí jejich atomových čísel. Periodicitu vlastností nacházíme i v řadách homologických sloučenin.

Platnost periodického zákona byla záhy po jeho formulaci skvěle potvrzena objevem nových prvků, jejichž existence vyplývala ze struktury tabulky a jejichž vlastnosti Mendělejev interpolačním odhadem předpověděl. Prvními z nalezených prvků byly ty, jež Mendělejev označil ekaaluminium, ekabor a ekasilicium¹⁾. Dnešní jejich názvy jsou gallium (de Boisbaudran, 1875), skandium (Nilson, 1879) a germanium (Winkler, 1886).

Mendělejevovi byl periodický zákon a periodická soustava prvků základem pro hodnocení některých chemických faktů vůbec. Tak např. opravil u některých prvků (In, La, Y, Er, Ce, Th, U) tehdy uváděné atomové hmotnosti. Neváhal však učinit opravu i v pořadí prvků Ni–Co a I–Te, u nichž se (jak bylo zjištěno mnohem později) sled podle atomových hmotností a podle atomových čísel různí v důsledku jejich izotopového složení.

Mendělejevovi se tak několik desítek let před rozřešením struktury atomu podařilo odhalit, využít a přesně popsat její vliv na vlastnosti prvků. Ovlivnil tak zásadním způsobem další vývoj chemie. Podnítil objev řady prvků a v několika případech k objevu přispěl tím, že velmi přesně předpověděl chemické vlastnosti prvku dosud neznámého, a tedy i okruh přírodních materiálů, v nichž by se mohl vyskytovat.

¹⁾ Sanskrtská číslovka eka = 1. Například ekasilicium značí první prvek, který je v periodické soustavě pod křemíkem.

● Periodická soustava prvků a její struktura

Tabelární uspořádání nejlépe vyjadřuje kvalitativní i kvantitativní změny vlastností prvků. V minulosti došlo k mnoha pokusům modifikovat tvar a konstrukci periodické soustavy tak, aby byla co nejdokonalejším formálním vyjádřením elektronové struktury atomů prvků a aby z ní vyplývalo co nejvíce informací o vzájemných vztazích mezi prvky a změnách jejich vlastností. Z velkého počtu variant se nejvíce vžily dvě standardní úpravy – tzv. *krátká* a *dlouhá tabulka*. Dlouhé tabulce se nyní často dává přednost pro její srozumitelnost, názornost a dobrou zapamatovatelnost.

Běžná úprava dlouhé periodické tabulky je uvedena na obr. 8-2. Přirozená řada prvků je rozdělena na úseky obsahující 2, 8, 8, 18, 18 a 32 prvků. Těmto uspořádaným skupinám prvků,

																		počty prvků																																																									
1	0	e ⁻																n ⁰	2	4																																																							
	1	H																He	2																																																								
2	2	Li	Be													B	C	N	O	F	Ne	8																																																					
	3	Na	Mg													Al	Si	P	S	Cl	Ar	8																																																					
3	4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	18																																																							
	5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	18																																																							
4	6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	32																																																							
	7	Fr	Ra	Ac	104														(32)	(64)																																																							
		<table border="1"> <tr> <td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>58</td><td>59</td><td>60</td><td>61</td><td>62</td><td>63</td><td>64</td><td>65</td><td>66</td><td>67</td><td>68</td><td>69</td><td>70</td><td>71</td> </tr> <tr> <td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> <tr> <td>90</td><td>91</td><td>92</td><td>93</td><td>94</td><td>95</td><td>96</td><td>97</td><td>98</td><td>99</td><td>100</td><td>101</td><td>102</td><td>103</td> </tr> </table>																		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																																														
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71																																																														
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																																														
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103																																																														

Obr. 8-2. Dlouhá periodická tabulka prvků; její vodorovné členění

situovaným v tabulce ve vodorovných řadách, se říká *periody*. Prvek na počátku každé periody se vyznačuje tím, že v jeho atomech bylo zahájeno vytváření nové elektronové sféry. Každá perioda je ukončena vzácným plynem. Periody se průběžně číslují. Číslo periody odpovídá hlavnímu kvantovému číslu elektronové sféry, jež je u prvků periody postupně zaplňována. Počet prvků v každé periodě je dán počtem elektronů, o něž se liší konfigurace dvou vzácných plynů periodu ohraničujících¹⁾:

Konfigurace prvků

1. perioda	1s ¹ , 1s ²	2 prvky
2. perioda	2s ¹ 2p ⁰ – 2s ² 2p ⁶	8 prvků
3. perioda	3s ¹ 3p ⁰ – 3s ² 3p ⁶	8 prvků
4. perioda	4s ¹ 3d ⁰ 4p ⁰ – 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁶	18 prvků
5. perioda	5s ¹ 4d ⁰ 5p ⁰ – 5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁶	18 prvků
6. perioda	6s ¹ 4f ⁰ 5d ⁰ 6p ⁰ – 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁶	32 prvků

¹⁾ Pouze prvá perioda má tolik členů, kolik elektronů má konfigurace prvního vzácného plynu (tj. 2 elektrony).

Dvojice „sudá + následující lichá perioda“ se někdy označují jako *cykly*. Pak je ovšem nutné doplnit tabulku o tzv. *nultou periodu*, do které bývají zařazovány elementární částice elektron ${}_{-1}^0e$ a neutron ${}_{0}^1n$. Počet prvků v cyklech, označme jej C , je určen vztahem

$$C = 4N^2 \quad (8-1)$$

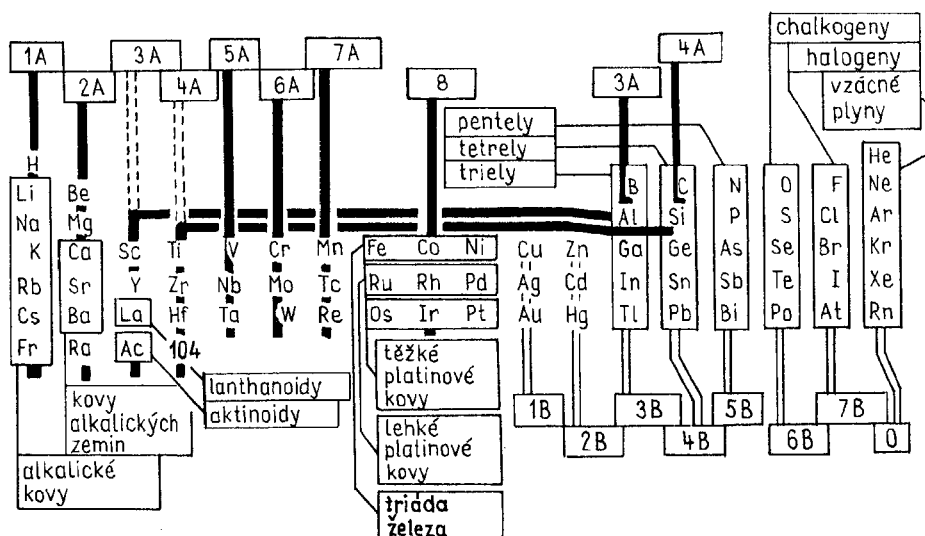
v němž N je pořadové číslo cyklu.

V periodické tabulce tak nacházíme tzv. *základní cyklus* ($N = 1$) obsahující ${}_{-1}^0e$, ${}_{0}^1n$, H a He. Lze si představit, že tyto čtyři nejjednodušší útvary se sdružují za vzniku všech ostatních prvků.

Druhý cyklus je *cyklus typických prvků*. Obsahuje druhou periodu, která začíná ${}_{3}Li$ a končí ${}_{10}Ne$, a třetí periodu, jež začíná ${}_{11}Na$ a končí ${}_{18}Ar$. Všech šestnáct prvků tohoto cyklu se vyznačuje ostře vyhraněnými (typickými) chemickými vlastnostmi.

Třetí cyklus se nazývá *cyklus primárního doplnění*. Každá jeho perioda má osmnáct prvků. Čtvrtá perioda začíná ${}_{19}K$ a končí ${}_{36}Kr$ a obsahuje tzv. první řadu přechodných prvků, ${}_{21}Sc$ až ${}_{30}Zn$, u nichž jsou elektrony zaplňovány vnitřní orbitály 3d. Pátá perioda začíná ${}_{37}Rb$ a končí ${}_{54}Xe$. Její součástí je skupina prvků druhé přechodné řady ${}_{39}Y$ až ${}_{48}Cd$, u nichž jsou průběžně zaplňovány orbitály 4d.

Čtvrtý cyklus je *cyklem sekundárního doplnění*. Obě jeho periody obsahují po 32 prvcích. Šestá perioda začíná ${}_{55}Cs$ a končí ${}_{86}Rn$. Zahrnuje třetí řadu přechodných prvků ${}_{57}La$ až ${}_{80}Hg$. Při tom čtrnáct prvků – ${}_{57}La$ až ${}_{71}Lu$ – z ní vyčleňujeme. Samy totiž tvoří charakteristickou skupinu, kterou označujeme názvem *lanthanoidy*. Je u nich postupně zaplňován systém orbitalů 4f a chemicky si jsou velmi podobné. Ostatní prvky třetí přechodné řady, tj. ${}_{72}Hf$ až ${}_{80}Hg$, mají orbitály 4f již plně obsazené a postupně doplňují orbitály 5d. Sedmá perioda patřící do cyklu sekundárního doplnění je neukončená. Začíná prvkem ${}_{87}Fr$ a končila by prvkem o $Z = 118$. I v ní lze nalézt skupinu prvků s postupně zaplňovaným systémem orbitalů 5f. Malé rozdíly mezi energetickými hladinami orbitalů 5f a 6d se zde však projevují jistými nepravidlostmi ve vlastnostech těchto prvků. Tuto skupinu prvků vyřazujeme z tabulky jako tzv. *aktinoidy*. Při tom prvkům následujícím po uranu říkáme *transurany* a rozdělujeme je na skupinu *uranoidů* ($Z = 92$ až 95) a skupinu *curoidů* ($Z = 96$ až 103).



Obr. 8-3. Rozdělení periodické tabulky prvků na skupiny A a B; triviální názvy skupiny prvků

Periodická tabulka je svým uspořádáním a počtem prvků, jež do ní mohou být zařazeny, neomezená. Každý nový prvek v ní najde příslušné umístění.

V popsaném uspořádání periodické tabulky se prvky analogických vlastností objevují pod sebou a vytvářejí tak přirozené (svislé) skupiny nazývané též *grupy* či *sloupce* periodické tabulky. Atomy prvků umístěných pod sebou mají analogickou výstavbu elektronového obalu (str. 73).

Každá skupina tabulky je označena číslem a vedle toho písmenem A nebo B (obr. 8-3).

Ve skupinách A jsou prvky, jejichž atomům přebývá nad strukturu nejbližší nižšího vzácného plynu méně elektronů, než kolik jim jich chybí do struktury nejbližší vyššího vzácného plynu. U prvků skupin B je tomu právě naopak. Nad strukturu nejbližší nižšího vzácného plynu jim přebývá více elektronů, než kolik jim jich chybí do struktury vyššího vzácného plynu.

Číslování jednotlivých skupin a rozdělení na skupiny A a B je znázorněno na obr. 8-3. Sloupec číslujeme zleva arabskými číslicemi 1 až 7 a připojujeme písmenný symbol A, přičemž do 8. skupiny zahrnujeme trojici sloupců a označení A obvykle vynecháme:

8. skupina

Fe	Co	Ni
Ru	Rh	Pd
Os	Ir	Pt

Další skupiny číslujeme znovu postupně od 1 do 7 a připojujeme symbol B. Skupinu vzácných plynů označujeme 0. Z obr. 8-3 je též patrné, že prvky B, Al a C, Si, patří do skupin A, přesouváme do oblasti prvků zaplňujících orbitály p.

Některé skupiny prvků mají vžitá triviální názvy. Prvkům skupiny 1A (kromě vodíku) se říká *alkalické kovy*. Ca, Sr a Ba ze skupiny 2A jsou tzv. *kovy alkalických zemin*. Ve skupině 3A se prvky Sc, Y a všechny lanthanoidy souhrnně označují jako *kovy vzácných zemin*. Ve skupině 8 jsou Fe, Co a Ni nazvány *triáda železa* (železných kovů). Analogicky je triáda Ru, Rh, Pd tvořena tzv. *lehkými platinovými kovy* a triáda Os, Ir, Pt *těžkými platinovými kovy*. V poslední době byly pro prvky skupin 3B, 4B a 5B navrženy názvy *triely*, *tetrelly* a *pentely*, tyto názvy se dosud nevžily. Prvky skupiny 6B se běžně nazývají *chalkogeny* a prvky skupiny 7B mají název *halogeny*.

Vedle rozlišení na skupiny A a B periodické tabulky prvků se vyvinulo též její dělení na skupiny *hlavní* a *vedlejší*. Tento způsob značení skupin je uveden na obr. 8-4. Jako hlavní skupiny se označují ty sloupce prvků, jimž buď nejvýše dva elektrony přebývají nad strukturu nejbližší

hlavní		vedlejší								hlavní							
1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8		
H															He		
Li	Be									B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg									Al	Si	P	S	Cl	Ar		
		typické prvky															
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	104														

prvky přechodné
 prvky nepřechodné

Obr. 8-4. Hlavní a vedlejší skupiny periodické tabulky prvků; přechodné a nepřechodné prvky

nižšího vzácného plynu, anebo jim nejvýše pět elektronů schází do konfigurace nejbližší vyššího vzácného plynu. Ostatní prvky patří do vedlejších skupin. V čele hlavních skupin stojí tzv. *typické prvky*. Souboru všech prvků příslušejících do hlavních skupin se říká prvky *nepřechodné*. Prvky vedlejších skupin zaplňující vnitřní orbitály d, resp. f jsou označovány jako *přechodné (tranzitní)*. Zařazení Zn, Cd a Hg, tj. prvků skupiny 2B, mezi přechodné prvky je však oprávněně spíše jen formálně. Tyto prvky mají dokončené zaplňování svých orbitalů d, mají tedy konfiguraci nd^{10} a nevyznačují se proto chemickými vlastnostmi typickými pro prvky s neúplně obsazeným systémem orbitalů d.

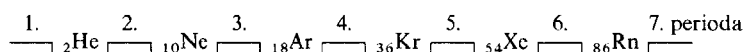
Vedle dlouhé tabulky se též používá již uvedená forma krátká. Získá se přerušením dlouhé tabulky mezi skupinami 8 a 1B a zasunutím vzniklé pravé části mezi řádky levé. Krátkou tabulku vidíme na obr. 8-5. Forma krátké tabulky dobře vyjadřuje některé analogie mezi prvky skupin A a B téhož čísla sloupce, avšak poněkud zastírá periodicitu výstavby elektronového obalu atomů.

1		2		3		4		5		6		7		8	
h	v	h	v	h	v	h	v	h	v	h	v	h	v	h	v
H														He	
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne								
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar								
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Kr					
	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br								
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Xe					
	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I								
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Rn					
	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At								
Fr	Ra	Ac	104												

Obr. 8-5. Periodická tabulka prvků v krátkém uspořádání

Je velmi užitečné umět z atomového čísla kteréhokoliv prvku nejen vyvodit strukturu jeho elektronového obalu (viz kap. 4), ale i určit jeho místo v periodické tabulce. Z těchto dvou údajů lze jednoduchým způsobem vyvodit chemické a některé fyzikální vlastnosti prvků.

Určit umístění prvku v tabulce z jeho atomového čísla je snadné. Postačí zapamatovat si atomová čísla vzácných plynů a čísla period podle schématu



Postup si vyloučíme na příkladech:

Prvek $Z = 12$. Patří do 3. periody vymezené zleva $_{10}\text{Ne}$ a zprava $_{18}\text{Ar}$. Ve srovnání s elektronovou konfigurací neonu mu přebývají dva elektrony, náleží tedy do skupiny 2A. Toto místo v tabulce přistupí hořčíku.

Prvek $Z = 30$. Patří do 4. periody. Ve srovnání s konfigurací $_{18}\text{Ar}$ mu přebývá dvanáct elektronů, do konfigurace $_{36}\text{Kr}$ mu chybí pouze šest elektronů. Jde tedy o prvek skupiny 2B – zinek.

Prvek $Z = 44$. Ve srovnání s konfigurací $_{36}\text{Kr}$ mu přebývá osm elektronů, do konfigurace $_{54}\text{Xe}$ mu chybí deset elektronů. Je prvkem prvního sloupce 8. skupiny – je to ruthenium.

Zcela analogicky lze na základě znalosti postavení prvku v periodické tabulce určit jeho atomové číslo. Au je prvek 6. periody a skupiny 1B. Jeho atomové číslo proto musí ležet v intervalu od 54 do 86. Při tom atomu Au chybí sedm elektronů do elektronové konfigurace $_{86}\text{Rn}$. Jeho atomové číslo je tedy $86 - 7 = 79$.

● Periodicita oxidačních stavů prvků

Výraznou periodicitu vykazují stechiometrické složení sloučenin prvků. Při tom stechiometrie sloučenin závisí na vznikajících vazebných poměrech mezi atomy. Nejjednodušší a při tom právě jen z hlediska stechiometrie dobře vyhovující charakteristikou vazeb v určité sloučenině jsou oxidační čísla jednotlivých atomů (str. 137).

Většina prvků se ve svých sloučeninách vyskytuje v několika různých oxidačních stavech. Některé jsou velmi časté a stabilní, jiné jsou méně běžné a nestálé, popř. zcela výjimečné a vysloveně labilní. Stabilní jsou ta oxidační čísla prvků, která vyjadřují vazebné poměry, za nichž u atomů prvků bylo buď skutečně (u iontové sloučeniny), anebo v určitém přiblížení (u kovalentní sloučeniny) dosaženo elektronové konfigurace, kterou lze označit jako stálou. Z výkladu v kap. 4 a 5 víme, že *nejstálější jsou konfigurace vzácných plynů* ($ns^2 np^6$), *konfigurace elektronové osmnáctky čili pseudovzácného plynu* ($ns^2 np^6 nd^{10}$) a *konfigurace elektronové dvacítky s inertním elektronovým párem* [$ns^2 np^6 nd^{10} (n+1)s^2$]. Zakreslíme-li tyto konfigurace do periodické tabulky prvků, můžeme – stejně jako jsme to učinili v kap. 5 při výkladu o stabilních strukturách iontů – určit, jaké přesuny elektronů a jaká oxidační čísla prvků jsou v jednotlivých skupinách periodické tabulky prvků nejstálější. Závažné přitom je, že prvky nikdy nepřijímají ani neuvolňují větší počet elektronů, než je třeba k dosažení konfigurace vzácného a pseudovzácného plynu. Proto platí:

- Prvky 1. skupiny (A i B) mají maximální pozitivní oxidační číslo I.
- Prvky 2. skupiny (A i B) mají maximální pozitivní oxidační číslo II.
- ⋮
- Prvky 8. skupiny (A i B) mají maximální pozitivní oxidační číslo VIII.

Maximální pozitivní oxidační číslo prvku souvisí s jeho postavením v periodické tabulce a shoduje se s číslem sloupce, v němž prvek leží. Dosažení těchto oxidačních čísel je u prvků skupin A spojeno se vznikem konfigurace vzácného plynu, u prvků skupin B se vznikem elektronové osmnáctky. Výjimku z tohoto pravidla nacházíme u kyslíku (6B), některých halogenů (7B) a u prvků 8. skupiny. Maximální pozitivní oxidační stavy u některých z těchto prvků jsou nižší. Kyslík neochotně nabývá jakéhokoli kladného oxidačního čísla, fluor má ve všech svých sloučeninách jen záporné oxidační číslo. U většiny vzácných plynů a prvků 8. skupiny se dosud nepodařilo připravit sloučeniny, v nichž by tyto prvky dosáhly oxidačního čísla VIII. Jinou výjimkou jsou naopak vyšší maximální pozitivní oxidační čísla běžně pozorovaná u prvků skupiny 1B. Měď se kromě ve stálém oxidačním stavu I běžně vyskytuje i v oxidačním stavu II a dokonce i v nestálém oxidačním stavu III. Obdobně je tomu u Ag i Au. Příčiny těchto výjimek poznáme později.

Z postavení prvku v periodické tabulce lze vyčíst též jeho *nejvyšší negativní oxidační číslo*. Hodnotu čísla zjišťujeme jednoduše tak, že od 8 odečteme číslo skupiny, v níž je prvek zařazen:

- Prvky skupiny 7B mají nejnižší negativní oxidační číslo –I.
- Prvky skupiny 6B mají nejnižší negativní oxidační číslo –II.
- Prvky skupiny 5B mají nejnižší negativní oxidační číslo –III.
- Prvky skupiny 4B mají nejnižší negativní oxidační číslo –IV.

Vzniklé ionty mají konfiguraci vzácného plynu.

Prvky jiných než uvedených skupin se dosažením záporného oxidačního stavu stabilizují jen zcela výjimečně.

Další možností stabilizace atomů prvků je vytváření konfigurace elektronové dvacítky

s tzv. inertním elektronovým párem. Dochází k ní u prvků některých skupin B ležících ve 4., 5. a 6. periodě:

- Prvky skupiny 3B dosáhnou oxidačního čísla I.
- Prvky skupiny 4B dosáhnou oxidačního čísla II.
- Prvky skupiny 5B dosáhnou oxidačního čísla III.
- Prvky skupiny 6B dosáhnou oxidačního čísla IV.
- Prvky skupiny 7B dosáhnou oxidačního čísla V.

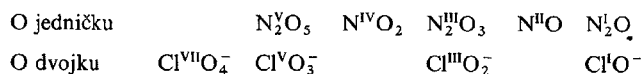
Výraznost, s jakou se stabilizace na konfiguraci inertního páru u jednotlivých prvků projevuje, vzrůstá ve sloupcích tabulky směrem shora dolů a je tím větší, čím vyšší je číslo skupiny daného prvku. Proto např. ve skupině 4B u prvků Ge, Sn a Pb platí o stabilitě oxidačních stavů tyto vztahy:

Dvacitka		Osmnáctka
Ge ^{II}	<	Ge ^{IV}
Sn ^{II}	≈	Sn ^{IV}
Pb ^{II}	>	Pb ^{IV}

Pro přechodné prvky je charakteristická mimořádná proměnlivost oxidačních stavů. Stabilita oxidačních stavů je zde výsledkem poměrně složitých jevů, s nimiž se seznámíme později. Přesto lze formulovat hrubé pravidlo, že ve skupinách přechodných kovů vzrůstá stabilita relativně vyšších oxidačních stavů směrem shora dolů, kdežto u nižších oxidačních stavů je tomu právě naopak:

Cr ^{VI}		vzrůst		Cr ^{III}
Mo ^{VI}		stability		Mo ^{III}
W ^{VI}		oxidačního		W ^{III}
		stavu		

V pravém horním rohu periodické tabulky ležící nekovy se řídí již uvedenými pravidly o stabilních oxidačních stavech. Vedle toho jsou u nich stálá oxidační čísla odvozená postupnou změnou o jedničku nebo o dvojku. Svědčí o tom tyto dvě řady sloučenin:



Nakonec se ještě musíme zmínit o tom, že ve sloupcích periodické tabulky se projevuje tzv. *sekundární periodicitu*. Pozorujeme, že prvky periody ($n + 2$) jsou obdobou prvků periody n . Chemické vlastnosti prvků stojících ve sloupci ob jedno místo si jsou velmi blízké. Tak např. u trojice prvků Cl, Br a I zjišťujeme, že běžně existují anionty Cl^{VII}O₄⁻ a I^{VII}O₄⁻, ale velmi nestálý je Br^{VII}O₄⁻. Obdobně jsou běžnými sloučeninami PCl₅ a SbCl₅, nikoli však NCl₅ a AsCl₅. Dusík N^V má oxidační vlastnosti stejné jako arsen As^V, tyto vlastnosti však zcela chybí sloučeninám fosforu P^V apod.

Proměnlivost negativních oxidačních čísel nacházíme jen u několika málo nekovových prvků. Běžná je pouze u kyslíku, dusíku a uhlíku. U sloučenin těchto prvků, pokud v nich prvek vytváří řetězce alespoň trojčlenné (dusík, uhlík), dospíváme však při určování oxidačního čísla ke zlomkovým hodnotám. Pojem oxidační číslo prvku v takovýchto látkách poněkud ztrácí svůj význam, a proto jej užíváme spíše formálně, např. při vyčíslování chemických rovnic.

● Kovový a nekovový charakter prvků

Převážná většina prvků vykazuje vlastnosti *kovů* (83), méně je *nekovů* (17) a několik prvků (5) tvoří svými vlastnostmi přechod mezi uvedenými dvěma skupinami.

Kovový a nekovový charakter prvků je v podstatě určen poměrem hodnot ionizační energie a elektronové afinity jejich atomů. Prvky s malou ionizační energií chápeme chemicky jako kovy. Při tom víme, že prvek má tím menší ionizační energii, čím méně se jeho elektronová konfigurace liší od struktury nejbližší nižšího vzácného plynu a čím objemnější je jeho atom. Proto typickými kovy jsou z chemického hlediska kovy alkalické. Z nich nejkovovější je cesium (nepřehlídáme-li k málo běžnému franciu).

Prvky s velkou hodnotou ionizační energie a současně s poměrně velkou hodnotou elektronové afinity se nám chemicky jeví jako nekovy. Velkou hodnotu elektronové afinity i ionizační energie mají prvky, které se elektronovou konfigurací jen málo liší od nejbližší vyššího vzácného plynu a vyznačují se navíc malým objemem svých atomů. Typickými nekovy jsou proto halogeny, z nichž nejvýraznější nekov je fluor. Vzácné plyny řadíme pro jejich mimořádně velkou hodnotu ionizační energie mezi nekovy, ale současně si uvědomujeme, že pro svou značnou chemickou indiferentnost zdaleka nejsou jejich typickými představiteli.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	104														

Obr. 8-6. Oblast kovů a nekovů v periodické tabulce prvků

K posouzení, má-li prvek kovový, nebo nekovový charakter, může posloužit empirické pravidlo:

Prvek je kovem, jestliže počet elektronů jeho nejvyšších zaplněných orbitalů (též hlavního i vedlejšího kvantového čísla) je roven číslu periody, do níž prvek patří, nebo je menší. Prvky, které tuto podmínku nesplňují, jsou nekovy. Nekovy ležící v blízkosti uvedeným pravidlem formulované hranice jeví ovšem některé kovové vlastnosti. Názornou představu o polohách oblastí kovů a nekovů v periodické tabulce prvků podává obr. 8-6.

8.2 KLASIFIKACE ČISTÝCH LÁTEK

Právě tak, jako je chemie jednotlivých prvků důsledkem a projevem struktury elektronového obalu jejich atomů, jsou specifické vlastnosti (zejména fyzikální) čistých látek odrazem struktury a uspořádání chemických vazeb mezi jejich stavebními jednotkami – atomy.

Pevnost vazeb, způsob jejich rozprostranění v systému atomů (tzv. topologie vazeb) a jejich charakter rozhoduje o vlastnostech látek, které jsou tímto sdružováním atomů vytvářeny. Přihlédneme-li k těmto parametrům, můžeme všechny známé čisté chemické látky (prvky a sloučeniny) rozřadit do čtyř základních tříd a označit je jako látky

1. nízkomolekulární,
2. iontové (solí),
3. kovové,
4. vysokomolekulární.

Povšimneme si nyní podrobněji způsobů uspořádání stavebních jednotek v těchto typech látek, poukážeme na jejich význačné specifické vlastnosti a uvedeme si konkrétní příklady těchto látek.

● Látky nízkomolekulární

Do této třídy řadíme látky, jejichž atomy jsou spojeny kovalentními (polárními nebo nepolárními) vazbami. Vzniklé molekuly v každé takové látce mají konstantní počet atomů. Při tom relativní molekulová hmotnost není větší než 500. Mezi molekulami působí van der Waalsovy síly. V tuhém stavu vytvářejí tyto látky nepříliš pevnou krystalovou mřížku vystavěnou z jednotlivých molekul, tzv. molekulovou mříž. Látky velmi snadno těkají.

Hlavní znaky:

Nízký bod tání i bod varu. Za laboratorní teploty jsou nízkomolekulární látky plynné nebo přecházejí do plynného stavu za teplot nejvýše 300 až 400 °C. Mnohé z nich se při zvýšené teplotě chemicky rozkládají. V tuhém stavu (při nízkých teplotách) tvoří velmi měkké krystaly (tvrdost 1 až 2, zřídka 3¹⁾). V tuhém a kapalném skupenství jsou průhledné, průsvitné nebo i zbarvené, avšak nemají kovový lesk. Nevedou elektrický proud v tuhém stavu ani v tavenině. Ve vodě se jen málo rozpouštějí nebo jsou v ní nerozpustné. Mnohé z nízkomolekulárních látek se dobře rozpouštějí v nepolárních rozpouštědlech.

Příklady nízkomolekulárních látek:

Vzácné plyny, halogeny, síra, kyslík, dusík, fosfor, voda, oxid uhličitý, fluorid sírový, oxid osmičelý, většina organických látek.

● Látky iontové (soli)

Primárním znakem těchto látek je iontovost jejich vazby. Jednoduché nebo i složené ionty v nich vytvářejí pravidelnou krystalovou mříž. Nelze v ní rozeznat jednotlivé molekuly. Atomy uvnitř složitějších iontů mohou však být poutány kovalentními vazbami. Krystalové mříže iontových látek (iontové krystaly) dlouho odolávají tepelnému pohybu, a iontové látky proto tají při poměrně vysokých teplotách.

Hlavní znaky:

Bod tání vyšší než 500 °C. Pouze soli, které obsahují v mřížce zabudované molekuly rozpouštědel (např. tzv. krystalovou vodu), tají při nižších teplotách a vzniká při tom vlastně jejich koncentrovaný (např. vodný) roztok. Body varu jsou vždy velmi vysoké. Většina látek se zvyšováním teploty nerozkládá. Iontové látky jsou výrazně krystalické, křehké a středně tvrdé (tvrdost 2 až 6). V tuhém stavu jsou prakticky nevodivé. V tavenině nebo v roztoku jsou elektrolytickými vodiči. Jsou průhledné nebo průsvitné, zbarveny bývají jen výjimečně. Rozpustnost ve vodě je nejčastěji velmi dobrá, ale i opak je běžný.

Příklady iontových látek s jednoduchými ionty:

Chlorid sodný, fluorid barnatý, bromid cesný, peroxid barnatý aj.

Příklady iontových látek se složenými ionty:

Hydroxid draselný, dusičnan strontnatý, uhličitán sodný, síran vápenatý, hexachloroplatičitan amonný aj.

● Látky kovové

Atomy těchto látek jsou spojeny tzv. kovovou vazbou. Podstatu a vlastnosti kovové vazby si objasníme později. V krystalových mřížích kovů nejsou identifikovatelné jednotlivé molekuly, krystal kovu je souborem atomů vzájemně poutaných vysoce delokalizovanou vazbou. Spojení atomů je obvykle velmi pevné a kovové látky (prvky, intermetalické sloučeniny, slitiny kovů) jsou proto většinou málo těkavé (nejvyšší bod tání má wolfram, 3410 °C) a velmi pevné. Výjimečně je pojítka slabé a kov snadno taje (nejnižší bod tání mají Hg, -38,8 °C; Cs, 28,5 °C; a Ga, 29,8 °C).

¹⁾ Údaj o tvrdosti je uveden číslem Mohsovy stupnice:

- | | |
|--|--|
| 1. Mastek (talek) $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ | 6. Živec draselný (orthoklas) $KAlSi_3O_8$ |
| 2. Sůl kamenná (halit) $NaCl$ | 7. Křemen SiO_2 |
| 3. Vápenec (kalcit) $CaCO_3$ | 8. Topas $Al_2SiO_4F_2$ |
| 4. Kazivec (fluorit) CaF_2 | 9. Korund Al_2O_3 |
| 5. Fluoroapatit $Ca_5(PO_4)_3F$ | 10. Diamant C |

Hlavní znaky:

Body tání leží většinou v oblasti vyšších a vysokých teplot. Body varu jsou také vysoké. Kovové látky jsou většinou pevné, tvárné, kujné a tažné. Dobře vedou elektrický proud v tuhém i kapalném stavu a jsou elektronovými vodiči. Mají velmi dobrou tepelnou vodivost. Jsou neprůhledné a vyznačují se typickým kovovým leskem. Taveniny kovů se obvykle dobře mísí, vznikají slitiny. S výjimkou neušlechtilých kovů se ve vodě nerozpouštějí. Neušlechtilé kovy vstupují do roztoku chemickou reakcí.

Příklady kovových látek:

Hořčík, hliník, železo, nikl, měď, draslík, cer, NaHg, NaTe, Cu₃Au aj.

● Látky vysokomolekulární

Vnitřní mikroskopické uspořádání stavebních jednotek těchto látek je velmi charakteristické. Kovalentní vazby propojují soubory atomů a vytvářejí makromolekuly, jejichž relativní molekulová hmotnost je obvykle výrazně větší než 500. Ve struktuře těchto velikých molekul se stereotypně opakuje určitý několikaatomový motiv (mer). Látkám se proto často říká též látky *polymerní*. Podle způsobu prostorového rozvinutí mikrostruktury látek je nejčastěji rozdělujeme na látky s polymerním uspořádáním 1. prostorovým, 2. rovinným a 3. lineárním.

1. *Prostorové polymery*

Atomy těchto látek jsou propojeny systémem kovalentních vazeb a tvoří trojrozměrnou makromolekulu. Celý krystal je jedinou takovouto makromolekulou. Typickým představitelem této skupiny je diamant.

Hlavní znaky:

Mimořádně vysoký bod tání, bod varu obvykle nestanovitelný, velká tvrdost (6 až 10). Nevedou elektrický proud. Jsou průhledné, průsvitné, mohou být zabarvené, nemají kovový lesk. Fyzikálně jsou zcela nerozpustné v jakémkoliv rozpouštědle.

Příklady prostorově polymerních vysokomolekulárních látek:

Diamant, bor, korund, křemen, karbid křemičitý, nitrid hlinitý aj.

2. *Rovinné polymery*

Systém kovalentních vazeb je v makromolekule rozvinut v jedné rovině. Polymerní molekula vytváří dvourozměrnou síť. Vazby mezi dvěma paralelními rovinnými makromolekulami jsou tvořeny pouze van der Waalsovými silami a mohou být velmi snadno rozrušeny. Typickým představitelem skupiny je grafit:

Hlavní znaky:

Mimořádně vysoký bod tání i bod varu. Mnohé z těchto látek sublimují. Krystaly mají typický šupinkovitý vzhled, jsou měkké a velmi dobře štěpitelné ve směru podél makromolekulárních sítí.

Příklady rovinně polymerních vysokomolekulárních látek:

Grafit, černý fosfor, nitrid boritý, kyselina boritá aj.

3. *Lineární polymery*

Makromolekuly těchto látek mají tvar řetězců. Řetězce se mezi sebou vážou van der Waalsovými silami.

Hlavní znaky:

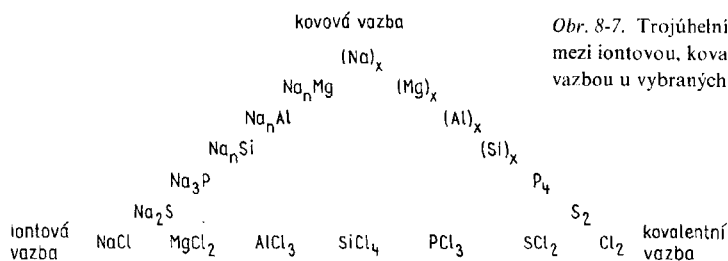
Mechanickými vlastnostmi připomínají kaučuk. Jsou amorfni, nebo mají vláknitý charakter. Jsou měkké, v rozpouštědlech obvykle bobtnají, někdy jsou i rozpustné.

Příklady lineárně polymerních vysokomolekulárních látek:

Amorfni síra a selen, oxid sírový, dichlorid-nitrid fosforečný, většina organických polymerních látek.

Ne všechny reálné chemické látky mohou být zařazeny do jedné ze čtyř uvedených skupin.

Poněvadž mezi iontovou, kovalentní a kovovou vazbou je spojitý přechod, nacházíme i látky, jejichž vlastnosti nejsou plně vyhraněné. Například některé sulfidy a oxidy mají smíšený iontově kovový charakter (PbS, MoS₂, Bi₂S₃, PbO₂, MnO₂ aj.), elementární polokovy (str. 163) jsou přechodem mezi molekulovými a kovovými látkami apod. Velmi přehledně znázorňuje přechody mezi jednotlivými typy vazeb, a tím i mezi třídami reálných chemických látek, trojúhelník na obr. 8-7. V jeho rozích stojí látky se značně vyhraněným charakterem vazby. Ve středu stran trojúhelníka jsou látky se smíšeným charakterem vazby.



Obr. 8-7. Trojúhelník znázorňující přechody mezi iontovou, kovalentní a kovovou vazbou u vybraných reálných sloučenin

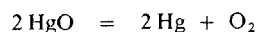
U některých reálných látek experimentálně zjišťujeme struktury, v nichž jsou smíšeny alespoň dva z typů uvedené klasifikace. Například mnohé křemičitany (živce, biotit) mají prostorovou nebo rovinnou mříž vytvořenou z vzájemně kovalentně poutaných aniontů. V mříži jsou iontově vázány kationty elektropozitivních kovů.

9 Chemické reakce

Z výkladu o chemické vazbě a o struktuře chemických látek vyplynulo, že vazby mezi atomy v určité látce jsou uspořádány tak, aby soubor vazujících se atomů měl co nejmenší energii. Látky v důsledku toho vykazují určitou stabilitu atomové a elektronové konfigurace, tedy snahu zachovat si dosavadní strukturu. Stálost konfigurací látek však zdaleka není neomezená. Neochotu látek k reorganizaci vnitřního uspořádání, a tím i ke změně chemické kvality, lze většinou překonat buď více či méně výraznou změnou vnějších fyzikálních podmínek, v nichž se látka vyskytuje, anebo zavedením jedné či několika dalších vhodných látek do daného systému.

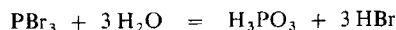
Oba způsoby mohou podnítit děj, při němž dochází ke změně identity zúčastněných látek. Látky původně přítomné zanikají a nově se tvoří látky kvalitativně odlišné. Říkáme, že v systému probíhá *chemická reakce*.

Typickým příkladem vyvolání chemické reakce změnou fyzikálních podmínek je rozklad některých látek při zvýšení teploty. Krystal HgO , vystavený z atomů Hg^{II} a $\text{O}^{\text{-II}}$ poutaných v mřížce vazbami přechodného iontově kovalentního charakteru, se zahřátím rozpadá na clementární rtuť a kyslík podle rovnice



Atomy v kapalně rtuť jsou poutány nově vzniklou kovovou vazbou. Molekuly kyslíku se vyznačují vazbou kovalentní.

Příkladem druhého způsobu vyvolání chemického děje může být experiment, při němž se k bromidu fosforitému přidá voda. Vzniklý systém je nestálý, látky v něm obsažené se kvalitativně mění a tvoří se látky nové. Bromid fosforitý PBr_3 se vodou rozkládá (hydrolyzuje) za vzniku kyseliny fosforité a bromovodíku:



Reakce probíhá spontánně při laboratorní teplotě. V jejím průběhu jsou rušeny všechny kovalentní vazby $\text{P}-\text{Br}$ (v molekulách PBr_3) a část vazeb $\text{O}-\text{H}$ (v molekulách vody). Vytvářejí se naopak kovalentní vazby $\text{P}-\text{O}$, $\text{P}-\text{H}$ ¹⁾ (v molekulách H_3PO_3) a $\text{H}-\text{Br}$ (v molekulách HBr).

Je vidět, že pro průběh každé chemické reakce je charakteristický zánik některých (někdy i všech) vazeb mezi atomy, které existovaly v systému látek před reakcí, a jejich náhrada novými chemickými vazbami. Tyto změny tvoří podstatu chemických dějů. Jejich vnějším projevem jsou změny vlastností systému a identity jeho složek.

Z *mikroskopického hlediska* můžeme označit jakoukoliv chemickou reakci za *proces reorganizace dosavadního uspořádání vazeb, za přestavbu atomové a elektronové struktury látek*.

Z *makroskopického hlediska* je chemická reakce *dějem, při němž určité látky – tzv. reaktanty (výchozí látky) – zanikají a jiné – tzv. produkty (reakční produkty) – se vytvářejí*.

Cestu, kterou se chemická změna na atomárně molekulární úrovni uskutečňuje, nazýváme *reakční mechanismus* daného procesu.

¹⁾ Elektronový strukturní vzorec molekuly H_3PO_3 je uveden na str. 365.

Jednotlivé vazebné změny probíhající v reagujícím systému jsou vždy spojeny se spotřebováním nebo uvolňováním určitých množství energie v jejich různých formách.

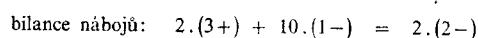
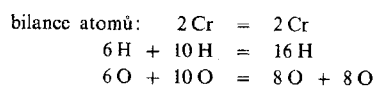
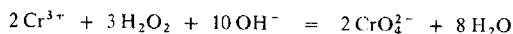
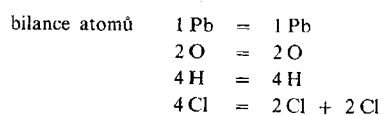
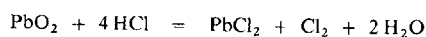
Svou podstatou, způsobem realizace, mechanismem zániku a vzniku jednotlivých vazeb, konkrétními pohyby atomů při uskutečňování vazebných změn, kinetikou svého průběhu i svou energetickou bilancí jsou chemické reakce děje velmi složité a dosud zdaleka ne plně poznané. Elementární výklad chemických reakcí a bližší charakteristiku jejich průběhu podáme v této kapitole.

9.1 FORMÁLNÍ ZNÁZORNĚNÍ CHEMICKÉHO DĚJE

Při symbolickém znázornění chemických změn se řídíme poměrně jednoduchými principy. Sestavujeme *chemické rovnice*, které vyjadřují stechiometrii reakcí a přesně specifikují identitu reaktantů a produktů.

Vyčíslená chemická rovnice musí při tom splňovat podmínku, že každému druhu atomu uvedenému na její levé straně odpovídá týž počet atomů téhož druhu na straně pravé (tzv. podmínka „zachování druhu atomu“). Pokud v rovnici vystupují nabitě částice, je třeba aby součet nábojů na levé a pravé straně rovnice byl stejný (tzv. podmínka „zachování elektrického náboje“).

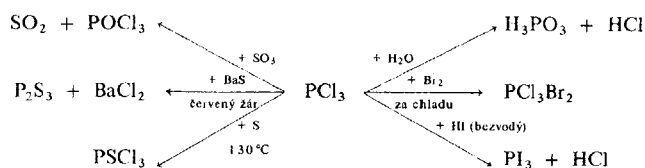
Splnění obou podmínek u konkrétních rovnic ukazují tyto příklady:



Množství informací obsažených ve formulaci chemické rovnice lze zvýšit užitím další symboliky. Za jednotlivé sloučeniny je možné umístit do závorek symbol skupenského stavu, v němž při reakci jsou (s – solidus, tuhá látka, l – liquidus, kapalina, g – gaseus, plyn). Často se též vyjadřuje symbolicky za vzorcem látky, zda je reakčním produktem plyným, který ze systému uniká (symbol †), nebo zda se produkt vylučuje z reakčního systému jako tuhá fáze – sraženina (symbol ↓). K rovnítku nebo šipce zápisu reakce někdy připojujeme údaj o teplotě, popř. tlaku, při nichž se reakce uskutečňuje, uvádí se katalyzátor, prostředí (rozpouštědlo), v němž reakce probíhá, atd. Vedle rovnice vpravo se může uvést číselný údaj o množství tepla při reakci uvolněného nebo spotřebovaného.

Stále častěji se v odborné literatuře užívají k vyjadřování reaktivity a reakčních možností určité látky tzv. *reakční schémata*. Reaktant, jenž je předmětem našeho zájmu – říkáme mu pak *substrát* – stojí obvykle ve středu schématu a šipky, vzorce a další symboly znázorňují ostatní zúčastněné reaktanty (činidla), produkty reakce a podmínky, za kterých se děj uskutečňuje.

Příkladem může být schéma reakčních přeměn chloridu fosforitého:



Reakční schéma se též používá k přehlednému vyjádření určitého sledu chemických reakcí realizovaných uměle (např. schéma chemismu určité výroby). Právě tak jím může být znázorněn sled reakcí probíhajících samovolně v určitém systému buď v návaznosti za sebou (následné reakce), nebo vedle sebe (reakce bočné).

Reakční schémata jsou sice velmi přehledná, ale na rozdíl od rovnic vyjadřují chemické děje pouze kvalitativně.

Není jisté třeba dodávat, že jak běžné chemické rovnice, tak i reakční schémata zachycují jen makroskopickou stránku chemického děje. K vyjádření mikromechanismu chemických reakcí se sice také užívají rovnice nebo schémata, avšak stechiometrické vzorce reaktantů i produktů se v nich nahrazují elektronovými strukturními vzorci, popř. vzorci geometrickými. Navíc se různými grafickými prostředky vyjadřují dílčí kroky a pohyby atomových uskupení v průběhu děje. Tento postup poznáme v dalších částech této kapitoly.

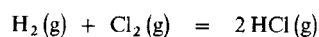
9.2 TYPY CHEMICKÝCH REAKCÍ

Rozvoj poznatků o průběhu a zákonitostech chemických reakcí postupoval v minulých desetiletích od čistě jevového popisu k odhalení a chápání podstaty skryté v oblasti mikrosvětla – v pohybu atomů, iontů a molekul. Projevilo se to i ve vývoji kritérií sloužících k rozlišování typů chemických reakcí. Prvé klasifikace vycházely z kritérií přihlížejících k vnějším projevům průběhu reakcí, kdežto dnes si již velmi často všímáme jejich mikromechanismu.

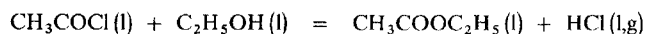
Velká rozmanitost chemických dějů a postupný vývoj kritérií vyústily ve velmi složitý klasifikační aparát, který je bohatý zejména množstvím zavedených a používaných pojmů, ale současně je i nesourodý a postrádá obecnou platnost a jednoznačnost. Některá třídění vycházející z fenomenologické charakteristiky reakcí se však v chemické nomenklatuře běžně užívají, a je proto vhodné se s nimi seznámit.

1. Použije-li se jako klasifikační hledisko *skupenský stav reaktantů*, popř. reakčních produktů, lze dospět k tomuto dělení reakcí:

a) Reakce probíhá v *homogenním systému* ve fázi plyné, např.:

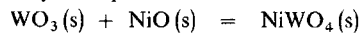


kapalné, např.:



b) Reakce probíhá v *heterogenním systému* mezi fázemi

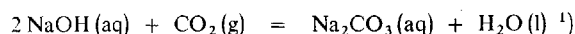
tuhými, např.:



tuhou a plynou, např.:

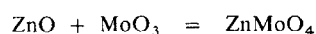
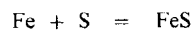


kapalnou a plynou, např.:

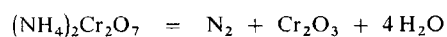
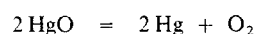


2. Považujeme-li za závažnou *celkovou změnu*, která nastává *ve stechiometrii reaktantů*, můžeme reakce rozřadit na děje charakteru

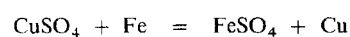
a) *skladného* (syntetického, adičního), např.:



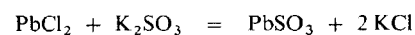
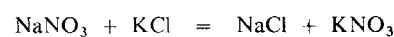
b) *rozkladného* (analytického, eliminačního), např.:



c) *vytěšňovacího* (substitučního), např.:

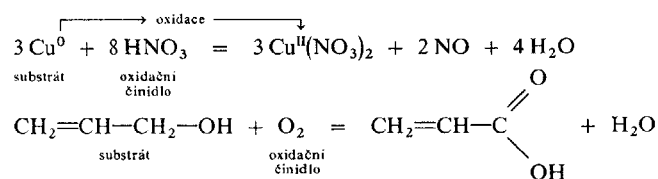


d) *podvojně záměny* (metateze, konverze), např.:

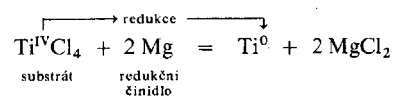
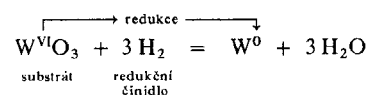


3. Významné je rozlišení reakcí podle *děje, kterému podléhá substrát*, tj. reaktant, který je v daném ději (experimentu, technologickém procesu atd.) předmětem našeho zájmu.

a) Jestliže je substrát oxidován, hovoříme o *reakci oxidační*, např.:

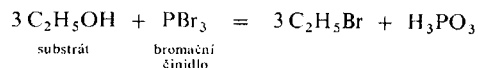
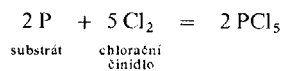


b) Redukce substrátu se v popisu děje vyznačí názvem *redukční reakce*, např.:



¹⁾ Označení (aq) znamená zdc a v dalších rovnicích vodný roztok uvedené látky.

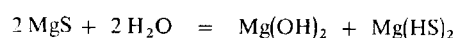
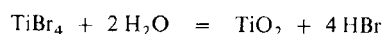
4. K předchozí klasifikaci se přimyká ještě rozlišování podle *typu, charakteru a účinku reaktantu působícího chemickou změnu substrátu*. Zavádí-li reaktant do substrátu např. chlor (halogen), nazývá se děj *chlorace (halogenace)* a reaktant činidlem *chloračním (halogenačním)*:



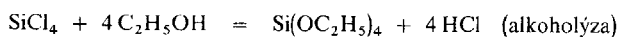
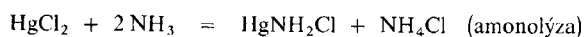
Obdobně se zavádění skupin $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NO}_2$, $\text{CH}_3\text{CO}-$, CH_3CH_2- nazývá *sulfonace, nitrace, acetylace, ethylace*. Zavádění atomů vodíku do substrátu označujeme názvem *hydrogenace*. Děj, při němž do struktury substrátu pronikají celistvé molekuly vody (rozpuštědla), se nazývá *hydratace (solvatace)* atd.

5. Zvláštní názvy mají *rozkladné reakce substrátů s rozpouštědly*.

a) Je-li reaktantem (rozpuštědlem) atakujícím substrát voda, nazývá se proces *hydrolyza (hydrolytická reakce)*, např.



b) Jestliže substrát reaguje s jakýmkoliv jiným rozpouštědlem, užívá se pro tento děj obecné označení *solvolýza (solvolytická reakce)*, např.:



Třídění a označování reakcí, které jsme doposud uvedli, má spíše nomenklaturní význam (s výjimkou rozlišení homogenních a heterogenních reakcí) a v podstatě neodráží skrytý mechanismus reakcí.

I když konkrétní mikromechanismus četných chemických reakcí ještě neznáme, přece jen v naprosté většině případů alespoň víme, jakého druhu jsou částice, které v procesu vystupují, a jaký typ mikroprocesu při reakci probíhá. Na základě poměrně jednoduchých experimentálních důkazů dovedeme totiž obvykle odpovědět na dvě základní otázky:

1. Zda je skrytý reakční mechanismus procesem přesunů vazeb mezi *molekulami* nebo zda při jeho realizaci dochází ke vzniku a interakcím *iontů*, popř. vede-li přes vznik fragmentů molekul s nepárovými elektrony – tzv. *radikálů*.

2. Zda klíčovým dějem reakce je *oxidačně-redukční změna* (přenos elektronů), *acidobazický proces* (přenos protonů H^+), nebo děj *koordinační* (přenos jednotlivých atomů a jejich skupin). Podle toho rozlišujeme pak reakce

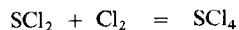
1. – *molekulové*,
 - *iontové*,
 - *radikálové*,
2. – *oxidačně-redukční*,
- *acidobazické*,
- *koordinační*.

Poněkud složitější situace obvykle vzniká u reakcí heterogenních, takže naznačené třídění nelze vždy úspěšně použít. Ale i mechanismus homogenních reakcí může být natolik komplikovaný, že jeho zařazení je obtížné. Nyní se však seznámíme s několika příklady jednoduchých chemických dějů a na nich si ukážeme příslušnost reakcí k uvedeným typům.

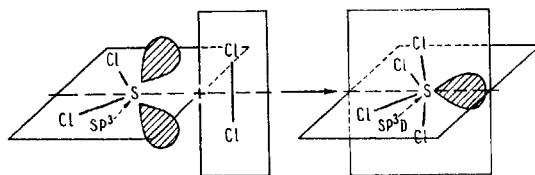
- Molekulové reakce

Jen velmi málo anorganických reakcí má molekulový mechanismus. Uvedeme proto pouze jediný příklad.

Reakce chloru s dichlorsulfanem vede ke vzniku chloridu siřičitého. Uskutečňuje se podle rovnice



Skutečný mechanismus reakce se pravděpodobně od formálního vyjádření touto rovnicí prakticky neliší a je znázorněn na obr. 9-1. Lomená molekula SCl_2 se dvěma ne vazebnými elektronovými páry na atomu síry (jejichž polohu v prostoru lze zdůvodnit představou hybridizace SP^3 na tomto atomu) se ve vhodné orientaci sráží s molekulou chloru Cl_2 . Při tom zaniká vazba $\text{Cl}-\text{Cl}$, mizí i jeden z dvojice ne vazebných elektronových párů na atomu S a místo toho se vytvářejí dvě nové vazby $\text{S}-\text{Cl}$. Tvar molekul SCl_4 odpovídá deformovanému tetraedru a může být odvozen od tvaru trigonální bipyramidy s nově vzniklou hybridizací SP^3D na středovém atomu síry.



Obr. 9-1. Molekulový mechanismus reakce dichlorsulfanu s chlorem

Celý proces probíhá v jediném kroku. Říkáme též, že se při něm *součinně*, tedy najednou uskutečňují všechny přesuny vazeb. Reakce či jednotlivé reakční kroky takového druhu se velmi často označují jako součinné procesy. Mechanismus popsaného děje je očividně molekulový, jiné částice než neutrální molekuly v něm nevystupují.

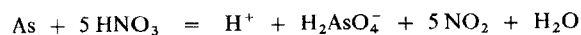
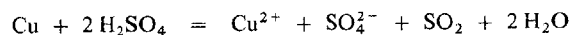
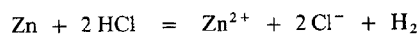
Pro úplnost poznamenejme, že reakce je současně dějem oxidačně-redukčním, neboť při součinném mechanismu jsou přenášeny elektrony. Lze se o tom formálně přesvědčit určením oxidačních čísel zúčastněných atomů a jejich změn při reakci.

- Iontové reakce

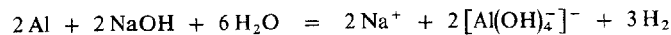
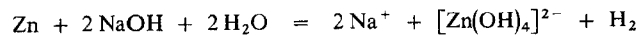
Iontový charakter má většina anorganických reakcí, obzvláště těch, které se uskutečňují ve vodných roztocích nebo v roztocích jiných velmi polárních rozpouštědel. Reaktanty bývají po rozpuštění ionizovány a v iontové formě spolu též reagují.

Mezi anorganické iontové reakce patří zejména tyto děje:

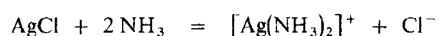
1. Valná část reakcí rozpouštěcích, a to rozpouštění látek, např. kovů, v kyselinách



rozpouštění látek v roztocích alkalických hydroxidů



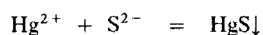
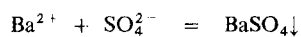
rozpuštění sraženin za vzniku koordinačních sloučenin (komplexních iontů)



2. Tvorba koordinačních sloučenin v roztocích

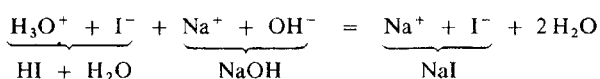


3. Vylučování málo rozpustných látek (sražecí reakce)

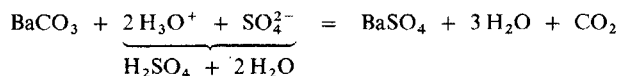
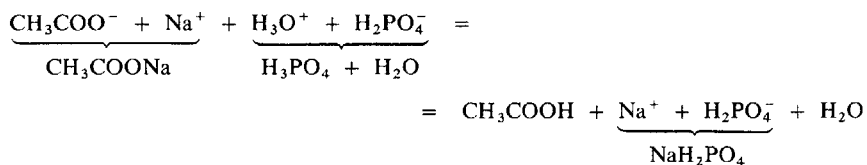


nebo krystalizace rozpustných látek z roztoků atd.

4. Všechny reakce acidobazické (str. 177), např. neutralizace

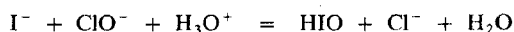
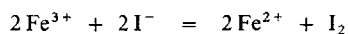
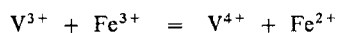


vytěsnění slabé kyseliny silnější kyselinou, např.

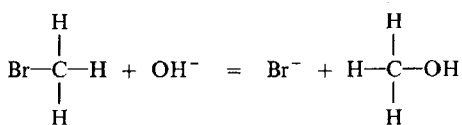


reakce hydrolytické (jejich průběh si vyložíme později, str. 258) aj.

5. Reakce oxidačně-redukční (str. 175) s převodem elektronů mezi ionty, např.

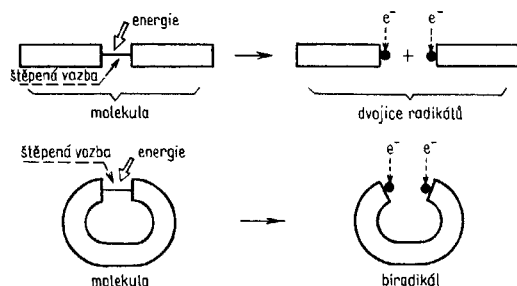


O iontovém mechanismu lze hovořit též u mnohých reakcí organických sloučenin. Jsou to především acidobazické reakce mezi organickými kyselinami a zásadami spojené s převodem iontů H^+ a mnohé další. Za všechny případy uvedme pouze jediný příklad, hydrolyzu methylbromidu:



● Radikálové reakce

Rozsáhlou skupinu chemických dějů tvoří reakce radikálové. Vyznačují se tím, že v jejich mechanismu má významnou úlohu intermediární (přechodný) vznik nestálých uskupení atomů, které jsou buď elektroneutrální, nebo i nabitě a obsahují jeden nepárový elektron, výjimečně dva či více. Nejčastěji se tyto tzv. radikály vytvářejí *homolytickým štěpením vazeb* v molekulách následkem působení tepelné nebo světelné energie. Jestliže přijetím některé z těchto forem energie (srážkou molekul, absorpcí světelného kvanta vhodné vlnové délky apod.) do některé vazby v molekule nastane situace, že se na jejich vazebných a protivazebných MO vyskytne stejný počet elektronů, nabývá řád této vazby nulové hodnoty (str. 89) a vazba se homolyticky štěpí (str. 136).



Obr. 9-2. Schematické znázornění procesu vzniku dvojice radikálů a biradikálu homolytickým štěpením vazby v molekule

Pokud je vazba jediným pojítkem mezi dvěma částmi molekuly, vzniká dvojice radikálů; existuje-li ještě další pojítko, vzniká biradikál (obr. 9-2). Vedle popsané tvorby radikálů se v některých systémech může uplatnit též jejich vznik chemickou cestou, tj. reakcí.

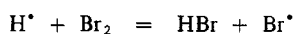
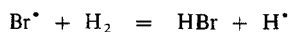
Vzniklé radikály jsou částice extrémně reaktivní, schopné atakovat jiné molekuly a způsobit jejich dalekosáhlé vazebné změny.

Valná část radikálových reakcí probíhá tzv. *řetězovým mechanismem*. Jeho podstatu nejlépe pochopíme na konkrétním příkladu. Reakce vodíku s bromem podle rovnice $H_2 + Br_2 = 2 HBr$ je radikálovou reakcí. V první fázi reakce dochází k vytváření radikálů. Tepelná nebo světelná excitace molekul Br_2 vede k jejich štěpení na radikály (tj. atomy bromu) s jedním nepárovým elektronem:

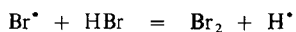
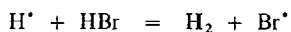


Tomuto reakčnímu kroku se říká *iniciace* reakce.

Vzniklé radikály napadají molekuly vodíku, vznikají molekuly HBr a radikály H^\bullet (tj. atomy vodíku), a ty opět mohou reagovat se zbývajícími nerozštěpenými molekulami Br_2 . Těmto dějům říkáme *propagace* reakce. Mají cyklický, řetězový charakter a převádějí stále další a další molekuly H_2 a Br_2 na molekuly HBr :

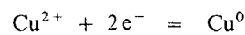
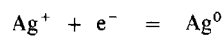
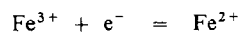


Současně s propagací nastávají ovšem i vazebné změny, které průběh reakce obracejí opačným směrem:

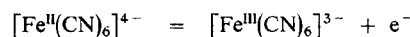
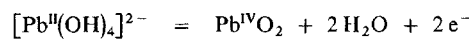
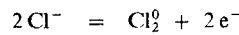


Používá se pro ně název *retardační děje*.

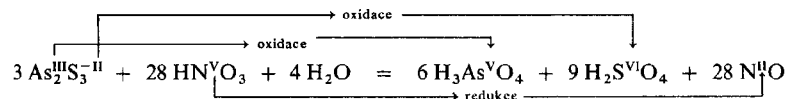
V každé oxidačně-redukční rovnici nutně vystupuje jak *látka oxidující (oxidovadlo)*, tak i *látka oxidovaná* (tj. *redukující*, čili *redukovadlo*). Je tomu tak proto, že elektrony jedné látky odnimané musí jiná látka přijímat, a v rovnici musí tedy počet elektronů (nábojů) levé strany souhlasit s počtem elektronů (nábojů) na straně pravé. Na tom je založen známý postup při vyčíslování oxidačně-redukčních rovnic. Lze ovšem formulovat i rovnice tzv. *poloreakcí*, která znázorňují jen samotný akt oxidace nebo samotný akt redukce. Její formulace má jen formální význam. Tyto děje nemohou v žádném reakčním systému nikdy probíhat samostatně, nýbrž jen společně, tj. nejméně jeden oxidační a jeden redukční proces v jednom redoxním chemickém ději. Poloreakce jsou ovšem dobrým vyjádřením *elektrodových reakcí*, tj. reakcí probíhajících např. při elektrolýze na povrchu elektrod. Z dvojice elektrod je vždy příjemcem elektronů *anoda* (anoda tedy působí oxidačně), a naopak zdrojem elektronů je *katoda* (působí redukčně). I zde však platí, že oxidační a redukční děje probíhají současně, jeden na první a druhý na druhé elektrodě. Příkladem poloreakcí mohou být *redukční procesy*



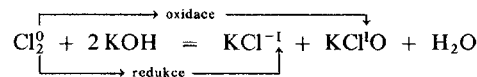
a *procesy oxidační*:



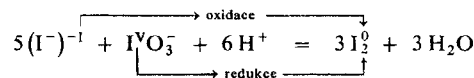
Zcela běžně vzniká situace, kdy v určitém reaktantu je přítomno více prvků, které se oxidují jediným oxidačním činidlem. Takový děj ukazuje rovnice



Jindy se u některých reakcí uskuteční oxidačně-redukční přeměna tak, že určitý prvek v reaktantu obsažený u části svých atomů zvětší a u druhé části zmenší původní oxidační číslo. Látka je sama sobě oxidovadlem i redukovadlem. Takovýto typ reakce se nazývá *disproporcionace*. Příkladem disproporcionace je rovnice

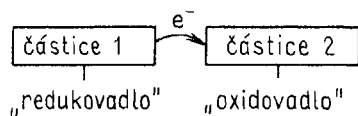


Opakem disproporcionací jsou reakce *synproporcionální*, při nichž procesem oxidace i procesem redukce vzniká též oxidační stav některého prvku v jednom z reakčních produktů. Příkladem tohoto typu děje je rovnice



Zdůrazněme ještě, že v užším slova smyslu (zejména při zvažování a rozboru určitého reakčního mechanismu) bývá oxidačně-redukční změna chápána též jen jako elementární proces

(akt), při němž z jedné částice (atomu, skupiny atomů, molekuly, iontu) je přenesen jeden nebo více elektronů na druhou částici:



Částice 1, původně vlastnící přenášený elektron (elektrony), je redukovadlem a přenosem elektronu se oxiduje. Částice 2, která elektron (elektrony) přijme, je oxidovadlem a uskutečněním přenosu elektronu se redukuje. Při tom je lhostejné, jakým skutečným mechanismem (str. 193) je přenos elektronů realizován.

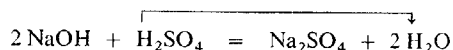
● **Reakce acidobazické**

V širším slova smyslu jsou to děje, při kterých se projevuje kyselost (acidita) a zásaditost (bazicita) zúčastněných látek. Nejčastěji se chemické pojmy kyselina a zásada definují podle Brönsteda a Lowryho (str. 243):

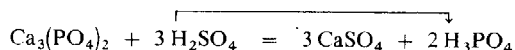
Kyseliny jeví snahu odštěpovat a svému okolí poskytovat ionty H^+ . Zásady naproti tomu mají tendenci ionty H^+ od okolí přijímat.

V souladu s těmito definicemi lze jako acidobazické označit všechny reakce, při nichž mezi reaktanty dochází k přesunu protonů.¹⁾

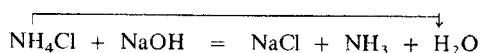
Mezi acidobazické reakce se řadí klasické reakce neutralizační:



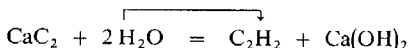
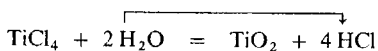
vytěsnění slabší kyseliny silnější (resp. méně těkavou) kyselinou:



i obdobné vytěsnění mezi zásadami:



hydrolytické rozklady látek:

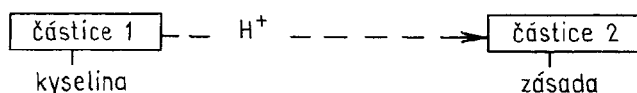


a řada dalších. Stojí za povšimnutí, že u uvedených rovnic jsou všechny nebo alespoň část protonů H^+ , figurujících ve výchozích látkách, po skončení reakce koordinovány na atomy jiného druhu. (Nastalé přesuny jsou v uvedených acidobazických reakcích znázorněny šipkami.) Řekli jsme již, že pro acidobazické reakce je charakteristický iontový mechanismus jejich průběhu.

Analogicky k reakcím oxidačně-redukčním bývá i u reakcí acidobazických zvykem chápat

¹⁾ Existují a užívají se i jiné definice kyselosti a zásaditosti (kap. 12). Vycházíme-li z těchto odlišných definic, mění se poněkud i náplň pojmu acidobazická reakce.

acidobazický děj v užším slova smyslu jako elementární akt přenosu protonu z jedné částice na druhou:

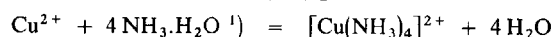
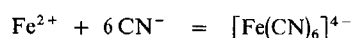


Z dalšího výkladu poznáme, že acidobazické reakce jsou jen zvláštním případem reakcí koordinačních.

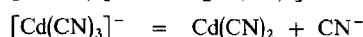
● Reakce koordinační

Reakce, při nichž mezi reaktanty dochází k přesunům atomů, atomových skupin, iontů a molekul, se nazývají reakce koordinační. Výsledkem těchto změn je vždy vytvoření nové situace, pokud jde o způsob vzájemného prostorového obklopení (koordinace) a vazebného spojení stavebních jednotek látek a jejich částí.

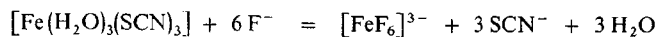
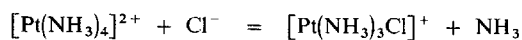
Mezi koordinačními reakcemi jsou nejhodnější zastoupeny děje, při nichž dochází ke změnám koordinační sféry středového atomu. Mezi ně patří zejména tvorba či rozpad komplexních částic (molekul, iontů), např.



resp.



a též výměny (substituce) ligandů, např.



Při poněkud širším chápání pojmu „koordinační reakce“ lze mezi tyto procesy zařadit i takové děje, jako jsou reakce srážecí, při nichž se ionty z roztoku zabudovávají (koordinují) do vznikající krystalové mřížky, nebo reakce rozpouštěcí, při nichž se vlivem rozpouštědla nebo látek v něm rozpuštěných rozpadá krystalová mřížka a její stavební jednotky se nově koordinují ve vzniklém roztoku.

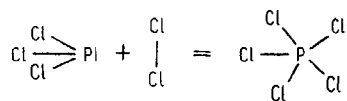
I zde je třeba zdůraznit, že v užším slova smyslu se „koordinací“ rozumí elementární krok představovaný připojením jedné částice na druhou částici, nejčastěji za vzniku donor-akceptorové vazby (str. 137).

● Složitější chemické reakce

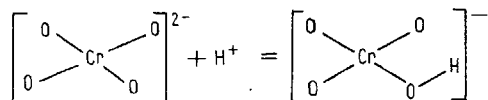
Mnohé z reálných reakcí a reakčních kroků jsou složeny ze dvou nebo tří uvedených typů chemických dějů. Tak např. adice molekuly chloru na molekulu chloridu fosforitého je jak

¹⁾ Tímto vzorcem se vyjadřuje složení jedné z částic přítomných v roztoku „hydroxidu amonného“ (str. 350).

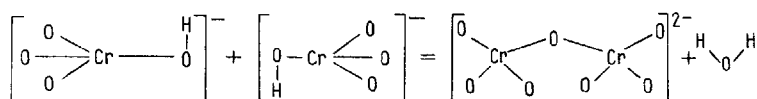
oxidačně-redukční reakcí (oxidace $P^{III} \rightarrow P^V$ a redukce $Cl^0 \rightarrow Cl^{-I}$), tak i reakci koordinační (změna způsobu koordinace na atomu P).



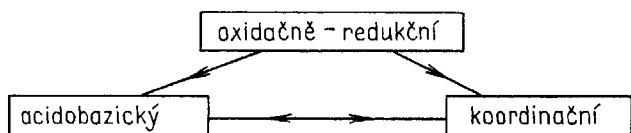
Obdobně při interakci dvou chromanových iontů dochází nejprve k acidobazické reakci tím, že ionty přijmou proton (jsou protonizovány):



Teprve potom nastane změna koordinace, při níž se uvolní molekula vody a vznikne dichromanový anion (tzv. proces kondenzace):



V podobných situacích se vžil označovat tyto složitější děje podle této hierarchie:



Znamená to, že děj, při kterém se třeba jen v jediném z několika kroků uplatňuje oxidačně-redukční změna, se obvykle označuje za děj oxidačně-redukční. V některých případech ovšem můžeme označení zpřesnit použitím termínu redoxní koordinace, redoxní adice, redoxní děj s předřazenou protonizací apod. Děje současně acidobazické i koordinační označujeme obdobně se zdůrazněním toho reakčního kroku, který nás momentálně více zajímá a je předmětem našich úvah.

Hranice mezi acidobazickými a koordinačními reakcemi je navíc otázkou dohody. Stačí, abychom pozměnili definici acidity a bazicity látek, tedy přešli od koncepce Brønstedovy k Lewisově (str. 248), a valná část koordinačních dějů musí být chápána jako procesy acidobazické apod.

9.3 ENERGETICKÉ ZMĚNY PŘI PRŮBĚHU CHEMICKÝCH REAKCÍ

Zánik chemických vazeb a vznik vazeb nových, zvětšování nebo zkracování některých meziatomových vzdáleností, změny vazebných úhlů, vytváření nové elektronové konfigurace atomárních celků, změny skupenského stavu části nebo celé reagující soustavy i další děje jsou procesy nerozlučně spjaté s průběhem chemické reakce v každém systému. Všechny tyto dílčí procesy jsou při tom spojeny s větší či menší spotřebou nebo naopak uvolněním energie. Rozlišení energetických příspěvků každého z dílčích dějů v reagující soustavě je sice principiálně možné, ale teoreticky i experimentálně velmi náročné a obtížné. Spokojujeme se proto nejčastěji pouze s globálním popisem energetických změn nastávajících při chemické reakci a používáme k tomu myšlenkový a pojmový aparát z oblasti *chemické termodynamiky*.

● **Reakční teplo**

Energii určité uzavřené soustavy označíme symbolem U a nazveme ji *vnitřní energie* soustavy. Pod tímto pojmem se rozumí termodynamická funkce charakterizující stav dané soustavy, tedy tzv. *stavová veličina*, jejíž velikost v souladu se zákonem zachování energie je u izolovaných soustav neměnná a u soustav uzavřených se mění podle toho, jak přes hranice takové soustavy přechází energie v některé ze svých forem. V uzavřené soustavě např. vnitřní energie stoupá úměrně s množstvím do soustavy převedeného tepla. Naopak pokles vnitřní energie uzavřené soustavy je ekvivalentní práci, kterou soustava odevzdá do svého okolí¹⁾. Aplikujeme-li tuto představu na reagující systém a označíme-li vnitřní energii určitého systému před započítáním chemické reakce U' a po jejím skončení U'' , představuje rozdíl $U'' - U' = \Delta U$ změnu vnitřní energie v průběhu reakce. Platí pro ni vztah

$$\Delta U = Q - \sum A \quad (9-1)$$

kde Q je teplo přijaté soustavou v průběhu děje a $\sum A$ – součet všech druhů práce (mechanické, elektrické atd.), kterou soustava odevzdala do okolí.

Další stavovou veličinou, kterou používá termodynamika k charakterizaci stavu soustavy, je tzv. *entalpie*, která se označuje symbolem H . Je definována rovnicí

$$H = U + pV \quad (9-2)$$

kde p je tlak uvnitř soustavy a V – její objem. Opět nás může zajímat vyjádření změny entalpie, která nastane v reagující soustavě. Uskuteční-li se reakce při konstantním tlaku²⁾ ($p = \text{konst.}$, $\Delta p = 0$) – a většina reakcí, i průmyslově realizovaných, je bez tlakových změn – lze pro změnu entalpie ΔH psát

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V \quad (9-3)$$

Přítom veličina ΔV vyjadřuje objemovou změnu soustavy, k níž v důsledku průběhu reakce dojde. Součinn $p \Delta V$ je tzv. *objemová práce*. Tato práce je kladná ($p \Delta V > 0$) pro situaci, kdy soustava svůj objem zvětšuje ($\Delta V > 0$), záporná ($p \Delta V < 0$) pro všechny případy, kdy se objem soustavy zmenšuje ($\Delta V < 0$) a nulová ($p \Delta V = 0$) pro případ, že při reakci nedochází k objemové změně ($\Delta V = 0$).

Objemová práce je u většiny reakcí jedinou formou práce odevzdané soustavou do okolí, resp. přijaté soustavou od okolí. Pro tyto reakce tedy platí ($\sum A = A_{\text{obj}}$)

$$A_{\text{obj}} = p \Delta V \quad (9-4)$$

Dosadíme-li z (9-4) do (9-1) a upravíme-li vztah, získáme

$$Q = \Delta U + p \Delta V \quad (9-5)$$

Porovnáním vztahů (9-3) a (9-5) zjistíme, že musí platit

$$\Delta H = Q \quad (9-6)$$

¹⁾ Samozřejmě též platí, že k snížení vnitřní energie soustavy dochází při odvodu tepla z ní (teplo soustavou přijaté je kladné), a naopak vnitřní energie soustavy vzrůstá, přijme-li soustava práci od okolí (práce odevzdaná soustavou do okolí je záporná).

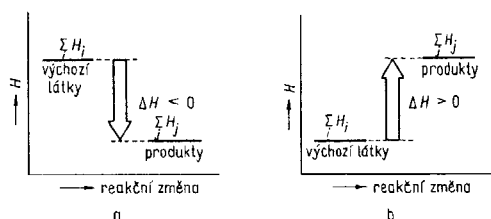
²⁾ Matematické vyjádření první věty termodynamiky je $\Delta U = Q + A$, to znamená, že změna vnitřní energie soustavy při jejím přechodu z výchozího stavu do stavu konečného je rovna součtu tepla a práce při tomto přechodu soustavou přijatých. Jestliže za A dosadíme výraz $-\sum A$ (kde záporné znaménko vyjadřuje, že jde o práci soustavou odevzdanou do okolí), dostaneme rovnici (9-1).

³⁾ Takovýto děj nazýváme *izobarický*.

Znamená to, že změna entalpie, která nastává při reakci uskutečněné za konstantního tlaku, je rovna množství tepla, jež soustava během reakce vyměnila se svým okolím. Veličině ΔH se říká *reakční teplo*¹⁾ a je definována jako *teplo, které soustava přijme (resp. odevzdá), jestliže se v ní za konstantního tlaku uskuteční daná chemická reakce v celkovém rozsahu jednoho molu základních reakčních přeměn*²⁾ vyjádřených přípojenou chemickou rovnicí, a to za předpokladu, že teplota soustavy je před reakcí i po reakci stejná a že výchozí látky i produkty jsou ve stavech udaných v chemické rovnici.

Reakce, jejichž ΔH má zápornou hodnotu ($\Delta H < 0$), což značí, že reagující soustava teplo odevzdává do okolí, se nazývají reakce *exotermické*. Reakce s kladnou hodnotou reakčního tepla ($\Delta H > 0$), při nichž soustava teplo spotřebovává (přijímá od okolí), mají název *endotermické*.

Pojem exotermické a endotermické reakce lze dobře znázornit a objasnit graficky (obr. 9-3).



Obr. 9-3. Znázornění změny entalpie v průběhu:

- a) exotermické reakce,
- b) endotermické reakce

Entalpie soustavy je *extenzivní stavová veličina*, jejíž *absolutní hodnotu nelze změřit ani vypočítat* (stejně jako nelze určit absolutní hodnotu vnitřní energie), lze však určit její *relativní hodnotu* vztahenou k určitému dohodou stanovenému *standardnímu stavu soustavy*. Tato *relativní hodnota entalpie soustavy je definována jako rozdíl absolutních hodnot entalpie soustavy v daném stavu a ve stavu standardním*, lze ji tedy určit jako změnu entalpie soustavy odpovídající přechodu soustavy ze standardního stavu do stavu daného.

Jako vhodný standardní stav látky se volí takový její stav, ve kterém je stálá při teplotě 298,15 K a při tlaku 101,325 kPa – např. kyslík jako $O_2(g)$, síra jako $S(s, \text{kosočtv.})$, rtuť jako $Hg(l)$. Chemickým prvkům, jež jsou právě v těchto standardních stavech, se podle koncepce přisuzuje nulová hodnota entalpie. Standardní reakční teplo se označuje symbolem ΔH_{298}° .

Jestliže součet entalpií všech složek i soustavy, které vystupují jako výchozí látky, je větší než součet entalpií všech složek j soustavy, jež reakcí vznikly, uvolňuje se teplo odpovídající této diferenci z reakční soustavy a reakce je *exotermická*. Opačná relace entalpií výchozích látek a produktů znamená naopak *endotermický* děj.

Je nutné si zapamatovat, že při stanovení reakčního tepla výpočtem i experimentálním měřením srovnáváme stav soustavy před reakcí a stav soustavy po reakci za týchž podmínek (teploty a tlaku) a navíc přesně specifikujeme skupenský stav zúčastněných látek (symbolika s, l, g – str. 168) a u tuhých látek jejich modifikace. Činíme tak proto, aby zjištění reakčního tepla bylo přesné, aby se např. část tepla uvolněného reakcí nespotebovala na ohřátí soustavy a aby bylo

¹⁾ Jde o *reakční teplo za konstantního tlaku* (tzv. *izobarické reakční teplo*). Existuje také *reakční teplo za konstantního objemu* (tzv. *izochorické reakční teplo*), které je rovno změně vnitřní energie soustavy: $\Delta U = Q$.

²⁾ Chemická rovnice svými stechiometrickými koeficienty udává, jaká látková množství výchozích látek by se za vhodných podmínek současně přeměnila (tj. zreagovala by spolu) a jaká látková množství produktů by přitom reakcí vznikla. Je tedy možné pohlížet na chemickou rovnici buď jako na symbolický zápis *základní reakční přeměny* (stechiometrické koeficienty udávají počty molekul), nebo jako na zápis *N-násobku této základní reakční přeměny* (kde N je Avogadrova konstanta a stechiometrické koeficienty udávají počty molů látek). N -násobek základní reakční přeměny lze označit jako *jeden mol základních reakčních přeměn* a považovat jej za *jednotku celkového rozsahu*, v němž se reakce v soustavě uskutečnila.

přesně známo, které dílčí změny entalpie (teplo skupenské přeměny, teplo přeměny modifikace atd.) se podílejí na celkové změně entalpie při reakci.

Oblast chemie zabývající se měřením a zjišťováním reakčních tepel se nazývá *termochemie*.

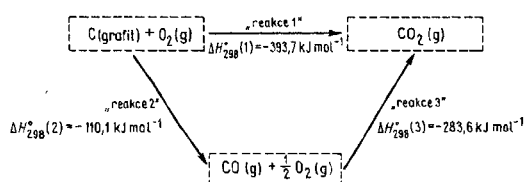
● Termochemické zákony

Poněvadž entalpie H je stavová veličina, nezávisí její změna na cestě, kterou soustava přešla z výchozího do konečného stavu, nýbrž pouze na rozdílu entalpie výchozího a konečného stavu. Z této skutečnosti plyne aditivní charakter reakčních tepel (resp. zcela obecně aditivita jakýchkoliv změn entalpie). To je vyjádřeno formulací tzv. *Hessova zákona* (1840), (*druhý termochemický zákon*).

Podle tohoto zákona je součet reakčních tepel dílčích reakcí roven reakčnímu teplu celkové reakce.

Platnost zákona si můžeme doložit praktickým příkladem:

Spalováním grafitu v plynném kyslíku vzniká plynný oxid uhličitý. Reakční teplo této reakce¹⁾, označme ji „reakce 1“, je $\Delta H_{298}^{\circ}(1) = -393,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Děj se ovšem může uskutečnit ve dvou krocích. Nejprve se spálí grafit na oxid uhelnatý („reakce 2“) s reakčním teplem $\Delta H_{298}^{\circ}(2) = -110,1 \text{ kJ mol}^{-1}$. Teprve další krok, spálení CO na CO_2 („reakce 3“), (reakční teplo $\Delta H_{298}^{\circ}(3) = -283,6 \text{ kJ mol}^{-1}$) vede ke konečnému produktu. Lze se snadno přesvědčit, že reakční teplo $\Delta H_{298}^{\circ}(1)$ je součtem reakčních tepel $\Delta H_{298}^{\circ}(2)$ a $\Delta H_{298}^{\circ}(3)$, stejně jako je „reakce 1“ součtem „reakcí 2 a 3“ (obr. 9-4).



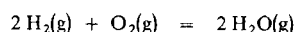
Obr. 9-4. Znázornění reakčního tepla dílčích reakcí a celkové reakce slučování grafitu s plynným kyslíkem

Hessův zákon lze s výhodou využít při určování reakčního tepla obtížně uskutečnitelných reakcí. Nahradí-li se obtížný reakční krok dvěma či více reakcemi, jež nakonec vedou k požadovaným produktům, a změří-li se jejich reakční tepla, lze určit reakční teplo nerealizovaného kroku jednoduchým součtem.

V popsaném případě spalování grafitu je obtížně realizovatelná „reakce 2“ (spalování grafitu na CO). Je totiž nesnadné provést ji tak, aby sice zreagoval všechen grafit, ale aby přitom spalování vedlo jen ke vzniku CO, a nikoli též CO_2 . Naproti tomu „reakce 1“, kdy se spálí grafit na CO_2 přebytkem kyslíku, stejně jako „reakce 3“, spalování CO na CO_2 , jsou experimentálně dobře proveditelné a jejich reakční teplo se snadno zjišťuje. V praxi bychom proto reakční teplo $\Delta H_{298}^{\circ}(2)$ vypočítali z jednoduché rovnice $\Delta H_{298}^{\circ}(1) = \Delta H_{298}^{\circ}(2) + \Delta H_{298}^{\circ}(3)$ dosazením experimentálně určených hodnot $\Delta H_{298}^{\circ}(1)$ a $\Delta H_{298}^{\circ}(3)$.

Zvláštním případem platnosti Hessova zákona je *zákon Laplaceův-Lavoisierův* (1780), podle něhož *reakční teplo dané reakce je až na znaménko stejně jako reakční teplo reakce opačné (první termochemický zákon)*.

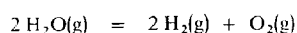
Například reakční teplo hoření vodíku



je $\Delta H_{298}^{\circ} = -242,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (reakce je exotermická).

¹⁾ Z definice plyne, že reakční teplo je veličina látkového množství, je proto nutné udávat reakční tepla v jednotkách kJ mol^{-1} .

Opačně probíhající reakce, štěpení vody na vodík a kyslík



má $\Delta H_{298}^\circ = 242,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (reakce je endotermická).

Značné využití při termochemických výpočtech mají tzv. *standardní slučovací a spalná tepla sloučenin*.

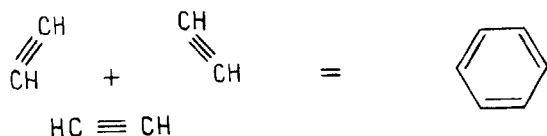
Standardní slučovací teplo sloučeniny – označuje se $(\Delta H_{298}^\circ)_{\text{sluč}}$ – je reakční teplo takové reakce, již by jeden mol této sloučeniny vznikl přímým sloučením z prvků, a to za podmínky, že by vznikající sloučenina i reagující prvky byly v standardních stavech.

Standardní spalné teplo sloučeniny – označuje se $(\Delta H_{298}^\circ)_{\text{spal}}$ – je reakční teplo takové reakce, při níž se jeden mol dané sloučeniny spálí v nadbytku kyslíku¹⁾, a to za předpokladu, že výchozí látky i produkty dané reakce jsou ve svých standardních stavech.

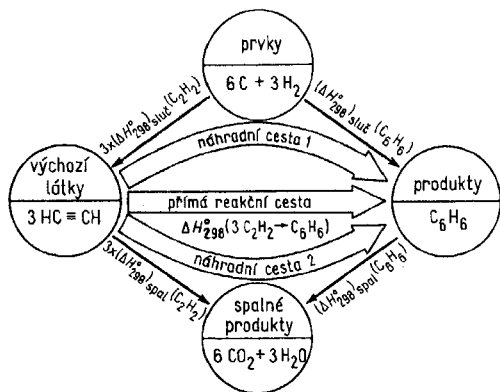
Standardní slučovací i spalná tepla prakticky všech známých sloučenin byla experimentálně nalezena a uvádějí se v termochemických tabulkách. Lze je využít k početnímu určení reakčního tepla libovolné reakce na základě platnosti obou termochemických zákonů.

Způsob jejich použití si opět ukážeme na jednoduchém konkrétním příkladu.

Předpokládejme, že nás zajímá experimentálně špatně zjistitelné reakční teplo tvorby benzenu z acetyleny podle rovnice



Vyhledáme-li standardní slučovací nebo spalná tepla výchozích látek (v našem případě acetyleny) a produktů (benzenu), můžeme si sled reakčních změn zobrazit schématem, které uvádíme na obr. 9-5. V jeho střední části je znázorněna reakční přeměna, jejíž reakční teplo chceme zjistit. Ze schématu je vidět, že přímé uskutečnění této reakce lze formálně obejít dvěma náhradními cestami. První možnost je, že si představíme nejdříve rozklad všech výchozích látek (v našem jednoduchém případě pouze acetyleny) na prvky (tuto situaci zobrazuje horní část schématu) a pak je znovu sloučíme, avšak tentokrát na reakční produkty zkoumané



Obr. 9-5. Schematické vyjádření výpočtu neznámého reakčního tepla pomocí standardních slučovacích tepele nebo standardních spalných tepele výchozích látek a produktů

¹⁾ Spalování v nadbytku kyslíku vede ke vzniku konečných produktů, které se již dále s kyslíkem neslučují.

reakce. Celý postup je ve schématu označen jako „náhradní cesta 1“. Reakční teplo „náhradní cesty 1“ musí být shodné s reakčním teplem přímé reakční cesty, poněvadž výchozí a konečný stav obou dějů je stejný:

$$\Delta H_{298}^{\circ}(1) = \Delta H_{298}^{\circ}(3 \text{ C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6) \quad (9-7)$$

Přítom reakční teplo „náhradní cesty 1“ se bude skládat ze změn entalpie dvou reakčních kroků: z reakčního tepla rozpadu výchozích látek na prvky, jež se až na znaménko rovná součtu slučovacích tepel výchozích látek, a z reakčního tepla tvorby produktů z prvků, které je rovno součtu slučovacích tepel produktů. V našem velmi jednoduchém případě bude tedy platit

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ}(1) &= \Delta H_{298}^{\circ}(3 \text{ C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6) = \\ &= -3(\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{sluc}}(\text{C}_2\text{H}_2) + (\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{sluc}}(\text{C}_6\text{H}_6) = \\ &= -3(234 \text{ kJ mol}^{-1}) + (54 \text{ kJ mol}^{-1}) = \\ &= -648 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned} \quad (9-8)$$

Tento vztah může být zobecněn pro jakoukoliv chemickou reakci, vyjádřenou vyčíslenou chemickou rovnicí, v níž stechiometrické koeficienty výchozích látek označíme v_i a stechiometrické koeficienty produktů v_j :

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum_j v_j (\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{sluc}}(\text{produktů}) - \sum_i v_i (\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{sluc}}(\text{vých. látek}) \quad (9-9)$$

Zcela analogicky může být bilancováno reakční teplo tvorby benzenu z acetyleny použitím „náhradní cesty 2“. Ze schématu na obr. 9-5 se lze snadno přesvědčit, že v našem případě jsou oprávněně vztahy

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ}(2) &= \Delta H_{298}^{\circ}(3 \text{ C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6) = \\ &= 3(\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{spal}}(\text{C}_2\text{H}_2) - (\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{spal}}(\text{C}_6\text{H}_6) = \\ &= 3(-1306 \text{ kJ mol}^{-1}) - (-3270 \text{ kJ mol}^{-1}) = \\ &= -648 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned} \quad (9-10)$$

a že obecně pro libovolnou chemickou reakci (jejíž rovnice je vyčíslena stechiometrickými koeficienty v_i a v_j) musí platit vztah

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum_i v_i (\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{spal}}(\text{vých. látek}) - \sum_j v_j (\Delta H_{298}^{\circ})_{\text{spal}}(\text{produktů}) \quad (9-11)$$

● Hnací síla chemických reakcí

Při posuzování pravděpodobnosti, že se vytvoří určité vnitřní nebo vnější uspořádání atomů, jsme až dosud vycházeli z představy maximální výhodnosti takových stavů, jež se ve srovnání s ostatními možnými stavy vyznačují minimálním obsahem energie. Aplikace této jednoduché představy v oblasti chemických reakcí nás může dovést k názoru, že možné, výhodné a spontánně probíhající jsou pouze chemické děje, při nichž se snižuje entalpie systému, tedy reakce exotermické. Naproti tomu endotermické reakce by měly podle této představy postrádat jakoukoliv hnací sílu a produkty event. takovouto reakcí vzniklé by měly představovat krajně nevýhodný, energeticky bohatý stav, jevící výraznou tendenci ke zpětné reakční změně.

Srovnáme-li tyto předpoklady se skutečností, zjišťujeme, že jsou splňovány jen částečně.

Tak v souboru všech známých spontánně probíhajících reakcí je skutečně většina reakcí exotermických, ale jsou známy i spontánní endotermické děje. Silně exotermické reakce obvykle mají velmi razantní a rychlý průběh a vzniklé produkty bývají stálé. Průběh endotermických reakcí naproti tomu bývá spíše pomalý a produkty mohou být labilní. Některé z látek vznikajících endotermickým procesem však jsou poměrně stabilní.

Tato jen částečná shoda předpovědi a skutečnosti je podmíněna existencí dalších velmi závažných faktorů, které při pouhé představě minimalizace energie zanedbáváme. Tak především

v mnohočástečných systémech, majících variabilní vnitřní strukturu a řídících se pravděpodobnostními zákony, se vedle spontánní snahy o dosažení minima energie setkáváme s tím, že *systém je schopen spontánními ději směřovat k co nejnižšímu (nejméně symetrickému) uspořádání své vnitřní struktury*. Termodynamika definuje stavovou veličinu, zvanou *entropie S*, která je mírou neuspořádanosti systému částic. Entropie *S* může být definována tzv. *Boltzmannovým vztahem*

$$S = k \ln w \quad (9-12)$$

kde *k* je Boltzmannova konstanta ($k = 1,380\,662 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) a *w* – počet nezávislých uspořádání, jimiž může být daný stav soustavy realizován. Čím je stav soustavy méně uspořádaný, tím více lze nalézt způsobů, jak jej realizovat. Entropie proto vzrůstá se vzrůstem neuspořádanosti soustavy.

Pomocí entropie je možné definovat stavovou veličinu zvanou *Gibbsova energie* (popř. také *volná entalpie*), která nám umožňuje charakterizovat reálné systémy. *Gibbsova energie G* je definována rovnicí

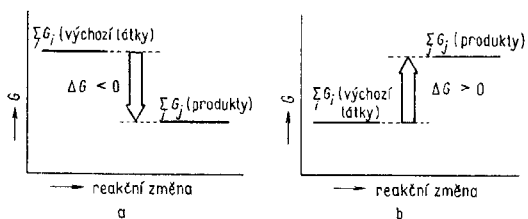
$$G = H - TS \quad (9-13)$$

kde *T* je termodynamická (absolutní) teplota vyjádřená v kelvinech.

Je zřejmé, že změna *Gibbsovy energie ΔG* při uvážení izotermického děje (*T* = konst) v systému, tedy i v případě chemické reakce v soustavě (která má před reakcí i po reakci stejnou teplotu), bude dána vztahem

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (9-14)$$

Vidíme, že *ΔG* zahrnuje jak snahu o minimalizaci energie soustavy, vyjádřenou změnou entalpie (*ΔH*), tak i snahu o maximální neuspořádanost soustavy, vyjádřenou změnou entropie (*ΔS*); obě tyto snahy jsou příčinou samovolných změn v soustavě. *Gibbsova energie G* je proto stavovou veličinou, která svou změnou charakterizuje tendenci systémů k spontánním procesům. Názorně tuto skutečnost podává obr. 9-6.



Obr. 9-6. Změna *Gibbsovy energie* v průběhu předpokládané chemické reakce u děje termodynamicky:
 a) pravděpodobného,
 b) nepravděpodobného

Procesy, při nichž nastává změna $\Delta G < 0$, tj. při nichž se *Gibbsova energie* systému snižuje, se uskutečňují samovolně. Děje charakterizované změnou $\Delta G > 0$ mají z termodynamického hlediska podstatně menší naději na uskutečnění. Jsou vlastně vždy jen opakem reakce, jejíž ΔG je záporné (viz odstavec o chemické rovnováze, str. 204).

Ze vztahu (9-14) je též zřejmé, proč např. poměrně dobře mohou probíhat některé endotermické ($\Delta H > 0$) reakce. Je tomu tak tehdy, když entropický člen $T \Delta S$ reakční změny *Gibbsovy energie* je kladný ($T \Delta S > 0$) a větší než ΔH ($T \Delta S > \Delta H$). Pak vzhledem k zápornému znaménku ve vztahu (9-14) je výsledné $\Delta G < 0$ a reakce může samovolně probíhat. Platí, že nežádoucí zvýšení entalpie *H* je u takovýchto reakcí vyváženo žádoucím zvýšením entropie *S*.

Z termodynamického hlediska je hodnota ΔG reakce, zjistitelná poměrně jednoduše výpočtem z tabelovaných termodynamických údajů, velmi důležitou informací, umožňující rozhodnout o uskutečnitelnosti daného chemického děje.

Další faktor, který může ovlivnit realizovatelnost reakce a zabránit např. takové reakci, jejíž $\Delta G < 0$, souvisí s mikromechanismem dané reakce. Tímto faktorem je tzv. *aktivační Gibbsova energie reakce*.

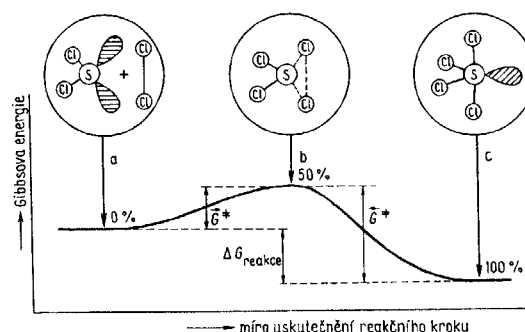
● Aktivační Gibbsova energie (aktivační energie) reakcí

Ne každý chemický systém reaguje ihned po svém vzniku. Mnohdy teprve dodání energie v určité její formě zahájí průběh chemických změn.

Je např. všeobecně známo, že směs vodíku a kyslíku nebo vodíku a chloru i řada dalších reakčních směsí setrvává v podstatě beze změny do té doby, než podnítíme průběh reakce dodáním vhodné energie. Například krátkovlnné světlo, místní přehřátí, elektrická jiskra a ovšem i styk s plamenem vždy zahájí (iniciují) neobyčejně rychlou reakci.

Mnohé jiné chemické systémy sice začnou reagovat již v průběhu míšení složek, avšak výrazným snížením teploty reakční směsi můžeme i u nich dosáhnout zpomalení až zastavení chemické reakce.

V prvním případě, který je typický pro radikálové reakce, se iniciační energie spotřebovává na vytvoření určitého množství radikálů. V druhém případě pak vidíme, že i když se např. při reakci nemusí tvořit radikály, je k trvalému chodu reakce bezpodmínečně nutná přítomnost určité míry tepelného pohybu v reagujícím systému. Oba jevy mají společnou příčinu. Jsou podmíněny tím, že k uskutečnění každého reakčního kroku je zřejmě nutné vynaložit jisté množství energie na překonání energetické bariéry, oddělující počáteční stav (stav před začátkem reakce) od konečného stavu (stav po skončení reakce). Množství energie, jež musí být přechodně vynaloženo, aby proběhla elementární reakční změna, se nazývá *aktivační Gibbsova energie reakce*.



Obr. 9-7. Grafické vyjádření změny Gibbsovy energie dvojice molekul SCl_2 a Cl_2 v průběhu jejich interakce vedoucí ke vzniku molekuly SCl_4

Abychom si tento pojem elementárně objasnili, vrátíme se k příkladu reakce mezi SCl_2 a Cl_2 mající molekulový mechanismus (str. 172). Jediný reakční krok, v němž se tento děj pravděpodobně uskutečňuje, je znázorněn na obr. 9-7. Vidíme, že po fázi přiblížení molekul k sobě (a) a po jejich srážce se přechodně vytváří útvar (b), v němž vazba $\text{Cl}-\text{Cl}$ je zeslabena a prodloužena a současně jsou již částečně vytvořeny nové vazby $\text{S}-\text{Cl}$. Posléze v samém závěru reakčního kroku vzniká konečný stav (c) odpovídající rovnovážné konfiguraci molekuly SCl_4 . Obrázek vyjadřuje též změny Gibbsovy energie, které provázejí průběh uvedeného procesu. Gibbsova energie se mění při pokračující realizaci reakčního aktu. Na obrázku je znázorněna její závislost na souřadnici zvané *reakční koordináta*. V podstatě jde o souřadnici, podél níž se zúčastněné částice při reakčním kroku „posunují“. Má ovšem též význam míry (procenta) uskutečnění daného elementárního děje. Z obrázku vidíme, že největší hodnotu Gibbsovy energie dosahuje daná soustava atomů v přechodovém stavu (b), tedy v okamžiku, kdy je reakce uskutečněna asi z poloviny. Rozdíl mezi

Gibbsovu energii dvojice molekul SCl_2 a Cl_2 před interakcí a maximální Gibbsovu energii v přechodovém stavu se nazývá aktivační Gibbsova energie dané reakční změny (označuje se \bar{G}^\ddagger).

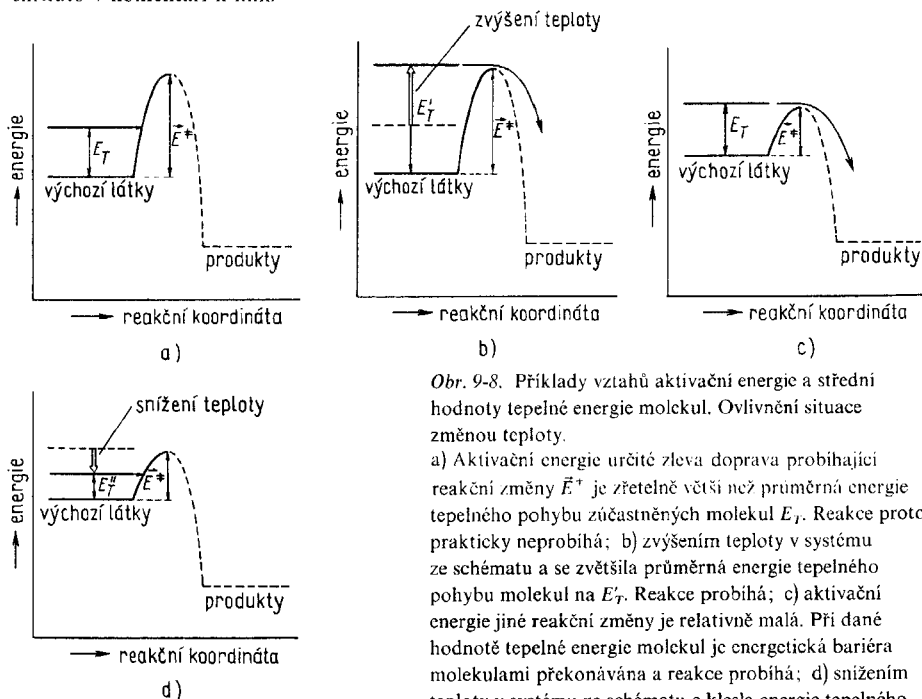
Rozdíl mezi Gibbsovou energií produktu (SCl_4) a největší hodnotou Gibbsovy energie v přechodovém stavu se považuje za aktivační Gibbsovu energii opačného (protisměrného) děje $\text{SCl}_4 = \text{SCl}_2 + \text{Cl}_2$ (označovanou \bar{G}^\ddagger).

V praxi se při úvahách o výšce energetické bariéry oddělující oba okrajové stavy (a, c) zjednodušeně hovoří o *aktivačních energiích* \bar{E}^\ddagger a \bar{E}^\ddagger (pro změnu probíhající zleva doprava a zprava doleva).

Z uvedeného je zřejmé, že na uskutečnění reakčních kroků, u nichž je výchozí a konečný stav oddělen vysokou energetickou bariérou, je třeba vynaložit poměrně velké množství práce, jež musí být vykonána na úkor *energie tepelného pohybu srážejících se molekul výchozích látek*, tedy na úkor energie jejich translačního, vibračního a rotačního pohybu. Je-li výška bariéry, tj. aktivační energie, velká, nemusí energie tepelného pohybu kolidujících molekul stačit k jejímu překonání a elementární reakční krok se neuskuteční. Pokud aktivační energie reakce vysoce převyšuje průměrnou energii tepelného pohybu molekul, nedochází (prakticky) při žádné srážce molekul v systému k reakci. Říkáme, že výchozí systém reaktantů je kineticky stálý, vysoká energetická bariéra na dané reakční koordinátě brání uskutečnění reakční změny.

Po tomto objasnění je pochopitelné, proč lze většinu reakcí zpomalit nebo až zastavit snížením teploty. Pokles teploty znamená zmenšení průměrné energie tepelného pohybu molekul, a tím menší pravděpodobnost, že při srážkách molekul bude docházet k překonávání – byť i relativně nízké – energetické bariéry a ke vzniku produktů.

Vše, co jsme v závěru tohoto oddílu uvedli, znázorňují schémata na obr. 9-8 a až d a je shrnuto v komentáři k nim.



Obr. 9-8. Příklad vztahů aktivační energie a střední hodnoty tepelné energie molekul. Ovlivnění situace změnou teploty.
 a) Aktivační energie určité zleva doprava probíhající reakční změny \bar{E}^\ddagger je zřetelně větší než průměrná energie tepelného pohybu zúčastněných molekul E_T . Reakce proto prakticky neprobíhá; b) zvýšením teploty v systému ze schématu a se zvětšila průměrná energie tepelného pohybu molekul na E_T' . Reakce probíhá; c) aktivační energie jiné reakční změny je relativně malá. Při dané hodnotě tepelné energie molekul je energetická bariéra molekulami překonávána a reakce probíhá; d) snížením teploty v systému ze schématu c klesla energie tepelného pohybu molekul natolik, že se reakce prakticky zastavila

9.4 REAKČNÍ KINETIKA

Reakční kinetika je jedním z odvětví fyzikální chemie a zabývá se studiem časového průběhu chemických reakcí. Zde si povšímneme jejich dvou částí – formální reakční kinetiku a nauku o reakčních mechanismech.

Formální reakční kinetika popisuje časový průběh reakcí z vnějšího makroskopického hlediska. Zavádí a přesně specifikuje pojem rychlosti reakce. Podává obraz o tom, jak závisí rychlost reakce na koncentracích zúčastněných komponent, a formuluje matematické vztahy, které přesně vyjadřují, jak během reakce ubývá v reakční směsi výchozích látek a jak naopak přibývá produktů.

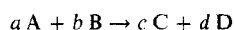
Poněvadž formální kinetika každé reakce je odrazem (i když nikoli jednoznačným) jejího mikromechanismu, umožňuje někdy nalezení formálních kinetických popisů reakcí odhalit tyto skryté a přímému měření často nedostupné mechanismy a formulovat jejich pravděpodobná schémata.

Nauka o reakčních mechanismech si všímá vztahů mezi formální reakční kinetikou a mikro-mechanismem reakce. Hledá souvislosti mezi strukturou (elektronovou a atomovou konfigurací) zúčastněných částic a mechanismem vazebných změn. Podává též klasifikaci poznaných mikro-mechanismů, a to nejčastěji jejich rozložením na dílčí elementární kroky.

● Formální reakční kinetika

Rychlostí chemické reakce se rozumí změna látkového množství jedné z reakčních komponent v homogenní reakční soustavě v průběhu velmi krátkého časového intervalu dělená příslušným stechiometrickým koeficientem dané komponenty ve vyčíslené reakční rovnici (takto je definována okamžitá reakční rychlost J). Rychlost chemické reakce chápeme vždy jako veličinu kladnou, a proto výraz pro tuto rychlost opatřujeme záporným znaménkem, jestliže obsahuje diferenciál látkového množství výchozí látky, a znaménkem kladným, je-li rychlost vyjádřena pomocí diferenciálu látkového množství produktu.

Jestliže tedy v systému dochází např. k reakci znázorněné obecně rovnicí



kde A, B jsou reaktanty a C, D – produkty reakční změny probíhající zleva doprava a a, b, c, d jsou stechiometrické koeficienty, lze pro rychlost této reakce psát

$$J = -\frac{1}{a} \frac{dn_A}{d\tau} = -\frac{1}{b} \frac{dn_B}{d\tau} = +\frac{1}{c} \frac{dn_C}{d\tau} = +\frac{1}{d} \frac{dn_D}{d\tau} \quad (9-15)$$

Přitom výrazy $dn_A/d\tau$, $dn_B/d\tau$, $dn_C/d\tau$, $dn_D/d\tau$ vyjadřují diferenciální změny látkových množství komponent za diferenciál času $d\tau$, tj. udávají rychlost ubývání výchozí látky (resp. rychlost tvorby produktu).

Takto definovaná rychlost reakce se dobře uplatňuje při některých chemicko-inženýrských výpočtech. Je to však veličina extenzivní, tj. závislá na velikosti reakčního systému, což je nevýhodné při odvozování některých rovnic a vztahů formální reakční kinetiky. Proto se – jmenovitě v této oblasti – běžně používá jinak definovaná rychlost, zvaná reakční rychlost v jednotkovém objemu. Je to veličina intenzivní. Obvykle se značí písmenem v . Rychlost v je v daném reakčním systému definována vztahem

$$v = -\frac{1}{a} \frac{1}{V} \frac{dn_A}{d\tau} = -\frac{1}{b} \frac{1}{V} \frac{dn_B}{d\tau} = +\frac{1}{c} \frac{1}{V} \frac{dn_C}{d\tau} = +\frac{1}{d} \frac{1}{V} \frac{dn_D}{d\tau} \quad (9-16)$$

kde V je objem celého homogenního reakčního systému. Poněvadž n_i/V je látková koncentrace (str. 231) i -té komponenty reakční směsi, je dn_i/V změnou této koncentrace. Označíme-li látkové

koncentrace (mol dm⁻³) komponent A, B, C, D symboly [A], [B], [C] a [D], můžeme vztah (9-16) upravit na

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{d\tau} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{d\tau} = +\frac{1}{c} \frac{d[C]}{d\tau} = +\frac{1}{d} \frac{d[D]}{d\tau} \quad (9-17)$$

Slovní formulace takto definované reakční rychlosti zní:

Rychlost chemické reakce v jednotkovém objemu je časová změna látkové koncentrace kterékoliv komponenty reakce (reaktantu i produktu), dělená stechiometrickým koeficientem téže komponenty v reakční rovnici a opatřená záporným znaménkem, je-li komponenta výchozí látkou, nebo znaménkem kladným, je-li komponenta produktem reakce.

Nadále budeme v této kapitole hovořit výhradně o reakční rychlosti v jednotkovém objemu, a to i tehdy, když k jejímu označení použijeme zkrácený název „reakční rychlost v “.

Zkoumáním rychlosti průběhu chemických reakcí v reálných systémech zjišťujeme, že rychlost reakce bývá nejčastěji zřetelně závislá na koncentraci výchozích látek a že se v průběhu reakce mění úměrně změnám těchto koncentrací.

Obvykle experimentálně prokážeme, že závislost reakční rychlosti v na koncentraci výchozích látek je typu (vyjádřeno pro uvedenou obecnou rovnici)

$$v = k[A]^\alpha [B]^\beta \dots \quad (9-18)$$

Konstanta k je tzv. *rychlostní konstanta* reakce; exponent α se nazývá *reakční řád komponenty A* a exponent β je *reakční řád komponenty B*. Součet $\alpha + \beta + \dots$ označujeme jako *celkový řád reakce*. Reakční řád určité komponenty může mít i nulovou hodnotu. V takovém případě rychlost reakce v na koncentraci této komponenty nezávisí.

Uvedený typ závislosti reakční rychlosti v na koncentraci jednotlivých komponent reakčního systému většinou zjistíme jen u nekomplikovaných chemických dějů, vyznačujících se jednoduchým mikromechanismem, který odpovídá prostě reakční rovnici. Pro pojmenování takovýto elementárních chemických procesů, uskutečňujících se navíc obvykle v jednom jediném reakčním kroku, užíváme termín *izolovaná reakce*.

Proč je závislost reakční rychlosti v na koncentraci výchozích látek právě tohoto typu, pochopíme, když si uvědomíme, že rychlost reakce v musí záviset na četnosti srážek molekul A a B (popř. dalších), tedy na počtu srážek, které v systému mezi těmito molekulami nastávají. Z elementární pravděpodobnostní úvahy je zřejmé, že počet těchto srážek je tím větší, čím větší je koncentrace obou látek, a tedy je úměrný součinu mocnin těchto koncentrací.

Exponenty α a β v rovnici (9-18) mohou, ale nemusí být (a u komplikovaných reakcí velmi často nebývají) totožné se stechiometrickými koeficienty a a b reakční rovnice. Přitom právě typ mikromechanismu a jeho složitost se v hodnotách exponentů projevují nejvýrazněji. U jednoduchých izolovaných reakcí je shoda řádu reakce se stechiometrickými koeficienty reakční rovnice dosti běžná.

Rychlostní konstanta reakce k vykazuje obvykle závislost na teplotě. Bylo zjištěno, že tato závislost je nejčastěji typu

$$k = Z e^{-E^\ddagger/RT} \quad (9-19)$$

Ve vztahu (9-19), který bývá nazýván *Arrheniova rovnice*, E^\ddagger značí aktivační energii (aktivační Gibbsovu energii) reakční změny, R je univerzální plynová konstanta, T – termodynamická teplota a Z – tzv. *frekvenční faktor*, tj. konstanta vyjadřující složenou pravděpodobnost srážky molekul za takové jejich vzájemné orientace, aby srážka byla efektivní a aby došlo k reakční změně. Rovnice (9-19) je v plném souladu s představou překonávání energetické bariéry (aktivační Gibbsovy energie) v průběhu reakce a objasňuje pozorovanou závislost reakčních rychlostí na teplotě.

Experimentální reakční kinetika vychází ze všech právě uvedených elementárních vztahů a pojmů, platných pro jednoduchý mechanismus izolované reakce, aplikuje tyto představy na složitější reakční systémy a tyto systémy experimentálně řeší. Určuje vztahy pro reakční rychlost, zjišťuje řád reakcí, rychlostní konstanty a závislost rychlostních konstant na teplotě i aktivační energii reakcí. Získané výsledky využívá k odhadnutí reakčních schémat mikroskopických dějů, které v těchto systémech probíhají.

● Reakční mechanismy

Mikromechanismus každé reakce může být prakticky vždy zařazen do některé ze tří skupin – molekulových, iontových nebo radikálových procesů.

Nebývá obvykle obtížné na základě experimentu rozhodnout, který z těchto mechanismů se v dané reakci uplatňuje. Výklad molekulových, iontových a radikálových reakcí a jejich příklady jsme již uvedli na str. 172 a dalších.

Další charakteristiku určitého mechanismu, resp. u složitějšího procesu charakteristiku jeho dílčích kroků, umožňuje určení tzv. *molekularity* reakce. Molekularita je celočíselný údaj o počtu částic, které se musí srazit, aby došlo k uskutečnění děje. Podle tohoto kritéria rozlišujeme děje

a) *monomolekulární* (molekularita = 1), např. rozpad částice na její fragmenty:

A = produkty

b) *bimolekulární* (molekularita = 2), jež spočívají ve srážce dvou částic:

A + B = produkty

2 A = produkty

c) *trimolekulární* (molekularita = 3), u nichž je reakční změna zahájena kolizí tří částic:

A + B + C = produkty

2 A + B = produkty

3 A = produkty

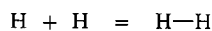
Děje o ještě vyšší molekularitě (molekularita > 3) se neuplatňují, neboť pravděpodobnost současně srážky více než tří částic je nesmírně malá a dochází k ní i v mnohočásticovém systému tak zřídka, že tento děj nemůže mít nikdy závažnější úlohu při realizaci chemické změny. Dokonce i počet reakcí, o kterých se domníváme, že probíhají trimolekulárním mechanismem, je velmi malý. Většina chemických dějů má charakter bimolekulární.

Zabýváme-li se blíže popisem a rozбором určitého reakčního mechanismu, můžeme obvykle v jeho průběhu rozeznat určité *elementární kroky*:

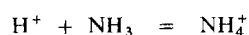
1. *koordináční nebo koligativní vytvoření vazby,*
2. *heterolytický nebo homolytický zánik vazby,*
3. *přenos atomů, atomových skupin, substituce,*
4. *molekulární přesmyk,*
5. *přenos elektronů.*

Těchto procesů si nyní podrobněji povšimneme, seznámíme se s nimi a zapamatujeme si, že běžné reakční mechanismy se skládají z uvedených elementárních kroků.

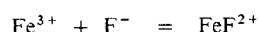
1. Do první skupiny elementárních kroků řadíme děje spočívající ve *spojení dvou samostatných atomových skupin kovalentní vazbou*. Patří sem např. spojení dvou atomů vodíku koligací



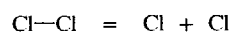
koordinaci připojení protonu na molekulu amoniaku



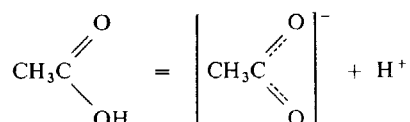
nebo koordinace iontu F^- na ion Fe^{3+}



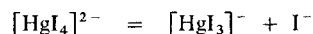
2. Opačným dějem jsou *fragmentace* (štěpení) atomových skupin, spočívající v *homolytickém nebo heterolytickém rozštěpení vazeb* a vytvoření nejméně dvou samostatných a třeba jen krátkodobé existence schopných částí původního atomového skeletu. Za fragmentaci lze např. označit homolytické rozštěpení molekuly Cl_2 :



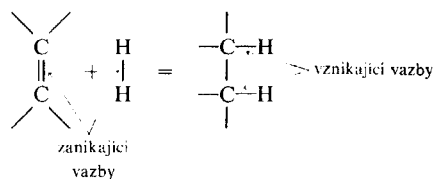
heterolytické odštěpení protonu z octové kyseliny ve vodném roztoku:



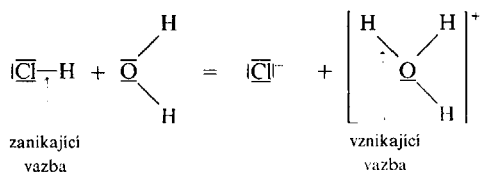
nebo odštěpení ligandu I^- z aniontu tetrajodortuřnatového:



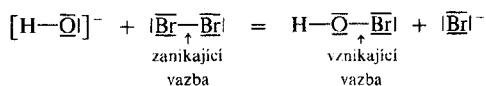
Některé elementární děje spočívají v *současném* (tzv. *součinném*) *zániku určitých vazeb a vzniku vazeb jiných*. Tak např. nekatalyzovaná hydrogenace dvojných vazeb v alkenu molekulou vodíku probíhá za současného štěpení vazby $\text{H}-\text{H}$ a vazby π mezi atomy uhlíku a za vzniku dvou nových vazeb $\text{C}-\text{H}$:



3. *Přenos atomů u atomových skupin* je třetím druhem elementárních reakčních kroků. Je třeba poznamenat, že se vždy skládá z obou prvců uvedených kroků vzniku a zániku kovalentní vazby. Například u acidobazické reakce mezi vodou a chlorovodíkem dochází k přenosu protonu:



Obdobně mohou být přenášeny i další atomy a skupiny atomů. Tak třeba ion OH^- reaguje s molekulou Br_2 podle rovnice



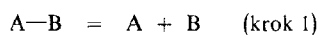
Je přenášen atom Br , zaniká vazba $\text{Br}-\text{Br}$ a tvoří se vazba $\text{O}-\text{Br}$.

Tyto děje lze ovšem též chápat jako vazebné změny, při nichž jsou určité atomy (skupiny atomů) v molekule substrátu nahrazovány (substituovány) jinými atomy (skupinami atomů). V předchozím příkladu nahrazuje vlastně ion OH^- atom bromu v molekule Br_2 a uvolňuje jej ve formě bromidového iontu. Jinou typickou substituční reakcí je děj, při němž molekula amoniaku NH_3 vytěsňuje z komplexního iontu tetrachloroplatnatanového chloridový ion za vzniku iontu ammin-trichloroplatnatanového:

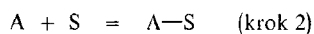


Ať již uvedené procesy chápeme jako přenosy atomů a skupin atomů, nebo jako substituční děje, musíme vždy předpokládat, že mají určitý mikromechanismus. Ten se obvykle blíží jedné ze dvou možných posloupností vazebných změn:

a) Substituující částice S napadá substrát $A-B$ a interaguje s částicí A až po přerušení vazby mezi A a B . Tedy po prvním disociačním kroku

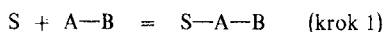


se vytváří příznivá situace pro uskutečnění kroku 2 – zachycení částice S skupinou A :

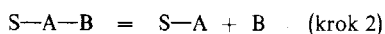


Krok 1 má charakter monomolekulárního děje a je většinou ve srovnání s bimolekulárním krokem 2 velmi pomalý. Proto se celá *substituce* probíhající tímto mechanismem jeví jako *monomolekulární*. Uvedený mechanismus se často označuje symbolem S_1 (S ... substituce, 1 ... monomolekulární).

b) Substituující částice S může napadnout substrát $A-B$ ještě před rozpadem vazby mezi A a B . Takovýto atak je bimolekulárním dějem a vede k vytvoření nestálého aduktu $S-A-B$:



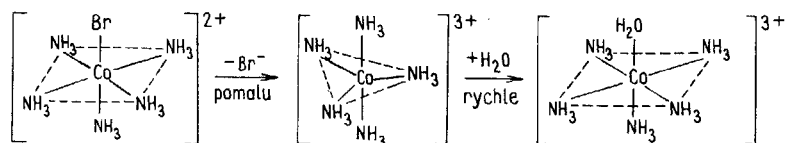
V další fázi se adukt monomolekulárně rozpadá:



Přitom je eliminována částice B . Poněvadž pomalejším z obou kroků je v tomto případě krok 1 o molekularitě rovné dvěma, nabývá *substituce* probíhající tímto mechanismem *bimolekulární* povahy. Substituce označujeme symbolem S_2 .

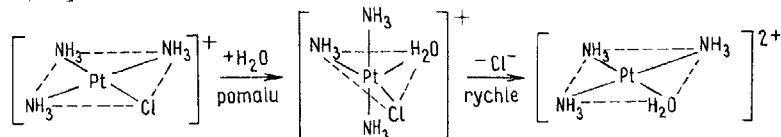
Experimentem lze u zkoumaných systémů rozhodnout, kterým z obou mechanismů substituce probíhá. Reakční mechanismus však nemusí být vždy jednoznačný, může být „směsí“ obou možností, popř. může být dále komplikován jinými nezanedbatelnými efekty. Od jejich popisu však pro zjednodušení výkladu upustíme.

Pro lepší představu obou mezních mechanismů uvedeme ještě dva konkrétní příklady. Mechanismem S_1 probíhá s největší pravděpodobností substituce iontu Br^- v komplexním iontu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]^{2+}$ molekulou vody:



Po oddisociování iontu Br^- , a tím i snížení koordinačního čísla atomu Co^{III} z šesti na pět, následuje rychlé připojení molekuly H_2O donor-akceptorovou vazbou ke středovému atomu a opětné dosažení koordinačního čísla 6.

Mechanismus S2 předpokládáme u substitučních reakcí komplexů Pt^{II} . Příkladem může být hydrolytická substituce chloridového iontu v komplexním iontu triammin-chloroplatnatém $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+$:



Vstup molekuly vody do koordinační sféry atomu Pt^{II} přechodně zvyšuje jeho koordinační číslo ze čtyř na pět. Vzniklý adukt se rychle rozpadá, je eliminován ion Cl^- a atom Pt^{II} opět dosahuje své stabilní planární koordinace s koordinačním číslem čtyři.

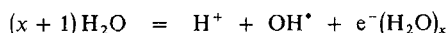
4. Jako čtvrtou skupinu elementárních reakčních kroků lze označit všechny *intramolekulární (vnitromolekulové) vazebné změny*. Označují se tak všechny přesmyky vazeb, které nastávají uvnitř molekul (iontů, radikálů) a nemění se při nich počet a kvalita atomů přítomných v molekule. Intramolekulární přesmyky opět tedy spočívají v zániku některých a vzniku jiných vazeb a probíhají někdy v jediném, jindy ve dvou i více následných krocích. Intramolekulární přesmyky se dosti často vyskytují u molekul organických sloučenin.

5. Velmi významnou skupinu elementárních reakčních kroků tvoří *přenosy elektronů* mezi zúčastněnými molekulami (ionty, radikály). Uvedli jsme již, že tyto děje jsou podstatou tzv. oxidačně-redukčních změn. Mechanismy přenosu elektronů jsou velmi složité a dosud ne zcela prozkoumané. V zásadě však lze rozlišit pět základních typů přenosu elektronu:

a) Prvý spočívá ve *vzniku solvatovaného (hydratovaného) elektronu* interakcí rozpouštědla s redukčním prostředkem. Například při rozpouštění sodíku v kapalném amoniaku nastává děj



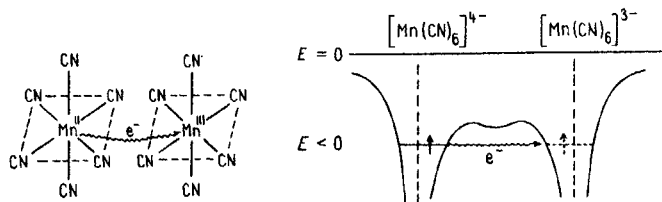
Jindy může vznikat solvatovaný elektron interakcí rozpouštědla se zářením β nebo γ . U vody lze tento děj znázornit rovnicí



Vzniklé solvatované elektrony mohou pak být zachycovány jinými skupinami atomů, a tím se může uskutečňovat vlastní redukční změna.

b) Druhý mechanismus spočívá v přenosu elektronu tzv. *tunelovým efektem*. Tunelový efekt je jev popisovaný a vysvětlovaný kvantovou mechanikou. Spočívá v tom, že některé elementární částice mohou procházet potenciálovým valem (energetickou bariérou), aniž by měly energii potřebnou k jeho překonání. Jednou z těchto částic je elektron. Jev si objasníme na příkladě:

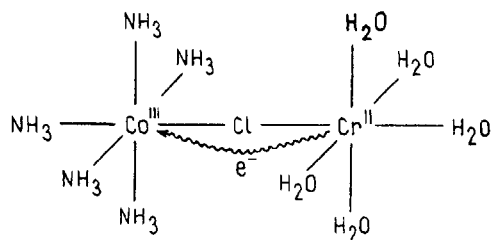
Při setkání hexakyanomanganitanového iontu $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ s iontem hexakyanomanganatanovým $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ ve vodném roztoku přechází elektron z Mn^{II} na Mn^{III} právě tunelovým



Obr. 9-9. Přenos elektronu tunelovým mechanismem. Schematické prostorové a energetické uspořádání přenosu mezi ionty $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ a $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$

mechanismem. Znamená to, že elektron z potenciálové jámy, představované iontem $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$, „prosákne“ bariérou do potenciálové jámy iontu $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ a dojde tak k redoxní změně. Prostorovou a energetickou představu tunelového přenosu elektronu mezi ionty $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ a $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ podává obr. 9-9. K přenosu elektronů prostřednictvím tunelového efektu dochází zvláště snadno mezi částicemi shodné atomové a obdobné elektronové konfigurace, nemění-li se celkový spin zúčastněných částic. Uplatnění tunelového mechanismu je podporováno přítomností polarizovatelných iontů a molekul v reakčním systému.

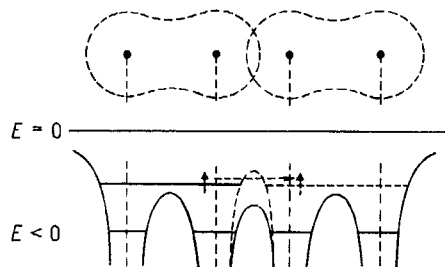
c) Třetím způsobem přenosu elektronu je mechanismus *můstkový*. Molekuly reaktantů se setkávají a přechodně vytvoří vzájemně je spojující vazbu. Po vazbě je pak přenesen elektron. Příkladem může být redoxní změna probíhající při setkání pentaammin-chlorokobaltitého iontu $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ a hexaaquachromnatého iontu $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Nahrazením molekuly vody v iontu $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ chloridovým aniontem se vytvoří adukt o struktuře znázorněné na obr. 9-10.



Obr. 9-10. Přenos elektronů můstkovým mechanismem

Elektron z Cr^{II} přejde přes můstkový atom chloru na Co^{III} , čímž nastanou redoxní změny $\text{Cr}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cr}^{\text{III}}$ a $\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$. Vzniklý adukt se pak opět rozpadne na dva jednojaderné komplexní ionty.

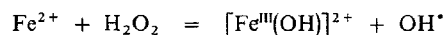
d) Čtvrtý mechanismus přenosu elektronu se nazývá *srážkový*. Dostatečně prudká srážka dvou molekul reaktantů vede k jejich vzájemnému prostorovému proniknutí, jež může být i tak hluboké, že se výrazně sníží energetická bariéra oddělující potenciálové jámy, jimiž jsou obě zúčastněné molekuly. Elektron či elektrony z MO jedné částice mohou v okamžiku největšího průniku přejít prakticky bez další aktivační energie do MO druhé částice. Geometrii a energetické uspořádání srážkového mechanismu přenosu elektronů ukazuje obr. 9-11.



Obr. 9-11. Přenos elektronů srážkovým mechanismem. Horní část obrázku představuje průnik dvou dvouatomových částic při jejich souosé srážce. Dolní část obrázku vyjadřuje symbolicky snížení energetické bariéry při vzniklém hlubokém průniku

e) Posledním, pátým typem elektronového přenosu je *přenos pomocí radikálu, atomu nebo iontu*. Podstatu mechanismu si opět vyložíme na jednoduchých příkladech.

Železnatý ion se ve vodném roztoku snadno oxiduje peroxidem vodíku na Fe^{III} . V první fázi této redoxní změny ion Fe^{2+} atakuje molekulu H_2O_2 a homolyticky ji štěpí na dva radikály OH^\bullet :

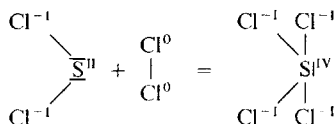


Z uvedené rovnice je vidět, že prvý z radikálů zůstává poután na atom železa, přijímá jeden jeho elektron a přechází na ion OH^- . Atom železa současně mění oxidační stav z Fe^{II} na Fe^{III} . Druhý vzniklý radikál reaguje s dalším Fe^{2+} zcela obdobně:



Molekula H_2O_2 tak po svém rozpadu oxiduje dva atomy Fe^{II} na Fe^{III} tím, že její fragmenty (radikály OH^{\bullet}) přijmou po jednom elektronu od obou těchto atomů.

Jiným příkladem tohoto přenosu elektronu je již uvedená molekulová reakce $\text{SCl}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SCl}_4$, jež je vlastně redoxní adicí dvou atomů Cl na molekulu SCl_2 . Atom S^{II} se v průběhu této adice oxiduje na S^{IV} . Oba atomy Cl⁰ se současně redukují na Cl^{-1} :



Až na poslední dva uváděné příklady jsme při objasňování mechanismů přenosu elektronů předpokládali vždy pouze děje, jimiž se přenáší jediný elektron. Nemusí tomu tak být vždy a počet přenesených elektronů může být větší. Hovoříme pak často o dvouelektronových a víceelektronových redoxních změnách (přenosech).

● Princip zachování spinu a princip zachování orbitalové symetrie při chemických reakcích

V odstavci o energetických změnách při chemických reakcích jsme uvedli, že hnací silou každé chemické reakce a veličinou, která primárně rozhoduje o tom, zda reakce nastane, je změna Gibbsovy energie ΔG . Současně jsme ale ukázali, že významnou úlohu má též velikost aktivační energie, tj. výška energetické bariéry oddělující energetické stavy výchozích látek a produktů reakce. Aktivační energie rozhoduje o tom, zda uvedený proces bude možno uskutečnit při běžných teplotách¹⁾, tedy termickou cestou, a bez vynaložení jiné formy energie k podnícení reakce.

V některých případech je možno odhadnout, zda aktivační energie určité konkrétní vazebné změny je obecně vysoká, nebo nízká. Platí totiž, že takové vazebné změny, při nichž se nemění součet celkových elektronových spinů zúčastněných částic a současně ani symetrie jejich molekulových orbitalů, mají aktivační energii obvykle velmi malou. Když však jedna z těchto podmínek nebo obě dvě nejsou splněny, je aktivační energie reakce zpravidla tak vysoká, že tepelný pohyb v zúčastněných látkách nestačí k překonání energetické bariéry, a tím k uvedení reakce do chodu. Říkáme, že *reakce je „spinově“ nebo „symetricky“ zakázaná*. Je ovšem třeba poznamenat, že spinovou nebo symetrickou zakázanost děje lze překonávat excitací valenčních elektronů v zúčastněných částicích (fotoexcitací apod.), popř. že reakční systém může samovolně realizovat reakci jiným mechanismem (např. iontovým nebo radikálovým).

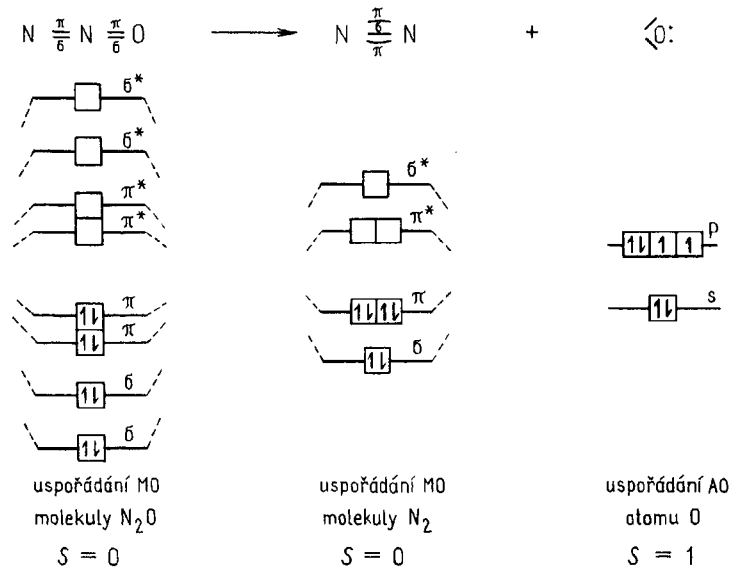
Princip zachování spinu v průběhu chemické reakce formulovali Wigner a Wittner (1928). Jeho podstatu si vyloučíme na konkrétním příkladu.

Předpokládejme rozpad molekuly oxidu dusného N_2O na prvky jednoduchým mechanismem, při němž se rozštěpí vazba $\text{N}=\text{O}$ a vznikne molekula dusíku N_2 a atom kyslíku O. Děj je znázorněn v horní části na obr. 9-12. Jak N_2O , tak i N_2 jsou látky diamagnetické (str. 532), a neobsahují tedy nepárové elektrony. Dva nepárové elektrony však obsahuje vzniklý atom kyslíku. Na obr. 9-12 je zjednodušeně znázorněno uspořádání systému MO (pro N_2O a N_2) a AO (pro O). Jejich obsazení elektrony potvrzuje správnost naší představy o počtu zúčastněných nepárových elektronů. Je zřejmé, že součet celkových spinů molekul N_2O i N_2 , označený S, je roven nule. U atomu kyslíku je $S = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$ nebo $S = (-\frac{1}{2}) + (-\frac{1}{2}) = -1$. Suma spinů částic podstupujících reakci (v našem případě jde jen o jedinou částici) není rovna sumě spinů částic reakcí tvořených

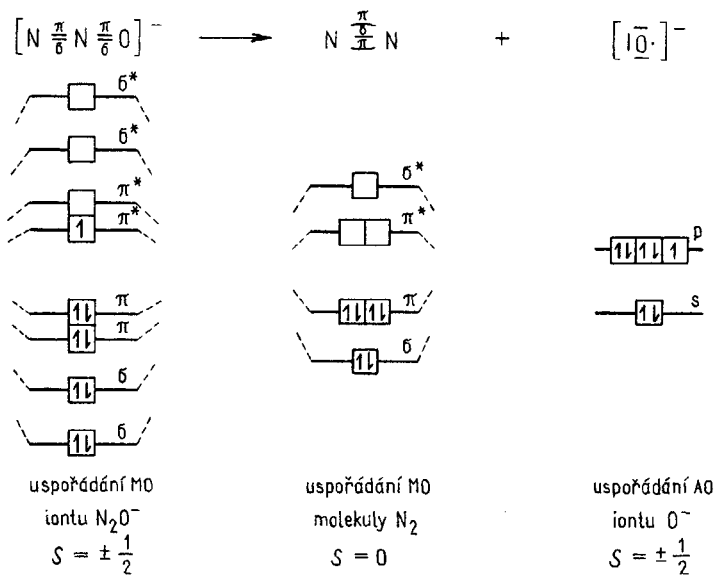
$$0 \neq 0 \pm 1$$

¹⁾ Za běžné teploty obvykle považujeme teploty v rozmezí 300 až 700 K.

Reakce je tedy spinově zakázána. Oxid dusný se nerozpadá ani jiným mechanismem, je velmi stálý, jeho rozpad na prvky začíná až za teplot kolem 900 °C¹⁾).



Obr. 9-12. Rozpad N_2O na N_2 a O. Diagram MO a celkový elektronový spin zúčastněných částic



Obr. 9-13. Rozpad N_2O^- na N_2 a O^- . Diagram MO zúčastněných částic

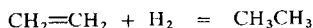
¹⁾ Analogickou úvahou lze prověřit možnost rozpadu N_2O podle rovnice $N_2O = N + NO$. I ta je spinově zakázána, neboť při žádné kombinaci znamének není splněna podmínka $0 = \pm \frac{3}{2} \pm \frac{1}{2}$ (N má 3, molekula NO má 1 nepárový elektron).

Zcela jinak se chová ion N_2O^- , který vzniká, když molekula N_2O zachytí jediný elektron. Experimentálně byl zjištěn jeho rychlý rozpad na molekulu N_2 a O^- . Rozpad i uspořádání MO a AO zúčastněných částic znázorňuje obr. 9-13. Z obrázku je vidět, že pro dvě ze čtyř možných kombinací znamének je správná rovnice

$$\pm \frac{1}{2} = 0 \pm \pm \frac{1}{2} \quad ^1)$$

Děj je proto spinově dovolený a tato skutečnost je příčinou značné labilita částice N_2O^- . ²⁾

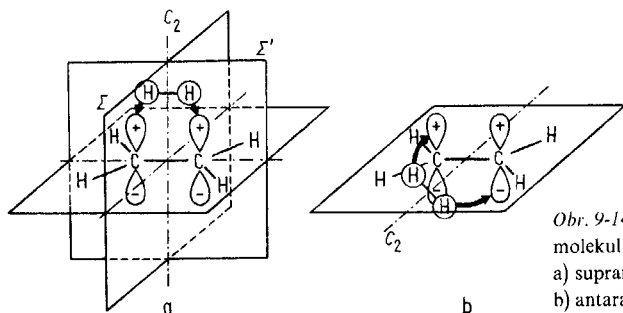
Druhý z uvedených principů, princip zachování orbitalové symetrie v průběhu chemické změny, byl formulován teprve nedávno. Nicméně od té doby, kdy Woodward a Hoffmann (1965) prokázali jeho platnost, nalezl již velké uplatnění. Osvědčil se při zkoumání a prověřování některých spekulativně navrhaných mechanismů, zejména v organické chemii a chemické katalýze. I tento princip si objasníme na jednoduchém konkrétním případě, a to na adici molekuly vodíku na ethylen za vzniku ethanu:



Především si ověříme, zda je děj spinově dovolený. Nesporně je, neboť žádná ze zúčastněných částic nemá nepárové elektrony (vazba v H_2 – str. 83, v CH_3CH_3 – str. 107, v C_2H_4 – str. 108), takže je splněna podmínka

$$0 \pm 0 = 0$$

Bližším prozkoumáním způsobu, kterým se může uskutečnit připojení molekuly vodíku na ethylen, zejména s přihlédnutím ke geometrii a symetrii tohoto setkání, zjistíme, že za předpokladu součinného molekulo-
vého mechanismu děje jsou možné dvě alternativy (obr. 9-14). V prvním zidealizovaném případě se molekula



Obr. 9-14. Dvě základní vzájemné orientace molekul C_2H_4 a H_2 lišící se svou symetrií:
a) suprafaciální způsob adice H_2 na C_2H_4 ,
b) antarafaciální způsob adice H_2 na C_2H_4

vodíku přiblíží k molekule ethyleny, pohybující se v rovině, která prochází oběma atomy C a je kolmá na rovinu molekuly ethyleny. Když se molekuly k sobě přiblíží, zruší se součinně (tj. současně) vazba π mezi atomy uhlíku a vazba σ mezi atomy H a vytvoří se nové dvě vazby C—H typu σ . Přitom je podstatné, že připojení molekuly H_2 nastane z jedné strany (nazveme je *suprafaciální*) a že v každém okamžiku vzájemného přiblížování molekul má skelet jejich atomů rovinu symetrie Σ , která půlí původní vazby H—H a C—C a je na ně kolmá. Situaci popisuje obr. 9-14a.

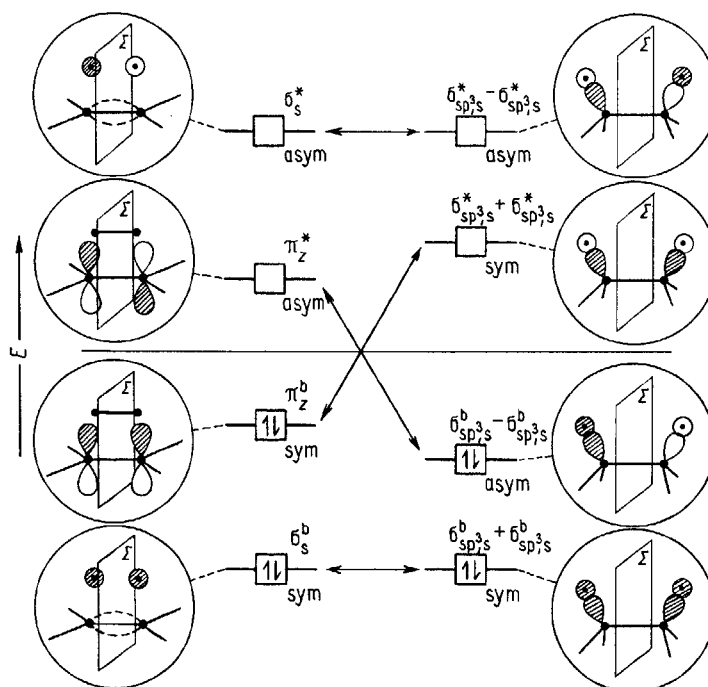
Odlíšný je druhý způsob interakce, kdy vzájemná orientace molekul je taková, jak to vyjadřuje obr. 9-14b. Molekula vodíku se k molekule ethyleny přibližuje tak, že její těžiště leží neustále v rovině molekuly ethyleny a atomy vodíku jsou poněkud vychýleny nad tuto rovinu a pod ni. Výsledkem takového způsobu přiblížení je, že se jeden z atomů H připojí na atom uhlíku nad rovinou molekuly ethyleny (na orbital p_z

¹⁾ Postačuje i splnění rovnice pro jedinou kombinaci znamének.

²⁾ Proces je dovolený i symetricky, ale důkaz není příliš názorný. Proto si princip symetrické dovolenosti reakční změny objasníme na jiném příkladu.

vzniklý zrušením vazby π) a druhý pod touto rovinou (na orbital p_z dalšího atomu C, opět uvolněný zánikem vazby π). Je zřejmé, že v tomto případě se soubor všech zúčastněných atomů v průběhu vzájemného přiblížení obou molekul vyznačuje přítomností dvojčetné osy symetrie C_2 , procházející středy vazeb C—C, H—H (antarafaciální připojení).

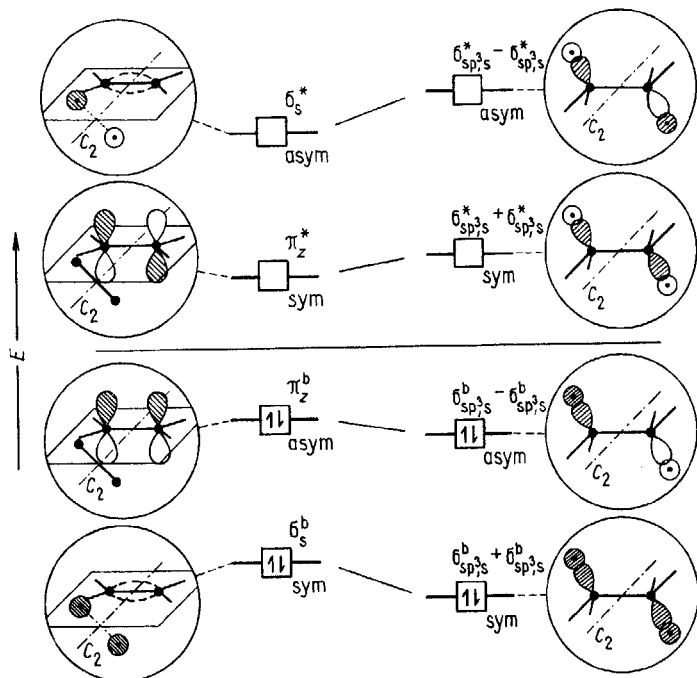
Pro oba způsoby adice molekul jsme tak našli prvky symetrie, které charakterizují jejich vzájemnou orientaci. Rovinu Σ (v prvním případě) a dvojčetnou osu C_2 (v druhém případě) použijeme k vyšetření symetrické dovolenosti či zakázanosti obou naznačených dějů¹⁾. O tom, zda reakce je symetricky dovolená, nebo zakázaná, rozhodneme na základě konstrukce tzv. korelačního diagramu (obr. 9-15 a 9-16). Do levé části diagramu zakreslíme lokalizované vazebné i protivazebné MO (kreslíme ovšem pro názornost pouze tvary AO, jejichž překryvem MO vzniká) těch vazeb, které v posuzovaném reakčním kroku zaniknou. Do pravé části diagramu naproti tomu zakreslíme lokalizované vazebné i protivazebné MO vazeb, které se součinným reakčním krokem vytvoří. Vazebné MO v levé i pravé části diagramu umístíme přitom do dolní a protivazebné MO do horní poloviny diagramu (pod a nad vodorovnou čáru). Krátkými silnými vodorovnými úsečkami vyjádříme přibližné energetické relace všech zúčastněných orbitalů. Do znázorněných geometrických tvarů orbitalů vyznačíme i aktivní prvek symetrie a graficky vyjádříme znaménko vlnové



Obr. 9-15. Korelační diagram suprafaciální adice molekuly vodíku na molekulu ethyleny. Děj je symetricky zakázaný

¹⁾ Někdy bývá zkoumaná geometrie vzájemného přiblížení molekul charakterizována několika prvky symetrie. Je tomu tak i v našem případě u orientace suprafaciální, která je kromě roviny Σ charakterizována též rovinou Σ' (obr. 9-14a) a osou C_2 procházející průsečíkem rovin Σ a Σ' . O tom, které z takovýchto prvků symetrie je třeba použít při dalším zkoumání, rozhodují pravidla formulovaná Woodwardem a Hoffmannem. Tímto výběrem prvků symetrie se v našich úvahách nebudeme zabývat. Můžeme si však zapamatovat, že hlavní podmínkou, již musí aktivní prvek symetrie splňovat, je, aby půlil alespoň jednu ze zanikajících nebo vznikajících vazeb.

funkce ve všech jejich zakreslených „lalcích“ (+ šrafováno, – bez vyznačení). Na vzniklém korelačním diagramu si povšímneme symetrie všech vyznačených orbitalů k aktivnímu prvku symetrie. S přihlédnutím ke znaménku vlnové funkce v „lalcích“ orbitalů rozhodneme, zda daný MO je k aktivnímu prvku symetrie symetrický, nebo antisymetrický, a vyznačíme to symboly „SYM“ a „ASYM“ u každého z orbitalů. V případě, že některé MO jsou k prvku symetrie indiferentní, je třeba vytvořit z dvojice MO, majících takovou vlastnost, jejich součtové a rozdílové kombinace¹⁾ a vyšetřit symetrické chování těchto kombinací (tyto



Obr. 9-16. Korelační diagram antarafaciální adice molekuly vodíku na molekulu ethylenu. Děj je symetricky dovolený

úpravy jsou v našem případě nutné u obou korelačních diagramů interakce molekuly vodíku s molekulou ethylenu). Dalším úkonem při konstrukci korelačního diagramu je rozmístění elektronů na jednotlivé MO. V daném případě je u reaktantů jeden elektronový pár přítomen na orbitalu σ_s^b ve vazbě H—H a druhý na orbitalu π_z^b , u reakčních produktů jsou dva elektronové páry umístěny ve dvojici orbitalů $\sigma_{sp^3s}^b$ ve dvou vazbách C—H. Nyní již zbývá pouze rozhodnout o korelaci symetrií orbitalů v levé a pravé části diagramu. Spojíme hladiny téže symetrie (tedy orbitaly symetrie SYM s orbitaly SYM a obdobně ASYM s ASYM) a představíme si, že pouze po těchto spojnicích mohou být při reakci přenášeny zúčastněné elektronové páry z orbitalů výchozích látek (vodík, ethylen) na orbitály produktů (ethan). Závěrečné vyhodnocení diagramu je velmi jednoduché. Jestliže je třeba jen jeden elektronový pár přenesen z některého MO^b výchozích látek do MO* produktů, tzn. je-li vyzvedáván do oblasti o vyšší energii, pak je reakce symetricky zakázaná a nemůže se za běžných teplot (viz poznámka na str. 195) touto cestou uskutečnit. Přitom se „zákaz“ nevztahuje na srážku a interakci zúčastněných částic v jiné orientaci ani na uskutečnění této reakce principiálně odlišným mechanismem.

¹⁾ K takovému kroku jsme plně oprávněni principem superpozice stavů. Navíc je v plném souladu s představou delokalizovaného charakteru vazeb v molekulách.

Korelační diagram suprafaciální adice vodíku na ethylen je uveden na obr. 9-15. Je zřejmá korelace vazebného orbitalu π_p^2 s kombinací protivazebných orbitalů $\sigma_{sp^2,s}^* + \sigma_{sp^2,s}^*$. To ovšem znamená, že suprafaciální adice je symetricky zakázaná.

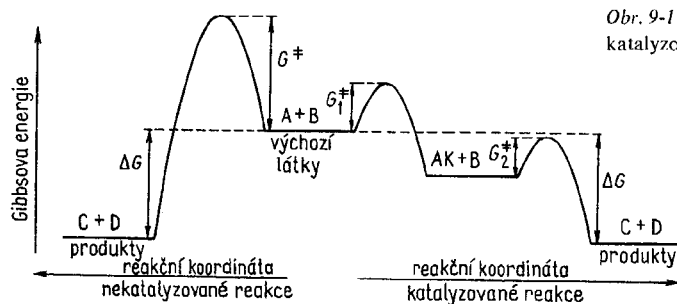
Antarafaciální způsob adice je vyjádřen korelačním diagramem na obr. 9-16. Z tohoto diagramu je vidět, že nevzniká žádná korelace mezi vazebnými a protivazebnými orbitaly, koreluje spolu pouze vazebné orbitaly obou výchozích molekul a vazebné orbitaly molekuly produktu. Součinné přerušení vazby σ v molekule vodíku a vazby π v molekule ethylenu a vznik vazeb C—H typu σ ve vytvářející se molekule nemá tedy velkou hodnotu aktivační energie (tato aktivační energie je termicky dostupná).

Zda je, či není splněna podmínka zachování orbitalové symetrie v daném ději, lze vyšetřit pro každý součinný proces, přesněji řečeno pro každou orientaci molekul, která je možná při realizaci tohoto děje. Provedení rozboru však někdy bývá mnohem složitější než v uvedených elementárních případech.

Jak „spinové“, tak i „symetrické“ kritérium se dnes velmi často používá k ověřování pravděpodobnosti jednotlivých kroků vykonstruovaných reakčních mechanismů. Oba uvedené principy jsou základem dnešního teoretického přístupu k podrobnému zkoumání pohybů molekul při jejich vzájemné reakci. Studium tzv. intimního chování molekul se velmi intenzívně rozvíjí.

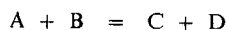
● Katalýza

Reakce, které mají příznivou změnu Gibbsovy energie ($\Delta G < 0$), ale které se samovolně neuskutečňují, protože jejich aktivační Gibbsova energie G^\ddagger je velká, mohou být mnohdy realizovány náhradní cestou – jiným mechanismem, jehož aktivační energie je podstatně menší.



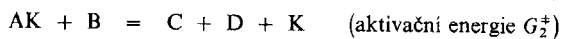
Obr. 9-17. Aktivační Gibbsova energie katalyzované a nekatalyzované reakce

Postačuje, aby do děje vstoupil určitý další reaktant, který na konci elementárního kroku reakce opět vystoupí v původní, nezměněné formě či konfiguraci. Takový reaktant se nazývá *katalyzátor*. Funkci katalyzátoru nejlépe pochopíme z nákresu na obr. 9-17. Výchozí látka A a B tvoří soustavu, jejíž Gibbsova energie je určena polohou úsečky ve střední části grafu. Uskutečnění reakce



je spojeno s celkovou změnou Gibbsovy energie ΔG . Gibbsova energie produktů je vyjádřena úsečkou v levé části obrázku. Průběhu reakce brání přítomnost vysoké energetické bariéry G^\ddagger , oddělující počáteční stav od konečného. Reakce proto probíhá jen velmi zvolna (anebo prakticky vůbec neprobíhá).

Látka K, kterou můžeme vnést do reakční směsi látek A a B, je naproti tomu schopna např. reakcí



Jestliže obě tyto reakce mají aktivační energie, jež splňují podmínky

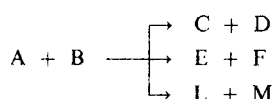
$$\begin{aligned} G_1^+ &\ll G^+ \\ G_2^+ &\ll G^+ \end{aligned} \quad (9-20)$$

může se reakce uskutečnit tímto složitějším, avšak z hlediska aktivačních energií výhodnějším, a proto rychlejším dějem. Látku K lze označit za katalyzátor uvedené reakce; její působení v reakčním systému se nazývá *katalýza*. Za povšimnutí stojí, že celkové změny Gibbsovy energie ΔG při obou reakčních cestách, katalyzované i nekatalyzované, jsou stejné. V souladu s požadavky termodynamiky nezávisleji tyto změny stavové veličiny na tom, jakou cestou byly uskutečněny.

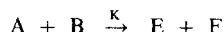
S jevem katalytického působení souvisí řada pojmů zavedených a používaných v této oblasti chemie.

Běžně se používají pojmy specifický a nespecifický katalyzátor. *Specifický katalyzátor* ovlivňuje rychlost zcela určité reakce, popř. několika reakcí přesně specifikovaného druhu. *Katalyzátor nespecifický* je naproti tomu účinný pro celou rozsáhlou skupinu reakcí.

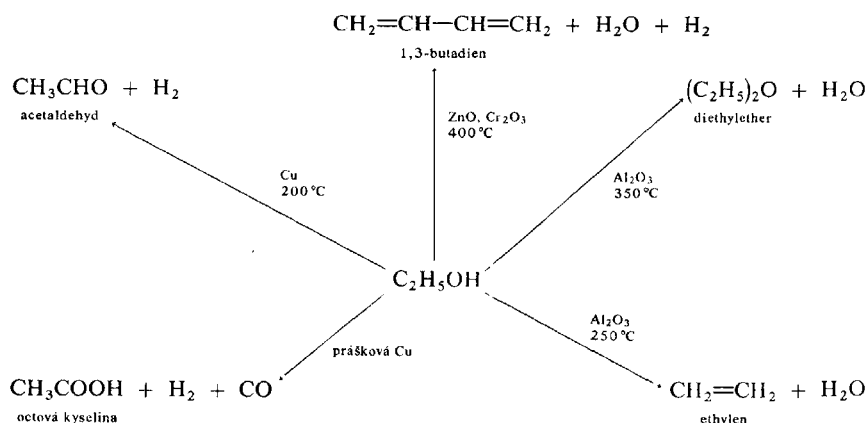
Dalším běžným pojmem je *selektivita* katalyzátorů. Jestliže určitý systém reaguje např. třemi současně probíhajícími bočnými reakcemi



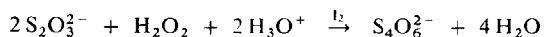
pak zavedení katalyzátoru může podstatně zrychlit průběh jedné z nich, např.



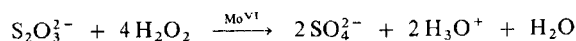
O takovémto katalyzátoru říkáme, že působí v dané skupině dějů selektivně, a nazýváme jej *selektivní katalyzátor*. Příkladem toho, jak různorodé mohou být reakce jedné látky při užití specifických či selektivních katalyzátorů, je reakční schéma katalyzovaných reakčních přeměn ethanolu



Jiným příkladem může být oxidace thiosíranu sodného peroxidem vodíku, která ve slabě kyselém prostředí za přítomnosti stop jodu vede ke vzniku tetrathionanu sodného:



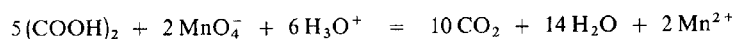
kdežto za přítomnosti kyseliny molybdenové vzniká siran sodný:



Zajímavým jevem je autokatalytické ovlivnění rychlosti reakce, kdy katalyzátorem je jeden z reakčních produktů

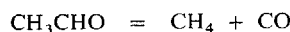


Autokatalyzované reakce mají nezvyklý časový průběh. Zpočátku reaktanty A a B spolu reagují téměř neznatelnou rychlostí, zvolna se vytváří nepatrná koncentrace produktu C. Jakmile je dosaženo jeho katalyticky účinné koncentrace, reakce se mnohonásobně zrychlí. Umělým přidáním autokatalyzujícího produktu do reakční směsi se uvedená pomalá počáteční etapa reakce samozřejmě zcela odstraní. Příkladem autokatalyzovaného děje může být oxidace šťavelové kyseliny manganistanem v kyselém prostředí:

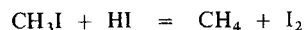


Reakce je katalyzována ionty Mn^{2+} .

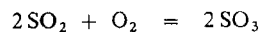
Zcela zásadní význam má rozdělení katalytických dějů podle toho, zda probíhají v homogenním, nebo v heterogenním prostředí, přesněji řečeno podle toho, zda katalyzátor a substrát jsou složkami téže fáze, nebo zda jsou obsaženy ve fázích rozdílných. V souladu s tímto dělením se rozlišují homogenně a heterogenně katalyzované procesy a hovoří se o *homogenní* a *heterogenní katalýze*. Příkladem homogenně katalyzované reakce probíhající v plynné fázi je proces tvorby methanu a oxidu uhelnatého rozkladem par acetaldehydu:



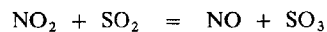
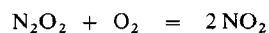
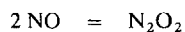
Bez katalyzátoru má reakce velkou aktivační energii. Přítomnost par jodu reakci výrazně zrychluje. Probíhají reakce



Technicky velmi významná redoxní reakce

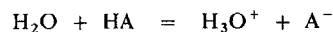


probíhá trimolekulárním mechanismem a přes přijatelnou hodnotu aktivační energie je v důsledku snížené pravděpodobnosti současné srážky tří molekul pomalá. Zavede-li se do tohoto systému oxid dusnatý, působí katalyticky a oxidaci SO_2 na SO_3 podstatně urychlí. Je velmi pravděpodobné, že probíhají tyto děje:



Všechny jsou bimolekulární a mají malou aktivační energii.

U chemických reakcí probíhajících v roztocích (zejména vodných) je velmi častým jevem *acidobazická homogenní katalýza*. Kyselina obecného vzorce HA (viz str. 243) předá ve vodném roztoku molekule H_2O proton H^+ (protonizuje ji):

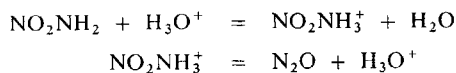


Posléze může být protonizován vzniklým iontem H_3O^+ i reaktant:

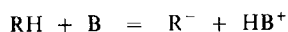


Protonizovaná částice RH^+ se pak buď sama monomolekulárně rozpadá, nebo reaguje s dalším reaktantem za vzniku produktů. Proton H^+ se po splnění úkolu váže na některý z přítomných iontů A^- , OH^- nebo na molekulu vody.

Konkrétním příkladem takového děje může být kyslec katalyzovaný rozklad amidu nitrylu (nitramidu):



Jako katalyzátor u acidobazicky katalyzovaných reakcí může vystupovat i zásada (označíme ji B). Tím, že zprostředkovane přijme od reaktantu RH proton H^+ , dojde k ději:



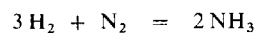
Je-li opět anion R^- méně stálý než molekula RH, popř. podléhá-li R^- snadno reakci s dalším reaktantem, splňuje v tomto případě zásada B funkci acidobazického katalyzátoru. Shodou okolností může být příkladem takovéto změny opět rozklad amidu nitrylu, tentokrát však v důsledku katalytického působení zásady OH^- :



Heterogenně katalyzované reakce mají nejrozsáhlejší uplatnění v technické praxi. Jejich mechanismy se však zkoumají velmi obtížně a ani zdaleka nejsou dosud plně známy. V dosti značném zjednodušení můžeme říci, že aktivita katalyzátoru je podmíněna vznikem *aktivních center* o určité atomové a elektronové konfiguraci.

Zánik nebo porušení aktivních center na povrchu katalyzátoru je obvykle příčinou snížení nebo vymizení aktivity katalyzátoru. Látkám, které takovéto nevratné změny vyvolávají, se říká *katalytické jedy*. Jejich přítomnost v systému reaktantů je samozřejmě nežádoucí, a musí být proto pečlivě různými prostředky odstraňovány.

Příkladem heterogenně katalyzovaného procesu je průmyslově významná reakce syntézy amoniaku

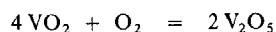


katalyzovaná elementárním železem, jehož aktivita je zvýšena přidavkem Al_2O_3 .

Obdobně se heterogenní katalýza využívá v procesu výroby kyseliny sirové při oxidaci SO_2 na SO_3 . Na povrchu katalyzátoru V_2O_5 probíhá chemická změna



a vzniklý VO_2 se opět vzdušným kyslíkem oxiduje, a tím regeneruje původní V_2O_5 :

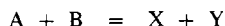


Oxidaci oxidu siřičitého kyslíkem lze katalyzovat i elementární platinou.

Katalyzované reakce, ať již heterogenní, nebo homogenní, jsou velmi časté v živé i neživé přírodě. Při podrobném studiu mnohých běžných chemických reakcí, jež jsme doposud vůbec nepovažovali za katalyzované procesy, zjišťujeme, že jsou ve skutečnosti rovněž katalyzovány přítomností stopových množství nečistot (nejčastěji např. těžkých kovů). Po dokonalém vyčištění reaktantů probíhají tyto reakce buď velmi zvolna, nebo je vůbec nelze uskutečnit.

9.5 ROVNOVÁHA CHEMICKÝCH REAKCÍ

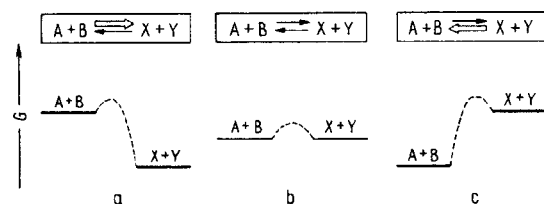
Představme si reakci typu



Její průběh je spojen s určitými změnami Gibbsovy energie. Změnu Gibbsovy energie při uskutečnění děje zleva doprava ($A + B \rightarrow X + Y$) označíme $\overline{\Delta G}$. Změnu Gibbsovy energie opačného děje ($A + B \leftarrow X + Y$) vyjádříme symbolem $\overline{\Delta G}$. Poněvadž jde o změny stavové veličiny, musí spolu být tyto dvě změny Gibbsovy energie vázány vztahem

$$\overline{\Delta G} = -\overline{\Delta G} \quad (9-21)$$

Změny Gibbsovy energie provázející protisměrné chemické děje jsou svými absolutními hodnotami shodné, liší se však znaménkem. Je-li jedna hodnota kladná, musí být druhá nutně záporná.



Obr. 9-18. Polohy chemické rovnováhy při třech možných relacích hodnot Gibbsovy energie reaktantů a produktů

V souladu s tím, co jsme uvedli o hybné síle chemických reakcí (str. 184), je ten z dějů, který je charakterizován zápornou změnou Gibbsovy energie, termodynamicky pravděpodobný. Pravděpodobnost opačného děje, vyznačeného kladnou změnou Gibbsovy energie, je malá, ale se zřetelem k přítomnosti tepelného pohybu a ke statistickému charakteru daných dějů není nulová. V systému budou proto probíhat oba protisměrné děje a jejich výsledkem bude po určité době ustavení tzv. *chemické rovnováhy*. Může při tom nastat trojí situace, jak vidíme na obr. 9-18. Jestliže platí nerovnost $\Delta G < 0$ (Gibbsovy energie reagujících složek A a B jsou v součtu větší než Gibbsovy energie látek X a Y – obr. 9-18a), probíhá v systému převážně děj zleva doprava. Rovnováha se ustálí při relativně velkém zastoupení složek X a Y ve vzniklé reakční směsi. Říkáme, že rovnováha reakce $A + B = X + Y$ je posunuta doprava.

Opačný (formálně však zcela obdobný) případ nastane, když systém bude splňovat podmínku $\Delta G > 0$ (celková Gibbsova energie reagujících složek A a B bude menší než součet Gibbsových energií složek X a Y – obr. 9-18c). V systému se významně uplatní reakční změna probíhající zprava doleva, rovnováha bude posunuta ve prospěch přítomnosti složek A a B, tedy doleva.

Třetí možná situace nastane tehdy, když změny Gibbsovy energie při reakci budou přibližně nulové (součet Gibbsových energií složek A a B bude shodný se součtem Gibbsových energií složek X a Y – obr. 9-18b). Oba protisměrné děje jsou pak stejně pravděpodobné a rovnováha reakce se ustálí „uprostřed“, tedy při přibližně stejném zastoupení všech zúčastněných složek A, B, X a Y.

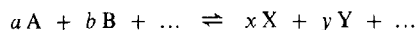
Je třeba si uvědomit, že všechna tato tvrzení a předpoklady jsou bezvýhradně platné pouze tehdy, když reakce bude mít v obojím směru dostatečně malou aktivační Gibbsovu energii a dosažení rovnováhy nebude znemožněno kinetickými vlivy. Právě tak musí být splněna podmínka, aby reakce probíhala v takovém experimentálním uspořádání, které umožňuje dosáhnout rovnovážného stavu a při němž vnější vlivy nevyvolávají neustálé porušování ustavující se rovnováhy, a tím její posouvání (str. 207). Například žádná ze složek reakce nesmí být použita v extrémním přebytku, žádná komponenta se v průběhu reakce nesmí ze systému odstraňovat atd.

Valná část chemických reakcí má rovnovážný charakter a proces ustavování chemické rovnováhy, byť i výrazně posunutě ve prospěch výchozích látek nebo konečných produktů, je charakteristický pro většinu chemických dějů.

● **Rovnovážná konstanta, rovnovážné koncentrace**

Ke kvantitativnímu vyjádření polohy, v níž se ustaví chemická rovnováha, používáme představu tzv. *rovnovážné konstanty* a vzniklý rovnovážný stav charakterizujeme tzv. *rovnovážnými koncentracemi* všech složek soustavy, které se účastní reakce, tedy koncentracemi reaktantů a produktů.

Abychom si vyvodili zjednodušenou formulaci vztahu mezi rovnovážnou konstantou a ustavenými rovnovážnými koncentracemi reaktantů a produktů, budeme předpokládat, že vznik rovnovážného stavu je výsledkem dvou protisměrných dějů – reakce probíhající ve smyslu reakční rovnice zleva doprava a reakce právě opačné. Vyjdeme z představy reakční rovnice typu



v níž A, B, ... a X, Y, ... značí zúčastněné reaktanty a produkty, symboly a, b, \dots a x, y, \dots jsou stechiometrické koeficienty vyčíslené rovnice. Tečkováním v levé i pravé části rovnice je znázorněna možnost libovolně rozšířit počet reaktantů a produktů. Znaménko \rightleftharpoons se běžně používá ke zdůraznění rovnovážného charakteru reakce. Z analogie ke vztahu (9-18), který jsme uvedli ve výkladu o rychlosti chemických reakcí, můžeme pro rychlost \bar{v} reakce $aA + bB + \dots \rightarrow xX + yY + \dots$ psát

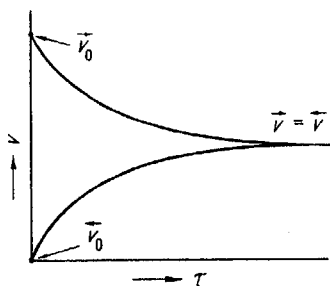
$$\bar{v} = \bar{k}[A]^a[B]^b \dots \quad (9-22)$$

a pro rychlost \bar{v} opačné reakce $aA + bB + \dots \leftarrow xX + yY + \dots$

$$\bar{v} = \bar{k}[X]^x[Y]^y \dots \quad (9-23)$$

V rovnicích (9-22) a (9-23) jsou \bar{k} a \bar{k} rychlostní konstanty naznačených reakcí, hranaté závorky vyjadřují koncentraci látek v závorkách uvedených.

Posudme nyní, jak se obě rychlosti, \bar{v} i \bar{v} , mění v průběhu reakce. Jestliže jsme vytvořili reakční systém smícháním komponent A, B, ..., pak rychlost \bar{v} bude mít největší hodnotu v okamžiku zahájení reakce a v dalším jejím průběhu bude klesat, protože zleva doprava probíhající reakční změna postupně snižuje koncentraci složek A, B, Rychlost \bar{v} zpětné reakce na samém začátku bude naopak nulová, neboť složky X, Y, ... nebudou v systému vůbec přítomny, a bude postupně vzrůstat úměrně se zvyšováním koncentrace tvořících se složek X, Y, Rychlosti obou protisměrných dějů se budou sblížovat, až nakonec dojde k jejich vyrovnání. V tomto okamžiku nastane v systému *dynamická rovnováha*. Obě reakce budou probíhat i nadále, avšak stejnou rychlostí. Kolik reaktantů se reakcí probíhající zleva doprava přemění na produkty, tolik produktů se zpětnou



Obr. 9-19. Změny rychlostí \bar{v} a \bar{v} s časem. Reakční systém byl vytvořen smícháním složek stojících na levé straně reakční rovnice

reakcí probíhající zprava doleva zase přemění na výchozí reaktanty. Popsanou časovou závislost obou reakčních rychlostí vyjadřuje obr. 9-19.

V rovnováze tedy bude platit

$$\vec{v} = \vec{v} \quad (9-24)$$

Po dosazení ze vztahů (9-22) a (9-23) musí být splněna rovnost

$$\bar{k}[A]_r^a [B]_r^b \dots = \bar{k}[X]_r^x [Y]_r^y \dots \quad (9-25)$$

v níž indexy r u všech koncentrací zúčastněných látek vyjadřují, že jde o koncentrace rovnovážné. Jednoduchou úpravou vztahu (9-25) dostaneme

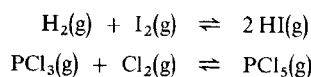
$$\frac{\bar{k}}{\bar{k}} = \frac{[X]_r^x [Y]_r^y \dots}{[A]_r^a [B]_r^b \dots} = K_c^{-1} \quad (9-26)$$

Podíl dvou rychlostních konstant jsme označili jako konstantu K_c zvanou *koncentrační rovnovážná konstanta*. Rovnice (9-26) se nazývá *vztah Guldbergův-Waagův*. Slovní formulace uvedeného vztahu zní:

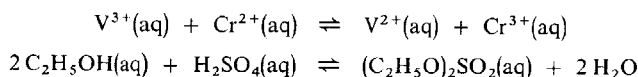
Součin koncentrací reakčních produktů umocněných stechiometrickými koeficienty, dělený součinem koncentrací výchozích látek umocněných stechiometrickými koeficienty, je v rovnovážném stavu reakce konstantní veličinou.

● Homogenní a heterogenní chemická rovnováha

Vztah (9-26), spojující hodnotu rovnovážné koncentrační konstanty s rovnovážnými koncentracemi komponent systému, je použitelný a pravdivě popisuje situaci pouze tehdy, když je tento systém homogenní a když všechny složky, které se účastní reakce, jsou plynné anebo jsou rozpuštěny v indiferentním rozpouštědle a vytvářejí jedinou fázi. Jak jsme již dříve uvedli, hovoří se v těchto případech o homogenní reakci a po ustálení rovnovážného stavu se říká, že se ustavila *homogenní rovnováha*. Příkladem mohou být děje



probíhající v plynné fázi, popř. procesy uskutečňované v roztoku:



Také v heterogenním systému reaktantů se ustavuje chemická rovnováha. Formulace Guldbergova-Waagova zákona pro *heterogenní rovnováhu* je však poněkud odlišná. Ze vztahu

¹⁾ Pro reakce probíhající v plynné fázi lze samozřejmě použít vztah (9-26). Ale může být též odvozena rovnice

$$\frac{p_X^x p_Y^y \dots}{p_A^a p_B^b \dots} = K_p \quad (9-27)$$

kde p_X, p_Y, \dots a p_A a p_B jsou *rovnovážné parciální tlaky* složek zúčastněných v reakci a K_p – tzv. *tlaková rovnovážná konstanta*. U plynných reakčních systémů je konstanta K_p spojena s konstantou K_c vztahem

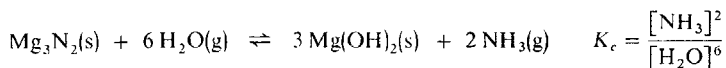
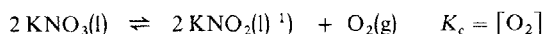
$$K_c = K_p (RT)^{\Delta q} \quad (9-28)$$

kde R je univerzální plynová konstanta, T – absolutní teplota a Δq – rozdíl mezi součtem stechiometrických koeficientů výchozích látek a součtem stechiometrických koeficientů produktů, tedy

$$\Delta q = a + b + \dots - (x + y + \dots) \quad (9-29)$$

(9-26) vymizí všechny koncentrace látek přítomných v tzv. kondenzovaných stavech (tj. tuhém a kapalném) a zůstanou pouze koncentrace látek plynných, resp. látek přítomných v roztoku.

Uvedeme dva příklady rovnovážného chemického děje s ustavením heterogenní rovnováhy a příslušnou formulaci vztahu Guldbergova-Waagova:



Koncentrace všech kapalných (roztavených) složek – KNO_3 , KNO_2 – i koncentrace všech tuhých reakčních komponent – Mg_3N_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – ve vztazích pro rovnovážnou konstantu reakce nevystupují.

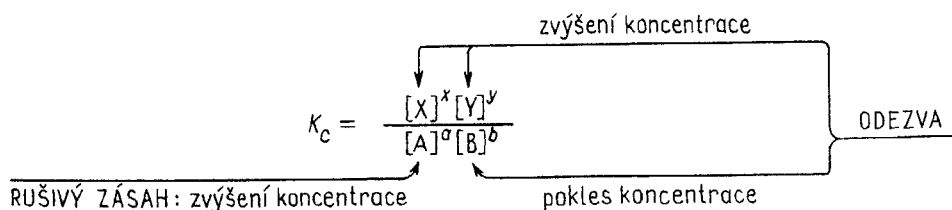
Tato skutečnost a uvedený způsob formulace K_c pro heterogenní reakce plync z toho, že Guldbergův-Waagův vztah, jak jsme jej formulovali v rovnici (9-26), je jen vztahem přibližným. Rovnice by byla přesně splněna pouze tehdy, kdybychom v ní koncentrace zúčastněných látek nahradili jejich tzv. aktivitami.

Aktivita látky je termodynamická veličina charakterizující látku v daném stavu. Podrobnější výklad tohoto pojmu nebudeme uvádět, zapamatujeme si však, že aktivita plynných a rozpustitelných látek je úměrná koncentraci těchto látek. Při nízkých parciálních tlacích nebo ve zředěných roztocích se aktivity látek dokonce velmi přibližují jejich koncentracím. Právě proto mohou být v některých případech, např. při formulaci vztahu (9-26), aktivity nahrazeny koncentracemi látek. Aktivita tuhých a kapalných látek je při neměnných fyzikálních podmínkách konstantní veličinou, nezávislou na množství (koncentraci) látky přítomné v systému. Při formulaci vztahu pro K_c heterogenní reakce jsou konstantní aktivity látek v kondenzovaných stavech zahrnuty do K_c a koncentrace těchto látek se proto v samotném vztahu již nevyskytují.

● Posun chemické rovnováhy

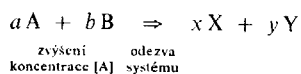
Každá chemická reakce, která dospěla do stavu dynamické rovnováhy, může být některými rušivými zásahy z této rovnováhy vyvedena. Říkáme, že dochází k *porušení rovnováhy a jejímu novému ustavení*, čili k jejímu *posunu*.

Prvým z možných rušivých zásahů do ustavené chemické rovnováhy je umělá *změna koncentrace* jednoho (nebo několika) ze zúčastněných reaktantů nebo produktů (nikoli však složky v kondenzovaném stavu). Guldbergův-Waagův vztah formulovaný pro homogenní rovnovážnou reakci obecného typu $a \text{A} + b \text{B} \rightleftharpoons x \text{X} + y \text{Y}$ nám umožňuje odhadnout chování takového systému při umělé změně koncentrace některé ze složek. Představme si, že např. zvýšíme za rovnovážného stavu uvedené reakce přidáním komponenty A její koncentraci v systému. Ve vztahu pro K_c se tedy zvýší jeden ze součinitelů ve jmenovateli zlomku ($[\text{A}]^a$). Má-li systém opět nabýt rovnováhy, musí dojít k poklesu druhého ze součinitelů ve jmenovateli ($[\text{B}]^b$) nebo ke zvýšení hodnoty součinu koncentrací v čitateli zlomku ($[\text{X}]^x [\text{Y}]^y$):

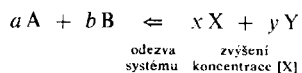


¹⁾ KNO_3 i KNO_2 jsou přítomny jako tavenina, a proto jim přísluší označení skupenského stavu (l).

Z chemického hlediska je možné pouze současné uplatnění obou těchto koncentračních změn tím, že se zrychlí reakce probíhající zleva doprava. Přitom klesá koncentrace [B], ale i koncentrace [A], a zvyšují se koncentrace [X] a [Y]. Rovnováha se posouvá doprava:

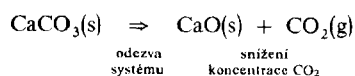


Zvýšíme-li naopak náhle koncentraci některého z produktů reakce (např. [X]), dojde k opačnému posunu rovnováhy:



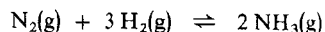
Jev se využívá i v technické praxi. Chceme-li, aby zreagoval jeden z reaktantů prakticky úplně (např. proto, že je drahý, že by se ze systému špatně odděloval atd.), použijeme druhý reaktant (laciný, dobře oddělitelný apod.) ve velkém přebytku.

Procesu umělého zvýšení koncentrace jedné ze složek může být ekvivalentní snížení koncentrace jiné složky. Například při heterogenní rovnovážné reakci tepelného rozkladu uhličitanu vápenatého na oxid vápenatý a oxid uhličitý (pálení vápna) podle rovnice

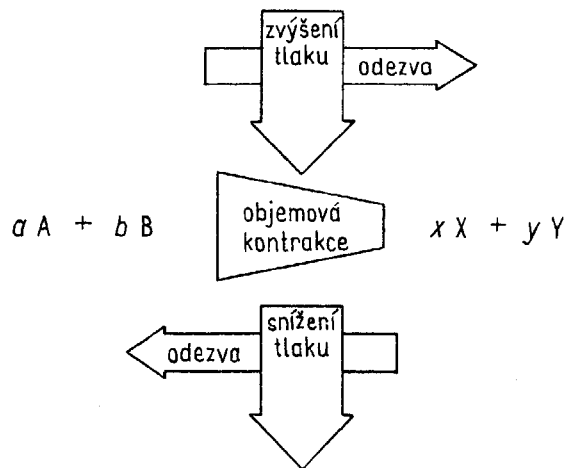


se rovnováha ustálí teprve tehdy, když koncentrace CO₂ nabude hodnoty rovnovážné konstanty $K_c = [CO_2]$. Zabráníme-li vytvoření rovnovážné koncentrace oxidu uhličitého tím, že jej z reakčního prostoru odvádíme, posouvá se rovnováha trvale doprava, až se veškerý CaCO₃ přemění na CaO.

U reakcí probíhajících v homogenním nebo heterogenním systému s alespoň jednou plynnou složkou lze někdy dosáhnout posunu rovnováhy též *změnami celkového tlaku* systému. Zvolme jako názorný příklad průmyslově významnou syntézu amoniaku z dusíku a vodíku podle rovnice



Na každý mol zreagovaného dusíku se spotřebují tři moly vodíku a vytvoří se dva moly amoniaku.



Znamená to, že při reakci dochází k poklesu celkového počtu molů v soustavě, a tím i ke zmenšování objemu soustavy (při neměnném tlaku)¹⁾, neboť z každých čtyř molů výchozích látek vzniknou pouze dva moly produktů. Říkáme, že reakce je spojena s *objemovou kontrakcí*. Reakční systémy s objemovou kontrakcí zúčastněných plynných složek posouvají svou rovnováhu zvýšením tlaku směrem k menšímu počtu molů.

Snižení tlaku má opačný účinek. Rovnováhu systému bez objemové kontrakce změny tlaku neovlivňují.

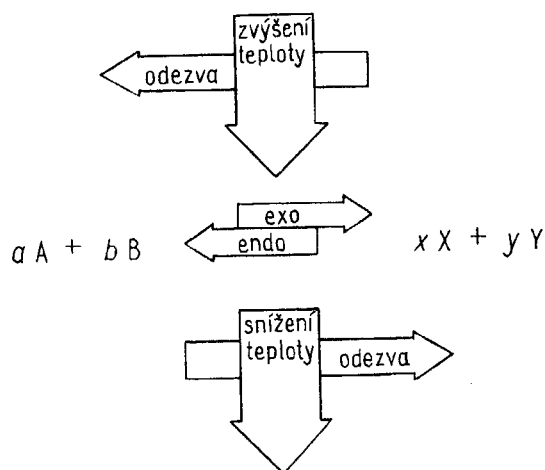
Pro oba uvedené způsoby posunu rovnováhy změnami koncentrací a změnami tlaku je charakteristické, že se při nich nemění rovnovážná konstanta K_c .

Principiálně odlišná situace vzniká, měníme-li rovnováhu reakce změnami teploty. Změnou teploty se mění především hodnota rovnovážné konstanty dané reakce. Nebudeme se zde zabývat termodynamickým rozбором tohoto jevu a pouze uvedeme, že zjednodušeně, ale vcelku uspokojivě, lze vyjádřit posun rovnováhy při změnách teploty touto jednoduchou formulací:

Zvýšení teploty potlačuje exotermické děje (zmenšuje pravděpodobnost jejich realizace) a podporuje děje endotermické. Snížení teploty má opačný účinek.

Poněvadž každá chemická reakce o daném reakčním teple může probíhat zpětně (pak má reakční teplo opačné znaménko), posouvá se zvýšením teploty rovnováha ve prospěch endotermického děje a snížením teploty ve prospěch děje exotermického.

Posun rovnováhy změnami teploty reagujícího systému lze schematicky vyjádřit takto:



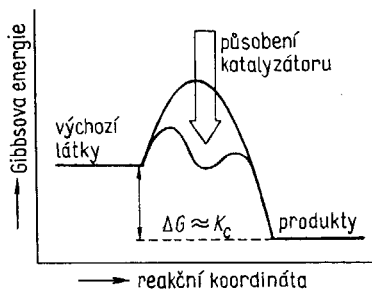
Všechny tři způsoby posunu chemické rovnováhy jsou důsledkem statistického charakteru chování mnohočásticových reakčních systémů. Ve všech případech jde o uplatnění tzv. *Le Chatelierova–Braunova principu*, podle něž (zjednodušeně vyjádřeno) *systémy jsou v rovnováze reagují na rušivé vlivy přicházející z okolí tím, že v nich nastávají nebo se zintenzivňují ty děje, které změnu vyvolanou rušivým zásahem co nejvíce potlačují*. Zvýšení koncentrace určité složky zrychlí děj, který tuto složku spotřebovává, zvýšení tlaku podnítl proces spojený s tlakovým poklesem a vzrůst teploty podpoří endotermické děje spotřebovávající teplo.

¹⁾ Molární objemy všech ideálních plynů jsou při dané teplotě a tlaku stejné ($V_m = 22,414 \text{ dm}^3$ při tlaku 101,325 kPa a teplotě 0 °C), molární objemy reálných plynů se od sebe liší jen málo (např. $V_m(\text{NH}_3) = 22,094 \text{ dm}^3$, $V_m(\text{N}_2) = 22,403 \text{ dm}^3$, $V_m(\text{H}_2) = 22,432 \text{ dm}^3$).

- Chemická rovnováha a katalýza

Velmi charakteristický a jednoznačný je vztah mezi polohou ustavené chemické rovnováhy a katalytickými jevy. V podstatě platí tvrzení, že oba děje se vzájemně neovlivňují.

Jestliže do systému, v němž se ustavila rovnováha určitého chemického děje, vneseme katalyzátor této reakce, nedojde k pozorovatelným změnám. Ani když vneseme katalyzátor do systému hned na počátku reakce, nebude tím výsledná rovnováha ovlivněna, pouze se zkrátí čas potřebný k jejímu dosažení. Je tomu tak proto, že rovnovážný stav reakce je udržován rozdílem Gibbsových energií ΔG výchozích látek a produktů reakce, a tento rozdíl, jak ukazuje obr. 9-20, není působením

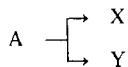


Obr. 9-20. Působením katalyzátoru v reakčním systému není ovlivněna hodnota změny Gibbsovy energie ΔG provázející reakci, klesá však hodnota aktivační Gibbsovy energie této reakce v obou směrech jejího průběhu

katalyzátoru ovlivňován. Přítomnost katalyzátoru pouze nastoluje možnost jiné reakční cesty (cesty podél jiné reakční koordináty), vyznačující se menší aktivační Gibbsovou energií. Nelze tedy působením katalyzátoru posouvat chemickou rovnováhu a měnit složení systémů, které dospěly do rovnovážného stavu.

Poněkud jiná je situace, když se katalyzátor využívá kineticky. Jestliže nenecháváme dobihat reakci až do rovnováhy, za stejný čas a při stejném uspořádání procesu reakce pokročí za přítomnosti katalyzátoru dále, tj. blíže ke konečnému (katalyzátorem neovlivnitelnému) rovnovážnému složení.

Obdobně v případě dvojice bočných reakcí



můžeme přidáním katalyzátoru zrychlujícího specifický děj $A \rightarrow X$ výrazně zvýšit výtěžek látky X ve výsledné reakční směsi.

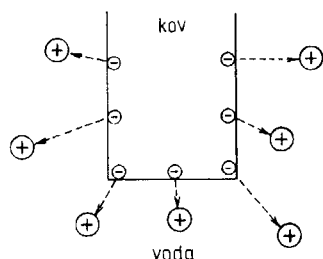
- Elektrodotový potenciál a rovnováha oxidačně-redukčních dějů

Každý kov ponořený do vody se poněkud rozpouští a ionizuje. I když jeho rozpouštění není chemickou analýzou postřehnutelné, přece jen se projeví tím, že kov se proti roztoku nabíjí záporně. Je tomu tak proto, že atomy kovu při přeměně na kationty uvolňují elektrony podle obecné rovnice



Elektrony zůstávají poutány kovem – kovovou elektrodou – a udělují jí záporný elektrický potenciál, kationty kovu přecházejí do kapaliny obklopující elektrodu (obr. 9-21). Tento proces pokračuje tak dlouho, až vzniklý potenciálový rozdíl mezi kovem a roztokem s jeho ionty zabrání dalšímu přecházení kationtů do roztoku, jinak řečeno, až se ustaví dynamická rovnováha, při níž rychlost přecházení kationtů do roztoku a rychlost jejich návratu a zachycování nabitým povrchem kovu se vyrovnají.

Velmi obdobná situace nastává, když se kov místo do čisté vody ponoří do roztoku své soli, tedy ponoří-li se např. měď do vodného roztoku síranu měďnatého. Zde však již nemusí být potenciál kovu proti roztoku záporný. Je-li koncentrace iontů Me^{n+} v roztoku dostatečně velká, převládá po ponoření kovu do roztoku děj zachycování iontů povrchem kovu a elektroda se nabíjí kladně.



Obr. 9-21. Schematické vyjádření vzniku elektrodového potenciálu

Potenciál E kovové elektrody ponořené do roztoku s ionty téhož kovu je dán *Nernstovou rovnicí*, která má (pro teplotu 25 °C) tvar

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log [Me^{n+}] \quad (9-30)$$

kde E° je tzv. *standardní elektrodový potenciál kovu* (specifický pro každý kov), n – počet převáděných elektronů při ionizaci kovu a $[Me^{n+}]$ – aktuální koncentrace¹⁾ iontů Me^{n+} v roztoku obklopujícím elektrodu.

Z rovnice je zřejmé, že potenciál elektrody se rovná standardnímu elektrodovému potenciálu kovu, z něhož je elektroda vyrobena (tedy $E = E^{\circ}$) jen tehdy, když koncentrace iontů Me^{n+} je jednotková (tedy při $[Me^{n+}] = 1$).

I když není experimentálně možné určovat absolutní hodnoty potenciálového rozdílu mezi elektrodou a roztokem, lze z dvojice takovýchto elektrod vytvářet elektrochemické články a sta-

Tabulka 9-1. Standardní elektrodové potenciály některých kovů

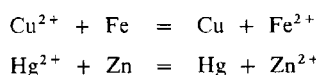
Systém	$\frac{E}{V}$	Systém	$\frac{E^{\circ}}{V}$	Systém	$\frac{E^{\circ}}{V}$
Cs ⁺ /Cs	-3,08	Al ³⁺ /Al	-1,66	Ni ²⁺ /Ni	-0,25
Li ⁺ /Li	-3,05	Zr ⁴⁺ /Zr	-1,54	Sn ²⁺ /Sn	-0,14
K ⁺ /K	-2,92	Mn ²⁺ /Mn	-1,19	Pb ²⁺ /Pb	-0,13
Ba ²⁺ /Ba	-2,90	Cr ²⁺ /Cr	-0,91	W ³⁺ /W	-0,11
Sr ²⁺ /Sr	-2,89	Zn ²⁺ /Zn	-0,76	H ⁺ /H ₂	0,00
Ca ²⁺ /Ca	-2,87	Cr ³⁺ /Cr	-0,74	Cu ²⁺ /Cu	+0,34
Na ⁺ /Na	-2,71	Fe ²⁺ /Fe	-0,44	Ag ⁺ /Ag	+0,80
La ³⁺ /La	-2,52	Cd ²⁺ /Cd	-0,40	Hg ²⁺ /Hg	+0,85
Mg ²⁺ /Mg	-2,37	Tl ⁺ /Tl	-0,34	Pd ²⁺ /Pd	+0,99
Be ²⁺ /Be	-1,85	Co ²⁺ /Co	-0,28	Au ³⁺ /Au	+1,50

¹⁾ V přesnější formulaci Nernstovy rovnice se místo koncentrace používá aktivita iontů Me^{n+} v roztoku.

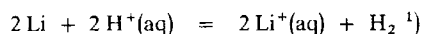
novovat potenciálový rozdíl mezi jejich kovovými elektrodami. Zvolíme-li jeden ze standardních elektrodových potenciálů za základ, můžeme seřadit kovy podle hodnot jejich standardního elektrodového potenciálu vztaženého k tomuto základu. Tímto základem byl zvolen *potenciál standardní vodíkové elektrody*, kterému byla konvencí přisouzena hodnota $E^\circ = 0$. Standardní vodíková elektroda je realizována platinovou elektrodou, pokrytou platinovou černí, která je zčásti ponořena do roztoku o jednotkové aktivitě vodíkových iontů a zčásti vyčnívá nad roztok do prostoru vyplněného plynným vodíkem o tlaku 101,325 kPa. Standardní elektrodové potenciály některých běžných kovů jsou uvedeny v tab. 9-1.

Z tabulky 9-1 je vidět, že některé z kovů se při kontaktu s roztokem o jednotkové aktivitě svých iontů nabíjejí proti standardní vodíkové elektrodě záporně (mají větší sklon uvolňovat do roztoku kationty), jiné se naopak nabíjejí kladně. Kovy se záporným standardním elektrodovým potenciálem se nazývají *neušlechtilé*; patří k nim kovy velmi elektropozitivní, s malou hodnotou ionizační energie, ochotné přecházet do vodného roztoku ve formě svých iontů. Kovům s kladným standardním elektrodovým potenciálem říkáme *ušlechtilé*, hodnota jejich ionizační energie je velká a jejich sklon k ionizaci malý.

Znalost standardních elektrodových potenciálů kovů lze velmi dobře využít k posuzování polohy chemické rovnováhy některých oxidačně-redukčních změn. Méně ušlechtilý kov (s negativnějším standardním elektrodovým potenciálem) je schopen redukovat v roztoku ionty kovů ušlechtilejších (s pozitivnějším standardním elektrodovým potenciálem). Dokladem mohou být reakce (tzv. cementace)



které probíhají výrazně zleva doprava. Právě tak je spontánně probíhající reakcí rozpouštění neušlechtilých kovů ve vodě, např.

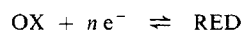


Platí, že spontánnost takovýchto oxidačně-redukčních dějů je vždy tím větší, čím větší je rozdíl standardních elektrodových potenciálů zúčastněných systémů.

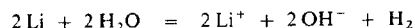
Častější než redoxní děje s účastí elementárního kovu jsou v chemické praxi redoxní děje probíhající mezi sloučeninami. Indiferentní elektrody (např. platinová) mohou snímat elektrický potenciál ustavující se v roztoku s oxidovanou i redukovanou formou (sloučeninou) určitého prvku. Tento tzv. *oxidačně-redukční potenciál* E je vyjádřen *Nernstovou–Petersovou rovnicí*, která má pro teplotu 25 °C tvar

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{OX}]}{[\text{RED}]} \quad (9-31)$$

kde E° je tzv. *standardní oxidačně-redukční potenciál* systému, $[\text{OX}]$ – koncentrace oxidované formy, $[\text{RED}]$ – koncentrace²⁾ formy redukované a n – počet elektronů, které jsou přenášeny při přeměně $\text{OX} \rightleftharpoons \text{RED}$ podle rovnice



¹⁾ Rovnice je formulována tak, aby byla analogická uvedeným rovnicím cementace ušlechtilých kovů. Její správnější a přesnější zápis je



²⁾ V přesnější formulaci Nernstovy–Petersovy rovnice se opět místo koncentrace používá aktivita oxidované, resp. redukované formy.

Tabulka 9-2. Standardní elektrodové potenciály některých oxidačně-redukčních dějů
(hodnoty jsou udány ve voltech)

Děje probíhající v kyselém prostředí

$$\begin{array}{l} \text{Ce}^{4+} \xrightarrow{1,61} \text{Ce}^{3+} \\ \text{V}^{3+} \xrightarrow{-0,26} \text{V}^{2+} \\ \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \xrightarrow{1,33} \text{Cr}^{3+} \xrightarrow{-0,41} \text{Cr}^{2+} \\ \text{MnO}_4^- \xrightarrow{0,56} \text{MnO}_4^{2-} \xrightarrow{2,26} \text{MnO}_2 \xrightarrow{0,95} \text{Mn}^{3+} \xrightarrow{1,51} \text{Mn}^{2+} \xrightarrow{1,19} \text{Mn} \\ \text{[Fe(CN)}_6\text{]}^{3-} \xrightarrow{0,36} \text{[Fe(CN)}_6\text{]}^{4-} \xrightarrow{1,5} \text{Fe} \xleftarrow{0,41} \text{Fe}^{2+} \xleftarrow{0,77} \text{Fe}^{3+} \xleftarrow{1,9} \text{FeO}_4^{2-} \\ \text{Cu}^{2+} \xrightarrow{0,15} \text{Cu}^+ \\ \text{Hg}^{2+} \xrightarrow{0,92} \text{Hg}_2^{2+} \\ \text{Tl}^{3+} \xrightarrow{1,28} \text{Tl}^+ \xrightarrow{-0,34} \text{Tl} \\ \text{Sn}^{4+} \xrightarrow{0,15} \text{Sn}^{2+} \\ \text{PbO}_2 \xrightarrow{1,46} \text{Pb}^{2+} \xrightarrow{-0,13} \text{Pb} \\ \text{NO}_3^- \xrightarrow{0,94} \text{HNO}_2 \xrightarrow{1,45} \text{N}_2 \xrightarrow{0,27} \text{NH}_4^+ \\ \text{H}_3\text{PO}_4 \xrightarrow{-0,28} \text{H}_3\text{PO}_3 \xrightarrow{-0,50} \text{P} \xrightarrow{-0,06} \text{PH}_3 \\ \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{1,77} \text{H}_2\text{O} \\ \text{SO}_4^{2-} \xrightarrow{0,17} \text{H}_2\text{SO}_3 \xrightarrow{0,45} \text{S} \xrightarrow{0,14} \text{H}_2\text{S} \\ \text{F}_2 \xrightarrow{2,87} \text{F}^- \\ \text{ClO}_4^- \xrightarrow{1,19} \text{ClO}_3^- \xrightarrow{1,21} \text{HClO}_2 \xrightarrow{1,65} \text{HClO} \xrightarrow{1,63} \text{Cl}_2 \xrightarrow{1,36} \text{Cl}^- \\ \text{ClO}_3^- \xrightarrow{1,15} \text{ClO}_2 \xrightarrow{1,27} \text{HClO}_2 \\ \text{BrO}_3^- \xrightarrow{1,45} \text{HBrO} \xrightarrow{1,59} \text{Br}_2 \xrightarrow{1,07} \text{Br}^- \\ \text{H}_5\text{IO}_6 \xrightarrow{1,70} \text{IO}_3^- \xrightarrow{1,14} \text{HIO} \xrightarrow{1,45} \text{I}_2 \xrightarrow{0,54} \text{I}^- \\ \text{IO}_3^- \xrightarrow{1,08} \text{I}_2 \end{array}$$

Děje probíhající v zásaditém prostředí

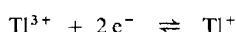
$$\begin{array}{l} \text{CrO}_4^{2-} \xrightarrow{-0,13} \text{Cr(OH)}_3 \xrightarrow{-1,1} \text{Cr(OH)}_2 \xrightarrow{-1,4} \text{Cr} \\ \text{Fe(OH)}_3 \xrightarrow{-0,56} \text{Fe(OH)}_2 \\ \text{Cu(OH)}_2 \xrightarrow{-0,08} \text{Cu}_2\text{O} \xrightarrow{-0,36} \text{Cu} \\ \text{Tl(OH)}_3 \xrightarrow{-0,05} \text{TlOH} \xrightarrow{-0,34} \text{Tl} \end{array}$$

Pokračování

Tabulka 9-2. Pokračování

Děje probíhající v zásaditém prostředí					
SO_4^{2-}	$\xrightarrow{-0,91}$	SO_3^{2-}	$\xrightarrow{-0,61}$	S	$\xrightarrow{-0,48}$ S^{2-}
ClO_4^-	$\xrightarrow{0,36}$	ClO_3^-	$\xrightarrow{0,33}$	ClO_2	$\xrightarrow{0,66}$ ClO^- $\xrightarrow{0,40}$ Cl_2 $\xrightarrow{1,36}$ Cl^-
			$\swarrow -0,50$	$\searrow 1,16$	
			ClO_2		
BrO_3^-	$\xrightarrow{0,54}$	BrO^-	$\xrightarrow{0,45}$	Br_2	$\xrightarrow{1,07}$ Br^-

tedy např.



Indikační elektroda ponořená do oxidačně-redukčního systému se redoxního děje sama neúčastní, pouze zprostředkovává výměnu elektronů a snímá oxidačně-redukční potenciál ustavený v roztoku. Při splnění podmínky $[\text{OX}] = [\text{RED}]$ je potenciál indikační elektrody E roven standardnímu redoxnímu potenciálu E° daného děje. Standardní redoxní potenciál je specifický pro každý redoxní systém a charakterizuje tendenci k přenášení elektronů v obojím směru. Také v tomto případě jsou všechny zjišťované redoxní potenciály vztahovány k standardnímu elektrodovému potenciálu vodíkové elektrody.

Tabulka 9-2 podává přehled standardních redoxních potenciálů některých systémů. Jsou rozlišeny děje probíhající v kyselém prostředí a děje probíhající v prostředí alkalickém.

Znalost standardních redoxních potenciálů jednotlivých systémů lze využívat k posuzování oxidačně-redukčních rovnováh v soustavách tvořených dvojicemi těchto systémů.

U systémů s největšími pozitivními hodnotami standardních redoxních potenciálů je oxidovaná forma OX silným oxidovadlem. Naopak u systémů s velkou negativní hodnotou standardního redoxního potenciálu je velmi silným redukovadlem forma RED.

Z tab. 9-2 lze vyčíst, že nejsilnějším oxidovadlem vůbec je elementární fluor $E^\circ(\text{F}_2/\text{F}^-) = 2,87 \text{ V}$, dalšími silnými oxidačními prostředky jsou např. manganistan v kyselém prostředí – $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$, peroxid vodíku v kyselém prostředí – $E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,77 \text{ V}$ a chroman v kyselém prostředí – $E^\circ(\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$.

Naproti tomu z tabulky také vyplývá, že velmi silnými redukovadly jsou soli chromnaté, vanadnaté, kyselina fosforitá aj. – $E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0,41 \text{ V}$, $E^\circ(\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}) = -0,25 \text{ V}$, $E^\circ(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_3) = -0,28 \text{ V}$.

Hodnoty standardních oxidačně-redukčních potenciálů umožňují posoudit směr a rovnováhu redoxního děje probíhajícího mezi dvěma systémy. Například manganistan v kyselém prostředí bude snadno oxidovat jodidy na jod a dokonce i na jodičnan, dusitany na dusičnany atd. To proto, že platí

$$\begin{aligned} E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) &= 0,54 \text{ V} \\ E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V} &> E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}^-) = 1,08 \text{ V} \\ &E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-) = 0,94 \text{ V} \end{aligned}$$

Manganistan však neoxiduje spontánně např. sůl ceritou na ceričitou:

$$E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V} < E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,61 \text{ V}$$

Redukční schopnost soli železnaté bude postačovat např. k redukci bromu na bromidy a soli thallité na thallnou:

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V} < \begin{array}{l} E^\circ(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1,07 \text{ V} \\ E^\circ(\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+) = 1,28 \text{ V} \end{array}$$

avšak nepostačí např. k redukci síranu na oxid siřičitý nebo siřičitan:

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77 \text{ V} > E^\circ(\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2) = 0,17 \text{ V}$$

Při všech těchto úvahách je ovšem nutné mít na paměti, že vyslovené závěry platí jen tehdy, jsou-li rozdíly mezi standardními oxidačně-redukčními potenciály srovnávaných systémů dostatečně velké (asi 0,4 V). Nutnou podmínkou, která musí být splněna, je, aby všechny zúčastněné systémy byly v reakční soustavě přítomny v řádově stejných koncentracích.

10 Vodík a voda

10.1 VODÍK

Vodík je prvním členem přirozené řady prvků. Jeho atomové jádro tvoří jediný proton¹⁾ a v elektronovém obalu atomu vodíku je jediný elektron. Tato jednoduchá stavba atomu, stejně jako skutečnost, že elektronovou konfigurací $1s^1$ je atom vodíku příbuzný alkalickým kovům (mají elektronovou konfiguraci ns^1) i halogenům (neboť mu stejně jako jim chybí jen jediný elektron do konfigurace nejbližšího vzácného plynu), uděluje vodíku výlučné chemické vlastnosti. Do jeho chemického chování se promítají protikladné vlastnosti elektropozitivních i elektronegativních prvků a jeho chemie má osobitý charakter.

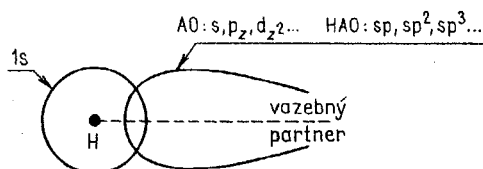
Nevyhraněnost skupinové příslušnosti vodíku vyjadřujeme někdy v „krátké“ periodické tabulce i graficky:

H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar

V „dlouhé“ periodické tabulce se pak nejčastěji přikláníme k zařazení vodíku do skupiny 1A, nebo (a to zřídka) do skupiny 7B.

- Způsob vazby atomu vodíku ve sloučeninách

Nejběžnějším způsobem vazby atomu vodíku je tvorba kovalentní vazby typu σ . Orbital $1s$ atomu vodíku se přitom překryje s orbitalem vazebného partnera, majícím vhodnou symetrii:



Překryvem vzniklý vazebný orbital je obsazen elektronovým párem, vytvořený protivazebný orbital zůstane neobsazen.

Tento případ jsme poznali a objasnili při výkladu vazby v molekule H_2 , HF, u vazeb C—H v uhlovodících aj. (Zvláštní případ, kdy vzniklý vazebný orbital je obsazen jen jediným elektronem,

¹⁾ Vedle nuklidu 1H (*protia*) se v přírodě vyskytují (ve velmi malém zastoupení) ještě další dva izotopické nuklidy, 2H (*deuterium*, označované též vlastním symbolem D) a 3H (*tritium*, označované symbolem T).

jsme si ukázali u částice H_2^+ . Situaci, kdy je plně obsazen vazebný orbital a jeden elektron je dokonce v protivazebném orbitalu, jsme viděli u částice H_2^- .

Vzniklá kovalentní vazba mezi atomem H a jeho vazebným partnerem (označme jej A) má více či méně polární charakter podle toho, zda a jak se atomy H a A od sebe liší svou elektronegativitou.

Platí-li pro elektronegativity podmínka $X_H > X_A$, a to v takové míře, že u vzniklé vazby převládá její iontový charakter, dospíváme k druhému možnému způsobu vazby atomu vodíku:

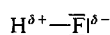


Atom vodíku vystupuje jako hydridový anion a je převážně iontově poután k vazebnému partneru (kationtu A^+) elektrostatickými silami. Podmínka $X_H > X_A$ je v dostatečné míře splněna prakticky pouze tehdy, kdy A je alkalický kov nebo kov alkalických zemin. Vzniklé sloučeniny se nazývají iontové hydridy (str. 220).

Očekávali bychom, že třetím způsobem vazby vodíku na jiný atom může být vazba, kdy výrazně elektronegativnějším z dvojice daných atomů bude naopak atom A (tzv. $X_A > X_H$). Mohli bychom předpokládat, že vznikne iontová vazba



Takováto situace však u reálných sloučenin nenastává. Svědčí o tom fakt, že ani neelektronegativnější atom fluoru nevytváří interakci s vodíkem iontovou vazbu, nýbrž vazbu kovalentní, i když velmi polární:

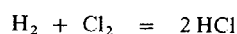
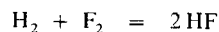


Přesun elektronového páru od atomu vodíku k atomu fluoru a vytvoření kladného parciálního náboje δ^+ na vodíku nezůstává u této a obdobných sloučenin vodíku bez následků. Značně odhalené jádro atomu vodíku může přijmout část elektronové hustoty nevazebného elektronového páru atomu sousední molekuly a může se tak vytvářet vodíkový můstek. Jeho podrobný výklad a objasnění jsme již podali v kap. 7.

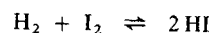
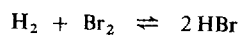
Méně běžnými způsoby vazby atomů vodíku jsou kovalentní, polycentrické a přitom elektronově deficitní vazby ve sloučeninách typu boranů (str. 405) a vysoce delokalizované kovalentně kovové vazby v některých nestechiometrických hydridech přechodných kovů. S oběma těmito způsoby vazby se seznámíme později.

● Chemické vlastnosti vodíku

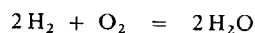
Elementární vodík je reaktivní látka. Slučuje se přímo s mnohými prvky. Lehké halogeny (F_2 a Cl_2) se s vodíkem slučují explozivně radikálovou reakcí (str. 174):



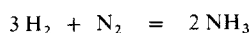
Br_2 a I_2 reagují mnohem pomaleji a reakce jsou zvrátané:



Stejně rychle jako u lehkých halogenů je slučování vodíku s kyslíkem. Směsi vodíku a kyslíku (vzduchu) vhodné koncentrace jsou zdánlivě stálé, ale po iniciaci (plamenem, zahřátím, elektrickou jiskrou) explodují (třaskavý plyn):

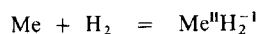
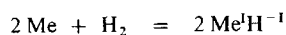


Vodík se slučuje i s dalšími nekovy. K uskutečnění těchto reakcí dochází při vyšších teplotách, popř. tlacích. Zásadní technologický význam má katalyzovaná reakce slučování vodíku s dusíkem:

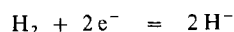


Využívá se při průmyslové syntéze amoniaku (str. 368).

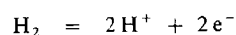
Roztavené vysoce elektropozitivní kovy (Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba) poskytují s vodíkem *iontové hydridy*:



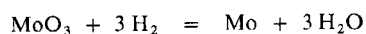
Tyto reakce jsou vlastně jedinými případy oxidačního působení elementárního vodíku:



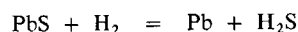
Veškeré ostatní známé děje (tedy i dříve popsané slučování vodíku s nekovy) jsou procesy, při nichž elementární vodík působí redukčně:



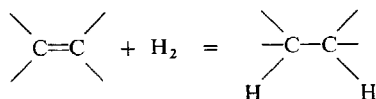
Elementární vodík lze proto považovat za výrazné *redukční činidlo*. Dokazují to redukce oxidů kovů na elementární kovy působením vodíku podle rovnic



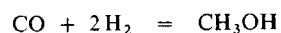
a obdobné redukce některých solí kovů:



V organické chemii a technologii je význačné tzv. *hydrogenační působení* elementárního vodíku. Hydrogenace dvojných vazeb alkenů



i hydrogenace oxidu uhelnatého na methanol



jsou průmyslově významnými příklady těchto procesů.

Z technicky zajímavých a závažných fyzikálně chemických vlastností vodíku je třeba jmenovat především to, že jeho velmi malé molekuly snadno difundují nejen pórovitými stěnami a nepatrnými netěsnostmi, ale i tenkými vrstvami některých zdánlivě kompaktních a pro jiné plyny neprostupných materiálů. Vodík se též dobře rozpouští v kovech a často vyvolává v jejich struktuře změny, které vedou ke zhoršení mechanických vlastností kovů.

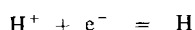
- **Atomární vodík**

Homolytické roztržení molekuly vodíku na dva atomy



je endotermická reakce. K rozpadu molekul na atomy dochází v plynném vodíku až při extrémně vysokých teplotách (při 3000 °C je rozpadlých 10 % molekul). Atomární vodík se ovšem tvoří též působením ultrafialového záření nebo elektrického výboje za nízkého tlaku na plynný H₂. Rovnováha atomizační reakce je posunuta zcela ve prospěch nerozštěpených molekul, a proto, pomine-li vliv vysoké teploty nebo jiného faktoru vyvolávajícího štěpení molekul, dochází rychle k zpětné rekombinační reakci (tj. ke spojování atomů na molekuly) za uvolnění původně dodané energie. Teplu uvolněné při rekombinaci atomů vodíku se může technicky využít např. při sváření těžkovatitelných kovů a slitin.

Chemické vlastnosti atomárního vodíku jsou zintenzivněnými vlastnostmi vodíku molekulárního. Jeho reaktivita, redukční působení a exotermická povaha jeho reakcí jsou podstatně zesílené. Za laboratorní teploty podléhá mnohým reakcím, kterým molekulární vodík podléhá až při teplotách značně vyšších, a dokonce i reakcím, jež s molekulárním vodíkem prakticky vůbec neprobíhají. V chemii se traduje představa, že atomární vodík se tvoří též v roztocích při redukci



tedy např. při rozpouštění kovového zinku v kyselině chlorovodíkové:



Předpokládá se, že přechodně vzniklý atomární vodík, nazývaný „vodík ve stavu zrodu“¹⁾, je příčinou známého mohutného redukčního působení takovýchto systémů. Novější výzkumy tomu však nenasvědčují. Spíše se zdá, že silně redukujícím činidlem je povrch rozpouštěného kovu. Atomární vodík se sice reakcí tvoří, ale rychle se rekombinuje a ke zvýšeným redukčním vlastnostem takového systému přispívá jen málo.

10.2 HYDRIDY A HYDRIDOVÉ KOMPLEXY

Název „hydridy“ se používá v širším slova smyslu k označení binárních sloučenin vodíku se všemi ostatními prvky. Mnohé z hydridů mají značný průmyslový význam.

Je účelné seznámit se s klasifikací hydridů podle charakteru jejich vazby. Takovéto třídění nám umožní porozumět hlavním rysům chemického chování těchto látek a pochopit je jako následek způsobu vazby v nich se uplatňující. Základní rozdělení hydridů podává formou periodické

H																		He
Li	Be								B	C	N	O	F					Ne
Na	Mg								Al	Si	P	S	Cl					Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
Fr	Ra	Ac																
↑ iontové		↑ kovové										↑ kovalentní						

Obr. 10-1. Základní rozdělení hydridů prvků podle charakteru vazby

¹⁾ Latinsky „in statu nascendi“, proto též označení „nascentní vodík“.

tabulky obr. 10-1. Lze rozeznat skupinu *iontových* hydridů, skupinu hydridů přechodných kovů s převážně *kovovým* charakterem vazby a posléze skupinu hydridů *kovalentních*. Vzácné plyny hydridy netvoří.

Vedle binárních hydridů existuje ještě pestrá a významná skupina tzv. *komplexních* hydridů. Jsou to koordinační sloučeniny, v nichž funkci všech nebo části ligandů zastává hydridový anion H^- , resp. přesněji atom vodíku v oxidačním stavu H^{-1} .

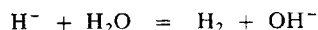
● Iontové hydridy

Krystalové mřížky iontových hydridů jsou vystavěny z kationtů silně elektropozitivního kovu (kovy alkalické a kovy alkalických zemin) a z aniontů H^- . Podíl kovalentnosti v těchto sloučeninách není velký.

Iontové hydridy lze nejlépe připravit přímou syntézou z prvků. Nejčastěji se postupuje tak, že se roztavený kov sytí při vyšších teplotách plynným vodíkem. Všechny iontové hydridy jsou látky bezbarvé a krystalické, mají tedy typický vzhled iontových sloučenin. Hydridové ionty patří mezi mimořádně silná redukční činidla. Uvolňují elektrony reakci



Prudce reagují s vodou, neboť redukuje vodíkové kationty na elementární vodík. Poněvadž současně se ionty H^- oxidují na vodík, probíhá reakce s vodou podle jednoduché rovnice



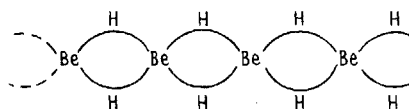
Některé iontové hydridy se v důsledku této silně exotermické reakce na vlhkém vzduchu samovolně zapalují.

LiH a CaH_2 se používají jako silná redukční činidla v preparativní chemii (při práci v nevodných rozpouštědlech) a též k odstranění stop vlhkosti z některých rozpouštědel.

● Kovalentní hydridy

Kovalentní charakter vazby nacházíme u sloučenin vodíku se všemi nekovy a polokovy a též s některými nepřechodnými kovy. Náznorně vymezuje oblast těchto sloučenin v periodickém systému obr. 10-1. Většina těchto sloučenin má charakter nízkomolekulárních látek s polární kovalentní vazbou mezi vodíkem a prvkem. Přitom vodíku přísluší kladné oxidační číslo (I) ¹⁾. Typickými představiteli těchto látek jsou halogenovodíky, chalkogenovodíky a dále NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 . Je třeba řadit sem i všechny uhlovodíky a také SiH_4 a GeH_4 . Pevně kovalentní charakter mají též SnH_4 , PbH_4 a BiH_3 .

Přechodný iontově kovalentní charakter vazby předpokládáme u BeH_2 a MgH_2 . Jejich monomerní molekuly by byly elektronově deficitní (neměly by vytvořené elektronové oktety), a proto polymerují. Se zřetelem k nedostatku elektronů se tvoří struktury, v nichž trojice atomů jsou vázány prostřednictvím jediného elektronového páru (třístředová dvouelektronová vazba). Hydrid beryllnatý má např. strukturu řetězců:



¹⁾ Tuto skutečnost vyjadřujeme i v názvosloví tím, že v konkrétním názvu sloučeniny používáme místo slova hydrid (naznačujícího přítomnost iontu H^-) buď triviální názvy (fluorovodík, chlorovodík, jodovodík, ...), nebo označení koncovkou -an (arsan, fosfan, sulfan, plumban, ...).

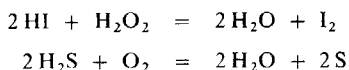
Obdobná situace nastává u boranů, jenže pestrost ve tvorbě třířídových vazeb je zde větší než u BeH_2 a MgH_2 . Při výkladu chemie boru se proto zmíníme o těchto zajímavých a významných sloučeninách podrobněji a uvedeme jejich přesnější vazebnou charakteristiku. Do skupiny polymerních kovalentních hydridů lze též řadit sloučeniny vodíku s Al (alany) a Ga (gallany).

Většina polymerních hydridů jsou látky tuhé. Jen ty z nich, u nichž stupeň polymerace je nízký a jejichž molekuly nemají velkou relativní molekulovou hmotnost (B_2H_6 , B_4H_{10} , Ga_2H_6 aj.), jsou za laboratorní teploty plynné nebo kapalné.

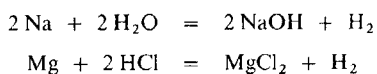
Naproti tomu všechny kovalentní molekulové hydridy jsou látky velmi těkavé.

U nejpolarnějších z nich (HF , H_2O) je těkavost poněkud snižována přítomností mezimolekulové vazby vodíkovým můstkem.

Kovalentní hydridy jsou, až na výjimky, daleko spíše redukčními než oxidačními prostředky:



Redoxní vlastnosti hydridů nekovů souvisejí se snadnou oxidovatelností elektronegativních částí molekul (I^- , S^{2-} , ...), nikoli s redoxními vlastnostmi atomu H^1 . Ovšem k silným redukovadlům se může vodík H^1 chovat jako oxidovadlo:



Mnohé z kovalentních hydridů mají značný průmyslový význam a použití (H_2O , HCl , NH_3 aj.).

● Kovové hydridy

Přechodné kovy vytvářejí s vodíkem látky, které mají do značné míry charakter kovových sloučenin, resp. slitin. Atomy vodíku se v těchto látkách spoluúčastní svými orbitaly $1s$ na vytvoření vysoce delokalizované kovové vazby. Někdy jsou atomy vodíku u kovových hydridů umístěny ve volných prostorách mřížek původního kovu. Jindy tvoří s kovem sloučeninu s vlastní specifickou krystalovou mřížkou. Stechiometrické složení kovových hydridů bývá nejčastěji velmi proměnné. Kov nebo i již vzniklý hydrid kovu rozpouštějí další vodík za vzniku tzv. tuhých roztoků.

Okraje oblasti kovových hydridů, jak ji vyznačuje obr. 10-1, jsou tvořeny hydridy přechodného typu. V hrubých rysech lze říci, že hydridy kovů skupiny 3A, 4A a 5A jsou přechodem mezi iontovými a kovovými hydridy a hydridy 2B, 3B a snad i 1B tvoří jakýsi přechod k polymerním hydridům kovalentním.

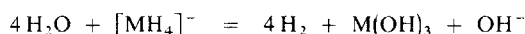
Hydridy s kovovým charakterem vazby jsou vesměs netěkavé látky kovových vlastností. Jsou elektricky vodivé nebo jsou polovodiči. Přesto, že o kovových materiálech tohoto typu bylo již získáno velmi mnoho poznatků, nelze je považovat za dostatečně prozkoumané. Poznání struktury a vlastností těchto látek přispívá k porozumění podstatě některých katalytických procesů (katalytická hydrogenace).

● Hydridové komplexy

Hydridové komplexy jsou sloučeniny, které formálně obsahují ionty H^- koordinované na ionty kovů. Samozřejmě, že tato koordinační vazba má charakter obecně spíše kovalentní, avšak vždy je polární, úměrně rozdílu elektronegativit zúčastněných prvků.

Z hydridů nepřechodných kovů jsou nejběžnější např. $\text{Na}[\text{BH}_4]$ a $\text{Li}[\text{AlH}_4]$. Jsou běžné též hydridové komplexy smíšené s heterogenní koordinační sférou (str. 508). Jako příklad takovéto sloučeniny lze uvést $\text{Na}[\text{BH}(\text{OCH}_3)_3]$.

Hydridové komplexy slouží pro svou poměrnou stálost jako silná redukční činidla. Největší použití mají $\text{Li}[\text{AlH}_4]$, $\text{Na}[\text{BH}_4]$ a $\text{K}[\text{BH}_4]$, neboť jsou rozpustné v organických rozpouštědlech (etherech). Reakce hydridových komplexů s vodou (zejména okyselenou) je velmi prudká a může mít i explozivní charakter¹⁾:



Vysloveně iontové hydridové komplexy jsou krystalické látky; některé kovalentní hydridové komplexy jsou kapalné.

Zajímavou a dosud málo prozkoumanou skupinu sloučenin tvoří hydridové komplexy přechodných kovů. Jde buď o sloučeniny s jediným druhem ligandu (např. $[\text{ReH}_9]^{2-}$), nebo častěji o smíšené hydridové komplexy (např. $[\text{FcH}(\text{CO})_5]^-$, $[\text{Re}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{H}]$). Je pozoruhodné, že mnohé z těchto sloučenin mají velmi významné katalytické účinky. Období technického využití těchto látek teprve začíná.

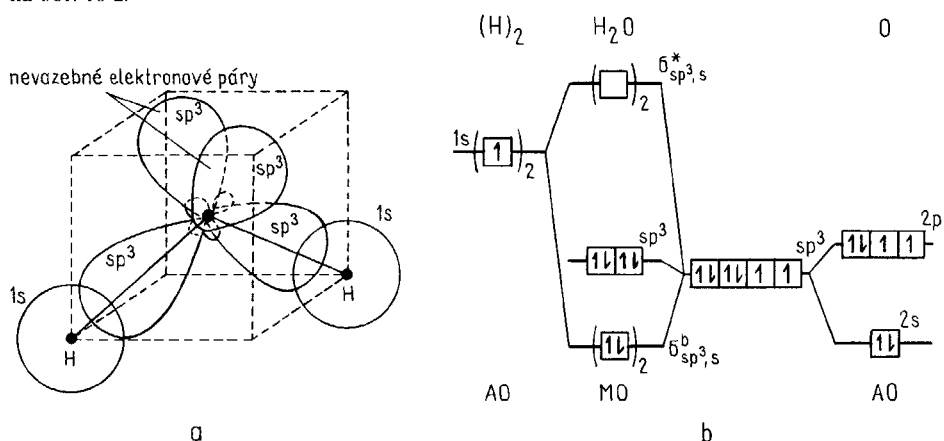
10.3 VODA

Voda je nejběžnějším a přitom nejvýznamnějším kovalentním hydridem. Má závažnou úlohu v geochemii, geologii, klimatologii, v biochemii, v samotné chemii i v dalších vědách, ale zejména v průmyslu a technice.

Rozmanitostí a specifícností svého chemického chování nemá mezi ostatními sloučeninami obdobu.

● Vazba v molekule vody

Experimentálně bylo zjištěno, že molekula vody je lomená, s úhlem vazby $\angle \text{HOH} = 104,5^\circ$ a délkou vazby $\text{O}-\text{H}$ 96 pm. Její atomovou konfiguraci lze dobře objasnit hybridizací SP^3 na středovém atomu kyslíku a překryvem dvou ze čtyř vzniklých HAO s orbitaly $1s$ obou atomů vodíku. Tato představa, předpokládající lokalizovaný charakter obou vazeb $\text{O}-\text{H}$, je prostorově znázorněna na obr. 10-2.



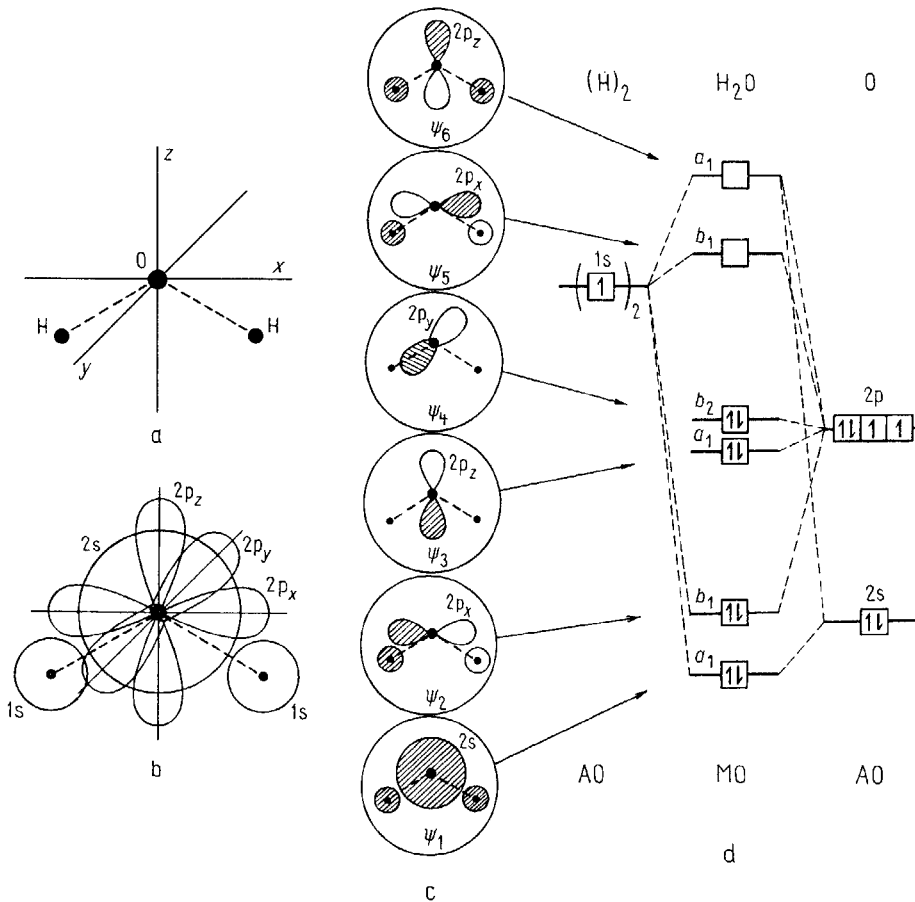
Obr. 10-2. Vazba v molekule vody. a) Prostorová představa; b) diagram MO

¹⁾ Prudce reagují s vodou a zapalují se na vzduchu především kovalentní hydridové komplexy $(\text{Al}[\text{BH}_4]_3, \text{U}[\text{BH}_4]_4)$. Výrazně iontové hydridové komplexy (např. $\text{Na}[\text{BH}_4]$) se hydrolyzují jen zvolna. V alkalickém prostředí se může jejich hydrolyza dokonce zastavit (lze připravit vodné roztoky $\text{Na}[\text{BH}_4]$).

Na obrázku je současně uveden diagram MO odpovídající tomuto výkladu vazby. Dva obsazené orbitály $\sigma_{sp^3,s}^b$ tvoří dvojici vazeb O—H. Dva hybridizací vytvořené orbitály sp^3 na atomu kyslíku jsou obsazeny dvěma páry elektronů, mají ne vazebný charakter a ke vzniku vazby energeticky nepřispívají.

Tento výklad vazby v molekule vody je postačující a vyhovující při objasňování některých jejích vlastností. Jak jsme však již dříve v poznámce uvedli, teorie MO ve své klasické podobě pracuje s představou delokalizovaných (polycentrických) vazeb (molekulových orbitalů) a objasňuje elektronové konfigurace molekul, aniž zavádí pojem hybridizace (str. 105).

Molekula vody je nejjednodušším případem, na kterém lze demonstrovat podstatu tohoto postupu. Tento alternativní (a přesnější) výklad vazby v molekule vody nyní uvedeme. Použijeme k tomu náčrtky na obr. 10-3.



Obr. 10-3. Popis vazby v molekule vody představou delokalizovaných MO.
a) Umístění skeletu atomů do souřadného systému; b) grafické znázornění AO účastnících se vazby;
c) delokalizované MO vzniklé kombinací výchozích AO (prostorová představa). Šrafováním jsou znázorněny „laločky“ s kladným znaménkem vlnové funkce; d) diagram MO molekuly vody

Způsob umístění souřadného systému do atomového skeletu molekuly vody znázorňuje část a na obr. 10-3. Do jádra atomu kyslíku je umístěn počátek; rovina molekuly určená atomy H, H a O je totožná s rovinou určenou osami x a z . Osa z půlí úhel \angle HOH. Část b téhož obrázku schematicky znázorňuje AO všech tří zúčastněných atomů. Tyto AO je třeba použít při vyhledávání vznikajících vazebných překryvů. Jsou to dva orbitály $1s$ obou atomů vodíku a dále orbitály $2s$, $2p_x$, $2p_y$, a $2p_z$ kyslíku.

Jednoduchá geometrická představa a pravidla výběru a přípustnosti jednotlivých kombinací z hlediska symetrie zúčastněných AO nás dovedou k formulaci šesti MO (ψ_1 až ψ_6)¹⁾. Vzniklé MO jsou symbolicky znázorněny v části c obr. 10-3 jako kombinace původních AO. Kontakt „laloků“ se stejnými znaménky vede ke vzniku vazebných MO, s opačnými znaménky ke vzniku protivazebných MO. Překryv je nyní delokalizovaný, vzniklý průnikem AO všech tří zúčastněných atomů.

Čtyři páry elektronů obsazují orbitály ψ_1 až ψ_4 vzniklé molekuly. Elektronové páry na orbitalech ψ_1 a ψ_2 působí vazebně a přispívají (oba současně) k tvorbě dvojice vazeb H—O—H. Orbital ψ_3 má jen slabý vazebný charakter a představuje vlastně jeden z „nevazebných“ elektronových párů na atomu kyslíku. Zřetelně nevazebný charakter má elektronový pár na orbitálu ψ_4 . Tento orbital je totožný s orbitalem $2p_y$ atomu kyslíku, který se neúčastní překryvu v důsledku své nevhodné prostorové orientace.

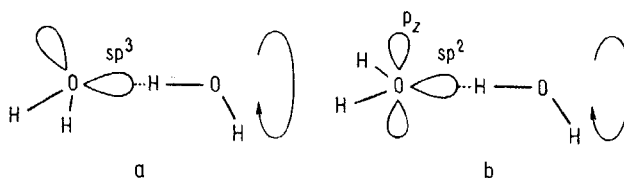
Na obr. 10-3, v jeho části znázorňující diagram MO, je k označení orbitalů ψ_1 až ψ_6 použito symbolů tvořených kombinací písmen a , b s číselnými indexy 1, 2. Pomocí této symboliky je vyjadřována symetrie orbitalů²⁾.

Rozdíl elektronegativit O a H je příčinou polárního charakteru vazeb O—H. Poněvadž molekula má lomený tvar, dává vektorový součet dipólových momentů obou vazeb nenulovou hodnotu a molekula vody má značně velký permanentní dipól.

● Struktura ledu a kapalné vody

Mezimolekulové síly jsou u vody velmi značné. Přispívá k nim přítomnost Keesonových dipól–dipólových sil mezi molekulami vody (str. 144). Avšak nejpevnějším poutem mezi molekulami vody je jejich vazba vodíkovými můstky (str. 148).

Molekuly vody mají tendenci asociovat do takových geometrických uskupení, při nichž je počet vodíkových můstků, vytvářených mezi molekulami vody, maximální. Znamená to, že každá dvojice molekul vody, které se dostanou do těsné blízkosti k sobě, dává přednost takové vzájemné orientaci, při níž se atomy vodíku jedné molekuly dostávají do oblasti nevazebných elektronových párů atomu kyslíku druhé molekuly (obr. 10-4).



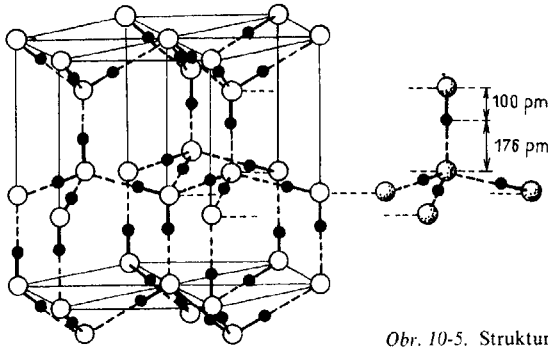
Obr. 10-4. Preferovaná vzájemná orientace molekul vody:
a) v tuhé fázi (v ledu),
b) v kapalné fázi (ve vodě)

¹⁾ Těmito pravidly se zde nebudeme blíže zabývat, neboť jejich výklad předpokládá předběžnou matematickou přípravu z maticového počtu a teorie grup.

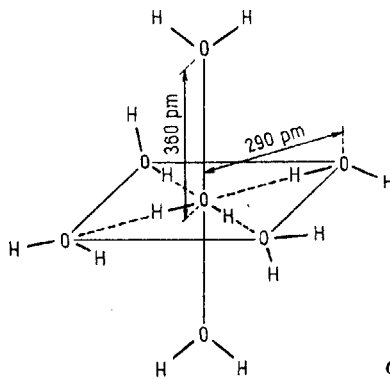
²⁾ Symbolem a se označují orbitály symetrické a symbolem b orbitály antisymetrické k otočení kolem osy C_2 ležící v souřadné ose z . Číselné indexy 1 a 2 rozlišují symetrické a antisymetrické chování orbitalů k rovině symetrie určené osami x a z .

Výsledkem takovýchto asociací je struktura ledu nebo kapalné vody. V uspořádání hexagonální mřížky ledu (obr. 10-5) má každý z atomů kyslíku kolem sebe čtveřici dalších kyslíkových atomů ve zcela pravidelné tetraedrické konfiguraci ($\angle \text{OOO} = 109,5^\circ$, $l_{\text{O-O}} = 276 \text{ pm}$). Atomy kyslíku ovšem nejsou spojeny chemickou vazbou, nýbrž prostřednictvím vodíkových můstků. Atomy vodíku leží na spojnicích atomů kyslíku, a to tak, že každý kyslík má dva ze čtyř jej obklopujících atomů vodíku ve vzdálenosti 100 pm, zbylé pak ve vzdálenosti 176 pm. Led vytváří při odlišných fyzikálních podmínkách (vysokých tlacích) ještě dalších šest modifikací. Jejich struktury jsou blízké uvedeně hexagonální mřížce a liší se od ní jen určitými deformacemi.

Z obrázku znázorňujícího strukturu ledu je vidět, jak velké volné prostory se v jeho krystalové mřížce vyskytují. Nepřekvapuje proto, že led má velmi malou hustotu, menší než kapalná voda.



Obr. 10-5. Struktura ledu

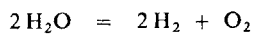


Obr. 10-6. Struktura vody

U kapalné vody již neexistuje pravidelná hexagonální mřížka. Vyskytují se v ní pouze v průměru sedmičlenné asociáty molekul vody s dosti kompaktní oktaedrickou strukturou (obr. 10-6). Tyto struktury jsou ovšem značně variabilní, molekuly vody mezi jednotlivými asociáty neustále fluktuují, takže znázorněné uskupení lze chápat pouze jako rovnováhu, statisticky nejpravděpodobnější vzájemnou orientaci šestice molekul vody.

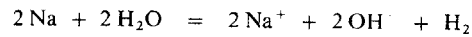
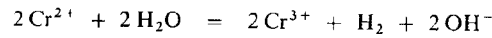
- Chemické vlastnosti vody

Voda patří mezi nejstálější chemické sloučeniny. Její tepelný rozklad na prvky

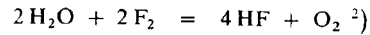


je endotermická reakce a má rovnováhu posunutou úplně doleva. Teprve při velmi vysokých teplotách a sníženém tlaku se termické štěpení stává postřehnutelným¹⁾.

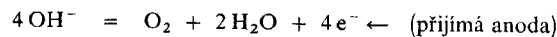
Oxidačně-redukční vlastnosti vody jsou velmi nevýrazné. Pouze silná redukovaná voda (přesněji atomy H[•]) redukuje na elementární vodík. Soli chromnaté, sodík a též rozžhavený uhlík (koks) reagují s vodou podle rovnic



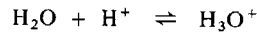
Spíše výjimečně může být voda oxidována na elementární kyslík. Oxidaci přitom podléhají atomy O^{-II}. Příkladem může být reakce vody s extrémně silným oxidovadlem – fluorem



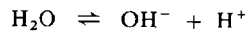
nebo anodická oxidace vody vyjádřená elektrodovou reakcí



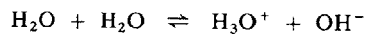
Velmi výrazné jsou *acidobazické vlastnosti* vody. Molekula vody má schopnost přijímat nadbytečný proton uvolněný jinou částicí a měnit se na hydroxoniový ion H₃O⁺:



Naopak však může též protony uvolňovat a měnit se na ion OH⁻:



Oba děje jsou vratné. V prvním z nich vystupuje molekula vody jako příjemce protonu, a je tedy zásadou, ve druhém případě se chová jako kyselina, neboť proton uvolňuje. Molekuly vody tedy mají vlastnosti kyseliny i zásady. V kapalně vodě dokonce dochází k ustavování rovnováhy děje



který se nazývá *autoionizace* vody. Tento děj je projevem acidobazických vlastností vody. Je třeba zdůraznit, že při acidobazických dějích se přesouvané protony ve vodných roztocích nikdy nevyskytují jako samostatné částice, nýbrž jsou vždy zachyceny molekulami vody ve smyslu rovnice $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ = \text{H}_3\text{O}^+$ nebo se ve smyslu rovnice $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ spojí s iontem OH⁻ na neutrální molekulu vody.

Výkladu acidobazických dějů ve vodných roztocích, procesům elektrolytické disociace ve vodě a jevům hydrolýzy budou věnovány zvláštní kapitoly.

● Voda v technice a průmyslu

Voda vyskytující se v přírodě není nikdy čistou látkou. Vždy je více nebo méně znečištěna přítomností rozpuštěných nebo i heterogenně rozptýlených látek minerálního nebo biologického původu. Vedle kontaminace vzniklé stykem vody s přírodními materiály se s rozvojem civilizace stále více projevuje znečištění vod, které je důsledkem činnosti člověka. Voda z přírodních zdrojů proto může též obsahovat rozpustné i nerozpustné anorganické i organické látky, se kterými se manipuluje při běžné denní činnosti, v průmyslové a zemědělské výrobě, a dále též látky, jež jsou odpadem ze všech těchto oblastí.

¹⁾ Při teplotě 2100 °C a tlaku 0,1 MPa jsou termicky rozštěpena asi 2% molekul vody ve vodní páře.

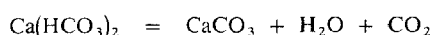
²⁾ Vzniklý kyslík obsahuje též ozon O₃.

Podle upotřebení se rozlišuje voda *pitná* a voda *užitková*. Městské vodovodní řady jsou zdrojem pitné vody, která je většinou současně užívána jako voda užitková. Užitková voda používaná v průmyslových závodech se nazývá *průmyslová* voda. Lze ji dále třídit na vodu *energetickou* (k napájení parních kotlů), *chladicí* (odvod tepla z výměníků aj.), *technologickou* (voda používaná např. jako rozpouštědlo ve výrobním procesu) a *odpadní* (průmyslová voda opouštějící provoz).

Problematikou a praktickým prováděním úpravy složení vod tak, aby kvalita a kvantita ve vodě přítomných komponent vyhovovala danému účelu jejího použití, se zabývá *chemická technologie vody*.

Častým požadavkem na kvalitu vody je snížení obsahu ve vodě rozpustných minerálií. Jde zejména o obsah solí vápenatých a hořečnatých, které podmiňují tzv. *tvrdost vody* a jsou příčinou vytváření úsad (tzv. kotelního kamene aj.). Soli sodné a draselné, nejsou-li přítomny v extrémním množství, obvykle většinou způsobí použití vody nevadí.

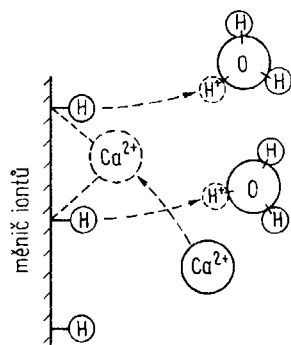
Obsah vápníku lze zmenšit, je-li přítomen ve formě hydrogenuhličitanu, zahřátím vody (při tlaku 0,12 MPa na teplotu 105 °C), při němž dochází k reakci



a CaCO_3 se vylučuje jako úsada (tzv. změkčování vody varem¹⁾).

Jinou cestou je přidavek $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH , Na_2CO_3 či Na_3PO_4 . Vápenaté i hořečnaté soli se po přidavku těchto látek vylučují jako prakticky nerozpustné CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$.

Velmi využívaným moderním a účinným postupem při úpravě vody je změkčování vody *výměnou iontů*. Některé přírodní materiály (křemičitany) a také syntetické pryskyřice mohou být uzpůsobeny tak, že jejich povrch je zdrojem iontů Na^+ , popř. H^+ , a uvolňuje je do vodné fáze jako náhradu za přijaté kationty Ca^{2+} , Mg^{2+} aj. Uvedený děj znázorňuje schéma na obr. 10-7. Po vyčerpání tohoto tzv. *měníče iontů* se může zásoba iontů Na^+ nebo H^+ na jeho povrchu obnovit regeneračním roztokem. Zcela obdobně lze z roztoku odstraňovat i anionty. Na povrchu měniče iontů se zachytí anionty minerálních kyselin a místo nich se do vodné fáze uvolňují ionty OH^- .



Obr. 10-7. Symbolické vyjádření funkce měniče iontů. Měníč iontů v náhradu za zachycené ionty Ca^{2+} uvolňuje do roztoku protony H^+ , jež se ihned hydratují molekulami vody

Dalším požadavkem, kladeným zejména na kvalitu vody určené k napájení kotlů, bývá *odstranění* valné části *rozpuštěných plynů* (O_2 , CO_2), aby nepůsobily korozivně na kovový materiál zařízení. Odplynění se nejlépe dosáhne varem vody při zvýšeném tlaku anebo bez zahřívání evakuací prostoru nad povrchem vody, popř. též chemickou cestou.

Prakticky při jakémkoli použití se voda musí zbavovat heterogenních nečistot sedimentací nebo filtrací. Ke zvýšení účinnosti filtrace se velmi často vylučují chemickou cestou z čišťené vody

¹⁾ $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ takto reaguje jen zvolna a obtížně.

takové látky, jako je např. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ nebo $\text{Al}(\text{OH})_3$, jež jsou schopny poutat do své voluminózní sraženiny přítomné nečistoty, látky zbarvující vodu a dokonce i bakterie.

Při přípravě pitné vody usilujeme o dosažení optimální tvrdosti vody a o dostatečné zmenšení obsahu železa, manganu a zejména dusičnanů a dalších látek, který by působily toxicky. Obzvláštní pozornost se musí věnovat zmenšování obsahu patogenních mikroorganismů *dezinfekci* (chlorací, bromací, ozonizací pitné vody).

Zvláštní kapitolu v technologii vody tvoří čištění odpadních vod z městských aglomerací a průmyslových závodů, zejména chemických. Naléhavý požadavek, aby vodní toky a zdroje podzemní vody byly trvalou zásobárnou kvalitní užitkové (a po úpravě i pitné) vody, si vynucuje čištění odpadních vod do takové míry, aby přirozený biologický mechanismus čištění odpadních vod nebyl přetěžován, popř. úplně porušen. Technologie čištění odpadních vod je samozřejmě pro každý okruh znečišťujících látek jiná.

● Těžká voda

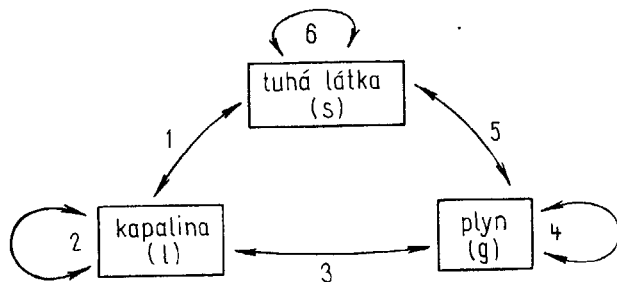
Kromě nuklidem ^1H (protiem) je prvek vodík tvořen též nuklidem $^2\text{H} = \text{D}$ (deuteriem). Deuterium je v malém množství přítomno v přírodní vodě jako sloučenina DHO a D_2O . Elektrolyzou vody se na katodě přeměňují na plynný vodík především atomy ^1H , kdežto deuterium zůstává ve formě uvedených sloučenin ve zbylém elektrolytu. Lze tak nakonec připravit čistou sloučeninu D_2O , zvanou *těžká voda*.

Těžká voda slouží v jaderné energetice jako látka zpomalující rychlé neutrony (moderátor). Používá se též při výzkumu konstituce látek obsahujících vodík metodami infračervené spektroskopie, a to tak, že se identifikují změny, které nastanou ve spektrech těchto látek záměnou některých atomů ^1H atomy deuteria ^2H . Těžká voda je též využívána v experimentální biologii při studiu látkového metabolismu organismů.

11 Roztoky

Názvem roztoky se označují *homogenni, nejméně dvousložkové soustavy látek* (viz kap. 8).

Při jejich klasifikaci lze přihlídnout např. ke skupenskému stavu složek systému. Omezíme-li se pro jednoduchost na systémy tvořené právě jen dvěma složkami, můžeme všechny kombinace skupenských stavů zúčastněných komponent vyjádřit graficky takto:



Kombinace označené 1, 2 a 3 představují typy roztoků, s nimiž se nejběžněji setkáváme v chemické praxi. Příkladem takovýchto soustav mohou být: roztok NaCl(s) v $\text{H}_2\text{O(l)}$, roztok $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$ v $\text{H}_2\text{O(l)}$ nebo roztok HCl(g) v $\text{H}_2\text{O(l)}$. Také kombinace 4 je zcela běžná, neboť zahrnuje všechny směsi plynů. Příkladem je roztok $\text{N}_2(\text{g})$ a $\text{O}_2(\text{g})$ ¹⁾. Kombinace 5 a 6 jsou již méně frekventované. Nazývají se tuhé roztoky. Jejich příkladem je tuhý roztok $\text{KClO}_4(\text{s})$ a $\text{KMnO}_4(\text{s})$ nebo roztok $\text{H}_2(\text{g})$ v Pd(s) . Patří sem též dvousložková skla apod.

Podstatou rozpouštění látek je jejich vzájemné prostoupení na molekulární úrovni, tedy promísení stavebních jednotek (molekul, iontů) původních složek. Nezřídka se přitom vytvářejí nová více či méně stálá volná uskupení (asociáty) těchto stavebních jednotek.

Při úvahách o vzniku roztoků je závažná i otázka jejich kvantitativního složení, tedy zastoupení jednotlivých složek. Některé složky se vzájemně mísí neomezeně. Jejich smíšení při libovolném relativním zastoupení vede ke vzniku homogenního roztoku. O takovýchto složkách říkáme, že jeví *dokonalou (neomezenou) vzájemnou rozpustnost*. Příkladem může být systém ethanol–voda nebo libovolná směs plynů (všechny plyny jeví neomezenou mísitelnost) apod.

V jiných případech dochází k tomu, že složky poskytují homogenní systém jen v určitém užším či širším intervalu složení. Hovoříme o rozpustnosti *omezené*, o omezené mísitelnosti složek. Příkladem mohou být systémy chlorid sodný–voda, jodid draselný–aceton aj.

Poslední možností je, že určité složky jsou vzájemně prakticky *nerozpustné* a roztok netvoří. Příkladem jsou dvojice látek voda–rtuť, benzen–oxid železitý aj. Avšak i u takovýchto systémů lze speciálním postupem prokázat nepatrné vzájemné prostoupení složek.

Kvantitativní zastoupení složek v daném roztoku se odráží i v nomenklaturní oblasti.

¹⁾ Nepřehlízíme-li k dalším přítomným komponentám, je takovým roztokem vzduch.

Složku, která má největší relativní zastoupení v soustavě, označujeme obvykle za látku *rozpuštějící*, ostatní složky, které jsou méně zastoupené, se nazývají látky *rozpuštěné*. Často užívaný termín „rozpuštědlo“ je v podstatě též označením rozpuštějící látky, používá se však jen pro rozpuštějící látky kapalné.

11.1 VYJADŘOVÁNÍ SLOŽENÍ ROZTOKŮ

Základní význam při kvantifikaci všech úvah o roztocích mají rozličné způsoby vyjadřování relativního zastoupení složek v systému. Čísla charakterizující složení roztoků se nazývají *koncentrace složek roztoků*.

V chemické praxi se koncentrace vyjadřuje několika různými způsoby. Žádnému z nich nelze dát jednoznačnou a neomezenou přednost, neboť všechny v závislosti na typu chemického a technického výpočtu, představují nezanedbatelné zjednodušení početní stránky postupu.

S doporučenými a rozsáhle užívanými způsoby vyjadřování koncentrací se nyní seznámíme.

● Hmotnostní a molární zlomek

Zabýváme se systémem látek A, B, ..., které tvoří soustavu, jejíž složení chceme vyjádřit. Jsou-li m_A, m_B, \dots hmotnosti složek A, B, ..., můžeme s jejich pomocí definovat hmotnostní zlomky w_A, w_B, \dots pomocí vztahů

$$w_A = \frac{m_A}{m_A + m_B + \dots} = \frac{m_A}{\sum_{i=A, B, \dots} m_i} \quad (11-1a)$$

$$w_B = \frac{m_B}{m_A + m_B + \dots} = \frac{m_B}{\sum_{i=A, B, \dots} m_i}$$

Hmotnostní zlomek určité komponenty je tedy definován jako podíl hmotnosti této komponenty a celkové hmotnosti roztoku. Je veličinou bezrozměrnou. Součet hmotnostních zlomků všech složek směsi je roven 1:

$$w_A + w_B + \dots = \sum_{i=A, B, \dots} w_i = 1 \quad (11-1b)$$

Zcela analogicky jako hmotnostní zlomek je definován zlomek molární. Místo hmotností jej určují látková množství přítomných složek. Označíme-li molární zlomky složek A, B, ... symboly x_A, x_B, \dots a látková množství složek symboly n_A, n_B, \dots , můžeme psát

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + \dots} = \frac{n_A}{\sum_{i=A, B, \dots} n_i} \quad (11-2a)$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B + \dots} = \frac{n_B}{\sum_{i=A, B, \dots} n_i}$$

Látková množství ve vztazích (11-2a) jsou dána podíly

$$n_A = \frac{m_A}{M_A} \quad n_B = \frac{m_B}{M_B} \quad \dots \quad (11-2b)$$

kde m_A, m_B, \dots jsou hmotnosti složek A, B, ... a M_A, M_B, \dots – molární hmotnosti složek A, B, ...
Molární zlomek složky je tedy definován jako podíl látkového množství této složky v systému a součtu

látkových množství všech složek ve směsi. Molární zlomky jsou opět bezrozměrná čísla a splňují podmínku

$$x_A + x_B + \dots = \sum_{i=A, B, \dots} x_i = 1 \quad (11-2c)$$

Z uvedeného vyplývá, že jak hmotnostní, tak molární zlomky látek ve směsích nabývají hodnot od 0 do 1. Má-li hmotnostní či molární zlomek hodnotu 0, znamená to, že látka není ve směsi přítomna, hodnoty 1 naopak dosahují zlomky tehdy, je-li složka ve směsi přítomna sama¹⁾.

Často se hmotnostní, resp. molární zlomek vyjadřuje v procentech (např. $w = 0,23 = 23\%$, neboť $1\% = 0,01$). Takto vyjádřený údaj se někdy nesprávně označuje jako „*hmotnostní procento*“, resp. „*molární procento*“ a ve výpočtech se navíc často zaměňuje s číselnou hodnotou stojící před symbolem %. Údaj např. 23 % (psaný také někdy jako 23 hmotn.%, resp. 23 mol.%) je jen jedním ze způsobů vyjádření hmotnostního, resp. molárního zlomku.

Oběma uvedenými způsoby vyjadřování složení roztoků se v chemické a zejména technické praxi běžně také určuje složení heterogenních soustav.

● Látková či molární koncentrace

K vyjádření koncentrací roztoků, především roztoků kapalných (tuhých, kapalných či plyných látek ve vodě apod.) se velmi často používá tzv. látková koncentrace komponenty v roztoku.

Látková koncentrace komponenty v roztoku je definována jako podíl látkového množství rozpuštěné látky a objemu vzniklého roztoku. Pro koncentraci c_A komponenty A v roztoku platí vztah

$$c_A = \frac{n_A}{V_s} = \frac{m_A}{M_A V_s} \quad (11-3)$$

kde n_A je látkové množství komponenty A v roztoku, V_s – celkový objem roztoku, m_A – hmotnost komponenty A v roztoku a M_A – molární hmotnost komponenty A v roztoku. Hlavní jednotkou látkové koncentrace je mol m^{-3} , avšak v praxi se nejčastěji užívá jednotky mol dm^{-3} .

Je třeba zdůraznit, že pro označení látkových koncentrací se velmi často užívá též název „molární koncentrace“.

Zdá se, že v budoucnu nalezneme při chemických výpočtech významné použití vyjadřování složení systému pomocí tzv. *relativních látkových (molárních) koncentrací*. *Relativní látková koncentrace je definována jako číslo, které vyjadřuje, kolikrát je daný roztok koncentrovanější než roztok obsahující 1 mol látky v 1 dm³ roztoku.* Číselně je relativní látková koncentrace totožná s hodnotou látkové koncentrace, avšak je bezrozměrná. Užití relativních látkových koncentrací proto velmi zjednodušuje některé fyzikálně chemické rovnice.

● Molalita

Zejména v chemickém inženýrství má (např. při bilančních výpočtech) rozsáhlejší použití vyjadřování koncentrací složek systému veličinou zvanou *molalita*. Rozlišujeme molalitu hmotnostní a molalitu objemovou. *Hmotnostní molalita je definována jako podíl látkového množství rozpuštěné látky a hmotnosti rozpouštědla.* Pro rozpuštěnou látku A je hmotnostní molalita μ_A dána vztahem

$$\mu_A = \frac{n_A}{m_1} = \frac{m_A}{M_A m_1} \quad (11-4)$$

kde m_1 je hmotnost rozpouštědla, ostatní symboly mají stejný význam jako u rovnice (11-3). Jednotka hmotnostní molality je mol kg^{-1} .

¹⁾ Takováto „směs“ ovšem již není směsí, ale chemickým individuem.

Objemová molalita je definována jako podíl látkového množství rozpuštěné látky a objemu rozpouštědla.

$$\mu_A = \frac{n_A}{V_1} = \frac{m_A}{M_A V_1} \quad (11-5)$$

kde V_1 je objem rozpouštědla; ostatní symboly stejně jako u rovnice (11-3). Její jednotkou je mol m^{-3} , resp. v praxi častěji užívaný mol dm^{-3} .

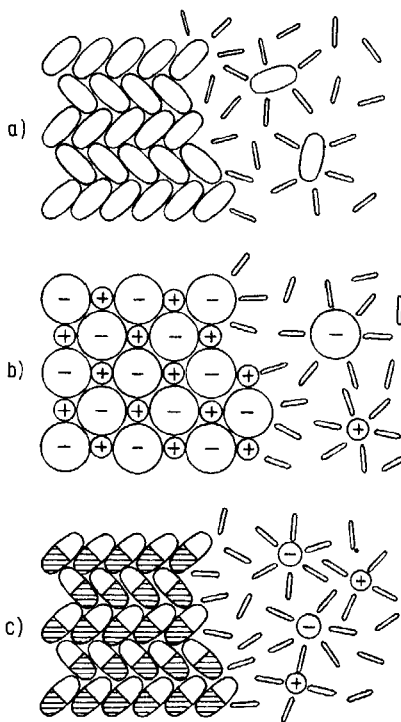
● Jiné způsoby vyjadřování koncentrace

Kromě již uvedenými způsoby se koncentrace složek v systémech někdy určuje např. hmotnostními nebo molárními poměry, hmotnostními poměry typu g rozpuštěné látky na 100 g roztoku, hmotnostně objemovými poměry typu g rozpuštěné látky na 100 ml roztoku aj. Jejich používání se však již nedoporučuje.

11.2 TVORBA ROZTOKŮ A JEJICH STRUKTURA

Uvedli jsme již, že při tvorbě roztoků dochází k vzájemnému prostoupení rozpuštěné a rozpouštějící látky na molekulární úrovni. Vzniklé situace si lze představit asi tak, jak ukazuje schéma na obr. 11-1.

První případ (obr. 11-1a) nastává tehdy, když rozpuštěná látka má nízkomolekulární charakter (str. 164) a v jejích molekulách se přitom uplatňuje nepolární nebo slabě polární kovalentní vazba. Molekuly takovéto látky mohou vstoupit do roztoku, aniž změní svou atomovou a v podstatě i elektronovou konfiguraci. V roztoku jsou obklopeny molekulami rozpouštědla a poutají se



Obr. 11-1. Schematické znázornění chování látek při rozpouštění.

a) Látka je neelektrolyt, rozpouští se molekulárně;
 b) látka je pravý elektrolyt, při rozpouštění se její ionty rozptylují mezi molekuly rozpouštědla; c) látka je potenciální elektrolyt, její původně polárně kovalentní molekuly se ionizují a rozptylují mezi molekuly rozpouštědla

s nimi slabými van der Waalovými silami. Vzniklý systém je obvykle elektricky nevodivý. Látka, která se v rozpouštědle rozpouští tímto způsobem, se nazývá *neelektrolyt*, popř. se hovoří o látce molekulárně rozpustné v daném rozpouštědle. Roztokům tohoto typu se říká *roztoky neelektrolytů*. Jejich příkladem mohou být:

jod (s) v chloridu uhličitém
glukosa (s) ve vodě
benzen (l) v toluenu
ethanol (l) v methylethylketonu
kyslík (g) ve vodě
ethin (g) v acetonu

Za druhý, odlišný případ považujeme, když rozpuštěná látka vytvoří s rozpouštědlem systém, v němž je přítomna v ionizované formě a její ionty jsou rozptýleny mezi molekulami rozpouštědla. Takový roztok je v důsledku přítomnosti volně pohyblivých iontů elektricky vodivý. Látky, které se takto rozpouštějí, nazýváme *elektrolyty*.

Elektrolyty, jež jsou iontovými sloučeninami a u nichž dochází při rozpouštění pouze k rozpadu kondenzovaného iontového systému a k rozptýlení iontů mezi molekuly rozpouštědla (obr. 11-1b), označujeme často jako *pravé elektrolyty*.

Elektrolyty, které mají molekulární strukturu a jsou v kondenzovaném skupenském stavu přítomny v podobě molekul s polární kovalentní vazbou, vstupují do roztoku poněkud složitějším dějem (obr. 11-1c). Nejprve se jejich molekuly rozpadnou za vzniku iontů a teprve potom se vzniklé ionty rozptýlí mezi molekuly rozpouštědla. Takovým látkám se říká *potenciální elektrolyty*.

Příkladem roztoku pravých elektrolytů může být jakýkoliv systém tvořený iontovou látkou (solí) a dostatečně polárním rozpouštědlem:

$\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$ ve vodě
 $\text{KI}(\text{s})$ v acetonu

Roztokem potenciálního elektrolytu je např.

$\text{HCl}(\text{g})$ ve vodě
 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$ ve vodě

Rozpad původní struktury pravých i potenciálních elektrolytů na systém volně rozptýlených iontů v roztoku se nazývá *elektrolytická disociace* těchto látek.

Uvedený děj byl poznán a principiálně objasněn již v minulém století (Arrhenius 1887). A i když dnes víme, že skutečná struktura vznikajících roztoků je poněkud komplikovanější a při jejím popisu užíváme složitější teoretické přístupy, považujeme původní představy za sice zjednodušené, ale v podstatě pravdivý obraz skutečnosti.

V celém dosavadním výkladu jsme měli na mysli pouze roztoky, které vznikají rozpouštěním tuhé, kapalné či plynné látky v kapalném rozpouštědle a po svém vzniku si kapalné skupenství dále zachovávají. Takové systémy jsou v chemické praxi nejběžnější, a jimi se proto budeme v dalších odstavcích zabývat. Jen stručně se zmíníme o situaci při vzniku plynných roztoků a tzv. tuhých roztoků.

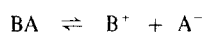
V roztocích plynů (každá směs plynů je jejich homogenním roztokem) dochází za běžných teplot pouze k molekulárnímu rozptýlení zúčastněných složek, ionty v těchto systémech nejsou přítomny a plyny se tedy při vzájemném rozpouštění chovají jako neelektrolyty. Výrazné zvýšení teploty, popř. elektrický výboj, radioaktivní záření apod. však mohou v plynech i v jejich směsích vyvolat ionizační procesy. Za extrémních teplot se může vytvořit spontánně ionizovaný plyn – plazma.

Mnohem pestřejší možnosti jsou u *tuhých roztoků*. Zjednodušeně lze říci, že u tuhých systémů může dojít k rozptýlení „rozpuštěné“ látky jak v iontové formě, tak i ve formě molekulární nebo atomové. Přitom se tato látka může rozptýlit do „rozpuštějící“ látky tak, že její stavební jednotky (ionty, molekuly, atomy) nahradí některé stavební jednotky v mřížce „rozpuštědla“ nebo vstupují do mezer mezi stavebními jednotkami v mřížce „rozpuštědla“. Může se také stát, že zaniká pravidelné uspořádání obou výchozích látek za vzniku nové, odlišné struktury, nebo že vzniklý tuhý roztok má amorfní sklovitý charakter, vyznačující se velmi nízkým stupněm uspořádání stavebních jednotek systému.

● **Roztoky elektrolytů**

Procesy elektrolytické disociace v kapalných roztocích mají rovnovážný charakter a mohou být v dobrém přiblížení kvantitativně popsány pomocí jednoduchého pojmového a početního aparátu.

Označí-li se elektrolyt obecným vzorcem BA, kde B je elektropozitivní a A – elektronegativní část molekuly, lze psát rovnici disociace elektrolytu:



Rovnováha děje je určena tzv. *disociační rovnovážnou konstantou* K_d :

$$K_d = \frac{[B^+][A^-]}{[BA]} \quad (11-6)$$

Ve vztahu vyjadřují hranaté závorky aktuální (skutečné, okamžité) látkové koncentrace vyznačených částic. Poněvadž při disociaci molekuly (vzorcové jednotky) elektrolytu BA vznikne podle uvedené reakční rovnice jeden kation B^+ a jeden anion A^- , platí podmínka $[B^+] = [A^-]$ ¹⁾.

Zavedeme-li pojem tzv. *disociačního stupně elektrolytu* α , definovaného jako poměr látkového množství elektrolytu, který v jednotce objemu roztoku podlehl disociaci, a látkového množství veškerého elektrolytu, který byl do objemu roztoku vnesen, můžeme psát

$$\alpha = \frac{[B^+]}{c_{BA}} = \frac{[A^-]}{c_{BA}} \quad (11-7)$$

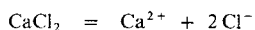
Látkové koncentrace $[B^+]$, resp. $[A^-]$ jsou totožné s počtem molů disociovaného elektrolytu v jednotce objemu a c_{BA} je původní (tzv. analytická) látková koncentrace veškerého elektrolytu. Koncentrace c_{BA} se samozřejmě skládá z podílu elektrolytu, který disocioval (a je vyjádřen koncentrací $[B^+]$ nebo $[A^-]$), a z podílu nedisociovaného elektrolytu, vyjádřeného koncentrací $[BA]$. Platí tedy vztahy

$$[B^+] = [A^-] = c_{BA}\alpha \quad [BA] = (1 - \alpha)c_{BA} \quad (11-8)$$

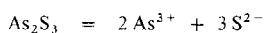
Dosadíme-li ze vztahů (11-8) výrazy pro aktuální koncentrace do vztahu (11-6), získáme

$$K_d = \frac{c_{BA}\alpha^2}{1 - \alpha} \quad (11-9)$$

¹⁾ Je tomu tak u každého tzv. uni-univalentního elektrolytu, např. u NaCl (disociuje podle rovnice $NaCl = Na^+ + Cl^-$). V jiných případech je stechiometrie složitější a musí být do těchto úvah zavedena. Například $CaCl_2$ je elektrolyt bi-univalentní a disociuje podle rovnice



As_2S_3 je tri-bivalentní elektrolyt (velmi málo rozpustný) a disociuje podle rovnice



což je *Ostwaldova rovnice*. Tato kvadratická rovnice vyjadřuje závislost disociačního stupně α na koncentraci c_{BA} elektrolytu. Disociační konstanta K_d je přitom veličinou specifickou pro každý elektrolyt (za daných fyzikálních podmínek a pro jeho kombinaci s určitým rozpouštědlem) a lze ji experimentálně stanovit.

Disociační stupeň α v závislosti na druhu elektrolytu a na jeho koncentraci v roztoku nabývá hodnot v intervalu $\langle 0, 1 \rangle$. Jestliže $\alpha = 0$, je látka BA nedisociována; lze též říci, že nulová hodnota α odpovídá situaci, kdy látka je neelektrolytem. Naproti tomu při $\alpha = 1$ je veškerý elektrolyt disociován.

Elektrolyty, které disociují jen částečně (hodnota α je mnohem menší než 1), se obvykle nazývají *slabé* a elektrolyty disociující spontánně (hodnota α se blíží 1) se nazývají *silné*¹⁾.

Do skupiny slabých elektrolytů patří všechny slabé organické i anorganické kyseliny a zásady. Prakticky všechny tyto látky mají původně kovalentní charakter vazby, a jsou tedy potenciálními elektrolyty.

Skupinu silných elektrolytů tvoří především téměř všechny soli anorganických i organických kyselin (iontové sloučeniny) a dále též silné anorganické i organické kyseliny a zásady. Některé z těchto látek jsou elektrolyty potenciálními, jiné pravými.

Vztah (11-9) může být pro případ roztoku slabého elektrolytu (tak koncentrovaného, že $\alpha \rightarrow 0$) ještě upraven tím, že se α vedle jedničky ve jmenovateli zlomku zanedbá. Pak bude

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{c_{BA}}} \quad (11-10)$$

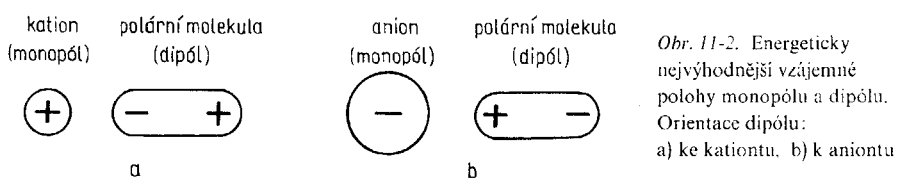
Tato rovnice (zvaná *rovnice Kohlrauschova*) velmi názorně ukazuje, že zředováním (zmenšováním koncentrace c_{BA}) roztoku elektrolytu vždy stoupá hodnota disociačního stupně α .

● Solvatace iontů

Ionty vzniklé elektrolytickou disociací a rozptýlené mezi molekuly rozpouštědla nejsou k těmto obklopujícím je částicím prakticky nikdy indiferentní. Elektrostatický náboj iontů způsobuje, že polární molekuly rozpouštědla se kolem nich v důsledku elektrostatické ion–dipólové interakce orientují do některých preferovaných poloh. Tyto optimální (rovnovážné) orientace monopólu a dipólu (iontu a molekuly rozpouštědla) ukazuje obr. 11-2.

Vedle ion–dipólové interakce se mezi iontem a molekulou rozpouštědla mohou uplatnit též elektrostatické interakce mezi vzájemně indukovanými dipóly (str. 145) a zejména též může dojít i k hlubším vazebným interakcím za vzniku koordinační, donor–akceptorové vazby (str. 137)²⁾. Anionty se mohou za příznivých okolností poutat k rozpouštědлу více či méně vyvinutou vazbou vodíkovým můstkem. Všechny tyto efekty včetně elektrostatických interakcí jednak orientují molekuly rozpouštědla, jednak je poutají k vzniklým iontům.

Zjednodušeně lze říci, že ionty jsou vždy v roztocích obklopeny molekulami rozpouštědla. Tento jev se nazývá *solvatace iontů* (ve vodných roztocích se hovoří o *hydrataci*).



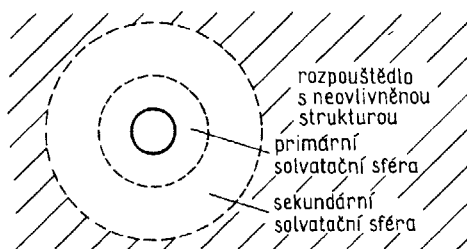
¹⁾ Podle hodnoty α roztoku elektrolytu o koncentraci přibližně 0,1 mol dm⁻³.

²⁾ Podrobněji bude interakce tohoto druhu vysvětlena při výkladu vazby v koordinačních sloučeninách.

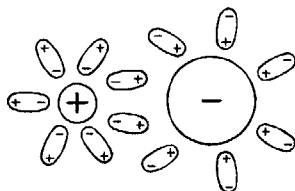
V bezprostřední blízkosti iontů vzniká nová struktura vzájemného uspořádání molekul rozpouštědla. Tato zóna se nazývá *primární solvatační sféra*. Molekuly, které zakotví v primární solvatační sféře, z ní prakticky již neodcházejí.

V dalším, vzdálenějším okolí iontu se vytváří *sekundární solvatační sféra*, v níž se ještě uplatňuje vliv středového iontu slabým poutáním molekul rozpouštědla. Struktura sekundární solvatační sféry je obvykle přechodem mezi centrálním uspořádáním primární solvatační sféry a uspořádáním molekul v čistém rozpouštědle.

Je samozřejmé, že uvedené zóny (viz schéma na obr. 11-3) mají se zřetelem na diskrétní (molekulární) charakter daných systémů difúzní charakter. V žádném případě nelze rozeznat ostré hranice obou solvatačních sfér. Často se však daří experimentálně zjistit počet molekul, kterými je ion za daných fyzikálně chemických podmínek v roztoku obklopen (*solvatační číslo*). Tyto molekuly tvoří primární solvatační sféru.



Obr. 11-3. Primární a sekundární solvatační sféra iontu



Obr. 11-4. Iontový asociát (iontová dvojice) v roztoku

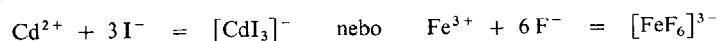
Pro ilustraci uvedme, že např. ionty Fe^{3+} a Al^{3+} jsou ve vodném roztoku za běžných podmínek obklopeny šesti molekulami vody, tedy existují jako ionty $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ a $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Ion Cu^{2+} je ve vodném roztoku obklopen čtyřmi až šesti molekulami vody. Ionty alkalických kovů a těžké halogenidové anionty jsou hydratovány ještě menším a proměnlivým počtem velmi slabě poutaných molekul vody atd.

● Iontové asociáty

Z řady dalších efektů, které se uplatňují v roztocích elektrolytů, zasluhuje zmínku proces tvorby iontových asociátů.

Disociované ionty elektrolytu se v některých případech v roztoku přechodně sdružují do iontových dvojic, trojic, popř. ještě větších skupin. Na proměnlivé struktuře těchto útvarů se významně podílejí molekuly rozpouštědla. Nelze je proto považovat za fragmenty mřížky nedisociovaného elektrolytu, ani jim nelze přisoudit neměnnou atomovou konfiguraci. Schematicky je uspořádání iontové dvojice znázorněno na obr. 11-4.

Tvorba iontových asociátů je typická pro koncentrovanější roztoky některých elektrolytů. Někdy vyúsťuje až ve tvorbu koordinačních útvarů, např. ve smyslu rovnice



11.3 ROZPUSTNOST LÁTEK

V chemické praxi je velmi významným jevem – zejména u kapalných roztoků – omezená vzájemná rozpustnost složek vytvářejících roztok (str. 229). Rozpouští-li se např. krystalický Na_2SO_4 ve vodě, vytváří se postupně vodný roztok o stále větší koncentraci Na_2SO_4 , až se posléze další rozpouštění zastaví. Je možné z termodynamického hlediska říci, že obě vzniklé fáze (krystalický Na_2SO_4 a nasycený vodný roztok Na_2SO_4) jsou spolu v rovnováze a změna Gibbsovy energie provádějící další rozpouštění tuhého Na_2SO_4 v nasyceném roztoku, právě tak jako změna Gibbsovy energie opačného děje (vylučování Na_2SO_4 z nasyceného roztoku) je za daných fyzikálně chemických podmínek nulová. Vzniklou rovnováhu lze chápat též kineticky jako stav, při němž se rychlost rozpouštění Na_2SO_4 rovná rychlosti jeho krystalizace. Uvedené představy jsou obecně platné.

Koncentrace nasyceného roztoku určité látky při určitých fyzikálních podmínkách (teplotě, tlaku) se nazývá rozpustnost této látky.

Rozpustnost látek je případ od případu velmi proměnlivá a je specifická pro každou kombinaci určité látky a rozpouštědla. Pro nejhrubší odhad rozpustnosti látky v daném rozpouštědle lze vycházet z toho, že iontové látky se obvykle dobře rozpouštějí v silně polárních rozpouštědlech. Výrazně kovalentní látky se naopak lépe rozpouštějí v nepolárních rozpouštědlech. Záleží však i na vznikajících mezimolekulových interakcích (solvataci), tvorbě asociátů, krystalové mřížce rozpouštěné tuhé látky atd.

V posledních desetiletích jsou intenzivně studovány mikromechanismy rozpouštění látek v roztocích a krystalizace (z par, z roztoků, tavenin atd.). Poznání těchto jevů má totiž mimořádný význam pro zvládnutí technologie krystalizace. Studium přineslo významné výsledky a poznatky o poměrně složitých jevech a zákonitostech těchto procesů.

● Rozpustnost anorganických látek ve vodě

Používání vodných roztoků anorganických látek v chemické praxi je tak rozšířené, že každý experimentálně pracující chemik i technolog musí alespoň orientačně znát rozpustnost základních typů anorganických látek.

Teoretické vyvození rozpustnosti látky z jejího složení a struktury je početně obtížné a velmi nepřesné. Prozatím dovedeme jen velmi zhruba odhadnout vlivy a příspěvky všech jevů a dějů, které rozpouštění provádějí a rozpustnost látek ovlivňují. Početní odhad rozpustnosti z údajů o kvalitě látky není proto dosud v praxi možný. Místo toho se uchylujeme k vyhledávání experimentálně zjištěných rozpustností v tabulkách. Pro potřebu rychlého a operativního rozhodování je dobré si zapamatovat zjednodušená schémata rozpustnosti látek. Neosvojujeme si přitom samozřejmě číselné hodnoty rozpustnosti jednotlivých látek, ale pouze skutečnost, zda látka patří mezi sloučeniny ve vodě „nerozpustné“, nebo „rozpustné“. Hranice mezi těmito dvěma kategoriemi je na základě dohody položena na hodnotu rozpustnosti 0,1 g látky na 100 g H_2O . Vedle tohoto hrubého slovního rozlišení rozpustnosti látek se užívá i rozdělení jemnější. Jako „nerozpustné“ se označují látky o rozpustnosti menší než 0,1 g látky na 100 g H_2O , za „částečně“ nebo „omezeně rozpustné“ se považují látky o rozpustnosti 0,1 až 1 g látky na 100 g H_2O , za „rozpustné“ jsou považovány látky o rozpustnosti 1 až 10 g látky na 100 g H_2O a za „velmi rozpustné“ látky o rozpustnosti větší než 10 g látky na 100 g H_2O ¹⁾.

Pokusme se nyní podat názorný přehled o rozpustnosti anorganických solí:

1. Rozpustnost oxidů vyjadřuje tab. 11-1. Většina oxidů uvedených prvků v běžných oxidačních stavech je nerozpustná s výjimkou oxidů alkalických kovů, oxidů kovů alkalických zemin.

¹⁾ Uvedený způsob vyjadřování koncentrací je nestandardní a nedoporučuje se (str. 230). Avšak právě v oblasti vyjadřování rozpustnosti látek je stále používán.

většiny oxidů nekovů a polokovů a některých kovalentních silně kyselých oxidů, jako je CrO_3 , Mn_2O_7 , a OsO_4 , nebo naopak silně bazického Tl_2O . O rozpustnosti oxidů lze obecně říci: Ve vodě jsou rozpustné silně kyselé a silně bazické oxidy; nerozpustné jsou oxidy s nevýraznými acido-bazickými vlastnostmi (amfoterní oxidy) a oxidy s polymerní strukturou.

Tabulka 11-1. Rozpustnost oxidů

2. Tab. 11-2 znázorňuje rozpustnost hydroxidů prvků. Oblast nerozpustných hydroxidů v periodické tabulce se prakticky shoduje s oblastí ve vodě nerozpustných oxidů. Obecně tedy platí, že ve vodě jsou rozpustné jen silně bazické hydroxidy. (Obdobně jsou rozpustné silně kyslíkaté kyseliny nekovů a polokovů, které v tabulce neuvádíme.)

Tabulka 11-2. Rozpustnost hydroxidů

3. Rozpustnost fosforečnanů (PO_4^{3-}), uhličitánů (CO_3^{2-}) a sířičitanů (SO_3^{2-}) vyjadřuje tab. 11-3. Je vidět, že rozpustné jsou pouze fosforečnany, uhličitany a sířičitany alkalických kovů¹⁾

¹⁾ Pouze soli lithné jsou málo rozpustné.

Tabulka 11-5. Rozpustnost sulfidů

H																(NH ₄ ⁺)	
Li	Be													Al			
Na	Mg																
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb			
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi			

rozpustné

nerozpustné

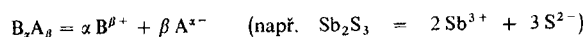
6. Většina běžných *solí alkalických kovů a solí amonných* je rozpustná. Výjimkou (využívanou v chemické analýze) jsou nerozpustné sloučeniny Na[Sb(OH)₆], K₃[Co(NO₂)₆], K₂[PtCl₆], KClO₄, (NH₄)₂[PtCl₆], (NH₄)₃[Co(NO₂)₆] a několik dalších.

7. *Dusičnany, dusitany, octany, chloristany a chlorečnany* většiny běžných kationtů jsou rozpustné.

8. Rozpustná je většina *síranů*. Významné výjimky tvoří BaSO₄, SrSO₄ a PbSO₄. Částečně rozpustné jsou CaSO₄, Ag₂SO₄ a Hg₂SO₄.

● Součin rozpustnosti tuhých látek

Rovnováha ustávající se při disociaci elektrolytu B₂A_β podle rovnice



je popsána vztahem

$$K_d = \frac{[B^{\beta+}]^\alpha [A^{z-}]^\beta}{[B_2A_\beta]} \quad (\text{např. } K_d = \frac{[Sb^{3+}]^2 [S^{2-}]^3}{[Sb_2S_3]}) \quad (11-11)$$

I zde ovšem platí, že vztah je přesně splněn pouze pro aktivity zúčastněných částic.

Chceme-li vztah (11-11) použít ke kvantitativnímu popisu rovnováhy, jež se ustaví mezi tuhým látkou a jejím nasyceným roztokem, můžeme tak učinit, ale jen v případě, kdy je splněna podmínka malého rozdílu mezi aktivitami a koncentracemi zúčastněných molekul a iontů. Tato situace nastává tehdy, jestliže se ustavuje rovnováha mezi „nerozpustnou“ nebo „omezeně rozpustnou“ látkou a jejím nasyceným vodným roztokem. Koncentrace nasyceného roztoku takové látky je velmi malá a aktivity iontů B^{β+} a A^{z-} jsou pak shodné s jejich aktuálními koncentracemi. Poněvadž roztok je velmi zředěný, nabývá disociační stupeň hodnoty α = 1 a koncentrace nedisociovaných molekul elektrolytu [B₂A_β] je v roztoku prakticky nulová a rozhodně se neshoduje s aktivitou tuhého elektrolytu. Disociační rovnováha má charakter heterogenní rovnováhy. Nenulová aktivita tuhého elektrolytu (označíme ji a_{B₂A_β}) je veličina konstantní (za neměnných fyzikálních podmínek) a může být zahrnuta do nové rovnovážné konstanty K_{B₂A_β} vyjadřující tuto heterogenní rovnováhu:

$$K_d a_{B_2A_\beta} = K_{B_2A_\beta} = [B^{\beta+}]^\alpha [A^{z-}]^\beta \quad (\text{např. } K_{Sb_2S_3} = [Sb^{3+}]^2 [S^{2-}]^3) \quad (11-12)$$

Konstanta K_{B₂A_β} se nazývá „*iontový produkt látky B₂A_β*“¹⁾ a vztah (11-12) je tzv. *součin rozpustnosti*. Rovnicí je vyjadřována skutečnost, že *součin stechiometrickými koeficienty umocněných koncentrací*

¹⁾ Někdy též „*součin rozpustnosti látky B₂A_β*“.

iontů, vznikajících elektrolytickou disociací, je v nasyceném roztoku elektrolytu (při neměnných fyzikálních podmínkách) veličina konstantní.

Pro ilustraci uvádíme v tab. 11-6 iontové produkty (zjištěné experimentálně) skupiny vybraných nerozpustných látek.

Tabulka 11-6. Iontové produkty některých sloučenin ve vodě při 25 °C

Sloučenina	Iontový produkt	Sloučenina	Iontový produkt
Al(OH) ₃	2 · 10 ⁻³³	PbS	7 · 10 ⁻²⁷
BaCO ₃	8,1 · 10 ⁻⁹	Mg(OH) ₂	1,2 · 10 ⁻¹¹
BaCrO ₄	2,4 · 10 ⁻¹⁰	MgC ₂ O ₄	8,6 · 10 ⁻⁵
BaF ₂	1,7 · 10 ⁻⁶	Mn(OH) ₂	4,5 · 10 ⁻¹⁴
BaSO ₄	1,5 · 10 ⁻⁹	MnS	7 · 10 ⁻¹⁶
CdS	3,6 · 10 ⁻²⁹	Hg ₂ Cl ₂	2 · 10 ⁻¹⁸
CaCO ₃	9 · 10 ⁻⁹	HgS	1,6 · 10 ⁻⁵⁴
CaF ₂	1,7 · 10 ⁻¹⁰	NiS	2 · 10 ⁻²¹
CaSO ₄	2 · 10 ⁻⁴	Ag ₂ CO ₃	8,2 · 10 ⁻¹²
CoS	3 · 10 ⁻²⁶	AgCl	1,1 · 10 ⁻¹⁰
CuS	8,5 · 10 ⁻³⁶	AgBr	5 · 10 ⁻¹³
Fe(OH) ₂	2 · 10 ⁻¹⁵	AgI	8,6 · 10 ⁻¹⁷
Fe(OH) ₃	1,1 · 10 ⁻³⁶	Ag ₂ CrO ₄	1,9 · 10 ⁻¹²
FeS	3,7 · 10 ⁻¹⁹	AgCN	1,6 · 10 ⁻¹⁴
PbCl ₂	1,6 · 10 ⁻⁵	Ag ₂ S	2 · 10 ⁻⁴⁹
PbCrO ₄	1,8 · 10 ⁻¹⁴	SnS	1 · 10 ⁻²⁶
PbSO ₄	2 · 10 ⁻⁸	ZnS	1,2 · 10 ⁻²³

Na základě vztahu (11-12) lze při znalosti hodnoty $K_{B_xA_\beta}$ kdykoliv vypočítat, jaké koncentrace iontů $[B^{\beta+}]$ a $[A^{\alpha-}]$ jsou v nasyceném roztoku nad látkou B_xA_β . Právě tak je naopak možné odhadnout, známe-li v roztoku primárně vytvořené koncentrace $[B^{\beta+}]$ a $[A^{\alpha-}]$, zda vzniklý roztok není látkou B_xA_β nasycen (tento případ nastává tehdy, když $[B^{\beta+}]^\alpha [A^{\alpha-}]^\beta < K_{B_xA_\beta}$, nebo zda je právě nasycen ($[B^{\beta+}]^\alpha [A^{\alpha-}]^\beta = K_{B_xA_\beta}$), popř. dochází-li k vylučování sraženiny látky B_xA_β ($[B^{\beta+}]^\alpha [A^{\alpha-}]^\beta > K_{B_xA_\beta}$)¹⁾. I další obdobné typy relativně přesných výpočtů jsou možné.

Jiná situace nastává, jestliže máme rovnováhu mezi „rozpustnou“ nebo „velmi rozpustnou“ tuhou fází a jejím nasyceným roztokem. Zde již nelze diference mezi aktivitami a koncentracemi přehlížet. Podmínka součinnosti rozpustnosti je pro tyto látky při dosazování koncentrací zúčastněných iontů splněna velmi nepřesně

● Změny rozpustnosti elektrolytů

Rozpustnost látek je obvykle velmi závislá na teplotě. U tuhých a kapalných látek vyvolává vzrůst teploty většinou zvýšení rozpustnosti, ale i opačná závislost je běžná. Látky, jejichž rozpouštění je endotermickým dějem, jsou při vyšších teplotách nejčastěji rozpustnější. Exotermicky rozpustné látky za vyšší teploty naopak svou rozpustnost často snižují.

Teplotní závislosti rozpustnosti chemických látek v běžných rozpouštědlech (zejména ve vodě) jsou vesměs známé a jsou tabelovány.

¹⁾ Sraženina se vylučuje tak dlouho, až koncentrace iontů elektrolytu splňují rovnici (11-12).

Plyny jsou v kapalných rozpouštědlech lépe rozpustné při nižších teplotách, zahřívání roztoků obsahujících plyn, způsobuje, že obsah plynné složky klesá (vyváření plynů).

U plynů pozorujeme též výraznou závislost jejich rozpustnosti v kapalinách na tlaku. Zvyšováním tlaku v soustavě jejich rozpustnost vzrůstá.

Naproti tomu rozpustnost tuhých a kapalných látek v kapalinách na tlaku prakticky nezávisí.

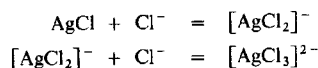
Vedle uvedených způsobů ovlivňování rozpustnosti změnou fyzikálních podmínek v soustavě existují ještě další fyzikálně chemické způsoby posunu rovnováhy rozpouštění.

U roztoků elektrolytů lze ovlivnit rozpustnost umělou změnou koncentrací (aktivit) zúčastněných iontů. Tuto možnost si ukážeme na konkrétním příkladu.

Iontový produkt AgCl má hodnotu $K_{AgCl} = 1,1 \cdot 10^{-10}$. To znamená, že nasycený roztok AgCl obsahuje volné ionty Ag^+ v koncentraci $[Ag^+] = \sqrt{K_{AgCl}} = 1,05 \cdot 10^{-5}$ a ionty Cl^- rovněž v koncentraci $[Cl^-] = 1,05 \cdot 10^{-5}$.¹⁾

Zvýšíme-li v roztoku např. přidáním určitého množství dobře rozpustného chloridu sodného koncentraci iontů Cl^- (např. na hodnotu $[Cl^-]' = 2 \cdot 10^{-3}$), musí koncentrace iontů Ag^+ poklesnout (v našem případě na hodnotu $[Ag^+]' = 5,5 \cdot 10^{-8}$), aby zůstala splněna podmínka konstantního součinu rozpustnosti. Znamená to, že umělé zvyšování koncentrace jednoho z iontů vznikajících disociací elektrolytu snižuje rozpustnost elektrolytu v takovémto roztoku. V chemické preparaci se toto snížení rozpustnosti často označuje jako „srážení stejnojmenným iontem“. Kvalitativně lze tuto představu užívat i pro odhad změn rozpustnosti látek relativně rozpustných (jež nemají konstantní iontový produkt). Například rozpustnost KCl ve vodě je výrazně snižována přítomností jak chloridů, tak i jiných draselných solí.

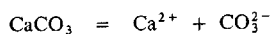
Ne vždy musí vyvolávat přítomnost stejnojmenného iontu v roztoku snížení rozpustnosti elektrolytu. Efekt může být i opačný. Tento případ nastává tehdy, když v systému může dojít k tvorbě koordinačních sloučenin. Tak v roztoku s ionty Ag^+ a Cl^- mohou být při velkém přebytku iontů Cl^- vyvolány procesy



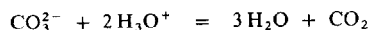
kteří „vtahují“ nerozpustný AgCl do roztoku ve formě rozpustných chlorostříbrnanů.

Popsaný proces lze označit za zvyšování rozpustnosti látky fyzikálně chemickou cestou. Látka ve zvýšené míře vchází do roztoku proto, že jeden z jejích iontů je neustále odčerpáván probíhající chemickou reakcí.

Obdobně lze např. v důsledku chemické reakce rozpouštět $CaCO_3$ ve vodném roztoku HCl. Rovnováha rozpouštěcí reakce ve smyslu rovnice



je posouvána acidobazickou chemickou reakcí



Poměrně složité, ale technicky významné ovlivnění rozpustnosti látek pozorujeme při jejich kontaktu v roztocích i tehdy, když spolu chemicky nereagují. Zajímavé je ovlivňování rozpustnosti mezi indiferentními elektrolyty a jevy provázející setkání elektrolytu a neelektrolytu v rozpouštědle. Tato oblast je však spíše doménou fyzikální chemie a nebudeme se jí nyní zabývat.

¹⁾ K_{AgCl} je určen jako součin relativních látkových (molárních) koncentrací obou iontů (str. 231), a proto i vypočtené koncentrace uvádíme jako relativní, bezrozměrné.

12 Kyseliny a zásady

Pojem kyseliny a zásady a představa kyselých či zásaditých vlastností látek se v chemii tradují od samých jejich počátků. V jednotlivých etapách vývoje chemie se obsah a náplň těchto pojmů a představ poněkud měnily. I dnes existuje v chemické teorii několik alternativních způsobů chápání acidobazických vlastností¹⁾.

12.1 POJEM KYSELINY A ZÁSADY

Pragmatická a z dnešního hlediska poněkud naivní představa kyseliny a zásady pochází z počátku minulého století. Kyseliny jsou podle ní látky chutnající v roztoku kysele, vytěsňující z tuhého CaCO_3 plynný CO_2 , rozpouštějící některé kovy za vývoje vodíku, barvící lakmus červeně a poskytující se zásadami sůl a vodu. Naopak zásady chutnají v roztoku „louhovitě“, barví lakmus modře, zmýdelňují estery kyselin a s kyselinami poskytují sůl a vodu. Takováto definice nepostihovala podstatu jevu a byla jen konstatováním běžných elementárních projevů kyselosti a zásaditosti látek.

● Arrheniova teorie

První pokus o exaktní výklad podstaty acidobazického chování látek učinil Arrhenius (1887). Základem jeho výkladu byla představa, že *kyseliny a zásady jsou elektrolyty*, tedy látky schopné disociovat v roztocích na ionty.

Přitom *kyseliny* disociují podle obecné rovnice



Jejich disociací tedy vždy vzniká *proton* H^+ a kyselinový zbytek, anion A^- .

Zásady naproti tomu disociují podle rovnice



Vytváří se vždy *anion* OH^- a zbytek zásady, kation B^+ .

Arrheniovy základní představy rozpracoval Ostwald. Vznikla tak posléze ucelená teorie, která po několik desetiletí vyhovovala potřebám chemie a byla všeobecně uznávána. Jejím hlavním nedostatkem bylo, že nepostihovala význam úlohy rozpuštědla při acidobazickém ději.

● Protonová teorie Brönsteda a Lowryho

Roku 1923 vytvořili Brönsted a Lowry nový myšlenkový přístup k chápání acidobazických dějů. Základní myšlenku disociace kyselin doplnili představou solvatace vznikajících protonů molekulami rozpuštědla; v případě vodného roztoku podle rovnice



¹⁾ Z lat. acidum – kyselina, z řec. basei – základ, zásada.

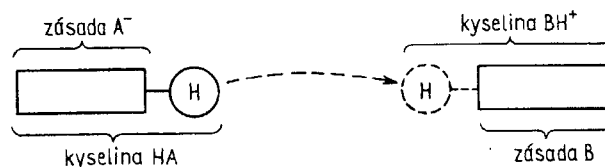
Své úvahy tedy omezili jen na roztoky s *protickými rozpouštědly*¹⁾. Vypracovali teorii, která je až dosud v plném rozsahu používána a velmi dobře se osvědčuje. Slouží k popisu acidobazických dějů, jmenovitě ve vodných roztocích. Je zřejmé, že Brönstedova a Lowryho teorie podává myšlenkově jednoduchý a přitom pravdě velmi blízký výklad acidobazických procesů.

Za *kyseliny* jsou podle této teorie považovány *látky, které ve svých roztocích jeví měřitelnou (experimentálně prokazatelnou) snahu odštěpovat protony H⁺*.

V protikladu k tomu jsou za *zásady* označovány *látky, které ve svých roztocích jeví měřitelnou snahu protony H⁺ přijímat*.

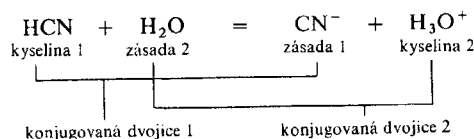
V souladu s těmito definicemi, avšak v poněkud užším slova smyslu, můžeme říci, že kyselinou je každá částice, která při určitém ději odštěpuje proton (je donorem protonu) a zásadou je jiná částice, která jej přijímá (je akceptorem protonu).

Elementárním acidobazickým krokem (aktem) je podle této teorie *přenos protonu H⁺ mezi dvěma částicemi*. Lze jej znázornit schématem



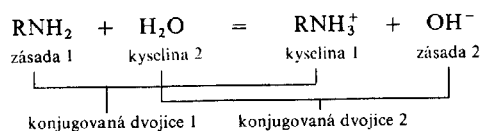
Částice HA v uvedeném schématu je kyselinou. Je tomu tak proto, že součástí částice je atom H, který může být jako proton H⁺ přenesen na částici jiného druhu, již označíme B. Částice B je schopna tento proton přijmout, a je proto zásadou. Po uskutečnění přenosu protonu se ovšem situace změní. Vzniklý útvar BH⁺ má možnost získaný proton opět odštěpit. Pokud se tato možnost realizuje, vystupuje přitom BH⁺ jako kyselina. Anion A⁻ může odvržený proton opět přijmout. Jestliže tak učiní, zachoval se jako zásada.

Konkrétním příkladem uvedeného acidobazického děje je rovnice znázorňující ionizaci kyanovodíku ve vodném roztoku:



Molekula kyanovodíku je kyselinou a odštěpením protonu se změní v zásadu – kyanidový ion. Obě tyto částice tvoří tzv. *konjugovaný pár 1* (kyselina 1, zásada 1). Molekula vody je pro tento acidobazický děj zásadou a přijetím protonu se z ní vytvoří hydroxoniový ion, který je kyselinou. H₂O a H₃O⁺ tvoří konjugovanou dvojici 2 (zásada 2, kyselina 2).

Obdobným případem je acidobazický proces probíhající při kontaktu např. alifatického aminu s vodou jako rozpouštědlem:

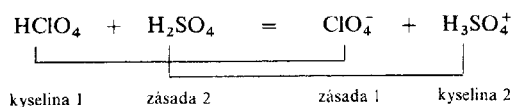


¹⁾ Protická rozpouštědla jsou taková, jejichž molekuly obsahují ionizovatelný atom vodíku, tedy atom odštěpitelný z molekuly jako proton H⁺, který může být přijímán jinou molekulou rozpouštědla.

Amin je bazický a jeho tendence přijímat protony způsobuje, že molekuly vody se chovají jako kyselina.

Voda při obou právě uvedených acidobazických dějích vystupuje jednou jako zásada (k HCN) a jednou jako kyselina (k RNH₂). Je vidět, že acidobazické vlastnosti je nutné chápat relativně. Kyselost nebo zásaditost látek se projevuje teprve v okamžiku jejich styku s další látkou. Jedna z látek se stává zdrojem protonů (je kyselinou), druhá jejich příjemcem (je zásadou).

Přesně vzato, měli bychom upustit od obecného označování látek názvem „kyselina“ či „zásada“, a tedy od výroků jako „H₂SO₄ je kyselina“ nebo „NaOH je zásada“ apod. Takovéto označování nemá ve smyslu protonové teorie vůbec význam, pokud nespecifikujeme druhou látku, k níž se projeví acidobazické chování látky. Na potvrzení správnosti této úvahy uvedeme rovnici ionizace molekul kyseliny chloristé v koncentrované kyselině sírové:



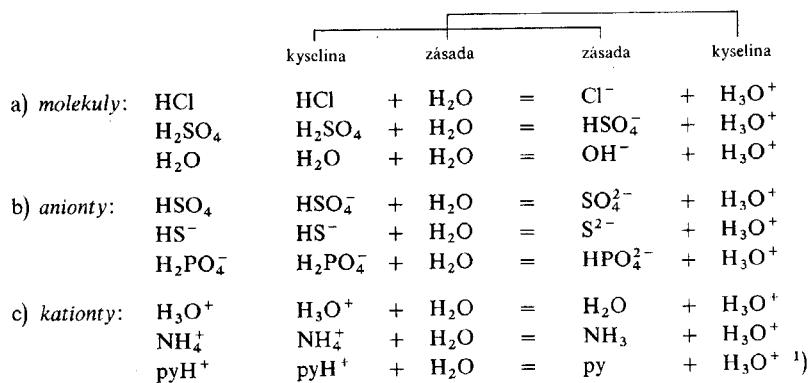
Reakce je ve smyslu protonové teorie dějem acidobazickým. Přitom „kyselina“ sírová se chová jako zásada k molekulám kyseliny chloristé.

Abychom neporušovali tradici a vžitě chemické citění, zachováme používání názvů „kyselina“ a „zásada“. Obecné označení „kyselina“ dáváme látkám, o nichž víme, že ve styku s vodou projevují své kyselé vlastnosti. Přídomek „zásada“ dostávají látky, které se k vodě chovají jako zásady. Tendence molekul vody odštěpovat proton a tendence přijímat jej je tedy jakousi referenční hladinou, k níž kvalitativně (a jak poznáme později, i kvantitativně) vztahujeme a vyjadřujeme acidobazické chování ostatních látek.

Vrátíme-li se tedy k uvedené reakci mezi kyselinou chloristou a kyselinou sírovou, můžeme dodat, že v tomto smyslu jsou obě látky skutečně kyselinami (tj. každá z nich odděleně k vodě). Avšak v popsaném ději je H₂SO₄ zásadou ve vztahu k HClO₄.

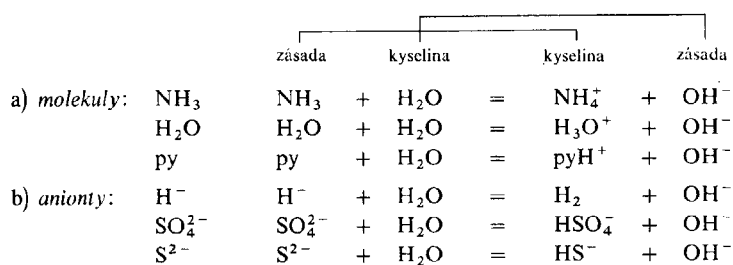
Acidobazické vlastnosti, jak to ostatně vyplývá ze všech uvedených ionizačních reakcí, nacházíme nejen u neutrálních molekul, ale i u iontů.

Uvedeme několik příkladů molekul a iontů, které vystupují ve vztahu k molekulám vody jako kyseliny.



¹⁾ py = pyridin, pyH⁺ = kation pyridinia.

Příkladem molekul a iontů, které se mohou chovat k vodě jako zásady, jsou např. tyto částice:



c) *kationty*: ve vztahu k molekulám vody prakticky nikdy nevystupují jako zásada.

Vzniká otázka, jak chápat ve smyslu tohoto přístupu klasickou „neutralizaci“ kyseliny zásadou ve vodném roztoku (tedy např. reakci NaOH + HCl = NaCl + H₂O). Je zřejmé, že z hlediska protonové teorie jde o děj složený z několika elementárních procesů.

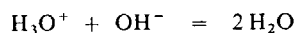
Lze si představit, že při přípravě roztoku kyseliny nastává její acidobazická reakce s vodou:



Zásada se při tvorbě roztoku disociuje (nejde o acidobazickou reakci):



Smíšením roztoků kyseliny a zásady nastává vlastní neutralizace. Ustává se rovnováha neutralizačního acidobazického děje, přičemž ionty Na⁺ a Cl⁻ se děje neúčastní:



Protonová teorie našla velké uplatnění v chemické teorii i praxi. Vedle kvalitativního popisu, jehož elementární základy jsme právě uvedli, má i stránku kvantitativní, při jejímž rozvíjení lze vycházet z vyjádření rovnováh acidobazických reakcí rovnovážnými konstantami a přesně popisovat acidobazické děje v roztocích. Právě tak může být protonová teorie rozvíjena z pozic termodynamického přístupu, popř. mohou být též zkoumány mechanismy přenosu protonů mezi částicemi apod.

● Solvoteorie kyselin a zásad

Ještě obecnější přístup k výkladu acidity a bazicity látek představuje tzv. solvoteorie kyselin a zásad, vytvořená Guttmannem a Lindqvistem (1954).

Teorie je použitelná k výkladu acidobazických dějů jak v protických, tak i aprotických¹⁾ rozpouštědlech. Vychází z představy, že každé rozpouštědlo je *autoionizováno*.

Označuje za tzv. *solvokyseliny* takové látky, které interagují s rozpouštědlem tak, že zvyšují koncentraci kationtů vytvářených autoionizací rozpouštědla.

Za *solvozásady* považuje látky, které při styku s rozpouštědlem zvyšují koncentraci aniontů produkovaných autoionizací rozpouštědla.

Za neutralizaci považuje solvoteorie zpětný průběh autoionizační reakce nebo v širším slova smyslu reakci solvokyseliny se solvozásadou.

¹⁾ *Aprotická rozpouštědla* jsou taková rozpouštědla, která nemají tendenci odštěpovat ani přijímat proton (např. uhlovodíky, oxid siřičitý).

K snazšímu porozumění základním představám solvotografie uvedeme příklady acidobazických dějů, jež se mohou uplatnit v kapalném amoniaku nebo v kapalném oxidu siřičitém:

<p><i>Kapalný amoniak</i> (protické rozpouštědlo)</p> <p>Autoionizace rozpouštědla: $\text{NH}_3 + \text{NH}_3 = \underset{\text{kation}}{\text{NH}_4^+} + \underset{\text{anion}}{\text{NH}_2^-}$ rozpouštědla</p>	<p>Příklady ionizace kyseliny: $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ $\text{HSO}_4^- + \text{NH}_3 = \text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-}$ Příklady ionizace zásady: $\text{NaNH}_2 = \text{Na}^+ + \text{NH}_2^-$ $\text{RNH}_2 + \text{NH}_3 = \text{RNH}_3^+ + \text{NH}_2^-$ Příklady neutralizačního děje: $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^- = 2 \text{NH}_3$ $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaNH}_2 = \text{NaCl} + 2 \text{NH}_3$ </p>
<p><i>Kapalný oxid siřičitý</i> (aprotické rozpouštědlo)</p> <p>Autoionizace rozpouštědla: $\text{SO}_2 + \text{SO}_2 = \underset{\text{kation}}{\text{SO}_2^+} + \underset{\text{anion}}{\text{SO}_3^{2-}}$ rozpouštědla</p>	<p>Příklady ionizace kyseliny: $\text{SOCl}_2 = \text{SO}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$ $\text{Pb}^{2+} + 2 \text{SO}_2 = \text{PbSO}_3 + \text{SO}^{2+}$ Příklady ionizace zásady: $\text{MgSO}_3 = \text{Mg}^{2+} + \text{SO}_3^{2-}$ $\text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_2 = 2 \text{Na}^+ + \text{SO}_3^{2-}$ Příklady neutralizačního děje: $\text{SO}^{2+} + \text{SO}_3^{2-} = 2 \text{SO}_2$ $\text{SOCl}_2 + \text{Na}_2\text{O} = 2 \text{NaCl} + \text{SO}_2$ </p>

Vidíme, že v kapalném amoniaku jsou kyselinami např. NH_4Cl nebo ion HSO_4^- , protože podléhají dějům, jejichž konečným důsledkem je zvýšení koncentrace kationtu NH_4^+ . Zásadami jsou naproti tomu např. amid sodný nebo organické aminy, poněvadž zvyšují koncentraci aniontu NH_2^- . Z obdobných důvodů jsou v kapalném oxidu siřičitém kyselinami např. SOCl_2 či ion Pb^{2+} , zásadami např. MgSO_3 , Na_2O .

Solvotografie je aplikovatelná i na vodné roztoky a představuje vlastně jen určité rozšíření Brønstedovy teorie. Dokladem její platnosti ve vodných roztocích je soubor acidobazických reakcí probíhajících ve vodě.

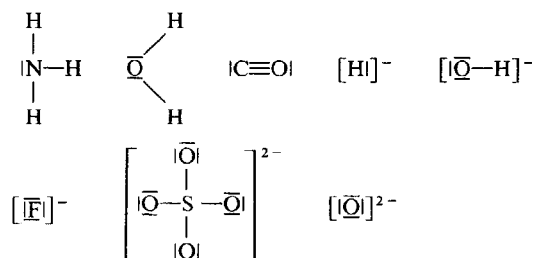
<p><i>Voda</i> (protické rozpouštědlo)</p> <p>Autoionizace rozpouštědla: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \underset{\text{kation}}{\text{H}_3\text{O}^+} + \underset{\text{anion}}{\text{OH}^-}$ rozpouštědla</p>	<p>Příklady ionizace kyseliny: $(\text{H}_3\text{O})\text{ClO}_4 = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{ClO}_4^-$ $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{BO}_3^-$ Příklady ionizace zásady: $\text{NaOH} = \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ Příklady neutralizačního děje: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$ $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ </p>
---	---

● Lewisova teorie kyselin a zásad

Představa kyselosti a zásaditosti látek může být založena na ještě širším a obecnějším základě. Velmi širokou a obecnou definici pojmů kyseliny a zásady podal již roku 1923 Lewis. Jeho koncepce však byla přijata a rozvíjena teprve po roce 1938.

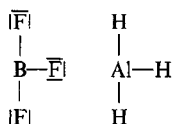
Lewis označuje za *zásadu* každou částici, která má alespoň jeden volný (nevazebný) elektronový pár schopný zprostředkovat vznik kovalentní (donor-akceptorové) vazby s dalším atomem, iontem či jiným atomárním uskupením.

Ve funkci Lewisových zásad jsou schopny vystoupit prakticky všechny molekuly a ionty s nevazebnými elektronovými páry, tedy všechny částice nukleofilní (str. 137), např.

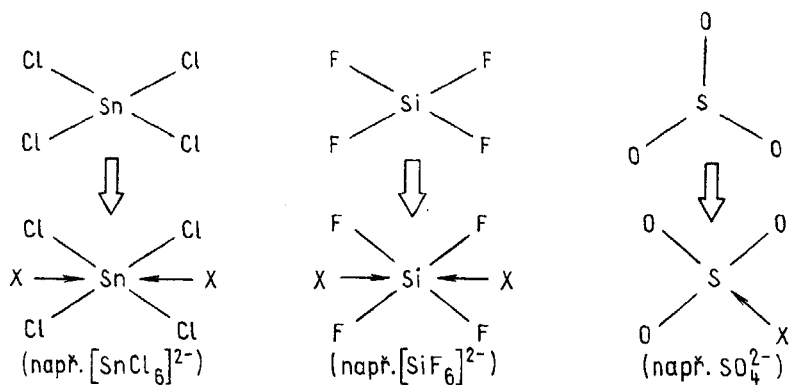


Jako kyseliny chápe Lewis ty částice, které jsou schopné volný elektronový pár zásad využít k tvorbě kovalentní (donor-akceptorové) vazby, již se k bázi připoutají. Lewisovými kyselinami jsou proto všechny elektrofilní částice (str. 137):

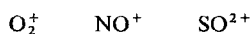
1. elektronově deficitní molekuly, např.



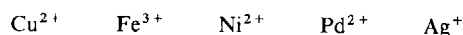
2. molekuly, u nichž se může ještě zvýšit vaznost (koordinací číslo) středového atomu tím, že se do vazby zapojí jeho další AO (nejčastěji orbitály d), např.



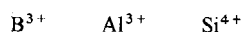
3. molekulové ionty (kationty), např.



4. kationty přechodných kovů, např.

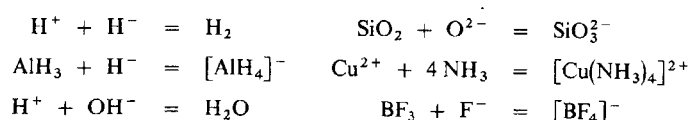


nebo nepřechodných prvků, např.

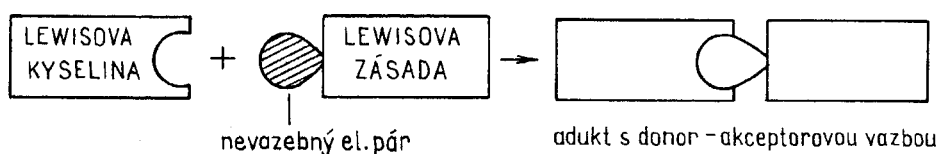


5. molekuly s násobnými vazbami, např. oxid dusnatý, oxid uhličitý nebo oxid siřičitý.

Jako elementární acidobazický děj lze ve smyslu Lewisových představ označit každý takový proces, při němž se vytváří donor-akceptorová vazba mezi dvěma částicemi. Přitom částici nukleofilní přísluší označení „zásada“ a částici elektrofilní označení „kyselina“. Acidobazickými reakcemi jsou tedy např. tyto děje:



Je účelné zapamatovat si zjednodušené vyjádření těchto procesů schématem



Lewisova teorie tím, že připouští, aby do skupiny acidobazických reakcí byly řazeny i procesy, v nichž vystupují částice bez protonů, umožňuje rozšířit pojem kyselosti a zásaditosti do oblasti tavenin, aprotických rozpouštědel aj. Současně je však tento teoretický přístup poněkud nepraktický pro kvantitativní aplikaci na vodné roztoky. Z tohoto důvodu setrváváme prozatím u jistého dualismu ve výkladu acidobazických dějů. Vodné roztoky popisujeme na základě představ protonové teorie, Lewisovy koncepce se naproti tomu běžně využívá při výkladu reakčních mechanismů v anorganické i organické chemii, v chemii koordinačních sloučenin a při objasňování dějů v taveninách a aprotických rozpouštědlech.

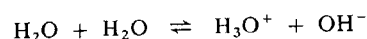
12.2 KVANTITATIVNÍ VYJADŘOVÁNÍ KYSELOSTI A ZÁSADITOSTI LÁTEK

Jako každý chemický proces mají acidobazické reakce vedle své kvalitativní stránky i stránku kvantitativní. Znamená to, že vedle odpovědi na otázku, jak probíhá a v jakých dějích spočívá určitá acidobazická reakce, lze též u každé takovéto reakce vyjádřit, v jaké míře a jak rozsáhle se uskutečňuje.

Poloha rovnováhy acidobazických reakcí může být kritériem acidobazických vlastností výchozích látek. Zaměříme-li se pouze na vodné roztoky (jsou v praxi daleko nejběžnější), máme možnost vyjádřením acidity či bazicity vodného roztoku, v němž se uskutečnila acidobazická reakce, určit rovnováhu, do níž reakce dospěla. Se způsobem vyjadřování acidity a bazicity vodných roztoků kyselin a zásad a s kvantitativním určováním síly kyselin a zásad na základě jednoduchých představ upravené Arrheniovy teorie se seznámíme v tomto oddíle.

● Acidita a bazicita vodných roztoků

I v chemicky čisté vodě probíhá autoionizační (acidobazický) děj



a ustavuje se jeho rovnováha. Z hlediska protonové teorie kyselin a zásad je tento proces acidobazickou reakcí. Rovnováha autoionizační reakce je posunuta výrazně doleva, tedy ve prospěch neutrálních molekul vody, avšak jistá, i když velmi malá část molekul vody je skutečně převedena na ionty H_3O^+ a OH^- . Polohu rovnováhy vyjadřuje rovnovážná konstanta

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad (12-1)$$

I zde je třeba zdůraznit, že vztah (12-1) je zcela přesně splněn pouze pro aktivity iontů H_3O^+ a OH^- , jeho splnění pro koncentrace je jen přibližné.

Hodnota konstanty $K_{\text{H}_2\text{O}}$ při teplotě 25 °C a tlaku 0,1 MPa je přibližně $10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$. Aktivity obou iontů, a tedy přibližně i jejich koncentrace (v mol l^{-1})¹⁾ za těchto podmínek trvale splňují vztah

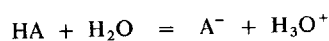
$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \approx 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2} \quad (12-2)$$

V čisté vodě, kde navíc platí podmínka $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$, budou mít koncentrace obou iontů hodnotu

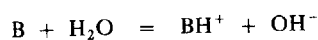
$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &\approx 10^{-7} \text{ mol l}^{-1} \\ [\text{OH}^-] &\approx 10^{-7} \text{ mol l}^{-1} \end{aligned} \quad (12-3)$$

Takovéto prostředí označíme za *neutrální* (tj. ani kyselé, ani zásadité).

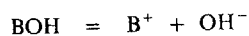
Jiná situace nastane ve vodných roztocích kyselin nebo zásad. Acidobazická reakce kyseliny s vodou bude produkovat ionty H_3O^+ a zvyšovat jejich koncentraci v roztoku. Bude tomu tak proto, že kyselina HA ve vodném roztoku podlehe reakci



při níž ionty H_3O^+ vznikají. Zásady B nebo BOH budou ve svém vodném roztoku naproti tomu reagovat ve smyslu rovnic



nebo



a produkovat do roztoku ionty OH^- . Podmínka (12-2) v jakémkoliv vodném roztoku však musí být neustále splněna. V roztoku kyselin nebo zásad může proto nastat dvojí situace:

1. vodný roztok kyseliny
(kyselé reagující roztok)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}; \quad [\text{OH}^-] < 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$$

2. vodný roztok zásady
(zásaditě reagující roztok)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}; \quad [\text{OH}^-] > 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$$

¹⁾ Lze s výhodou použít i relativní látkové koncentrace, což se ve vztahu (12-2) projeví vymizením rozměru u číselné hodnoty konstanty.

- Pojem pH (a pOH) vodných roztoků

Již Sørensen doporučil používat vztah (12-2) v logaritmované formě

$$\log 10^{-14} \approx \log [\text{H}_3\text{O}^+] + \log [\text{OH}^-] \quad (12-4)$$

a upravit jej na tvar

$$-(-14) \approx -\log [\text{H}_3\text{O}^+] + (-\log [\text{OH}^-]) \quad (12-5)$$

oba členy na pravé straně logaritmického vztahu (12-5) označit symbolem pH a pOH

$$-\log [\text{H}_3\text{O}^+] = \text{pH} \quad -\log [\text{OH}^-] = \text{pOH} \quad (12-6)$$

a vztah (12-5) upravit na tvar

$$14 \approx \text{pH} + \text{pOH} \quad (12-7)$$

Veličinu pH definujeme jako záporný logaritmus aktivity iontů H_3O^+ . Číselná hodnota takto definovaného pH je ovšem ve vodných roztocích velmi blízká (prakticky rovná) zápornému logaritmu relativní látkové koncentrace (str. 231) iontů H_3O^+ .

Splňuje-li veličina pH a zcela analogicky definovaná veličina pOH rovnici (12-7), je zřejmé že při popisu acidobazických procesů ve vodném roztoku vystačíme vždy s určením jedné z těchto veličin, nejčastěji pH.

Vrátíme-li se nyní k popisu acidobazických poměrů ve vodě a vodných roztocích kyselin a zásad, můžeme konstatovat, že hodnoty pH (resp. pOH) se musí pohybovat v těchto oblastech

vodný roztok kyseliny (kysele reagující roztok):	pH < 7; pOH > 7
chemicky čistá voda (neutrálně reagující roztok):	pH = 7; pOH = 7
vodný roztok zásady (zásaditě reagující roztok):	pH > 7; pOH < 7

- Disociační konstanty kyselin a zásad

Každá acidobazická reakce kyseliny HA s molekulami vody produkuje ionty H_3O^+ a je charakterizována rovnovážnou konstantou K_{HA} , zvanou *disociační konstanta kyseliny*:

$$K_{\text{HA}} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \quad (12-8)$$

(rovnovážná konstanta děje $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} = \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$)

Poloha rovnováhy acidobazické reakce kyseliny s vodou závisí na hodnotě disociační konstanty kyseliny K_{HA} a na celkové (tzv. analytické) koncentraci kyseliny c_{HA} . Disociační stupeň α (str. 234) je pro kyseliny typu HA definován vztahy

$$\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_{\text{HA}}} \quad \text{resp.} \quad \alpha = \frac{[\text{A}^-]}{c_{\text{HA}}} \quad (12-9)$$

Uvedené dva definiční vztahy pro α jsou rovnocenné, neboť v roztoku kyseliny platí podmínka plynoucí ze stechiometrie acidobazického děje $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$.

Hodnotu pH vodného roztoku kyseliny lze tedy vypočítat z rovnice

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log (c_{\text{HA}}\alpha) \quad (12-10)$$

Pokud je kyselina silná, tj. je silným elektrolytem, nabývá disociační stupeň hodnoty $\alpha = 1$ a pH roztoku silné kyseliny se vypočítá přímo z rovnice

$$\text{pH} = -\log c_{\text{HA}} \quad (12-11)$$

Silné a velmi silné kyseliny identifikujeme formálně podle hodnoty jejich disociační konstanty K_{HA} , jež je zřetelně větší než 1.

Roztok slabé kyseliny, tedy kyseliny, která je slabým elektrolytem, je disociován jen nepatrně a jeho disociační stupeň α limituje k nule. Do rovnice (12-10) se tedy musí při výpočtu pH roztoku slabé kyseliny dosadit co nejpřesnější hodnota α . Určí se z Kohlrauschovy rovnice (str. 235), jež platí pro $\alpha \ll 1$:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{HA}}{c_{HA}}} \quad (12-12)$$

Rovnice (12-10) přejde po dosazení za α z rovnice (12-12) na tvar

$$\text{pH} = -\log \sqrt{c_{HA} K_{HA}} \quad (12-13)$$

resp. po úpravě

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log c_{HA} + \left(-\frac{1}{2} \log K_{HA}\right) \quad (12-14)$$

Výraz $(-\log K_{HA})$ jsme si zvykli nahrazovat symbolem $\text{p}K_{HA}$, takže zavedením této změny symboliky dostaneme definitivní tvar pro pH roztoku slabé kyseliny

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{HA} - \frac{1}{2} \log c_{HA} \quad (12-15)$$

Slabé kyseliny a kyseliny velmi slabé poznáme formálně velmi dobře podle toho, že mají hodnotu disociační konstanty výrazně menší než 1 ($K_{HA} < 10^{-2}$ až 10^{-3}).

Zcela analogicky jako u kyselin jsou charakterizovány v roztoku rovnováhy acidobazických reakcí zásad. Disociační konstanta zásady je určena vztahem

$$K_{BOH} = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]} \quad (12-16)$$

Disociační stupeň zásad α je definován takto:

$$\alpha = \frac{[B^+]}{c_{BOH}} \quad \text{resp.} \quad \alpha = \frac{[OH^-]}{c_{BOH}} \quad (12-17)$$

Přitom c_{BOH} značí celkovou (analytickou) látkovou koncentraci zásady roztoku.

Není obtížné přesvědčit se výpočtem a úvahou, že pH roztoku zásady může být podle síly zásady počítáno buď ze vztahu

$$\text{pH} = 14 + \log c_{BOH} \quad (\text{pro roztok silné zásady}) \quad (12-18)$$

nebo ze vztahu

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_{BOH} + \frac{1}{2} \log c_{BOH} \quad (\text{pro roztok slabé zásady}) \quad (12-19)$$

Přitom silné zásady mají disociační konstantu K_{BOH} výrazně větší než 1. Slabé zásady mají naproti tomu disociační konstantu zřetelně menší než 1 ($K_{BOH} < 10^{-3}$ až 10^{-2}).

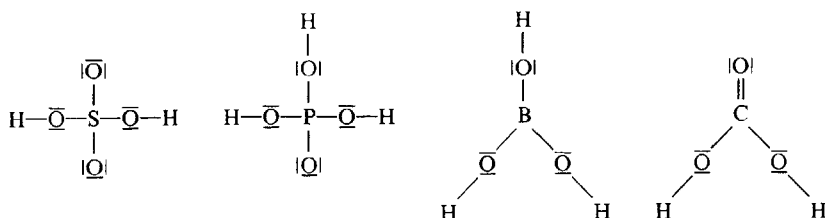
12.3 VZTAHY MEZI STRUKTUROU A ACIDOBAZICKÝMI VLASTNOSTMI LÁTEK

Vydeme-li z představ protonové teorie kyselin a zásad, můžeme vyslovit některá evidentní tvrzení a formulovat empiricky nalezené poznatky o vztazích mezi strukturou látek a jejich acidobazickými vlastnostmi.

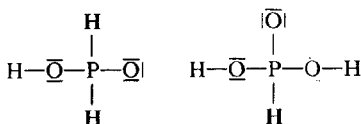
Brønstedovy kyseliny mají v molekule vždy alespoň jediný atom vodíku v oxidačním stavu

+I, který může být (např. v roztoku) heterolyticky odštěpen jako ion H^+ . Látka je přitom tím silnější kyselinou, čím větší sklon k takovému štěpení její molekuly mají. Kyselinami jsou proto např. HCl , HI , H_2S , H_2Se atd. Všechny tyto molekuly mají polární kovalentní vazbu. Methan nebo ostatní uhlovodíky naproti tomu již kyselé nejsou, neboť jejich málo polární vazba $C-H$ podléhá heterolytickému štěpení jen velmi nesnadno.

V ternárních sloučeninách obsahujících kyslík (a samozřejmě i vodík) je příčinou kyselosti látky přítomnost heterolyticky štěpitelné vazby $O-H$. Kyselinami jsou proto např. H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_3BO_3 , H_2CO_3 aj. se strukturami

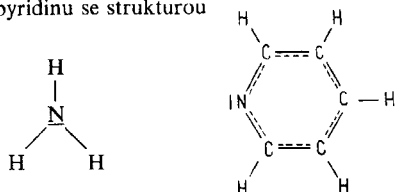


Pokud se v molekule kyslikaté kyseliny vyskytují vedle vazeb $O-H$ též přímá připojení atomu vodíku na středový atom Y, tedy vazby $Y-H$, pak se takto poutané atomy vodíku na kyselosti kyseliny nepodílejí a při acidobazických reakcích se nikdy neodštěpují. Příkladem je dvojice kyselin fosforu H_3PO_2 a H_3PO_3 se strukturami

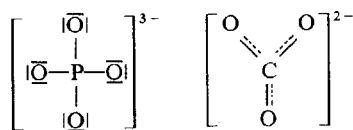


(neionizovatelné atomy H jsou vtištěny tučně).

Příčinou zásaditého chování látek (a tím i příčinou zásadité reakce jejich vodných roztoků) může být to, že látka má ve svých molekulách místa schopná přijímat a poutat ionty H^+ . Prakticky vždy tuto funkci plní volný ne vazebný elektronový pár¹⁾. Zásadami jsou proto molekuly amoniaku nebo pyridinu se strukturou

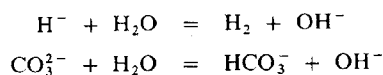


Na jejich volné elektronové páry se mohou zachytit protony z roztoku a vytvořit kation amonný nebo kation pyridinia. Obdobně je zásadou anion fosforečnanový PO_4^{3-} nebo uhličitánový CO_3^{2-} , u nichž mohou být protonizovány volné elektronové páry na některém z kyslíků za vzniku hydrogenufosforečnanového HPO_4^{2-} a hydrogenuhličitánového HCO_3^- aniontu:



¹⁾ Každá Brønstedova zásada je proto současně zásadou Lewisovou (opačné tvrzení však neplatí).

Jinou příčinou zásaditého chování látky v roztoku se může stát skutečnost, že látka, ačkoliv sama proton nepřijímá, se ionizuje vlivem rozpouštědla a teprve jeden ze vzniklých iontů je Brönstedovou zásadou a je schopen poutat protony. Například LiH, Na₂CO₃ nebo KOH udělují svým roztokům alkalickou reakci, neboť ionizují za vzniku aniontů H⁻, CO₃²⁻, OH⁻, které jsou zásadami a s vodou reagují podle rovnic



Zvýšení koncentrace iontů OH⁻ chápeme jako růst bazicity roztoku.

Stojí za povšimnutí, že přítomnost skupiny OH může být příčinou kyselosti molekuly (jestliže skupina má tendenci heterolyticky se štěpit na vazbě O—H) i její bazicity (dochází-li snadno k heterolytickému štěpení vazby B—OH poutající skupinu OH ke zbytku molekuly).

Uvedené jednoduché poznatky spolu s chemickou zkušeností dovolují vyslovovat soudy o aciditě a bazicitě jednotlivých látek. Přitom existují ještě další empirické vztahy a pravidla, která umožňují zhruba odhadnout dokonce i sílu kyselin a zásad na základě znalosti jejich atomové a elektronové konfigurace a postavení zúčastněných prvků v periodickém systému. S nimi se nyní seznámíme.

● Acidita kyselin

Na aciditu bezkyslíkatých (binárních) kyselin působí řada faktorů. Výrazný je vliv rozdílu elektronegativit vodíku a atomu určujícího kvalitu kyseliny. Zvětšování rozdílu znamená zvýšení polarizace vazby, a tím i její větší sklon k heterolytickému štěpení. Proto jsou nízkomolekulární kovalentní hydridy elektronegativních prvků z pravého okraje periodické tabulky (tj. nekovů) kyselinami. Extrémní zvýšení polarizace vazby však posléze zvyšuje její pevnost a snižuje snahu po odštěpení protonu. Fluorovodík není proto nejsilnější kyselinou ze všech kovalentních hydridů. Vliv na to má ovšem i přítomnost vazby vodíkovým můstkem (str. 150) a změny entalpie provázející hydrataci iontů, které vznikají při styku hydridu s vodou.

Souhrnně lze konstatovat, že kyselost kovalentních hydridů vzrůstá v periodické tabulce zleva doprava, jak stoupají hodnoty elektronegativity prvků, ale ve skupinách periodické tabulky kyselost hydridů vzrůstá shora dolů, tedy proti směru vzrůstu elektronegativity.

	vzrůst kyselosti →			
nejslabší z uvedených kyselin	NH ₃	H ₂ O	HF	vzrůst kyselosti
	PH ₃	H ₂ S	HCl	
	AsH ₃	H ₂ Se	HBr	
	SbH ₃	H ₂ Te	HI	← nejsilnější z uvedených kyselin

Nejsilnější kyselina z kovalentních hydridů je HI, nejslabší je NH₃ (k vodě se již chová jako zásada).

Řádové hodnoty disociačních konstant některých binárních kyselin a kyselin pseudobinárních jsou uvedeny v tab. 12-1.

U ternárních kyslíkatých kyselin můžeme jejich kyselost charakterizovanou disociační konstantou do prvního stupně nejlépe odhadnout přímo ze stechiometrických vzorců podle návodu v tab. 12-2.

Tabulka 12-1. Řádové hodnoty disociačních konstant (do I. stupně) binárních a pseudobinárních kyselin (při 20 °C) ve vodě

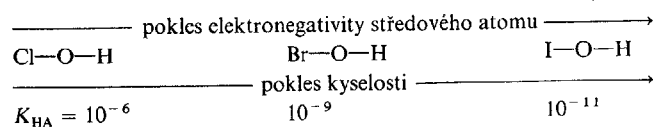
H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te	HF	HCl	HBr	HI	H ₂ O ₂	HCN	HNCO
10 ⁻¹⁴	10 ⁻⁷	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻³	>1	>1	>1	10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁴

Tabulka 12-2. Relace mezi stechiometrickými vzorci ternárních kyslíkatých kyselin a jejich aciditou

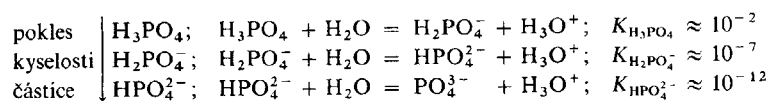
Stechiometrický vzorec	Řádová hodnota disociační konstanty do I. stupně	Slovní vyjádření acidity kyseliny	Příklady kyselin a jejich disociačních konstant
H _n XO _n	10 ⁻⁷	velmi slabé kyseliny	HClO – 10 ⁻⁶ ; H ₄ SiO ₄ – 10 ⁻¹⁰ ; HBrO – 10 ⁻⁹ ; H ₃ BO ₃ – 10 ⁻¹⁰ ; HIO – 10 ⁻¹¹
H _n XO _{n+1}	10 ⁻²	slabé kyseliny	HClO ₂ – 10 ⁻² ; H ₂ CO ₃ – 10 ⁻³ ; H ₂ SeO ₃ – 10 ⁻² ; H ₃ AsO ₄ – 10 ⁻² ; H ₃ PO ₄ – 10 ⁻² ; H ₅ IO ₆ – 10 ⁻² ; HNO ₂ – 10 ⁻³
H _n XO _{n+2}	1	silné kyseliny	H ₂ SO ₄ ; H ₂ SeO ₄ ; HNO ₃
H _n XO _{n+3}	>1	velmi silné kyseliny	HClO ₄ ; HMnO ₄

Vidíme, že nejslabší kyseliny jsou takové, u nichž se shoduje počet atomů kyslíku a atomů vodíku ve stechiometrickém vzorci. Čím méně atomů vodíku ve srovnání s počtem atomů kyslíku molekula kyseliny obsahuje, tím silnější je kyselinou. Z příkladů uvedených v tab. 12-2 je vidět, že tato jednoduchá korelace stechiometrie a acidity kyseliny je u reálných látek poměrně dobře splňována.

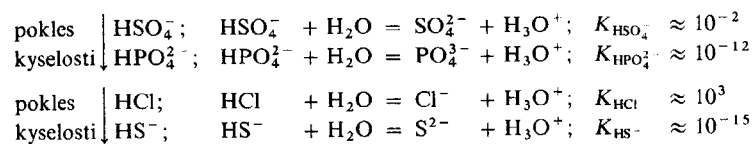
Na aciditu kyslíkatých kyselin má vliv i elektronegativita jejich středového atomu. Například v řadě složené z kyselin typu HXO (X = Cl, Br a I) klesá acidita kyseliny s poklesem elektronegativity atomu X:



U vicesytných kyselin hodnoty disociační konstanty do vyšších stupňů klesají a vzájemně se liší o pět řádů:

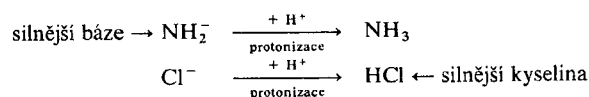


Posléze u izoelektronových částic lišících se od sebe nábojem platí, že kyselější z nich je ta, která má menší záporný náboj:

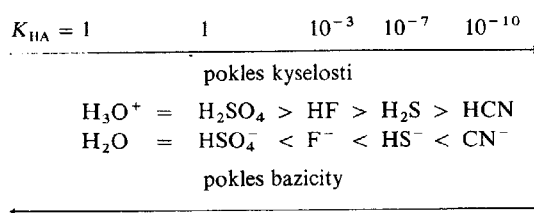


● Bazicitu zásad

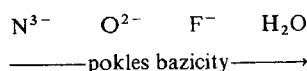
Všechny anionty jsou ve větší či menší míře bazické. Vzájemné relace bazicity můžeme nejlépe posoudit tak, že si představíme srovnávané anionty v jejich protonizované formě a posoudíme kyselost takto vzniklých konjugovaných kyselin. Anion, kterému odpovídá silnější konjugovaná kyselina, je slabší báze. Například porovnáme bazicitu amidového iontu NH_2^- a chloridového iontu Cl^- . Protonizací poskytují molekuly NH_3 a HCl :



Poněvadž HCl je mnohem silnější kyselinou než NH_3 , je NH_2^- zřetelně bazičtější než Cl^- . Obdobně nalezneme pořadí bazicity např. u částic F^- , HS^- , HSO_4^- , CN^- a H_2O . Protonizací poskytují HF , H_2S , H_2SO_4 , HCN a H_3O^+ . Seřadíme-li tyto kyseliny podle klesající kyselosti, dostaneme hledané pořadí bazicity konjugovaných částic:



Anionty lišící se od sebe nábojem lze obvykle seřadit podle velikosti negativního náboje a určit tak pořadí jejich bazicity. Nejbazičtější je anion s největším nábojem. Například částice F^- , O^{2-} , H_2O , N^{3-} seřadíme podle klesající velikosti náboje a dostaneme pořadí bazicity:



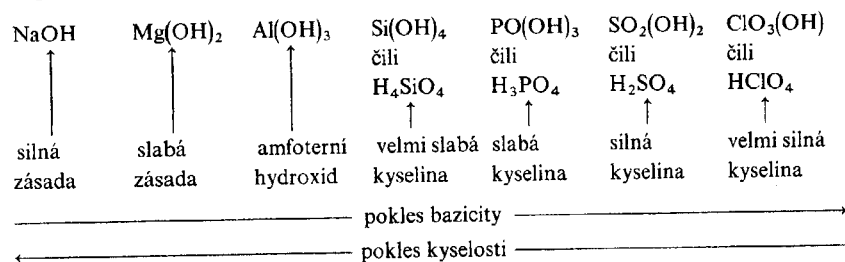
Velmi důležité je porozumět relacím bazicity hydroxidů a oxidů. Hydroxidy a oxidy prvků z levé části periodické tabulky prvků jsou silně bazické. Tyto látky při rozpouštění ve vodě produkují ionty OH^- (hydroxidy disociují, oxidy reagují podle rovnice $\text{O}^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{OH}^-$). Silně ba-

zické hydroxidy a oxidy se vesměs dobře rozpouštějí v kyselinách. K jejich dobré rozpustnosti ovšem postačuje již „kyselost“ vody.

Při postupu v periodické tabulce zleva doprava bazicita hydroxidů a oxidů prvků obecně klesá. Jejich rozpustnost ve vodě je menší nebo velmi malá (str. 238). Rozpustnost v silnějších kyselinách však zůstává zachována (pokud oxid není polymerní nebo nemá velmi kompaktní a pevnou krystalovou mřížku) a objevuje se rozpustnost v roztocích silných zásad. O hydroxidech a oxidech, které mají tyto vlastnosti, říkáme, že jsou *amfoterní*.

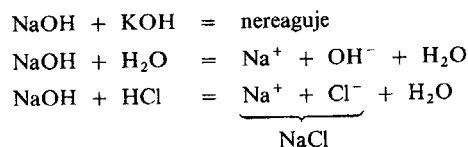
Postupujeme-li v periodické tabulce ještě více doprava, dostáváme se do *oblasti kyslíkatých kyselin a kyselých oxidů prvků*. Tyto látky jsou rozpustné v zásadách a – jsou-li silně kyselé – tedy i ve vodě.

Dokladem všech uvedených tvrzení může být acidobazické chování hydroxosloučenin prvků 3. periody:

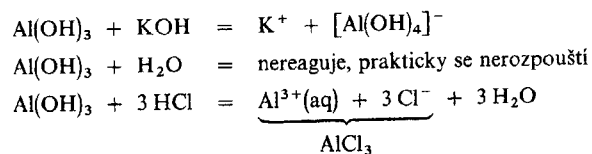


Je velmi důležité uvědomit si chemickou podstatu dějů, které nastávají při rozpouštění bazických, amfoterních a kyselých oxidů a hydroxidů (kyselin) ve vodných roztocích silných zásad, silných kyselin a v samotné vodě.

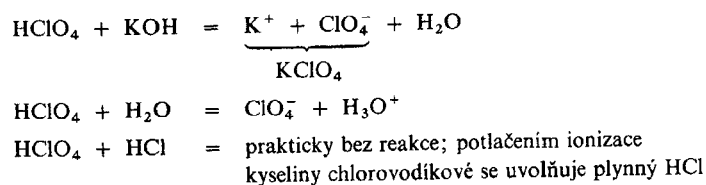
Chování silně bazické látky (např. NaOH):



Chování amfoterní látky (např. Al(OH)₃):

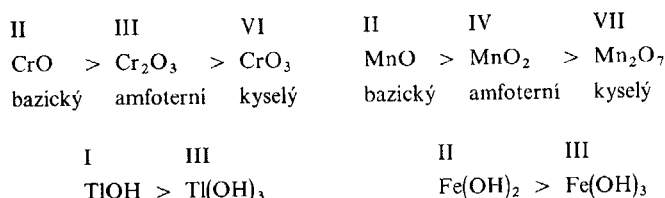


Chování látky silně kyselé (např. HClO₄):



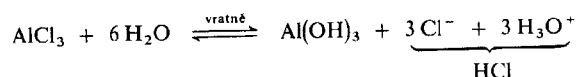
Také vertikální postup v periodické tabulce podmiňuje změnu acidobazických vlastností hydroxidů a oxidů prvků. Ve skupinách vzrůstá bazicita těchto látek shora dolů. Proto je např. KOH poněkud bazičtější než NaOH. Ještě bazičtější je RbOH. Bazicita hydroxidů vápenatého, strontnatého a barnatého je dána řadou $\text{Ca}(\text{OH})_2 < \text{Sr}(\text{OH})_2 < \text{Ba}(\text{OH})_2$. Bazicita oxidů prvků skupiny 4A se mění v řadě $\text{TiO}_2 < \text{ZrO}_2 < \text{HfO}_2$. Obdobně lze formulovat další relaci bazicit $\text{ZnO} < \text{CdO} < \text{HgO}$. Rozdíly v zásaditosti oxidů a hydroxidů přechodných kovů však již nejsou výrazné.

Hydroxidy a oxidy téhož prvku v různých oxidačních stavech se od sebe též zřetelně liší acidobazickými vlastnostmi. Hydroxid nebo oxid prvku v nižším oxidačním stavu je vždy bazičtější. Proto platí např. tyto vztahy bazicit uvedených látek:

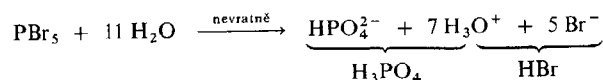


12.4 HYDROLÝZA SOLÍ

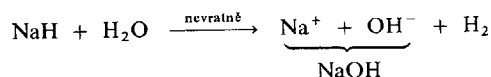
Označení „hydrolyza, hydrolytická reakce“ má v chemii dvojí, i když málo rozdílný význam. V širším slova smyslu se tak souborně označují chemické reakce, které nastávají při styku substrátu s vodou (str. 171) ¹⁾ a mají charakter acidobazického děje, jehož součástí je převod protonů. Tak např. hovoříme o hydrolyze chloridu hlinitého:



hydrolyze bromidu fosforečného:



nebo o hydrolyze hydridu sodného:



Některé z těchto hydrolyz jsou *vratné*, jestliže umělou změnou koncentrací zúčastněných látek lze dosáhnout zpětného děje (děje probíhajícího zprava doleva), jiné jsou *nevratné*, poněvadž některý z produktů odchází z reakční směsi (v našich příkladech H_2 , HBr) a rovnováha v důsledku toho, popř. i v důsledku velké hodnoty rovnovážné konstanty hydrolytického děje, je jednoznačně a trvale posunuta doprava.

V užším slova smyslu chápeme jako hydrolytické děje elementární acidobazické reakce probíhající mezi kationty a anionty na jedné straně a vodou na straně druhé. Tyto procesy jsou součástí již uvedených širše chápaných hydrolytických reakcí, jsou v nich obsaženy, popř. tvoří jejich podstatu.

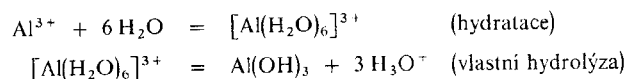
¹⁾ Pokud je atakujícím rozpouštědlem jiná látka než voda, mluvíme o „solvolýze, solvolytické reakci“.

- Hydrolýza kationtů

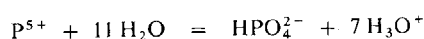
Jako hydrolýza kationtů se označují děje obecného typu (zjednodušeně)



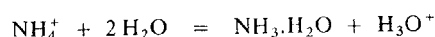
V konkrétních případech mívá hydrolýza kationtu poněkud složitější průběh. Vratná hydrolýza $AlCl_3$ je v podstatě hydrolýzou kationtu Al^{3+} ve smyslu rovnic



Obdobně hydrolýza PCl_5 je v užším slova smyslu hydrolýzou atomu P^V (tj. fiktivního iontu P^{5+}). Má určitý (dosti složitý) reakční mechanismus postupné substituce atomů Cl^{-1} molekulami vody, jež po připoutání k atomu P^V odštěpují protony H^+ . Formálně ji lze vyjádřit celkovou hydrolytickou rovnicí



Uvedme ještě poměrně jednoduchou hydrolytickou reakci kationtu amonného podle rovnice

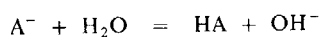


Společným rysem hydrolýzy všech kationtů je tvorba iontů H_3O^+ , jež znamená vzrůst acidity vodného roztoku (pokles pH). Z hlediska představ o posunu chemické rovnováhy to znamená, že hydrolýza kationtů bude probíhat spontánně v alkalickém prostředí. Okyselením roztoku se naopak může hydrolýza kationtů potlačit.

Schopnost hydrolýzovat mají pouze kationty odvozené od slabě bazických hydroxidů, resp. oxidů. Hydrolýza kationtů silných bází, např. Na^+ , K^+ , Ba^{2+} vůbec neprobíhá.

- Hydrolýza aniontů

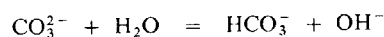
Hydrolýza aniontů probíhá podle rovnic



Jejím příkladem může být proces hydrolýzy hydridového aniontu podle rovnice



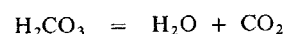
nebo hydrolýza uhličitanového aniontu



která může pokračovat (v dostatečně kyselém prostředí) hydrolýzou hydrogenuhličitanového aniontu:



Následuje rozpad:



Dalším příkladem je hydrolýza kyanidového iontu:



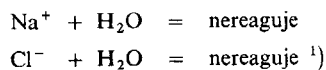
Procesy hydrolýzy aniontů mají opět společný znak, a to produkci iontů OH^- do vodného roztoku a vzrůst jeho bazicity (zvýšení pH). Hydrolýza aniontů je tedy podporována a prohlubována

umělým zvýšením kyselosti vodného roztoku. Alkalizace roztoku naopak hydrolyzu aniontů potlačuje.

Hydrolyzy jsou schopny výhradně anionty slabých kyselin. Hydrolyza aniontů silných kyselin např. ClO_4^- , Cl^- , HSO_4^- ve vodném roztoku nenastává.

● **Hydrolyza v roztocích solí**

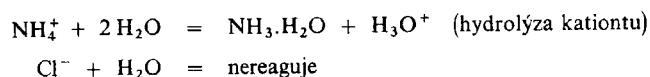
Sůl silné kyseliny a silně bazického hydroxidu, např. NaCl, vytváří v roztoku elektrolytickou disociací systém iontů Na^+ a Cl^- . Ani jeden z těchto dvou druhů iontů nehydrolyzuje. Oba ionty se ve vodném roztoku pouze hydratují.



Jelikož v systému neprobíhá žádný hydrolytický děj, který by měl vliv na hodnotu pH tohoto systému, je pH vzniklého roztoku dáno autoionizací vody a má hodnotu 7 (roztok je neutrální).

Jiná situace vzniká, když je sůl rozpouštěná ve vodě buď solí slabé kyseliny, nebo solí málo bazického hydroxidu.

Jde-li o sůl slabé zásady a silné kyseliny, např. o NH_4Cl , dochází po rozpadu jeho iontové mřížky na ionty NH_4^+ a Cl^- k této reakci:



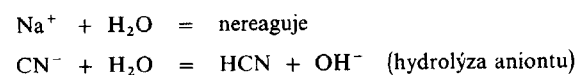
Acidita roztoku vzrůstá (jeho pH se snižuje). Kation NH_4^+ odvozený od slabě bazického hypotetického „hydroxidu amonného“ NH_4OH hydrolyzuje a jeho hydrolyza je příčinou vzrůstu koncentrace iontů H_3O^+ v systému.

pH roztoku solí silné kyseliny a slabé zásady se ustaví na hodnotě dané vztahem

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2}\text{p}K_{\text{BOH}} - \frac{1}{2}\log c_s \quad (12-20)$$

kde $\text{p}K_{\text{BOH}}$ je pro náš případ disociační konstanta NH_4OH a c_s je látková koncentrace NH_4Cl v roztoku, jehož pH počítáme.

Pokud jde o pH roztoku solí silné zásady a slabé kyseliny, je situace obdobná jako v předchozím případě. Například roztok NaCN disociuje na ionty Na^+ a CN^- , které reagují s vodou takto:



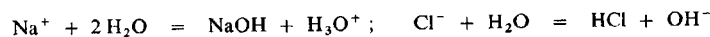
Hydrolyzuje tedy pouze anion slabé kyseliny kyanovodíkové. Jeho hydrolyza znamená vzrůst bazicity roztoku, tj. zvýšení pH.

Hodnota pH roztoku solí slabé kyseliny a silné zásady je dána vztahem

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{p}K_{\text{HA}} + \frac{1}{2}\log c_s \quad (12-21)$$

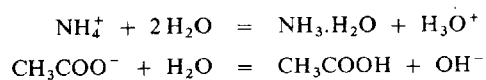
kde K_{HA} je – v případě hydrolyzy NaCN – disociační konstanta kyseliny kyanovodíkové a c_s je látková koncentrace NaCN v roztoku.

¹⁾ Je zcela nesprávné předpokládat děje typu



neboť rovnováha je v těchto případech posunuta stoprocentně doleva.

Posledním možným případem, který musíme uvážit, je hydrolytické chování soli slabé kyseliny a slabé zásady. Takovou látkou je např. octan amonný. Oba jeho ionty hydrolyzují:



Vliv těchto dvou reakcí na změnu pH roztoku je protichůdný, a je-li síla kyseliny srovnatelná se silou zásady, zůstává roztok v podstatě neutrální. Při výraznějším rozdílu mezi silou kyseliny a silou zásady se pH roztoku poněkud mění.

Hodnota pH roztoku soli slabé kyseliny a slabé zásady je dána vztahem

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}\text{p}K_{\text{HA}} - \frac{1}{2}\text{p}K_{\text{BOH}} \quad (12-22)$$

13 Elementární nekovy

Pouze menší část chemických prvků jsou nekovy. Chemické vlastnosti nekovů a jejich sloučenin jsou však mimořádně pestré a bohaté. Chemie nekovů tvoří přirozený základ anorganické chemie jako celku.

V této kapitole si povšímneme rozšíření a surovinových zdrojů nekovových prvků, popíšeme jejich přípravu a výrobu v elementární formě (tj. ve formě tzv. singulárních sloučenin, v nichž jsou atomy prvku sloučeny vzájemně mezi sebou) a jejich strukturu a fyzikální vlastnosti.

● Relativní zastoupení nekovů v přírodě

Příroda, která je člověku dostupná a může být využita jako zdroj surovin, se skládá z těchto čtyř částí:

1. *litosféry* (zemské kůry), tvořené převážně křemičitanovými horninami, řídkými horninami a minerály sulfidickými, oxidickými a dalšími,
2. *hydrosféry* (vodního obalu Země), v níž jsou kromě vody soustředěny rozpustné sloučeniny vyloužené v průběhu věků ze svrchních vrstev litosféry,
3. *atmosféry* (plynného obalu Země), obsahující plynné složky, které se vytvořily a vytvářejí při geologických i biologických procesech,
4. *biosféry*, která je souborem všech živých organismů, organických látek a zbytků živočišných a rostlinných těl.

Tabulka 13-1. Poměrné zastoupení nejrozšířenějších prvků v přírodě (hodnoty jsou udány v hmotnostních procentech)

Atomové číslo	Prvek	Zastoupení
8	O	49,50
14	Si	25,80
13	Al	7,57
26	Fe	4,70
20	Ca	3,38
11	Na	2,63
19	K	2,41
12	Mg	1,95
1	H	0,88
22	Ti	0,41
	celkem	99,23
	ostatní prvky	0,77

Zastoupení první desítky nejrozšířenějších prvků (kovů i nekovů) v přírodě, tj. v jejich čtyřech uvedených částech, ukazuje tab. 13-1.

Je vidět, že *příroda je tvořena převážně prvky nízkých atomových čísel, tedy prvky poměrně lehkými*. Z nekovů se v prvé desítce nejčastěji se vyskytujícími prvky objevuje *kyslík, vodík* a polokov *křemík*. Kyslík je ovšem prvkem daleko nejrozšířenějším. Jeho velké rozšíření není dáno jen jeho přítomností v atmosféře (O₂) a hydrosféře (H₂O), ale především vyplývá z toho, že spolu s křemíkem tvoří oxid křemičitý a křemičitany, které jsou hlavními komponentami litosféry.

Celkový přehled o rozšíření všech nekovů v přírodě podává tab. 13-2. Je v ní znázorněna část periodického systému prvků tvořená nekovy (popř. polokovy) spolu s přibližným údajem o jejich relativním zastoupení v přírodě, vyjádřeném hmotnostními zlomky v procentech.

Tabulka 13-2. Poměrné zastoupení nekovů v přírodě
(hodnoty jsou udány v hmotnostních procentech)

$8,8 \cdot 10^{-1}$ H					$4,2 \cdot 10^{-7}$ He
$1,6 \cdot 10^{-3}$ B	$8,7 \cdot 10^{-2}$ C	$3,0 \cdot 10^{-2}$ N	49,5 O	$2,8 \cdot 10^{-2}$ F	$5,0 \cdot 10^{-7}$ Ne
	25,8 Si	$9,0 \cdot 10^{-2}$ P	$4,8 \cdot 10^{-2}$ S	$1,9 \cdot 10^{-1}$ Cl	$3,6 \cdot 10^{-4}$ Ar
			$8,0 \cdot 10^{-5}$ Se	$6,0 \cdot 10^{-4}$ Br	$1,9 \cdot 10^{-8}$ Kr
			$1,0 \cdot 10^{-6}$ Te	$6,0 \cdot 10^{-6}$ I	$2,4 \cdot 10^{-9}$ Xe
			$2 \cdot 10^{-14}$ Po	$3 \cdot 10^{-14}$ At	$6 \cdot 10^{-16}$ Rn

Pořadí prvků podle jejich relativního zastoupení by se zásadně změnilo, kdybychom do bilance zahrnuli i odhadované složení zemského nitra (které obsahuje především prvky Fe, O, Mg, Si, S, Ni, Ca, Al, Co, Na *atd.*). Zastoupení prvků na Zemi je také výrazně odlišné od odhadovaného složení vesmíru, kde daleko převládá obsah nejtěžších prvků, vodíku a helia.

Rozsah a četnost použití prvku a jeho sloučenin v technické praxi nebývají vždy úměrné jeho relativnímu zastoupení v přírodě. Mnohé dosti rozšířené prvky netvoří samostatné technicky významné minerály a jsou přítomny jen v malé koncentraci v některých horninách jako příměsi (*prvky dispergované*), takže jsou přes své značné rozšíření technicky obtížně dostupné. Naopak jiné prvky celkově třeba v přírodě málo zastoupené se vyskytují nahromaděny v ložiskách a získávají se poměrně snadno (*prvky kumulované*).

Záleží také na obtížnosti chemického procesu, kterým se prvek ze suroviny získává. Je samozřejmé, že objem výroby prvku a jeho sloučenin je v dané etapě technického rozvoje závislý především na tom, jak jsou tyto látky momentálně technicky významné, zda mají vlastnosti, jichž se může účelně využívat.

Nekovy jako celek patří k poměrně rozšířeným a snadno dostupným prvkům, dobře se izolují a technologie jejich výroby i výroby většiny jejich sloučenin je dobře propracována.

Tabulka 13-3 přináší přehled odhadovaných hmotností jednotlivých nekovů, jež člověk v elementární formě nebo ve formě sloučenin exploatuje z přírody během jednoho roku (údaje platí pro léta 1972 až 1978).

Tabulka 13-3. Odhadovaná roční celosvětová spotřeba nekovových prvků (hodnoty jsou udány v tunách)

		10 ⁷ H			10 He
10 ⁵ B	10 ⁸ C	10 ⁸ N	?	10 ⁴ F	?
	10 ⁸ Si	10 ⁷ P	10 ⁸ S	10 ⁷ Cl	?
			10 ³ Se	10 ⁴ Br	?
			10 ² Te	10 ³ I	?
			0 Po	0 At	?
					?
					Rn

13.1 ELEMENTÁRNÍ VODÍK

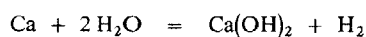
Nesloučený (molekulární i atomární) vodík se vyskytuje v horních vrstvách zemské atmosféry, jeho koncentrace v blízkosti zemského povrchu je mizivá. Je součástí plynů provázejících ropu a obsahují jej i plyny okludované na některých horninách.

Běžně se vodík v přírodě vyskytuje sloučen na vodu; je také součástí molekul uhlovodíků a jiných organických látek biologického původu. I některé anorganické látky vyskytující se v přírodě (krystalohydráty, hydroxidy, hydrogensoli, kyseliny aj.) obsahující vázaný vodík.

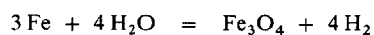
● Příprava vodíku¹⁾

Vodík lze připravit těmito způsoby:

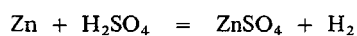
A. Reakcí elektropozitivních kovů (alkalických kovů, kovů alkalických zemin apod.) s vodou podle rovnic



popř. reakcí dalších, méně ušlechtilých kovů s vodní párou

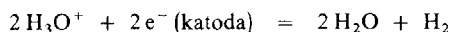


nebo s vodnými roztoky zředěných netěkavých kyselin a hydroxidů:

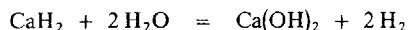


¹⁾ Viz poznámku k odst. Výroba vodíku.

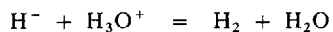
B. *Elektrolýzou vody* (přesněji elektrolýzou vodivého vodného roztoku kyseliny nebo zásady):



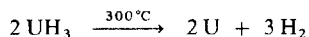
C. *Rozkladem iontových hydridů* (str. 220) vodou:



Děj je synproporcionací iontů H^- a H_3O^+ :

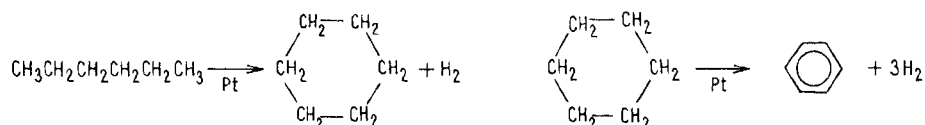


D. Velmi čistý vodík lze připravit *tepelným rozkladem některých hydridů přechodných kovů*:

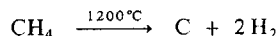


● **Výroba vodíku¹⁾**

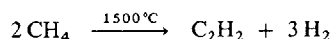
A. Významným průmyslovým zdrojem čistého vodíku je *hydroformylační proces*. Jeho součástí je dehydrogenace nasycených a alicyklických uhlovlků za vzniku aromatů, např.



Obdobně je zdrojem vodíku *termické štěpení methanu* (zemního plynu):

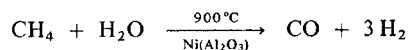


kdy vedle H_2 vzniká další důležitý produkt – *amorfni uhlík* (saze). Při *krakování methanu* (uhlovlků), při němž se část CH_4 spaluje, aby se dosáhlo potřebné teploty, se reakci

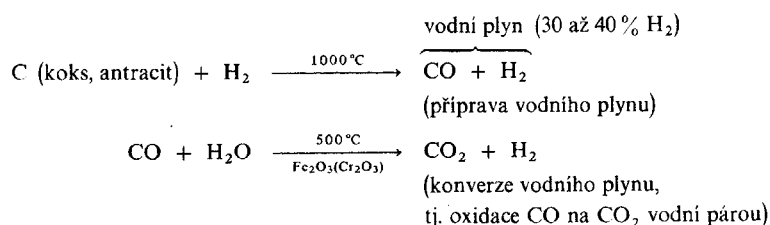


opět získává plynná směs obsahující vodík.

Za teploty 700 až 1000 °C lze uskutečnit *reakci (oxidaci) uhlovlků s vodní párou*, při níž vzniká CO a H_2 . Například methan reaguje podle rovnice

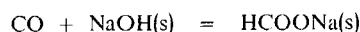


B. Plynnou směs velmi bohatou na vodík lze získat *konverzí tzv. vodního plynu*:

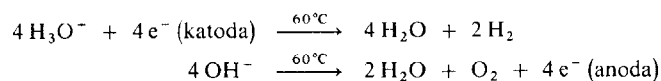


¹⁾ V odstavcích nazvaných „příprava prvku“ se uvádějí převážně laboratorní a malokapacitní způsoby jeho izolace. V odstavcích „výroba prvku“ se podává přehled způsobů jeho velkokapacitní průmyslové výroby.

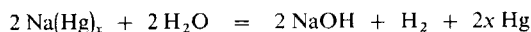
Vzniklý CO_2 se odděluje v plynné fázi vypíráním vodou a roztokem KOH ; zbytky CO se odstraní reakcí



C. *Elektrolýza vody*, jejíž vodivost byla zvýšena přidávkou elektrolytu (NaOH , KOH), vede k získání velmi čistého (99,5%ního) vodíku na katodě a kyslíku na anodě



Táž katodová reakce probíhá i při elektrolýze roztoku NaCl sloužící k výrobě NaOH nebo NaClO . Pokud se NaOH vyrábí tzv. amalgámovým způsobem, rozkládá se elektrolyticky připravený sodíkový amalgám Na(Hg)_x reakcí s vodou:



Současně s roztokem NaOH je tak vyráběn plynný vodík.

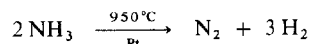
D. Plyn získaný *suchou destilací černého uhlí* při výrobě koksu, resp. svitplynu má obvykle toto přibližné složení: 50 % H_2 , 25 % CH_4 , 12 % N_2 , 8 % CO a zbylých 5 % jsou těžké uhlovodíky, CO_2 , O_2 aj. Je dobrým zdrojem vodíku. Všechny jeho komponenty lze oddělit buď vypíráním, nebo se mohou zkapalňovat postupným snižováním teploty plynů až na -200°C . V podstatě jedinou nekapalnou složkou zůstane H_2 .

E. Méně běžná je dnes již výroba vodíku *reakcí železa s vodní párou*:



Vzniklý Fe_3O_4 se redukuje (regeneruje) vodním plynem na elementární Fe .

F. Výjimečně lze pro malou místní spotřebu získávat vodík z *amoniaku katalytickým termickým štěpením*:



Běžně se však amoniak vyrábí naopak syntézou z elementárního dusíku a vodíku. Asi dvě třetiny veškerého ve světě vyráběného vodíku se spotřebovávají právě pro výrobu NH_3 .

● Struktura elementárního vodíku

Vodík tvoří dvouatomové molekuly H_2 , jejichž atomy jsou vzájemně poutány kovalentní vazbou. Podrobný výklad vazby v molekule H_2 jsme již uvedli (str. 83). Mezimolekulové van der Waalovy síly jsou u vodíku mimořádně malé, neboť elektronový systém molekuly je slabě polarizovatelný, molekula nemá dipól a má malou hmotnost. Vodík proto patří mezi *těžko zkapalnitelné (permanентní) plyny*. Má bod varu $-252,8^\circ\text{C}$; pod touto teplotou je bezbarvou pohyblivou kapalinou, při $-259,2^\circ\text{C}$ tuhne na průhlednou bezbarvou krystalickou látku. Molekuly vodíku jsou v tuhé fázi uspořádány do kompaktní hexagonální mřížky.

13.2 VZÁCNÉ PLYNY

Vzácné plyny se v přírodě vyskytují *výhradně v elementárním stavu*. Jsou obsaženy ve *vzduchu*, avšak – jak naznačuje jejich název – ve velmi malém množství. Pouze zastoupení argonu je výraznější. Hmotnostní zlomek (vyjádřený v procentech) vzácných plynů ve vzduchu:

He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
$7,2 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	1,29	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	10^{-17}

Radon, jehož koncentrace ve vzduchu je nepatrná, se tvoří v přírodě *radioaktivním rozpadem* Ra. *Helium* je ve větších množstvích (až 8 %) obsaženo v některých ložiskách *zemního plynu*, popř. je *okludováno na některých minerálech*. V obou těchto případech pochází helium z radioaktivního rozpadu a vzniká tím, že částice α (heliová jádra), vyzařené radioaktivním nuklidem, připoutávají dvojici elektronů a mění se tak v atomy helia.

- Příprava vzácných plynů

Laboratorně lze získat poměrně čistý Ar (se stopami ostatních vzácných plynů) ze *vzduchu* tak, že suchý a bezprašný vzduch se chemickou cestou zbaví přítomného kyslíku (např. reakcí $2\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{CuO}$) a dusíku (např. reakcí $3\text{Mg} + \text{N}_2 = \text{Mg}_3\text{N}_2$). Tento postup se však v laboratoři běžně neuvádí a dává se přednost průmyslově vyráběnému plynu.

- Výroba vzácných plynů

A. Izolace vzácných plynů ze vzduchu spočívá v jímání a dělení některých frakcí při *destilaci zkapalněného vzduchu*. Kombinací fyzikálních postupů (adsorpce a desorpce frakcí na aktivním uhlí, silikagelu, molekulových sítích za nízké teploty) a postupů chemických (reakce O_2 s Cu, H_2O s P_2O_5 a KOH , N_2 s Mg apod.) se tyto frakce dělí a čistí podle toho, k jakému účelu jsou určeny.

B. K získávání *helia* je vhodným zdrojem *zemní plyn*. Pokud ho obsahuje více než 0,2 obj.%, je výroba ekonomická. Spočívá ve frakční kondenzaci všech méně těkavých složek *zemního plynu* a v dočištění zbylého surového helia již uvedenými fyzikálními a chemickými postupy.

C. *Radon* se získává z preparátů *radnatých solí* (chloridu radnatého), které po delším uzavření v evakuovaném prostoru vytvoří směs obsahující Rn, H_2 a O_2 . Vodík i kyslík se oddělí chemicky. Znečištěný radioaktivní radon se vymrazí kapalným dusíkem nebo se čistí sorpcí na aktivním uhlí. Pro lékařské účely se pak radon komprimuje do skleněných trubic.

- Struktura vzácných plynů

Elektronová konfigurace vzácných plynů způsobuje, že jejich atomy jsou k sobě chemicky netečné. Všechny vzácné plyny tvoří pouze jednoatomové molekuly, van der Waalovy mezimolekulové síly jsou v průměru velmi malé a vzrůstají od helia k radonu. Svědčí o tom i hodnoty bodů tání a bodů varů jednotlivých plynů.

Vzácné plyny si samozřejmě i v kondenzovaném stavu, tj. jako tuhé a kapalné, zachovávají svou bezbarvost a elektrickou nevodivost. Zvláštní fyzikální vlastnosti se projevují u kapalného helia při teplotách nižších než 2,178 K. Tomuto jeho skupenskému stavu říkáme *helium II*. Helium v této formě je supratekuté, má extrémně velkou tepelnou vodivost a projevuje se u něho i řada dalších neobyčejných fyzikálních vlastností. Popis a objasnění kvantově mechanické podstaty těchto jevů jsou jedním z významných výsledků práce teoretického fyzika Landaua.

13.3 ELEMENTÁRNÍ FLUOR

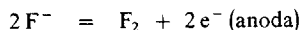
Nejběžnějším minerálem užívaným jako surovina pro výrobu fluoru a jeho sloučenin je *kazivec (fluorit) CaF₂*. Dalšími minerály jsou: *kryolit Na₃AlF₆* a *fluoroapatit Ca₅F(PO₄)₃*. V *poruchových vodách* a ve *vodě oceánů* jsou obsaženy v malé koncentraci *fluoridy*. Elementární prvek se v přírodě nevyskytuje.

- Příprava fluoru

Ve svých sloučeninách se fluor nevyskytuje v kladných oxidačních stavech, nýbrž pouze jako F^{-1} . Elementární fluor tedy lze připravit pouze oxidací $\text{F}^{-1} \rightarrow \text{F}^0$. Poněvadž žádný che-

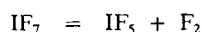
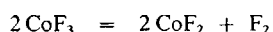
mický systém nemá dostatečný redoxní potenciál k uskutečnění této přeměny, musí se využívat výhradně proces anodické oxidace. Vedle toho je ovšem možné dosáhnout uvolnění elementárního fluoru termicky vyvolanou vnitřní oxidačně-redukční změnou některých jeho sloučenin.

A. *Elektrolytická příprava* fluoru spočívá v elektrolýze roztavené směsi fluoridu alkalického kovu (např. KF) a fluorovodíku. Elektrolyzuje se při teplotách do 300 °C v ocelovém elektrolyzáru, jehož vnitřní plochy jsou chráněny vrstvou slitiny Cu a Ni (tzv. Monelovým kovem). Na niklové anodě se vyvíjí plynný fluor:



Vodík, tvořící se na železné katodě od anodového prostoru oddělené diafragmou, nesmí přijít do styku s fluorem, neboť by došlo k jejich explozivnímu sloučení.

B. *Termicky iniciovaná vnitřní oxidačně-redukční změna* u některých fluoridů (takových, v nichž elektropozitivní partner fluoru má vysoké a nestálé oxidační číslo) může být též zdrojem laboratorně připravovaného fluoru:



Takto získaný fluor je velmi čistý.

● Výroba fluoru

Průmyslově se fluor rovněž vyrábí *elektrolýzou*. Z fluoritu CaF_2 se působením silné minerální kyseliny uvolní plynný HF, připraví se jeho draselná sůl KF a směs fluorovodíku a fluoridu draselného (o poměru molů 1:1 až 3:1) se elektrolyzuje způsobem popsaným v předchozí odstavci. Získaný fluor se čistí vymražením a absorpcí (obsahuje HF, O_2 , N_2 , H_2O , CF_4 , CO, O_3 , OF_2). Plní se do tlakových nádob.

13.4 ELEMENTÁRNÍ CHLOR, BROM A JOD

Nejrozšířenější z této trojice halogenů je *chlor*. V přírodě je obsažen převážně v minerálech, které se vytvořily odpařením mořské vody. Je to především *halit* NaCl. Menší technický význam mají *sylnit* KCl, *karnalit* $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a *kainit* $\text{KMgClSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Chlor je obsažen i v horninovém minerálu *chlorapatitu* o přibližném složení $\text{Ca}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$. Významným zdrojem chloridů je *mořská voda*. Elementární chlor se v přírodě pro svou značnou reaktivitu nevyskytuje. Jedinou výjimku tvoří *sopečné plyny*, v nichž může být elementární chlor v malé koncentraci obsažen.

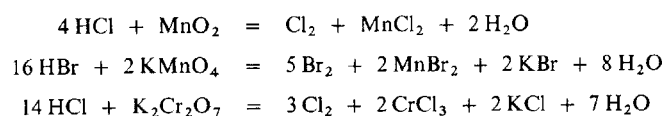
Samostatné minerály obsahující *brom* sice existují, ale pro svou vzácnost nemají technický význam. Zdrojem bromu jsou proto *bromidy* obsažené jako příměsi v některých *chloridech* a *v mořské vodě*. Elementární brom se v přírodě nevyskytuje.

Jod je přítomen ve velmi malém množství opět *v mořské vodě* a *ve vodě provázející ropná ložiska*. Zvýšený obsah zjišťujeme *v tělech některých mořských organismů* (řasách, chaluhách, mořských houbách) a *ve zbytcích těchto organismů* (mořských jílech). Technicky významný je výskyt *jodičnanů* v ložiskách *chilského ledku*¹⁾ (až 2% NaIO_3).

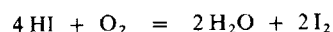
¹⁾ Hlavní součástí chilského ledku je NaNO_3 .

● Příprava chloru, bromu a jodu

A. Halogeny lze získat oxidací halogenidů nebo halogenovodíků, např.

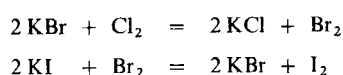


Jodovodík lze dobře oxidovat vzduchem:

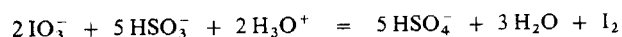


Obdobná reakce chlorovodíku je možná jen za katalýzy (CuCl_2). Halogenovodíky jsou ve všech uvedených reakcích buď přímo výchozími látkami, nebo vznikají v jejich průběhu protonizací halogenidových iontů působením kyselin.

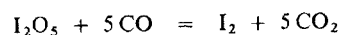
Oxidovadlem halogenidů může být i jiný elementární halogen. Platí, že lehčí halogen vytěsňuje těžší, např.



B. Redukcí kyslíkatých sloučenin halogenů (obsahujících halogen v kladném oxidačním stavu) lze též dospět k elementárním halogenům, např. redukcí jodičnanu siřičitanem v kyselém prostředí podle rovnice

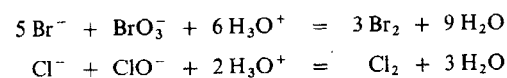


nebo reakcí I_2O_5 s oxidem uhelnatým:

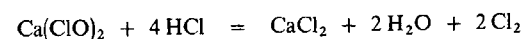


Kyslíkaté sloučeniny lehčích halogenů lze redukovat halogeny těžšími a dosáhnout tak v tomto případě vytěsnění lehčího halogenu těžším.

C. Oba postupy uvedené ad A a B lze výhodně spojit a připravovat halogeny reakcemi synproporcionačními, např.

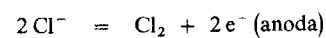


Poslední uvedená reakce je velmi běžným způsobem přípravy chloru při zkrápění chlorového vápna (jehož účinnou složkou je $\text{Ca}(\text{ClO})_2$) kyselinou chlorovodíkovou:



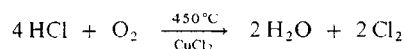
● Výroba chloru

A. Elementární chlor se dnes získává především jako vedlejší (avšak žádaný) produkt při elektrolytické výrobě hydroxidů alkalických kovů. Na grafitové anodě se reakcí



tvoří plynný chlor, jímá se a odvádí se tak, aby nereagoval s hydroxidem tvořícím se v roztoku v katodovém prostoru.

B. Všechny ostatní a nyní nepříliš využívané technologie výroby chloru jsou založeny na oxidaci chlorovodíku nitrosnými plyny, kyselinou dusičnou nebo vzdušným kyslíkem. Poslední z uvedených dějů probíhá podle rovnice



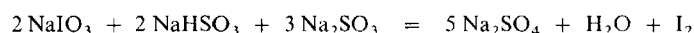
a bývá nazýván *Deaconův proces*. Jeho původní technický význam poklesl, avšak stále se ještě uplatňuje např. tam, kde je třeba zužítkovat odpadní chlorovodík.

- Výroba bromu

Matečné louhy po krystalizaci chloridů (zpracování halitu, karnalitu apod.) a *mořská voda* jsou zdrojem bromidů. Po zahuštění (na obsah nejméně 0,2 až 0,5 g Br v 1 litru roztoku) a okyselení (H_2SO_4) těchto roztoků se *plynným chlorem* vytěšňují páry bromu. Po z kondenzování se znovu destilují a popř. čistí chemickou cestou.

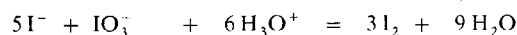
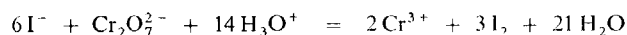
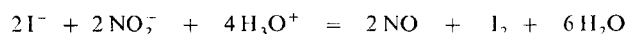
- Výroba jodu

A. Hlavním zdrojem elementárního jodu jsou *matečné louhy po zpracování chilského ledku*. Jodičnan sodný v nich obsažený se redukuje působením hydrogensířičitanu a sířičitanu sodného ve vodném roztoku podle rovnice



Získaný surový jod se čistí sublimací.

B. Jod přítomný ve formě *jodidů ve vodném výluhu popelu mořských chaluž a ve vodě provázející ropná ložiska*, popř. též v některých *přírodních solankách* se získává oxidací dusitanem, dichromanem, jodičnanem nebo jiným vhodným oxidačním činidlem v kyselém prostředí podle rovnic



Vyloučený jod se buď zachycuje na aktivním uhlí, nebo se extrahuje do petroleje a potom se přečistí chemickou cestou. Čištění spočívá v redukcí (působením Na_2SO_3) elementárního jodu na jodid, v extrakci jodidu do vodného výluhu a v opětné oxidaci jodidů na elementární jod.

- Struktura elementárních halogenů

Halogeny tvoří dvouatomové molekuly. Výklad kovalentní vazby v těchto homonukleárních molekulách (jmenovitě u F_2) jsme podali na str. 92. Vazebné poměry u všech ostatních halogenů jsou analogické. Mezimolekulové síly vzrůstají v řadě $\text{F}_2 < \text{Cl}_2 < \text{Br}_2 < \text{I}_2$, jak o tom svědčí body tání a body varu elementárních halogenů. Halogeny v tuhém skupenství mají zachované dvouatomové molekuly, jež jsou pravidelně uspořádány do krystalové mřížky. Elementární halogeny jsou tedy typické nízkomolekulární látky.

13.5 ASTAT

Ostřelováním atomů bismutu částicemi α o velké energii byl připraven izotop astatu ${}^{211}_{85}\text{At}$:



Izotop je radioaktivní ($\tau_1 = 7,5 \text{ h}$). Jaderná reakce jeho přípravy byla uskutečněna a ověřena teprve v roce 1940. Později byly připraveny i další izotopy astatu, jež jsou však velmi nestálé.

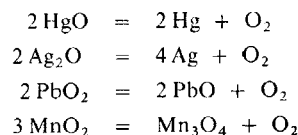
V přírodě je astat rozšířen velmi málo. Jeho nuklidy se tvoří jen přechodně při *radioaktivním rozpadu některých prvků*. Samy se opět dále rozpadají. Chemické chování astatu bylo zkoumáno speciální technikou vhodnou pro práci s mikrokvantou prvku. V technické chemické praxi astat dosud nenalezl uplatnění.

13.6 ELEMENTÁRNÍ KYSLÍK

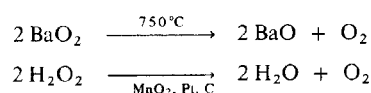
Je nejrozšířenějším prvkem v přírodě nás obklopující. Vyskytuje se jako *elementární prvek* (v atmosféře) nebo ve formě svých *sloučenin s křemíkem a s dalšími prvky* (v litosféře) a ve formě *vody* (v hydrosféře). V atmosféře je přítomen převážně ve formě molekul O_2 , ve vyšších vrstvách též jako molekuly O_3 (ozon). Ve výškách nad 50 až 70 km se kyslík vyskytuje i ve své atomární formě.

● Příprava kyslíku

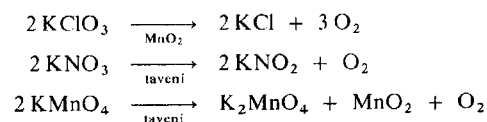
V laboratorním měřítku lze připravit elementární kyslík řadou různých chemických reakcí. A. Snadno probíhá *tepelný rozklad některých oxidů* (oxidů těžkých kovů):



peroxidů (termicky i katalyticky), např.

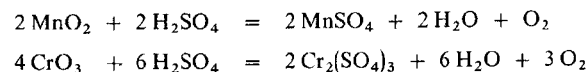


a *kyslíkatých solí* (termicky i katalyticky), např.

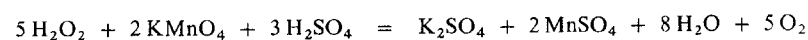


Ze všech uvedených reakcí se v laboratoři nejčastěji používá katalyzovaný rozklad peroxidu vodíku a katalyzovaný rozklad chlorečnanu draselného. Rozpad peroxidu barnatého při 750°C a zpětný děj probíhající výrazně při 500°C se využívaly dříve k průmyslové výrobě kyslíku ze vzduchu.

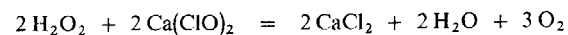
B. Reakce nastávající při *rozpuštění oxidů některých těžkých kovů v kyselinách* mohou být také využity k laboratorní přípravě kyslíku:



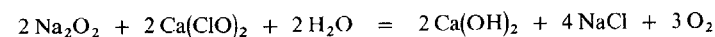
C. Zdrojem kyslíku je i *reakce peroxidu vodíku s KMnO_4 v kyselém prostředí*:



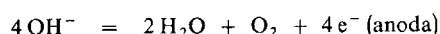
reakce peroxidu vodíku s chlorovým vápnem (chlorové vápno je technický produkt obsahující převážně CaCl_2 a $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, účinnou složkou je chlornan vápenatý):



popř. reakce směsi peroxidu sodného a chlorového vápna (oxylit) s vodou:



D. *Elektrolýzou vody* se vyvíjí na anodě kyslík:



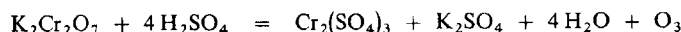
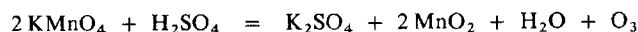
Vodivost vody se zvyšuje přidávkou vhodného elektrolytu (např. NaOH). Používají se železné, niklové nebo platinové elektrody.

- Výroba kyslíku

Elementární kyslík se téměř výhradně vyrábí *frakční destilací zkapalněného vzduchu*. Oddělená kyslíková frakce obsahuje v optimálním případě 99 % O_2 . Dočištění (odstranění zbytků N_2) se provádí chemickou cestou. Obsah Ar v kyslíku obvykle nevádí.

- Příprava a výroba ozonu

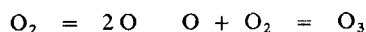
A. Tříatomovou modifikací kyslíku – ozon – lze chemicky připravit *reakcí manganistanu nebo dichromanu s koncentrovanou kyselinou sírovou*:



Současně s ozonem se však přitom vždy tvoří i značné množství kyslíku O_2 .

Ozon vzniká i při některých dalších chemických reakcích, při působení fluoru na vodu, při reakci kyseliny sírové s některými peroxidy kovů apod.

B. K průmyslové i laboratorní přípravě ozonu z elementárního kyslíku běžně slouží tzv. *ozonizátory*. Jsou to zařízení, v nichž na kyslík působí tichý elektrický výboj nebo ultrafialové záření. Tím se homolyticky štěpí na kyslík atomární a při rekombinaci se tvoří určité množství O_3 :



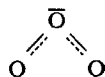
Vzniklá směs O_2 a O_3 se zkapalní a frakčně destiluje.

- Struktura kyslíku O_2 a ozonu O_3

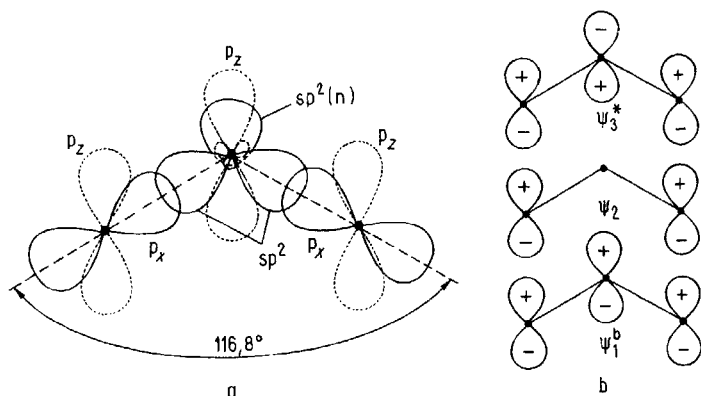
Kyslík tvoří dvouatomové nepolární molekuly. Je typem nízkomolekulární kovalentní a vysoce těkavé látky (bod tání $-218,8^\circ\text{C}$, bod varu -183°C) s nepatrnými mezimolekulovými van der Waalsovými silami. Molekulové krystaly kyslíku se při nízkých teplotách vyskytují ve třech stálých modifikacích. Podstatu chemické vazby v molekule O_2 a výklad jejího paramagnetismu jsme uvedli již dříve (str. 92).

Vazba v lomené molekule méně těkavého tříatomového ozonu O_3 (bod tání -193°C , bod varu -112°C) může být objasněna představou hybridizace SP^2 na středovém kyslíkovém atomu a překryvem dvou ze tří vzniklých HAO s orbitaly p_x okrajových atomů kyslíku tak, jak to vidíme na obr. 13-1a. Zbýlý HAO (označme jej n) na středovém atomu kyslíku je obsazen elektronovým párem a je ne vazebný.

Orbitaly p_z všech tří atomů kyslíku se neúčastní tvorby vazeb σ , zato však vytvářejí trojici MO ψ_1, ψ_2, ψ_3 delokalizovaných v molekule O_3 . Tvary těchto tří MO typu π znázorňuje obr. 13-1b. Vazba π v molekule ozonu je zprostředkována jediným elektronovým párem umístěným na orbitalu ψ_1^b . V souladu s uvedeným výkladem i s jednoduchým modelem VSEPR je molekula O_3 lomená a může být nejlépe vyjádřena elektronovým strukturálním vzorcem



Úhel svíraný trojicí atomů kyslíku je $116,8^\circ$, tedy velmi blízky 120° , což odpovídá představě zmenšení úhlu z výchozí hodnoty 120° na hodnotu menší zvýšenou repulzí páru n na středovém atomu a zvětšení tohoto úhlu v důsledku přítomnosti vazby π delokalizované podél obou vazeb σ .



Obr. 13-1. a) Znárodnění vzniku dvojice vazeb σ a jednoho elektronového páru n v molekule O_3 . Orbitály p, účastníci se delokalizované vazby π jsou znázorněny tečkovaně. b) Znárodnění trojice MO typu π v molekule ozonu

Molekula ozonu má vlivem své lomené struktury a neekvivalentnosti středového a okrajových kyslíků zřetelný dipólový moment. Přítomnost dipólu v molekule spolu s její větší hmotností přispívá ke vzrůstu van der Waalsových sil a ke snížení těkavosti ozonu ve srovnání s dvouatomovým kyslíkem. Plynný ozon je namodralý, kapalný ozon je zbarven fialově. Ozon v tuhém skupenství tvoří modročerné krystaly.

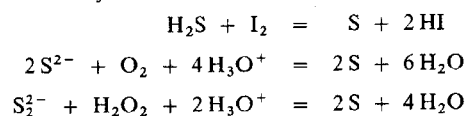
13.7 ELEMENTÁRNÍ SÍRA

Síra se vyskytuje v přírodě jednak elementární, jednak ve formě svých sloučenin. *Elementární síra* je buď *vulkanického* nebo *biologického* původu (v druhém případě vzniká redukcí síranů působením bakterií). Z jejich přírodních sloučenin jsou běžné *sírany* (alkalických kovů, kovů alkalických zemin): *Glauberova sůl* $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, *sádrovec* $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, *baryt* $BaSO_4$. Mezi nejběžnější a technicky nejvýznamnější sloučeniny síry patří *sulfidy* (těžkých kovů): *pyrit* FeS_2 , *galenit* PbS , *chalkosin* Cu_2S , *chalkopyrit* $CuFeS_2$, *sfalerit* ZnS a *rumělka* (*cinnabarit*) HgS . Vedle toho je síra obsažena též v *zemním plynu*, v *uhlí* a v *ropě* (ve formě sulfidů, polysulfidů, derivátů thiofenu, alkylsulfidů, thiolů atd.). Značné množství síry (hlavně ve formě síranů) obsahuje *mořská voda*.

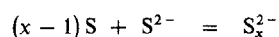
● Příprava síry

V laboratoři se prakticky nikdy síra nepřipravuje, neboť je běžně komerčně dostupná. Při četných reakcích však pozorujeme vznik elementární síry.

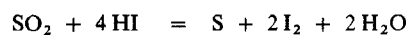
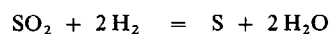
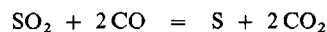
A. Elementární síra se tvoří *oxidací sulfanu, polysulfanů, sulfidů a polysulfidů* nepříliš silnými oxidovadly:



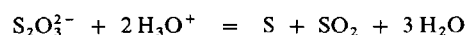
Prvou z uvedených reakcí se připravuje jodovodík. Další probíhá samovolně při styku vodných roztoků sulfidů se vzdušným kyslíkem. Vyloučená síra se ve větší nebo menší míře, podle podmínek reakce, rozpouští v dosud nezoxidovaném sulfidu za vzniku polysulfidů:



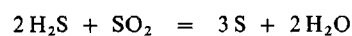
B. Silná redukovaadla mohou *redukovat síru v kladných oxidačních stavech* na síru elementární:



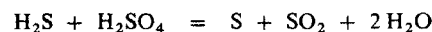
C. Sloučeniny obsahující síru ve dvou odlišných oxidačních stavech (kladném a záporném) mohou *vnitřní oxidačně-redukční změnou* poskytovat elementární prvek. Například okyselení roztoku thiosíranu (síra v oxidačních stavech $-II$ a VI) vede k reakci



Běžný je též vznik síry při reakci dvou jejích sloučenin, z nichž jedna má oxidační a druhá redukční vlastnosti. Tak za přítomnosti vody dochází k reakci



Koncentrovaná kyselina sírová oxiduje plynný sulfan:



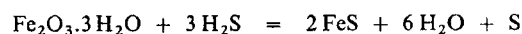
atd.

● Výroba elementární síry

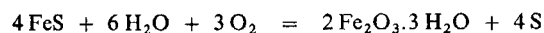
Jako zdroj pro průmyslovou výrobu elementární síry slouží zejména *přírodní síra, sulfidy a sírany*. Dále se využívá síra přítomná ve formě organických i anorganických sloučenin v *zemním plynu, ropě a uhlí*.

A. Elementární síra se z vytěžené horniny nejčastěji *vytavuje přehřátou vodní párou*. Výjimečně se tam, kde to dovolí geologické podmínky, síra vytavuje a vyplavuje přímo z vrstev síronosných hornin horkou vodou a párou pod tlakem (*Frashův způsob* – užívaný v USA).

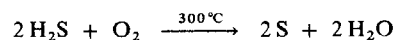
B. Zemní plyn, plyny získané při krakování ropy (tj. při pyrolýze v ní obsažených uhlovodíků) a při její katalytické hydrogenaci a též plyny vznikající koksováním a zplynováním tuhých paliv obsahují *sulfan* H_2S . Sulfan se z těchto plynů běžně odstraňuje a zpracovává se na síru oxidací na hydratovaném oxidu železitém:



FeS je za vzniku síry oxidován vzdušným kyslíkem zpět na oxid železitý:

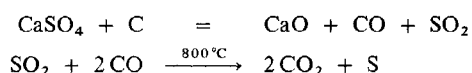


Sulfan se také může z plynů oddělovat tak, že se za chladu sorbuje do vodných roztoků některých organických sloučenin (alifatických aminů, aminoalkoholů), teplem se opět uvolní a vzdušným kyslíkem (za katalýzy bauxitem) je oxidován na elementární síru:

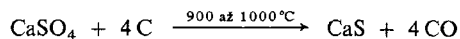


Též *zpracování sulfidů kovů* může být zdrojem elementární síry, i když nejčastěji bývá prováděno tak, aby vznikal SO_2 jako výchozí látka pro výrobu H_2SO_4 .

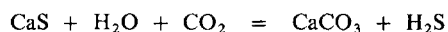
C. Také redukci síranů (např. sádrovce) uhlíkem na SO₂ a nakonec na S podle reakci



popř. redukci síranu až na sulfid



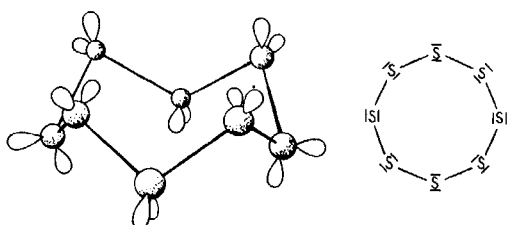
uvolněním sulfanu ovlhčením a působením CO₂



a oxidací vzniklého sulfanu kyslíkem lze získat velmi čistou elementární síru.

● Struktura síry

Elementární síra je tvořena cyklickými molekulami S₈ (cyklo-oktasíra). Jejich atomová konfigurace je uvedena na obr. 13-2. Úhel ∠ SSS = 107,5° je velmi blízký středovému úhlu tetraedru (109,5°). Vazbu v molekule lze objasnit představou hybridizace SP³ na všech zúčastněných atomech. Dva ze čtyř HAO na každém atomu síry se podílejí na dvojici vazeb s oběma sousedními atomy. Zbylé dva HAO jsou obsazeny čtyřmi elektrony a tvoří dvojici nevazebných



Obr. 13-2. Geometrický a elektronový strukturální vzorec molekuly S₈.
V geometrickém vzorci jsou vyznačeny nevazebné elektronové páry

elektronových párů lokalizovaných na každém z atomů síry. Tato představa je vyjádřena elektronovým strukturálním vzorcem uvedeným též na obr. 13-2. V tuhé síře jsou molekuly S₈ uspořádány dvojím způsobem. Podle toho lze rozlišovat dvě modifikace síry – kosočtverečnou síru α a jednonklonnou síru β. Vedle formy cyklo-oktasíry mohou být připraveny též preparáty obsahující cyklické molekuly S₆, S₇, S₉, S₁₀ a S₁₂.

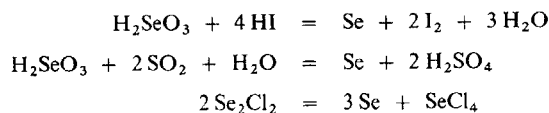
Elementární síra je nízkomolekulární látka s jednoduchými kovalentními vazbami, je měkká, elektricky nevodivá a poměrně těžká. Zajímavé je chování síry po roztavení (bod tání cyklo-oktasíry je 119,25 °C) při dalším zvyšování teploty taveniny. Molekuly S₈ při zahřívání roztavené síry ztrácejí cyklickou strukturu. Místo toho se tvoří poměrně dlouhé nerozvětvené řetězce atomů síry (tzv. katena-polysíra). Vzrůst molekulové hmotnosti a změna tvaru molekul se projevují zvýšením viskozity roztavené síry. Další zvyšování teploty však vede k fragmentaci těchto řetězců, viskozita opět klesá a při přechodu do plynné fáze (bod varu 444,6 °C) se tvoří molekuly S₆, S₄ a posléze i S₂. Při 900 °C jsou páry síry převážně dvouatomové. Stavba dvouatomových molekul S₂ je analogická stavbě molekul O₂. Molekuly S₂ jsou paramagnetické, neboť stejně jako molekuly O₂ obsahují dva nepárové elektrony. Extrémně rychlá kondenzace těchto par náhlým ochlazením vede dokonce k přechodnému vzniku tuhé paramagnetické síry. Obdobně tavenina s lineárními řetězci síry rychlým ochlazením poskytne nestabilní modifikaci – tzv. síru amorfni. Jen malá část molekul v ní přítomných jsou cyklické útvary S₈, zbytek tvoří různě dlouhé lineárně polymerní molekuly katena-polysíry S_x.

13.8 ELEMENTÁRNÍ SELEN

Selen *doprovází v přírodě síru*, a to jak v jejích sloučeninách (sulfidech), tak i v její formě elementární. Jeho zastoupení však bývá obvykle velmi malé. Selen tvoří též vlastní minerály (*tiemanit* HgSe, *berzelianit* Cu₂Se, *naumanit* Ag₂Se aj.), které jsou ovšem velmi málo rozšířeny, a proto nemají technický význam.

● Příprava selenu

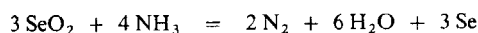
Selen se v laboratoři obvykle nepřipravuje a využívá se komerčních zdrojů. Vznik selenu lze pozorovat při pozvolné oxidaci selenidů, při redukci seleničitanů a selenanů, popř. při disproportionaci některých sloučenin selenu (např. jeho halogenidů). Příkladem mohou být reakce



● Výroba selenu

Průmyslovým zdrojem selenu jsou jednak *anodové kaly* shromažďující se pod anodou při elektrolytické rafinaci mědi, jednak *kaly získávané při mokřém způsobu zachycování úletu* v plynném SO₂ při výrobě H₂SO₄.

Anodové kaly se obvykle oxidačně taví nebo se oxidují oleem. Vznikající SeO₂ při zahřívání odtékává. Výpražky obsahují tellur a některé těžké kovy, a proto se dále zpracovávají. Získaný SeO₂ se redukuje plynným amoniakem podle rovnice



a potom se dále čistí.

Kaly získané při čištění SO₂ pro výrobu kyseliny sírové se zpracovávají flotačně, aby se zvýšil obsah selenu. Oxidačním tavením (se směsí KNO₃ a K₂CO₃) se získá tavenina K₂SeO₃, vylouží se vodou, okyselením se uvolní kyselina seleničitá a ta se redukuje na elementární selen působením SO₂ (viz přípravu Se).

Jiná cesta spočívá v tom, že se kaly digerují koncentrovaným horkým vodným roztokem Na₂SO₃, popř. KCN. Selen obsažený v kalcích přechází do roztoku, neboť se tvoří rozpustný selenosíran sodný Na₂SSeO₃, popř. selenokyanatan draselný KSeCN. Okyselením roztoku se obě sloučeniny rozloží a vyloučí se elementární selen.

● Struktura selenu

Selen stejně jako síra vytváří několik alotropických modifikací.

Červený selen α a *červený selen β* jsou dvě nestálé, navzájem málo odlišné jednodlonné modifikace selenu, jejichž strukturní jednotkou jsou stejně jako u síry osmiatomové cyklické molekuly Se₈.

Obě modifikace červeného selenu samovolně (při zahřátí) přecházejí na tzv. *selen šedý*, který má polymerní strukturu spirálovitých řetězců atomů selenu.

Prudké ochlazení taveniny selenu vede ke vzniku amorfní modifikace — *selenu sklovitého*. Je vystavěn z cyklických i lineárních řetězců atomů Se.

Stejně jako u síry lze v párách selenu identifikovat paramagnetické molekuly Se₂ vazebně podobné molekulám kyslíku.

13.9 ELEMENTÁRNÍ TELLUR

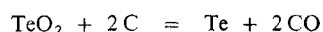
Tellur je ve velmi malých koncentracích obsažen v *minerálech obsahujících síru*. Tvoří též samostatné minerály (*telluridy* těžkých kovů, např. *hessit* Ag_2Te , *altait* PbTe , *coloradoit* HgTe), které jsou však velmi vzácné a technicky nevýznamné.

- Příprava telluru

Laboratorně se elementární tellur běžně nepřipravuje. Ke vzniku elementárního Te z telluridů a kyslíkatých sloučenin telluru dochází stejnými cestami jako u elementární síry.

- Výroba telluru

Anodové kaly po elektrolytické rafinaci mědi jsou hlavním zdrojem telluru. Po oddělení selenu tavením a pražením kalů (str. 276) se výpražky tavi s NaOH a NaNO_3 . Tellur přejde na Na_2TeO_3 , ten se vylouží vodou a vodný roztok okyselením poskytne TeO_2 . Elementární tellur se pak získá nejlépe redukcí uhlíkem:



- Struktura telluru

Krystalický tellur má strukturu nerozvětvených spirálovitých řetězců (jako šedý selen). Zahřátím se jeho řetězce štěpí. V plynné fázi při vysokých teplotách opět vznikají dvouatomové paramagnetické molekuly Te_2 . Vazba v krystalickém telluru má částečně kovový charakter.

13.10 POLONIUM

V přírodě se vyskytuje ve *smolinci*. Je radioaktivní ($\tau_{1/2} = 138$ dní), vzniká rozpadem radioaktivního nuklidu ${}^{210}_{84}\text{Po}$ v uranové rozpadové řadě. Lze je též připravit jadernou reakcí uměle. V technické chemii nemá polonium použití. V atomové technice je však využíváno jako zdroj neutronů a jako součást krátkodobě pracujících nukleárních baterií.

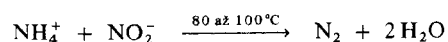
13.11 ELEMENTÁRNÍ DUSÍK

V elementární formě je dusík přítomen v *atmosféře*. Vázaný se vyskytuje převážně ve formě *amonných solí, dusičnanů a dusitanů* (v *mořské vodě*) a jako *dusičnan sodný (chilský ledek)*. Dusík je biogenní prvek, a je proto ve značném množství nahromaděn ve formě anorganických i organických sloučenin v ložiskách tvořených pozůstatky živých organismů.

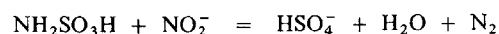
- Příprava dusíku

Dusík je běžně komerčně dostupný a do laboratoří se dodává v tlakových nádobách.

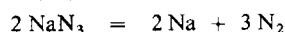
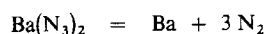
A. Chemická cesta nejčastější laboratorní přípravy dusíku spočívá v reakci



která se realizuje tak, že se k zahřátému roztoku chloridu amonného přikapává vodný roztok dusitanu sodného. Obdobně lze získat dusík reakcí kyseliny amidosírové s dusitanem:

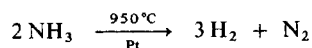


B. *Tepelný rozklad iontových azidů* může být zdrojem vysoce čistého dusíku:

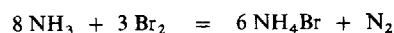
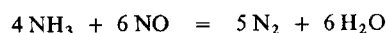


U kovalentních azidů některých těžkých kovů ($\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, AgN_3) a též u LiN_3 může takovýto rozklad proběhnout explozivně.

C. Z dalších reakcí, které vedou ke vzniku dusíku (avšak k jeho laboratorní přípravě se nevyužívají) lze uvést *tepelný rozklad (katalyzovaný) amoniaku* při výrobě H_2 podle rovnice



a *oxidaci amoniaku oxidem dusnatým nebo bromem*:



● Výroba dusíku

Dnes je jediným technicky využívaným zdrojem elementárního dusíku *vzduch*. Frakční destilací zkvalitněného vzduchu se připraví asi 96%ní N_2 , který může být dočištěván procesy odstraňujícími především zbytky O_2 . Výrobci distribuují dusík buď stlačený v plynné formě v tlakových nádobách, nebo zkvalitněný v nádobách Dewarových.

● Struktura dusíku

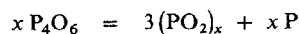
Ve všech skupenských stavech je elementární dusík vystavěn z molekul N_2 . Diagram MO a výklad vazby v molekule dusíku jsme již podrobně uvedli (str. 92). Jako nízkomolekulární látka s malým uplatněním mezimolekulových van der Waalsových sil a s malou relativní molekulovou hmotností je dusík *permanentním plynem*, tedy látkou obtížně zkvalitnitelnou.

13.12 ELEMENTÁRNÍ FOSFOR

Fosfor se vyskytuje v přírodě výhradně ve formě sloučenin, nejčastěji v podobě *fosforečnanů*. Nejběžnějšími minerály jsou *apatity* obecného vzorce $\text{Ca}_5\text{X}(\text{PO}_4)_3$, kde funkci X zastává F^- (*fluoroapatit*), Cl^- (*chloroapatit*), OH^- (*hydroxoapatit*) aj. Vedle toho je fosfor jako biogenní prvek zastoupen v těle živých organismů i v jejich pozůstatcích (např. ložiska hydroxoapatitu i karbonátoapatitu jsou vesměs biologického původu). Fosforečnanem je též minerál *monazit*, obsahující kovy vzácných zemin. Výskyt fosforu v jiném oxidačním stavu než v P^{V} nebyl v přírodě zaznamenán. Pouze některé meteority prokazatelně obsahují malá množství fosforu ve formě fosfidů.

● Příprava fosforu

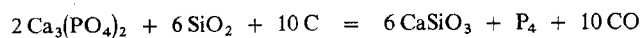
Laboratorně se fosfor obvykle nepřipravuje. Reakce vzniku elementárního fosforu jsou navíc vzhledem k jeho reaktivitě málo běžné. Jejich příkladem může být termický rozklad oxidu fosforitého při teplotách nad 200°C za nepřístupu kyslíku:



Redukce kyslíkatých sloučenin fosforu uhlíkem při vysokých teplotách je další reakcí vedoucí k získání elementárního fosforu.

● Výroba fosforu

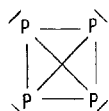
Prakticky jediným průmyslovým zdrojem fosforu jsou *apatity*, které se redukují na fosfor uhlíkem. Bereme-li v úvahu pouze aktivní složku všech apatitů, tj. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, lze jejich redukci probíhající v elektrické peci při teplotách 1300 až 1500 °C uhlíkem (koksem) v přítomnosti křemene, formulovat rovnicí



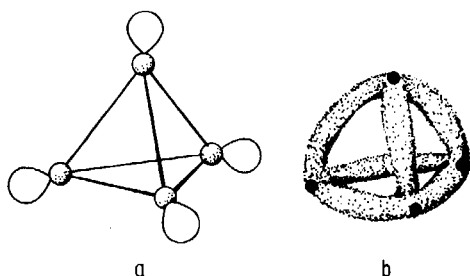
Unikající páry fosforu se za nepřístupu vzduchu jímají a kondenzují pod vodou. Většina takto připraveného fosforu se spaluje na P_2O_5 , který je surovinou pro výrobu H_3PO_4 a fosforečnanů.

● Struktura fosforu

Nejreaktivnější strukturální modifikací fosforu je tzv. *bílý fosfor*. Je vystavěn z tetraedrických čtyřatomových molekul P_4 . Elektronový vzorec



ukazuje, že atomy fosforu jsou v této molekule trojvazné a na každém z nich je nevázaný elektronový pár. Geometrie molekuly je ukázána na obr. 13-3a.



Obr. 13-3. a) Geometrický vzorec molekuly P_4 . b) Znárodnění oblastí nejvyšší elektronové hustoty v molekule P_4

Pozoruhodné je, že vazby σ spojující atomy fosforu nesledují přesně spojnice středů atomů. Místa maximální pravděpodobnosti výskytu elektronů na vazebných orbitalech $\sigma_{\text{sp}^3, \text{sp}^3}^b$ jsou lokalizována poněkud vně celého skeletu molekuly (tvoří oblouky spojující dvojice atomů fosforu – obr. 13-3b).

Bílý fosfor je nízkomolekulární látka s bodem tání 44,1 °C a bodem varu 280,5 °C. Existují dva způsoby uspořádání molekul P_4 do krystalové mřížky. Rozlišujeme proto dvě krystalografické modifikace bílého fosforu, fosfor α a fosfor β . Anomální lomené vazby P—P jsou příčinou značné reaktivity bílého fosforu.

Další strukturálně výrazně odlišná modifikace fosforu je *fosfor červený*, vznikající anaerobním (tj. bez přístupu vzduchu) zahřátím bílého fosforu. Uspořádání atomů fosforu v jeho struktuře je řetězovitě. Mřížka červeného fosforu může být buď zcela amorfní (tj. řetězce nejsou vzájemně nijak uspořádány), nebo polohy řetězců mohou mít určitý řád (pravděpodobně se vyskytuje šest způsobů jejich uspořádání, a tedy i šest modifikací červeného fosforu). Polymerní charakter červeného fosforu je příčinou jeho malé těkavosti, poměrně vysokého bodu tání (bod tání je neostřý, 580 až 600 °C) a snížené chemické reaktivity a rozpustnosti. Intenzivním zahříváním červeného

fosforu a působením extrémně vysokého tlaku¹⁾ vzniká *černý fosfor*, který je ve své krystalické i amorfni formě nejtálejší modifikací prvku. Černý fosfor je látkou vysokomolekulárního charakteru. Každý atom fosforu je spojen s dalšími třemi atomy ve značně kompaktní prostorové síti.

Kapalný fosfor je tvořen molekulami P₄. I v jeho párách se do teplot 800 až 900 °C stále vyskytují molekuly P₄. Nad uvedenou teplotou začíná disociace na molekuly P₂.

13.13 ELEMENTÁRNÍ UHLÍK

Uhlík v elementární formě se v přírodě vyskytuje jako neobyčejně vzácný minerál *diamant* a jako běžnější *grafit (tuha)*.

Vázaný existuje uhlík především ve formě *uhličitánů* – běžné jsou *vápenec (kalcit) CaCO₃*, *magnesit MgCO₃*, *dolomit CaCO₃.MgCO₃*, *siderit FeCO₃* a řada dalších. Dále obsahují uhlík minerály organického původu, jako je *uhlí, ropa, přírodní asphalt*. Běžnou sloučeninou je *oxid uhličitý*, přítomný v malém množství v atmosféře a zprostředkovávající koloběh uhlíku mezi atmosférou, biosférou a litosférou.

● Vznik elementárního uhlíku

Tvorbu *grafitického uhlíku (sazí)* pozorujeme při *hoření organických látek za nedostatečného přístupu kyslíku*. Také reakce uhlovodíků a jiných látek s elementárním fluorem mohou vést za určitých podmínek mimo jiné k tvorbě sazí.

● Výroba diamantů

Při vysokých teplotách a tlacích lze v omezené míře uskutečnit *modifikační přeměnu* snadno dostupného *grafitu* na vzácný a pro svou tvrdost technicky významný *diamant*. K uskutečnění přeměny (teplota 2000 až 3000 °C, tlak 25 až 60 MPa) je nutné použít jako katalyzátor přísávek stopových množství přechodných kovů. Takto připravené „technické diamanty“ o hmotnosti nepřesahující obvykle 20 mg mají rozsáhlé použití.

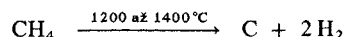
Přírodní diamanty o větší hmotnosti se těží v několika ojedinělých světových nalezištích.

● Výroba grafitu, aktivního uhlí a sazí

Vedle těžby *přírodního grafitu* se vyrábí *grafit* tak, že koks, antracit, dřevěné uhlí nebo jiný produkt s velkým obsahem mikrokrystalického (grafitického) uhlíku se za přísádku oxidu železitého jako katalyzátoru anaerobně zahřívá na teplotu nad 2500 °C. Při této operaci prováděné v elektrické peci vytěká většina znečišťujících příměsí a veškerý uhlík rekrystaluje na „makrokrystaličtější“ *grafitickou* formu.

Aktivní uhlí je *grafitická* forma uhlíku s velkým povrchem, jevíci velkou schopnost sorbovat plyny, organické látky apod. Vyrábí se pozvolným *zuhlňováním* a pak (při 600 °C) úplnou *karbonizací* a *aktivací* uhlíkatých látek biologického původu (dřeva, pecek, rašeliny a jiných rostlinných zbytků).

Saze se průmyslově nejčastěji získávají spolu s vodíkem tepelným štěpením uhlovodíků (nejčastěji CH₄) podle rovnice



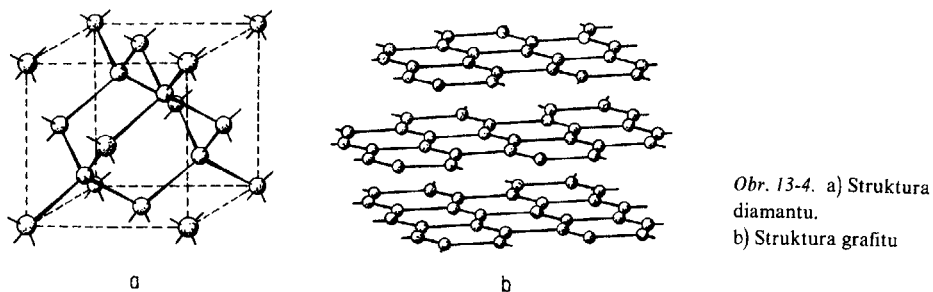
Saze jsou mikrokrystalickou (dendritickou) formou grafitu, a mají použití zejména v gumárenském průmyslu.

¹⁾ Téhož výsledku lze dosáhnout bez použití vysokého tlaku katalyticky.

● **Struktura uhlíku**

Uhlík tvoří dvě alotropické modifikace – *diamant a grafit*. Obě formy jsou vysokomolekulární, a proto patří elementární uhlík mezi velmi málo těkavé látky (bod tání > 3500 °C).

Atomovou konfiguraci diamantu vyjadřuje znázornění části jeho prostorové trojrozměrné mříže – obr. 13-4a. Dvourozměrně polymerní (vrstevnatá) struktura grafitu je uvedena na obr. 13-4b.



Obr. 13-4. a) Struktura diamantu.
b) Struktura grafitu

Diamant je pro svou kompaktní prostorovou síť s tetraedrickým systémem kovalentních vazeb nejtvrďší přírodní látkou.

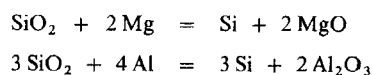
Vrstevnatá struktura grafitu je tvořena systémem vazeb σ s hybridizací SP^2 na všech atomech uhlíku. Zbylé orbitály p_z zprostředkovávají vznik delokalizované vazby π , spojující všechny atomy jedné vrstvy. Delokalizace elektronů π je příčinou elektrické vodivosti grafitu. Vazba mezi vrstvami vystavěnými ze šestičlenných cyklů je zprostředkovávána slabými mezimolekulovými van der Waalsovými silami.

13.14 ELEMENTÁRNÍ KŘEMÍK

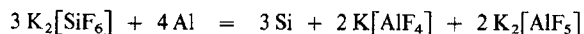
Vyskytuje se v přírodě vázaný v *křemenu* SiO_2 , v *křemičtanech* nebo *hlinitokřemičtanech*. 96 % zemské kůry je tvořeno těmito sloučeninami. Většinu z nich tvoří živce, amfiboly, modifikace SiO_2 , hydratované formy SiO_2 , pyroxeny a slídy. V elementární formě není křemík v přírodě zastoupen.

● **Příprava křemíku**

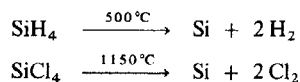
V laboratorním měřítku lze křemík připravit *redukci oxidu křemičitého* (vyžíhaného silikagelu, práškového křemene) působením Al, Mg a jiných redukčních činidel za vysokých teplot. Lze uskutečnit reakce



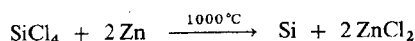
Reakcí s hliníkem (aluminotermií) může být na křemík redukován i hexafluorokřemičitan draselný:



Také *termický rozklad silanu* SiH_4 nebo *halogenidů křemičitých* SiX_4 podle rovnic



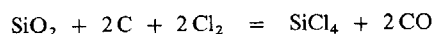
i redukce par SiCl_4 zinkem nebo vodíkem



poskytují elementární křemík.

- Výroba křemíku

Pro výrobu *velmi čistého křemíku* se průmyslově využívají poslední čtyři z prve uvedených reakcí. Chlorid křemičitý se vyrábí redukční chlorací SiO_2 podle rovnice



Nejběžnějším způsobem výroby *technického křemíku* je redukce SiO_2 uhlíkem nebo karbidem vápníku v elektrické peci:



Běžně se tyto procesy provádějí za přítomnosti železa nebo jeho oxidů, pak vzniká slitina Fe a Si, tzv. *ferrosilicium*, které se významně uplatňuje při výrobě oceli.

- Struktura křemíku

Krystalický křemík má obdobnou strukturu jako diamant, a je tedy vysokomolekulární látkou s prostorovou sítí atomů. Křemík je proto tvrdý a málo těkavý (bod tání 1420°C). Vazby poutající atomy křemíku v jeho krystalické mřížce mají částečně kovový charakter. Křemík je polokov a má vlastnosti polovodiče.

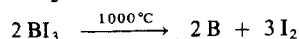
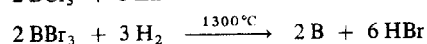
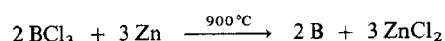
13.15 ELEMENTÁRNÍ BOR

Vyskytuje se v přírodě pouze vázaný ve formě *kyseliny borité* (*sassolin* H_3BO_3) a *boritanů* (*tinkal* neboli *borax* $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7(\text{OH}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, *colemanit* $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, *boracit*, *kernit* aj.).

- Příprava boru

A. Redukcí B_2O_3 hořčíkem, sodíkem nebo hliníkem. B_2O_3 se získává nejlépe dehydratací kyseliny borité.

B. Obdobně jako u křemíku lze redukci halogenidů boritých zinkem nebo vodíkem, popř. jejich termickým rozkladem připravit elementární bor:



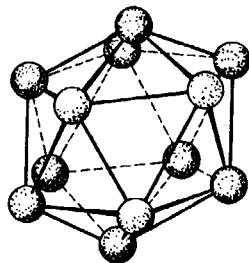
- Výroba boru

Všech uvedených reakcí přípravy boru se využívá k jeho průmyslové výrobě. BCl_3 se vyrábí redukční chlorací oxidu boritého. Bromid i jodid boritý se připravují působením halogenů na surový kov získaný např. *aluminotermií* z B_2O_3 .

K výrobě čistého boru lze použít též *termický rozklad* jeho sloučenin s vodíkem – *boranů*. Také *elektrolýzou* taveniny *fluoroboritanů* se může připravit bor.

● **Struktura boru**

Bor vytváří v krystalické formě několik modifikací, jež jsou všechny tvořeny prostorovou sítí kovalentních vazeb. Lze si představit, že mřížka boru může být vytvořena opakováním dvanáctiatomových strukturálních jednotek B_{12} , majících v prostoru tvar *ikosaedru* (obr. 13-5). Atomy



Obr. 13-5. Geometrický tvar strukturální jednotky B_{12}

boru se jednak v mřížce vzájemně poutají jednoduchými vazbami B—B typu σ , jednak vznikají též elektronově deficitní delokalizované třístředové dvouelektronové vazby (str. 403). Bor je proto v elementární formě poněkud vodivý. Řadíme jej mezi polokovy. Celkově lze říci, že krystalický bor má charakter vysokomolekulární látky s prostorovou mříží. Je proto velmi tvrdý a velmi málo těkavý (bod tání 2300 °C). Páry boru jsou tvořeny dvouatomovými molekulami B_2 . Vazbu v těchto molekulách jsme již popsali (str. 92).

14 Vzácné plyny

Prvky *helium* ${}^2\text{He}$, *neon* ${}^{10}\text{Ne}$, *argon* ${}^{18}\text{Ar}$, *krypton* ${}^{36}\text{Kr}$, *xenon* ${}^{54}\text{Xe}$ a *radon* ${}^{86}\text{Rn}$ jsou v periodické soustavě umístěny do *nulté skupiny*¹⁾. V přirozeně řadě prvků s nimi vlevo sousedí vodík a halogeny, vpravo následují alkalické kovy.

	7B	0	1A
H		He	Li
	F	Ne	Na
	Cl	Ar	K
	Br	Kr	Rb
	I	Xe	Cs
	At	Rn	Fr

Nultá skupina je proto jakousi páteří periodického systému a tvoří hranici mezi nejvýraznějšími nekovy a nejvýraznějšími kovy.

S výjimkou helia, které má elektronovou konfiguraci $1s^2$, jsou konfigurace valenčních sfér atomů vzácných plynů typu $ns^2 np^6$ ($n = 2, 3, 4, 5, 6$). Energetické hladiny valenčních elektronů v atomech všech vzácných plynů jsou umístěny velmi „hluboko“ v potenciálové jámě jádra. Vzácné plyny proto mají velké hodnoty ionizačních energií (str. 75) a záporné hodnoty elektronové afinity (str. 76).

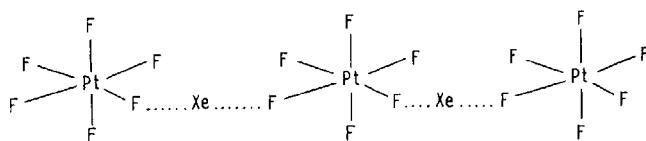
Tyto okolnosti se promítají do chemických vlastností vzácných plynů. Žádný z nich nemá snahu měnit svou elektronovou konfiguraci, sdílet své elektrony s jinými atomy převedením do polycentrických MO a vytvářet vazby. Chemicky jsou proto vzácné plyny neobyčejně inaktivní.

Ještě v nedávné době nebyla známa žádná skutečná sloučenina vzácného plynu²⁾. Označení prvků nulté skupiny názvem inertní, resp. netečné plyny bylo plně oprávněné. Počátkem šedesátých let však byl připraven fluorid platinový PtF_6 a jeho extrémní oxidační schopnosti byly vyzkoušeny na xenonu (Bartlett 1962). Vznikla poměrně stálá tuhá sloučenina přibližného složení XePtF_6 .

¹⁾ Někdy je označována číslem 8.

²⁾ Byly ovšem známy přírodní i uměle získané nevazebné „sloučeniny“ vzácných plynů, v nichž jejich atomy jsou v podstatě pouze uzavřeny v dutinách vzniklých ve struktuře některých sloučenin. Látky tohoto typu bývají označovány názvem *klatráty*.

s atomem Xe v kladném oxidačním stavu. Pozdější studium této látky ukázalo, že má pravděpodobně polymerní charakter s řetězovitým uspořádáním:

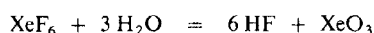


Nalezení prvé sloučeniny xenonu se stalo mohutným podnětem k hledání dalších. Výzkum se zaměřil především na experimenty s xenonem, neboť ten (stejně jako radioaktivní Rn) má ze všech vzácných plynů nejmenší ionizační energii, a tedy největší předpoklad k tvorbě sloučenin.

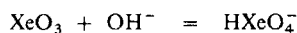
● Sloučeniny vzácných plynů

Úspěšné byly pokusy o sloučení xenonu s elementárním fluorem za nízkých teplot a v elektrickém výboji a též i za zvýšené teploty a tlaku. Podarilo se tak připravit *fluorid xenonový* XeF₂, *fluorid xenoničitý* XeF₄ a *fluorid xenonový* XeF₆ jako bezbarvé, relativně stálé krystalické látky (body tání 140 °C, 114 °C a 48 °C).

Hydrolyzá XeF₆ vodní párou umožnila připravit další, již kyslíkaté sloučeniny xenonu:



Oxid xenonový XeO₃ je velice explozivní bezbarvá krystalická látka. Je schopen reakce s koncentrovanými roztoky silných zásad (hydroxidů alkalických kovů):



Tvoří se tak *xenonany*, tj. soli *kyseliny xenonové* H₂XeO₄. Xenonany v alkalickém roztoku zvolna disproportionují podle rovnice



na *xenoničelan*, xenon a kyslík. Z xenoničelanů se podařilo připravit rovněž velmi explozivní *oxid xenoničelý* XeO₄.

Vedle uvedeného základního souboru sloučenin xenonu byla získána řada dalších.

Například fluoridy xenonu poskytují *adiční sloučeniny s fluoridy* některých prvků (2XeF₂.PF₅, XeF₂.2SbF₅, 4XeF₆.SnF₄, XeF₆.BF₃ aj.).

Opatrnou hydrolyzou fluoridů xenonu byly vedle již uvedeného konečného produktu XeO₃ připraveny též hydrolytické mezistupně *difluorid-dioxid xenonový* XeO₂F₂ a *tetrafluorid-oxid xenonový* XeOF₄. Hydrolyzou XeF₄ byl získán *difluorid-oxid xenoničitý* XeOF₂.

Byly nalezeny i náznaky existence sloučenin XeF a Xe(OH)₂. Prokazatelně byly izolovány *fluoroxenonany* Cs[XeF₇], Cs₂[XeF₈], Rb[XeF₇] a Rb₂[XeF₈]. Pravděpodobně existují též obdobné soli sodné a draselné. Relativně stálé jsou *xenoničelany alkalických kovů a kovů alkalických zemin* Na₄XeO₆.nH₂O, K₄XeO₆.9H₂O, Ba₂XeO₆.1,5H₂O.

Jsou známy i nestechiometrické sloučeniny xenonu, vznikající jeho interakcí s fluoridy ruthenia a rhodia o přibližném složení Xe(RuF₆)₂, Xe(RhF₆)₂, jež jsou analogické první nalezené sloučenině XePtF₆.

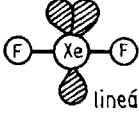
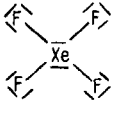
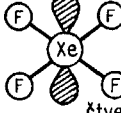
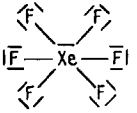
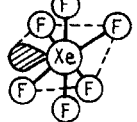
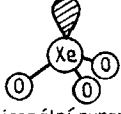
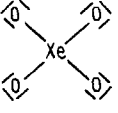
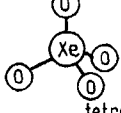
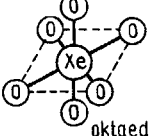
Ostatní vzácné plyny jeví ve srovnání s xenonem podstatně vyšší indiferentnost a neochotu ke slučování. Věrohodně byla prokázána pouze existence KrF₂, pravděpodobně existují KrF₄, BaKrO₄ a snad i fluoridy radonu. Sloučeniny helia, neonu a argonu dosud nejsou známy.

Všechny popsané sloučeniny vzácných plynů jsou až na některé výjimky látky endotermické a vysoce labilní, mnohé z nich se rozkládají explozivně.

● **Struktura a vazebné poměry ve sloučeninách xenonu**

Hlubší teoretický rozbor vazebných možností atomu xenonu ukázal, že tvorby vazeb se mohou účastnit prakticky jen orbitály s a p jeho valenční sféry (tj. orbitály 5s a 5p). Podíl vnitřních obsazených orbitalů 4d a vnějších neobsazených orbitalů 5d na vazbě je zanedbatelný. Za těchto

Tabulka 14-1. Struktura některých sloučenin xenonu

Sloučenina	Elektronový strukturní vzorec	Geometrický strukturní vzorec
XeF_2	$\text{F} \text{---} \text{Xe} \text{---} \text{F}$	 lineární
XeF_4		 čtverec
XeF_6		 deformovaný oktaedr
XeO_3	$\text{O} \text{---} \text{Xe} \text{---} \text{O}$ O	 trigonální pyramida
XeO_4		 tetraedr
XeO_6^{4-}	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \text{---} \text{Xe} \text{---} \text{O} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]^{4-}$	 oktaedr

okolností lze vazbu v sloučeninách xenonu vysvětlit pouze představou tvorby delokalizovaných polycentrických MO. Tento přístup je složitý a dosti nenázorný. Jeho nejelementárnější zjednodušený popis jsme uvedli při výkladu vazby v molekule vody (str. 223) a nebudeme se jím zde zabývat.

K jednoduchému objasnění geometrických tvarů molekul dosud známých sloučenin xenonu lze využít modelu VSEPR. Elektronové strukturní vzorce a geometrické tvary základních sloučenin xenonu uvádí tab. 14-1.

Z tabulky vyplývá, že všechny uvedené látky mají nízkomolekulární charakter. Vazby v molekulách jsou kovalentní povahy. Xenoničelanový ion XeO_6^{4-} tvoří s kationty iontovou mřížku (např. $2\text{Ba}^{2+}\text{XeO}_6^{4-}$ aj.). Tvar molekuly XeF_6 nevyplývá z klasického modelu VSEPR, poněvadž molekula má sedm elektronových párů n a σ .

● **Technický význam a použití vzácných plynů**

Rozsáhlé upotřebení mají vzácné plyny ve své elementární formě. Uplatňují se zejména v elektrotechnice jako plynné náplně např. helium–neonových laserů, výbojek, Geigerových–Müllerových trubic, žárovek, elektronek atd., v hutnictví a chemii jako ochranné plyny (argon, helium) zabraňující kontaktu látek nejčastěji se vzdušným kyslíkem (výroba titanu, příprava sloučenin s prvky v nestálých oxidačních stavech apod.). Helium se využívá v atomové a raketové technice a plní se jím balóny. Radioaktivní radon se používá v onkologii (jako zářič α). Závažné využití mají též vzácné plyny ve vědě a v technickém výzkumu, např. He v kryogenních laboratořích při dosahování extrémně nízkých teplot nebo sloučeniny xenonu (xenoničelany) jako silná oxidovadla při studiu některých oxidačně-redukčních dějů¹⁾.

V analytické chemii se používá xenoničelan sodný jako jedna z nejméně rozpustných sodných solí.

¹⁾ Produktem redukce xenoničelanů je elementární xenon, který se vyznačuje naprostou indiferentností, takže při oxidacích účinkem xenoničelanů (na rozdíl od prakticky všech ostatních oxidovadel) se do zkoumaného systému nezanáší redukovaná forma oxidovadla.

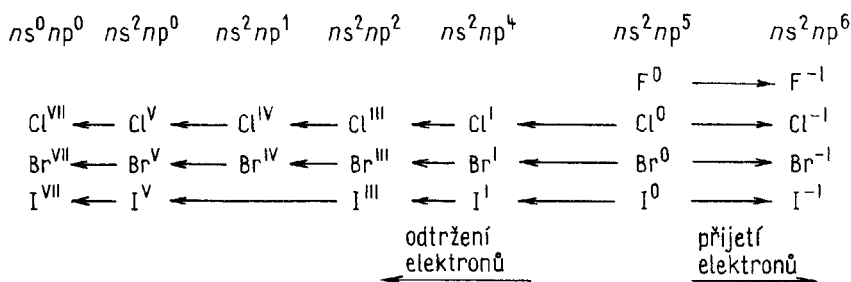
15 Halogeny

Výrazně nekovové prvky – fluor ${}^9\text{F}$, chlor ${}^{17}\text{Cl}$, brom ${}^{35}\text{Br}$, jod ${}^{53}\text{I}$ a astat ${}^{85}\text{At}$ ¹⁾ – tvoří skupinu 7B periodického systému prvků. Elektronové konfigurace valenčních sfér jejich atomů jsou typu ns^2np^5 ($n = 2, 3, 4, 5$). Chemickým chováním se jednotlivé prvky od sebe málo liší. V důsledku sekundární periodicity (str. 162) jsou si chemicky zvláště blízké chlor a jod. Fluor se pro svou extrémní elektronegativitu a nepřítomnost orbitalů d ve valenční sféře vyznačuje určitou specifičností svých chemických vlastností.

15.1 VAZEBNÉ MOŽNOSTI HALOGENŮ

Konfigurace ns^2np^5 valenční sféry atomů halogenů umožňuje dva principiálně rozdílné způsoby stabilizace při vytváření vazeb s jinými atomy.

Prvým způsobem spočívá v tom, že při tvorbě vazby je do prostoru atomu halogenu ve větší nebo menší míře přijímán další elektron a elektronová hustota na atomu limituje ke stavu odpovídajícímu konfiguraci vzácného plynu ns^2np^6 . Atom halogenu nabývá oxidačního čísla $-I$.



Obr. 15-1. Schematické vyjádření oxidačních stavů a elektronových konfigurací, v nichž se běžně vyskytují atomy halogenů

Druhý způsob stabilizace je charakterizován tím, že se při tvorbě vazeb naopak spíše zmenšuje (někdy jen formálně) elektronová hustota na atomu halogenu. Vazebnou situaci na atomu halogenu pak zjednodušeně popisujeme tak, že mu přisoudíme dosažení kladného oxidačního stavu.

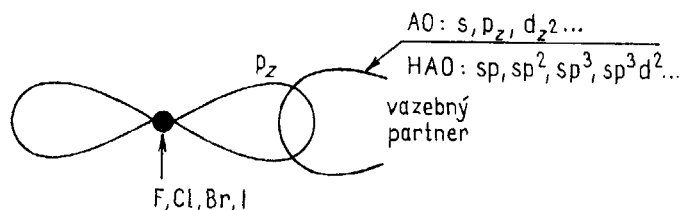
Obě cesty včetně dosažovaných elektronových konfigurací a oxidačních stavů vyjadřuje schéma na obr. 15-1.

Je třeba upozornit na vyslovenou formálnost tohoto schématu. Zejména kladné oxidační stavy halogenů nelze, přesně vzato, charakterizovat uvedenými elektronovými konfiguracemi, nýbrž pouze představu překryvu AO a HAO zúčastněných atomů a rozmístěním vazebných elektronů do systému vytvořených MO.

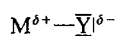
¹⁾ Astatem se zde pro jeho vzácnost a technickou nevýznamnost a zejména také proto, že jeho chemie dosud není dostatečně prozkoumaná, nebudeme zabývat.

● Oxidační stav -I

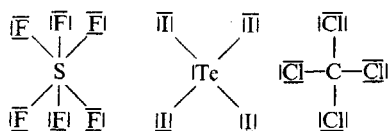
Jestliže se atom halogenu váže s atomem elektro pozitivního prvku, je vznik vazby většinou podmíněn prostým překryvem orbitalu p_z halogenu a vhodného AO nebo HAO vazebného partnera:



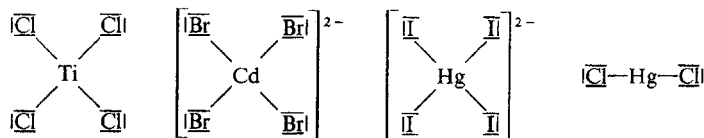
Rozhodující vliv na charakter vazby přitom má rozdíl elektronegativit zúčastněných atomů. Je-li tento rozdíl malý, má vazba kovalentní charakter a poměrně malou polaritu. Sdílený elektronový pár vzniklé vazby σ je jen nevýrazně přetažen do prostoru atomu halogenu. Označíme-li halogen symbolem Y a atom vazebného partnera M, zobrazuje vzniklou vazbu jednoduchý elektronový vzorec



Uspořádání vzorce vyjadřuje, že ne vazebné elektronové páry ns^2 , np_x^2 a np_y^2 v podstatě zůstávají (bez účasti na vazbě) lokalizovány v prostoru atomu halogenu¹⁾. Halogenu přisuzujeme oxidační číslo -I. Typickými příklady látek s takovýmto typem vazby jsou např. halogenidy nekovů SF_6 , TeI_4 , CCl_4 :



halogenidy a halogenokomplexy nepřiliší elektro pozitivních kovů, např. $TiCl_4$, $[CdBr_4]^{2-}$, $[HgI_4]^{2-}$ a $HgCl_2$:



a halogenovodíky:

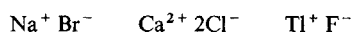


Jestliže se hodnoty elektronegativity atomů, které se podílejí na vzniku vazby, značně různí, tj. platí-li $X_M \ll X_Y$, převládnu ve vznikající vazbě elektrostatické síly. Sdílený elektronový pár je prakticky úplně přetažen na atom halogenu Y a vzniklá vazba má charakter převážně iontový:



¹⁾ Přesně vzato, i tyto atomové orbitály se do jisté míry na vazebné interakci podílejí, ale jejich příspěvek není výrazný a při zjednodušeném výkladu k němu není třeba přihlížet.

Tohoto typu jsou halogenidy všech silně elektropozitivních kovů:

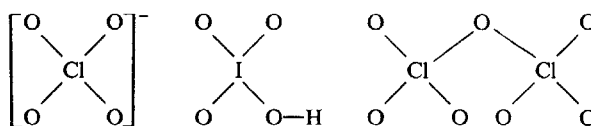


Oba popsané způsoby tvorby vazby vedou ke zvětšování elektronové hustoty na atomech halogenů. Sklon k vytváření takovýchto vazeb vzrůstá – souhlasně se vzrůstem elektronegativity halogenů – od jodu k fluoru. U fluoru představuje dosažení oxidačního čísla -1 jedinou možnost vazby na atom libovolného z ostatních prvků.

● Kladné oxidační stavy

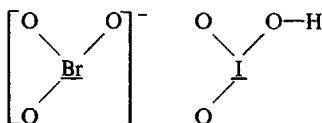
Tvoří-li atomy halogenů ($Y = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) vazbu s atomy kyslíku nebo s atomy jiného, elektro-negativnějšího halogenu (Y'), mohou v takovémto případě dosáhnout kladných oxidačních čísel. Platí $X_Y < X_{\text{O}}$, resp. $X_Y < X_{Y'}$. Vznik vazby v takovýchto sloučeninách vysvětlujeme představou hybridizace orbitalů s, p, popř. i d atomů halogenů a překryvem vzniklých HAO s orbitaly atomů obklopujících halogen.

U většiny kyslíkatých sloučenin halogenů (kyslíkatých kyselin, jejich solí, oxidů halogenů aj.) v nejjednodušším výkladu vazby předpokládáme hybridizaci SP^3 , vedoucí k obvyklé tetraedrické koordinaci středového atomu halogenu, např. ClO_4^- , HIO_4 a Cl_2O_7 :

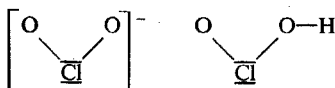


Stejný typ hybridizace lze předpokládat i u níže koordinovaných atomů halogenů, ovšem s tím rozdílem, že jeden, dva nebo i tři HAO středového atomu jsou obsazeny nevazebným elektronovým párem:

1 volný pár – BrO_3^- a HIO_3 :



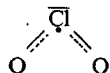
2 volné páry – ClO_2^- a HClO_2 :



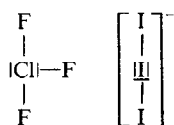
3 volné páry – ClO^- a HIO :



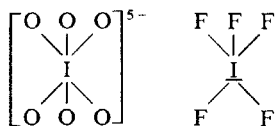
V jiných případech předpokládáme odlišnou hybridizaci, např. SP^2 u lomené molekuly ClO_2 (zbylý orbital p_z na tomu chloru se zapojí do tvorby delokalizované vazby π)



nebo i účast orbitalů d, např. hybridizace SP^3D v molekulách interhalogenů typu YZ_3 , v polyhalogenidových iontech typu Y_3^-



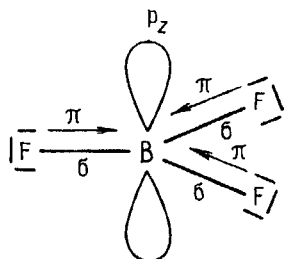
nebo hybridizaci SP^3D^2 , např. u jodistanového aniontu a interhalogenových sloučenin typu YZ_5 :



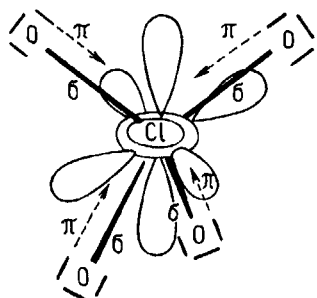
Konečně k výkladu struktury interhalogenové sloučeniny IF_7 , musíme užít představu, že se do systému hybridizovaných orbitalů s, p a d zapojuje i jeden z vnitřních orbitalů f.

● Ostatní způsoby vazby halogenů

U některých sloučenin halogenů, ať již je v nich halogen v kladném, nebo v záporném oxidačním stavu, pozorujeme relativní zkrácení vazeb proti délkám, jež bychom očekávali na základě představ uvedených v obou předchozích odstavcích. Je to způsobeno existencí významné interakce π , tedy tvorbou (obvykle delokalizovaných) vazeb π . Proto např. předpokládáme, že krátká a pevná vazba $B-F$ v molekule BF_3 je vedle interakce σ hybridizovaných orbitalů sp^2 středového atomu s orbitalem p_z atomů fluoru (str. 106) podmíněna i delokalizovanou interakcí π dalšího orbitalu p fluoru s nehybridizovaným orbitalem p_z středového atomu B:

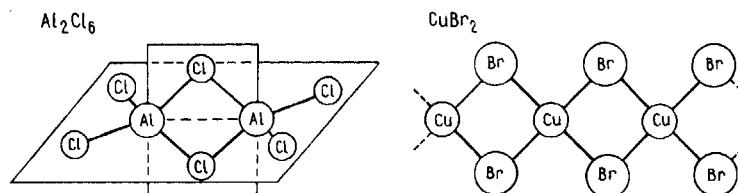


Obdobně je třeba chápat velmi kompaktní tetraedrický chloristanový anion ClO_4^- s krátkými vazbami $Cl-O$ jako útvar, který vedle interakce σ čtyř orbitalů sp^3 středového atomu chloru s orbitalem p_z čtyř atomů kyslíku vykazuje i interakci π , do níž jsou zapojeny vhodně orientované orbitály p všech čtyř atomů kyslíku a prázdné orbitály $d_{x^2-y^2}$ a d_{z^2} chloru:

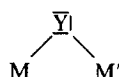


Interakce π je běžným způsobem vazby halogenů v jejich sloučeninách. Při výkladu struktury a reaktivity mnohých sloučenin halogenů se k tomuto způsobu vazby musí přihlížet.

Atomy halogenů v oxidačním stavu $-I$ jsou schopné vytvořit ještě další typ vazby a mohou ve funkci můstkových atomů dosáhnout i dvouvalnosti. Příkladem je dimerní molekula plynného chloridu hlinitého nebo lineární strukturní motiv v mřížce CuBr_2 :



Obě vazby vytvářené můstkovým atomem halogenu mají charakter interakce σ . Druhá vazba vzniká tak, že původně nezávislý elektronový pár atomu halogenu projeví své nukleofilní vlastnosti a vytvoří donor–akceptorovou vazbu s elektrofilním atomem M' :



Schopnost vytvářet můstkové atomy mají všechny halogeny.

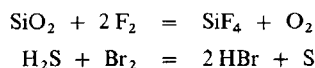
Obdobný charakter jako tvorba můstků má i poslední typ vazebné interakce, již se mohou účastnit atomy fluoru a chloru. Jde o vazbu vodíkovým můstkem u fluorovodíku a v menší míře u chlorovodíku. Její podstatu jsme zde již objasnili (str. 148).

15.2 CHEMICKÉ VLASTNOSTI HALOGENŮ

Elementární halogeny patří mezi mimořádně reaktivní látky. Fluor lze označit za nejreaktivnější z prvků vůbec. Mnohé jeho reakce s jinými prvky nebo i sloučeninami jsou vysoce exotermické a mají povahu hoření, někdy dokonce probíhají i explozivně. Z prvků se s fluorem neslučuje pouze dusík; reakce s kyslíkem nastává až vlivem elektrického výboje a také jeho reakce s uhlíkem se realizuje až za červeného žáru. Elektropozitivní prvky reagují s fluorem velmi ochotně, avšak některé kovy (měď, nikl) se při reakci pokrývají vrstvou fluoridu, která brání dalšímu průběhu reakce. Při všech svých reakcích působí elementární fluor oxidačně (je nejsilnějším chemickým oxidačním činidlem vůbec) a sám přechází do oxidačního stavu $-I$.

Obdobné, avšak méně výrazné oxidační působení je typické i pro ostatní halogeny. V řadě $F > Cl > Br > I$ reaktivita i oxidační schopnosti klesají. Mnohé prvky již s těžšími halogeny nereagují (uhlík s chlorem, síra s jodem atd.). Také kovy, pokud jsou ušlechtilé, jeví menší sklon reagovat s těžšími halogeny. Naopak mnohé méně ušlechtilé kovy sice reagují, ale současně se na svém povrchu pasivují. Pasivace železa při reakci s chlorem je technicky významná, neboť umožňuje uchovávat bezvodý kapalný chlor v ocelových tlakových nádobách.

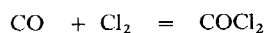
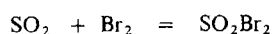
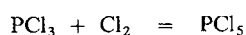
Halogeny při reakci s binárními sloučeninami obvykle buď vytěsní elektronegativní složku sloučeniny jako prvek, např.



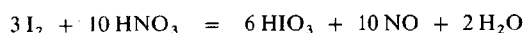
nebo reagují s oběma prvky



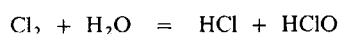
popř. se na molekulu sloučeniny adují:



Chlor, brom a jod mohou při reakci s některými sloučeninami přecházet též do kladného oxidačního stavu, a to buď tak, že jsou touto sloučeninou (silným oxidačním činidlem) oxidovány, např.



anebo tak, že halogen disproportionuje. Chlor, brom a jod disproportionují např. ve vodě podle rovnice typu¹⁾



Čím je halogen těžší, tím neochotněji s vodou takto reaguje, tj. tím více je rovnováha uvedené reakce posunuta doleva.

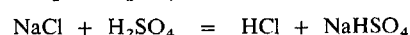
15.3 BINÁRNÍ SLOUČENINY HALOGENŮ

Velká pestrost chemie halogenů se projevuje i ve značné rozmanitosti vlastností binárních sloučenin, které halogeny vytvářejí s jinými prvky. Nejběžnější sloučeniny tohoto typu si nyní podrobněji probereme.

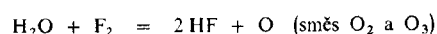
● Halogenovodíky

Halogeny vytvářejí s vodíkem binární sloučeniny HF, HCl, HBr a HI²⁾. Uvedené stechiometrické vzorce jsou současně vzorci molekulovými. Všechny čtyři halogenovodíky jsou látky plynné a mají nízkomolekulární charakter (HF má bod varu 19,5 °C, HCl –85 °C, HBr –67 °C a HI –36 °C). Těkavost HF je ve srovnání s těkavostí ostatních halogenovodíků abnormálně malá, protože mezi molekulami fluorovodíku existují velmi silné vazby vodíkovým můstčkem (str. 149). Halogenovodíky patří do skupiny kovalentních binárních sloučenin vodíku (str. 220). Vazbu uvnitř molekuly HF jsme již podrobně vyložili (str. 95). Ostatní halogenovodíky mají stejný typ vazby.

Halogenovodíky lze poměrně velmi snadno připravit. Nejsnazší je *vytěsnit* je jako těkavé látky z *halogenidů působením silných minerálních kyselin*:



¹⁾ Zcela odlišná je reakce fluoru s vodou. Probíhá za vytěsnění kyslíku:



Fluor nemůže v tomto případě reagovat shodně s ostatními halogeny, neboť nikdy nevystupuje v kladném oxidačním stavu.

²⁾ Vedle tradičních názvů fluorovodík, chlorovodík, bromovodík a jodovodík je přípustné používat pro halogenovodíky i názvy fluoran, chloran, broman a jodan.

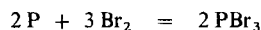
Pokud bychom touto cestou chtěli připravit HBr a HI, musíme k vytěsnění použít minerální kyselinu, která nemá prakticky žádné oxidační účinky (např. H_3PO_4). Nelze užít koncentrovanou kyselinu sírovou, neboť reaguje s uvolňovanými halogenovodíky (HBr a HI) podle rovnice



Při přípravě bromovodíku i jodovodíku se proto dává přednost *hydrolytickým reakcím*, např.



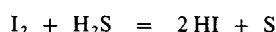
Přítom bromid fosforitý se vyrábí přímo ve vyvíječi bromovodíku reakcí



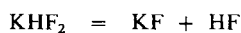
Obdobně lze získat i jodovodík. K přípravě HF a HCl se obvykle hydrolytické reakce nevolí, přestože řada fluoridů a chloridů je takové reakce schopna a spontánně jí podléhá:



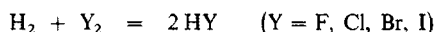
Redukce elementárních halogenů sulfanem je další vhodnou cestou přípravy halogenovodíků, jmenovitě HBr a HI:



K přípravě HF může posloužit i *termický rozklad hydrogenfluoridů*:



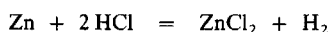
Všechny halogenovodíky lze získat *syntézou z prvků*



avšak reakce fluoru s vodíkem probíhá explozivně; u jodu už je naopak vysloveně zvrtnou reakcí, s rovnováhou posunutou ve prospěch nesloučených prvků.

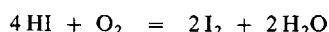
Acidobazické vlastnosti halogenovodíků jsme již probrali (str. 254). Proto jen souhrnně uvedeme, že halogenovodíky jsou *silné kyseliny*. Nejslabší kyselinou je HF, nejsilnější HI. Významné jsou vodné roztoky halogenovodíků, které se pod názvem kyselina fluorovodíková, chlorovodíková, bromovodíková a jodovodíková používají v chemické a technické praxi.

Na silná redukovadla mohou halogenovodíky (zejména ve vodném roztoku) působit oxidačně. Příkladem je reakce

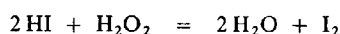


Oxidujícím činidlem je atom H^1 , který se při tomto procesu redukuje na H^0 . Atomy halogenů v oxidačním stavu -1 se na tomto ději nepodílejí, neboť jejich další redukce již samozřejmě není možná.

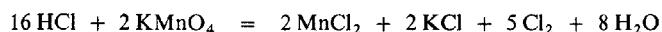
Jodovodík, bromovodík i chlorovodík se mohou chovat též *redukčně*. Atomy halogenů v oxidačním stavu -1 se přitom oxidují na elementární stav nebo dokonce do oxidačních stavů kladných. Samovolně probíhá oxidace HI vzdušným kyslíkem:



Jodovodík se též oxiduje např. peroxidem vodíku:



K oxidaci chlorovodíku je již zapotřebí silnějších oxidovadel, např.



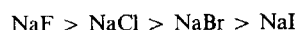
● Halogenidy

Binární sloučeniny halogenů se všemi prvky s výjimkou vodíku, kyslíku a dusíku označujeme názvem halogenidy. Jsou buď skutečnými (NaCl, CdBr₂, BiI₃ aj.), nebo pouze hypotetickými (SCl₂, TeI₄, SF₆ aj.) solemi halogenovodíků.

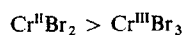
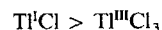
Podle charakteru vazby rozlišujeme halogenidy iontové a halogenidy kovalentní.

Do skupiny *iontových halogenidů* patří halogenidy alkalických kovů, hořčíku, kovů alkalických zemin, lanthanoidů a některých dalších elektro pozitivních kovů. Typickými vlastnostmi iontových halogenidů jsou jejich malá těkavost, křehkost jejich krystalů a elektrická vodivost jejich tavenin.

Kovalentní halogenidy vytvářejí některé ušlechtlejší kovy a prvky nekovové. Některé kovalentní halogenidy jsou látky *nizkomolekulární* (halogenidy kovů ve vyšších oxidačních stavech, např. TiCl₄, SnCl₄, UF₅, MoF₆, WF₆, a halogenidy všech nekovů a polokovů, např. SF₆, SiF₄, AsF₃, TeBr₄). Jiné jsou *vysokomolekulární* látky s lineárními, rovinnými nebo prostorovými sítěmi kovalentních vazeb (např. AlCl₃, CdCl₂, CuBr₂, BiI₃). Atomy halogenů zastávají v těchto sloučeninách funkci atomů můstkových (str. 292). Společným znakem všech halogenidů je to, že halogeny se v nich vyskytují v oxidačním stavu –I. Přitom samozřejmě platí, že vazba je v halogenidech tím iontovější, čím větší je rozdíl elektronegativit zúčastněných prvků a čím nižší je oxidační stav elektro pozitivního prvku ve sloučenině. Proto klesá iontovost např. v této řadě sloučenin:

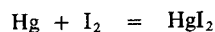
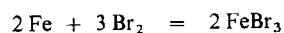
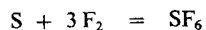
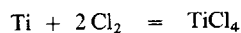


Platí také tyto příklady relací iontovosti u dvojic sloučenin:

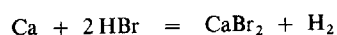
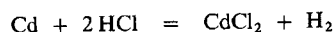


Bezvodé binární halogenidy lze připravit chemickými reakcemi několikerého typu:

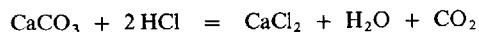
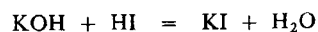
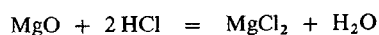
1. Především je možné syntetizovat je *přímým sloučením prvků*:



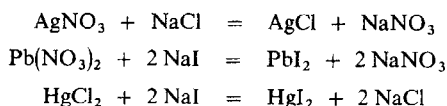
2. Další cesta spočívá v *reakci málo ušlechtilých kovů s halogenovodíky* podle rovnice



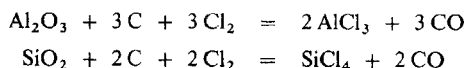
anebo běžněji rozpuštěním *oxidů, hydroxidů či uhličitánů kovů v halogenovodíkových kyselinách*:



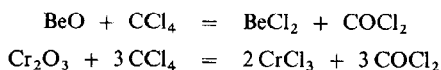
3. Pro přípravu málo rozpustných halogenidů (str. 239) lze využít *srážecí reakce*:



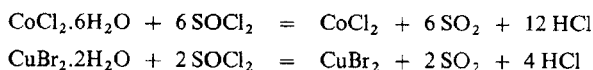
4. Technicky významná je příprava halogenidů (nejčastěji chloridů) z oxidů kovů tzv. *redukční halogenací* při zvýšených teplotách. Jako redukovaadlo poutající kyslík se užívá nejčastěji uhlí, halogenačním činidlem obvykle bývá sám elementární halogen:



Obě činidla však mohou být přítomna v jediné sloučenině – chloridu uhličitém – a reakce pak probíhá např. podle rovnic



5. Mnohé z halogenidů lze připravit rozpouštěním kovů, jejich oxidů, hydroxidů a uhličitů v halogenovodíkových kyselinách pouze v *hydratované formě* ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiF}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ aj.). K přípravě bezvodých halogenidů může pak posloužit *dehydratace* těchto *hydrátů* jejich zahřátím v proudě halogenovodíku nebo chloridu thionylu:

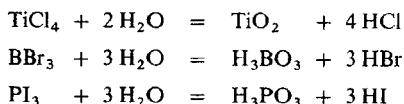


Některé bezvodé halogenidy (vesměs ty, které při styku s vodou rychle a nevratně hydrolyzují jako např. AlCl_3 , SnCl_4 nebo PCl_5) touto cestou připravit nelze.

Podle chování k vodě se halogenidy mohou rozřadit do tří skupin:

a) Do první skupiny patří halogenidy silně elektro pozitivních kovů, které jsou výrazně *iontové* a ve vodném roztoku podléhají pouze elektrolytické disociaci (NaCl , KI , TlBr , CaCl_2 aj.).

b) Druhou skupinu tvoří halogenidy *hydrolyzující*. Patří sem mnohé z halogenidů nekovů, polokovů a některých kovů. Elektro pozitivní část jejich molekuly je velmi málo bazická (nebo je dokonce kyselá), a podléhá proto hydrolytické reakci. Příkladem jsou reakce těchto halogenidů:



c) Některé halogenidy se ve vodě buď jen bez disociace rozpouštějí, nebo se s vodou nemísí a vůbec s ní *nereagují* (CCl_4 , SF_6 , SeF_6 , OsF_8 aj.). Hlavní příčinou indiferentnosti těchto halogenidů k vodě je velká aktivační energie, kterou vyžaduje substituce halogenidových iontů molekulami vody (str. 186).

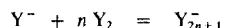
Oxidačně-redukční vlastnosti halogenidů jsou velmi rozmanité a souvisejí většinou výhradně se stabilitou oxidačního stavu, který vykazuje elektro pozitivní prvek.

Halogenidy prvků v některých oxidačních stavech (třeba i běžných) nelze vůbec připravit. Při pokusu o jejich syntézu nastává vnitřní oxidačně-redukční změna, při níž je oxidován halogen. Proto neexistuje např. sloučenina PbI_4 nebo CuI_2 :

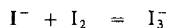


- Polyhalogenidy

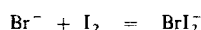
Halogenidové ionty (Y^-), vznikající disociací halogenidů ve vodném roztoku, mají schopnost vytvářet s molekulami halogenů (Y_2) adukt o složení Y_{2n+1}^- podle obecné rovnice



Útvar Y_{2n+1}^- se nazývá *polyhalogenidový anion*. Takto vytváří jodidový anion s molekulou jodu např. anion trijodidový:



Připojováním dalších molekul I_2 se mohou postupně vytvářet polyjodidové ionty I_5^- , I_7^- a dokonce i I_9^- . Přitom není podmínkou, že se děje účastní pouze atomy téhož halogenu, a jsou možné reakce typu



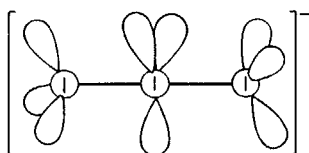
Adovat se mohou i molekuly interhalogenů (str. 298):



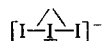
Praktické uplatnění má tvorba polyjodidů zejména v analytické chemii. Vznik polyjodidů umožňuje uvádět do roztoků jodidů alkalických kovů elementární jod, který je jinak ve vodě téměř nerozpustný.

Tendence k tvorbě polyhalogenidových iontů vzrůstá výrazně v řadě $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$.

Trihalogenidové ionty mají lineární tvar. Trijodidový ion I_3^- je zobrazen geometrickým vzorcem (včetně ne vazebných elektronových párů):



Jeho vazebné uspořádání vyjadřuje elektronový strukturální vzorec



Polyjodidové ionty I_5^- , I_7^- a I_9^- mají složitější strukturu lomenou.

Tuhé polyhalogenidy alkalických kovů jsou snadno rozložitelné iontové sloučeniny. Jsou vesměs tmavě zbarvené.

- Interhalogeny

Výrazná chemická příbuznost halogenů se odráží v jejich schopnosti tvořit binární sloučeniny vzájemně mezi sebou. Těmto látkám říkáme *interhalogeny* nebo též *interhalogenové sloučeniny*. Doposud byla zjištěna existence čtyř typů těchto sloučenin: YZ , YZ_3 , YZ_5 , YZ_7 . Jejich přehled podává tab. 15-1. Z tabulky je vidět, že největší zastoupení mají sloučeniny, v nichž středovým atomem Y je atom jodu. Funkci koordinujícího atomu Z plní nejčastěji fluor.

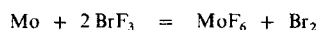
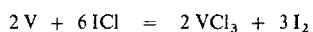
Sloučeniny typu YZ mají obdobné vazebné uspořádání jako molekuly halogenů. Avšak kovalentní vazba je v nich poněkud polární. Molekuly YZ_3 mají tvar T . Uspořádání molekul YZ_5 je tetragonálně pyramidální. Existence molekul YZ_7 poněkud překvapuje; na vazbě se pravděpodobně podílejí orbitály f středového atomu a molekula má tvar blízký pentagonální bipyramidě.

Formální oxidační stavy atomů vytvářejících interhalogeny lze vyjádřit pro jednotlivé typy sloučenin takto:

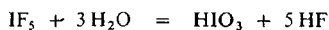
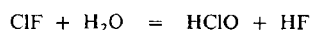


Všechny interhalogenové sloučeniny jsou nízkomolekulární látky; jsou velmi těkavé a zbarveny jsou žlutě, červeně nebo hnědočerveně, některé jsou však bezbarvé.

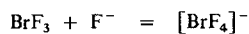
Jsou stejně jako elementární halogeny značně reaktivní. Lze je použít jako halogenační činidla:



S vodou reagují tak, že se tvoří halogenovodík HZ a příslušná kyslíkatá kyselina se středovým atomem Y, např.



S halogenidovými ionty tvoří některé interhalogeny komplexní ionty, v nichž funkci středového atomu zastává halogen:



Uvedené rovnice znázorňují vznik tetrafluorobromitanového a tetrachloroditanového iontu. Tyto částice lze považovat za další typ polyhalogenidových iontů (str. 297).

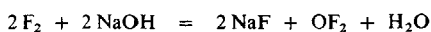
Tabulka 15-1. Známé interhalogenové sloučeniny typu YZ_n

Y	n	Z			
		F	Cl	Br	I
F	1	F ₂			
	3	–			
	5	–			
	7	–			
Cl	1	ClF	Cl ₂		
	3	ClF ₃	–		
	5	ClF ₅	–		
	7	–	–		
Br	1	BrF	BrCl	Br ₂	
	3	BrF ₃	–	–	
	5	BrF ₅	–	–	
	7	–	–	–	
I	1	IF	ICl	IBr	I ₂
	3	IF ₃	ICl ₃	–	–
	5	IF ₅	–	–	–
	7	IF ₇	–	–	–

● Binární sloučeniny halogenů s kyslíkem

Základní přehled všech sloučenin halogenů s kyslíkem podává tab. 15-2.

Sloučeninu OF₂ je nutné pokládat se zřetelem k relaci elektronegativit obou prvků za *fluorid kyslíku* (tj. O^{II}F₂^{-I}), nikoli za „oxid fluorný“ (tj. F₂O^{-II}). Látka je plynná, světležluté barvy, dosti stálá a má výrazné oxidační vlastnosti. Připravuje se reakcí elementárního fluoru s 2%ním vodným roztokem NaOH:

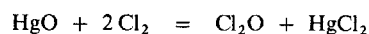


OF₂ se též může připravit přímou syntézou z kyslíku a fluoru, když se na jejich směs působí elektrickým výbojem při nízké teplotě. V tomto případě vznikají vedle OF₂ též další velmi nestálé sloučeniny O₂F₂, O₃F₂ a O₄F₂.

Tabulka 15-2. Sloučeniny halogenů s kyslíkem

Oxidační stav halogenu	F	Cl	Br	I
VII	–	Cl ₂ O ₇	–	(I ₂ O ₇)
VI	–	Cl ₂ O ₆	–	–
V	–	–	–	I ₂ O ₅
IV	–	ClO ₂	BrO ₂	–
III	–	–	–	–
II	–	–	–	–
I	–	Cl ₂ O	Br ₂ O	–
–I	OF ₂	–	–	–

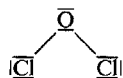
Oxid chlorný Cl₂O se nejlépe připravuje působením elementárního chloru na oxid rtuťnatý za snížené teploty



Je anhydridem kyseliny chlorné. Reakcí s vodou tuto kyselinu poskytuje:

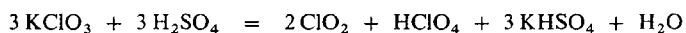


Molekula Cl₂O má lomenou strukturu s jednoduchými vazbami σ:

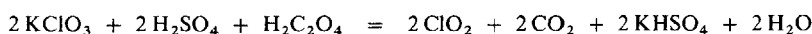


Oxid chlorný je těkavá látka endotermické povahy. Při zahřátí snadno exploduje.

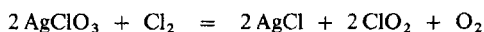
Oxid chloričitý ClO₂ je těkavá látka barvy žlutozelené (plyn) nebo červenohnědé (kapalina). Připravuje se vytěsněním kyseliny chlorečné z chlореčnanu draselného kyselinou sírovou a její disproportionací podle celkové rovnice



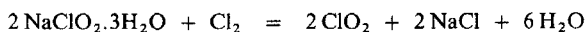
Se zřetelem k explozivnosti ClO₂ je bezpečnější připravovat jej reakcí chlореčnanu draselného se štavelovou kyselinou za přítomnosti zředěné kyseliny sírové:



Vhodným postupem k přípravě ClO₂ je též působení elementárního chloru na chlореčnan stříbrný při zvýšené teplotě



nebo oxidace chloritanu sodného chlorem zředěným dusíkem nebo vzduchem:

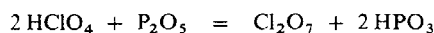


Oxid chloričitý je nízkomolekulární endotermická látka. Jeho molekula je lomená, obsahuje jeden nepárový elektron. Obě vazby σ jsou provázeny delokalizovanou vazbou typu π (str. 290).

ClO_2 se dobře rozpouští ve vodě, ale nereaguje s ní, vytváří pouze žlutý krystalický hydrát $\text{ClO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Má silné oxidační účinky a je technicky významnou sloučeninou chloru (str. 308).

Oxid chlorový Cl_2O_6 lze získat působením ozonu na oxid chloričitý jako tmavočervenou kapalinu. Tvoří dimerní molekuly. Jeho struktura ani vazba nebyla dosud podrobně objasněna.

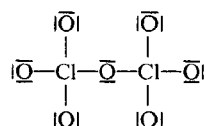
Oxid chloristý Cl_2O_7 se nejlépe získá dehydratací kyseliny chloristé účinkem P_2O_5 při nízké teplotě:



S vodou poskytuje kyselinu chloristou:



Je tedy jejím anhydridem. Vazebné poměry v jeho molekule vyjadřuje elektronový strukturní vzorec

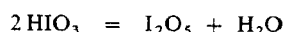


V můstkovém atomu O je molekula lomená, koordinace na obou atomech Cl je tetraedrická. Přesto, že je Cl_2O_7 relativně stálý, může být iniciován jeho explozivní rozklad. Oxid chloristý působí oxidačně.

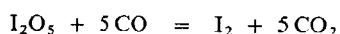
Oxid bromný Br_2O je po stránce přípravy i struktury obdobou Cl_2O . Je však stálý pouze při nízkých teplotách.

Mimořádně nestálý je *oxid bromičitý* BrO_2 , stejně jako další oxid o složení Br_3O_8 . Jejich struktura dosud nebyla přesně popsána.

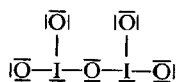
Nejstálejší ze všech oxidů halogenů je *oxid jodičný* I_2O_5 . Je exotermickou sloučeninou. Nelze jej připravit syntézou z prvků. Získává se proto termickou dehydratací kyseliny jodičné:



Je to bílá krystalická látka, rozkládající se na prvky teprve při teplotách nad 350°C . Významná je jeho reakce s oxidem uhelnatým:



Využívá se jí ke stanovení malých množství CO. Oxid jodičný má výrazné oxidační vlastnosti. Je silně kyselý, s H_2O poskytuje kyselinu jodičnou. Konfiguraci jeho molekuly vystihuje elektronový strukturní vzorec



Molekula je lomená v místě můstkového atomu O. Na atomy jodu jsou koordinovány tři atomy kyslíku. Obě tyto čtyřatomové skupiny mají tvar trigonální pyramidy.

Byla popsána ještě řada dalších binárních sloučenin jodu s kyslíkem (I_2O_4 , I_4O_9 aj.) a identifikována jejich struktura. Tyto sloučeniny nemají v praxi žádné použití. Svou složitější strukturou se vymykají předstávě prostých oxidů. Nedávno byl syntetizován též *oxid jodistý* I_2O_7 . Jeho vlastnosti a struktura však nejsou dosud prostudovány.

15.4 TERNÁRNÍ KYSLÍKATÉ SLOUČENINY HALOGENŮ

Do této skupiny látek patří především *kyslíkaté kyseliny halogenů a jejich soli*. Přehled kyslíkatých kyselin halogenů podává tab. 15-3.

Tabulka 15-3. Kyslíkaté kyseliny halogenů

Oxidační stav halogenu	F	Cl	Br	I
VII	–	HClO ₄	HBrO ₄	HIO ₄ , H ₅ IO ₆
VI	–	–	–	–
V	–	HClO ₃	HBrO ₃	HIO ₃
IV	–	–	–	–
III	–	HClO ₂	–	–
II	–	–	–	–
I	–	HClO	HBrO	HIO

V souladu s tím, co jsme uvedli o vazebných možnostech fluoru, z tabulky vidíme, že žádná oxokyselina fluoru neexistuje. Síla kyselin se mění tak, jak v tabulce vyznačují šipky. Nejsilnější kyselinou je HClO₄, nejslabší je HIO.

Nejvýraznější oxidační účinky (posuzováno podle hodnot standardních redoxních potenciálů) pozorujeme u kyselin chlorné a chlornanů. Oxidační působení kyselin velmi závisí na tom, zda je kyselina v systému přítomna v iontové, nebo v kovalentní formě. Například kyselina chloristá ve zředěném vodném roztoku i vodné roztoky chloristanů mají oxidační účinky minimální, neboť látky jsou ionizovány. Koncentrovaná, málo ionizovaná kyselina chloristá se naproti tomu chová jako velmi silné oxidovadlo, zejména k organickým látkám.

● Kyselina chlorná a chlornany

Molekula kyseliny chlorné a chlornanový anion mají vazebné uspořádání odpovídající elektronovým vzorcům



Mezi atomy kyslíku a chloru existuje vedle vazby σ , znázorněné ve vzorcích, i slabá interakce podmíněná přítomností prázdných orbitalů d na atomu chloru. Tato interakce π je výraznější u chlornanového iontu než u kyseliny.

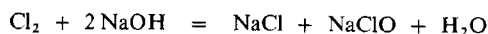
Kyselinu chlornou lze připravit v roztoku nejlépe reakcí chloru s vodou:



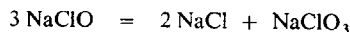
Rovnováha reakce se posouvá doprava tím, že chloridové ionty vzniklé disociací kyseliny chlorovodíkové se poutají jako nerozpustná sůl (AgCl, PbCl₂, HgO.HgCl₂ aj.). Koncentrovanější roztoky kyseliny chlorné nelze připravit, neboť kyselina je látka nestálá. Rozkládá se zahříváním, působením světla i zvyšováním koncentrace jejich vodných roztoků.

Kyselina chlorná má silné oxidační účinky. Z hlediska acidobazického je kyselinou velmi slabou.

Její alkalické soli – *chlornany* – se nejlépe připravují tak, že do zředěných a vychlazených roztoků hydroxidů alkalických kovů se zavádí elementární chlor. Dochází k disproportionační reakci

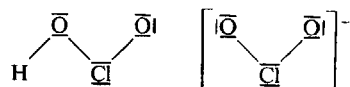


Chlornany mají velmi silné oxidační účinky, jsou nestálé. Připravíme-li je v tuhém stavu (relativně dobře dostupné jsou chlornany Na^+ , K^+ , Ca^{II} , Sr^{II} , Ba^{II}), snadno se rozkládají působením světla a vzdušné vlhkosti, zahřátím disproportionují na chlorečnan a chlorid:

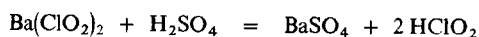


● **Kyselina chloritá a chloritany**

Vazebné uspořádání v molekule kyseliny chloritě a chloritanovém iontu zjednodušeně vyjadřují vzorce



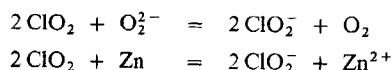
Kyselina chloritá je velmi nestálá a lze proto připravit pouze její zředěné vodné roztoky. K tomuto účelu může posloužit reakce



Běžnější a poněkud stálejší jsou soli kyseliny chloritě – *chloritany*. Výchozí látkou pro jejich přípravu může být oxid chloričitý, který necháme reagovat s vodným roztokem hydroxidu alkalického kovu:



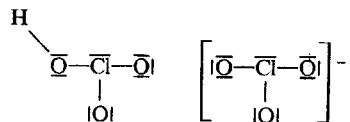
Tvoří se chloritan a chlorečnan. Oxid chloričitý lze na chloritan redukovat též peroxidem vodíku nebo zinkovým prachem:



Kyselina chloritá a chloritany jsou silná oxidovadla.

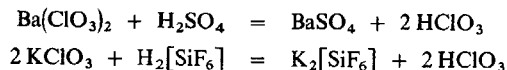
● **Kyselina chlorečná a chlorečnany**

Elektronové strukturální vzorce molekuly kyseliny chlorečné a chlorečnanového iontu



svědčí o tom, že v jejich struktuře má atomová skupina ClO_3 tvar pyramidy. Všechny vazby $\text{Cl}-\text{O}$ jsou výrazně zesíleny a zkráceny interakcí π zúčastněných atomů.

Kyselina chlorečná je nestálá, nelze připravit její vodné roztoky v koncentraci větší než 40%ní. Vhodnou cestou k přípravě vodných roztoků kyseliny jsou reakce

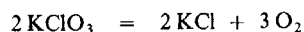
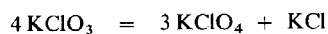


Kyselina chlorečná je dosti silnou kyselinou, má výrazné oxidační účinky.

Chlorečnany lze připravit již uvedenou disproportionací chlornanů. Výhodnou cestou jejich přípravy je zavádění elementárního chloru do horkého a dostatečně koncentrovaného (20%ního) vodného roztoku hydroxidu alkalického kovu:



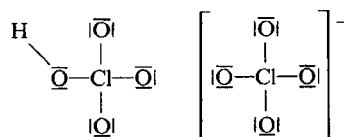
Tuhé chlorečnany jsou relativně stálé, mají však velmi silné oxidační účinky a jejich rozklad nebo oxidační působení může v některých případech proběhnout explozivně. Při zahřátí chlorečnany alkalických kovů disproportionují; poskytují chloristany a chloridy, popř. při vyšší teplotě chlorid a kyslík:



Druhou z těchto reakcí lze urychlit přidávkem MnO_2 jako katalyzátoru a je pak vhodná pro laboratorní přípravu kyslíku.

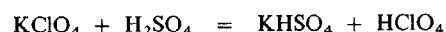
● Kyselina chloristá a chloristany

Molekula kyseliny chloristé i chloristanový ion jsou tvořeny tetraedrickým pětiatomovým skeletem ClO_4 :



Řád všech vazeb $\text{Cl}-\text{O}$ je opět zvýšen poměrně velkou interakcí π .

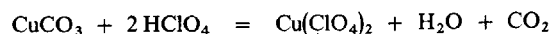
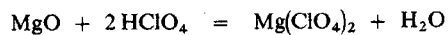
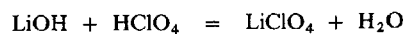
Přesto, že kyselina chloristá je jednou z nejsilnějších anorganických kyselin, může být ze svých solí vytěsněna koncentrovanou kyselinou sírovou:



Rovnováha reakce se musí neustále posouvat doprava oddestilováním kyseliny chloristé při sníženém tlaku.

Kyselina chloristá je jediná z oxokyselin chloru, kterou lze připravit jako chemické individuum. Je to bezbarvá viskózní kapalina. Její monohydrát $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ je iontová sloučenina o struktuře $\text{H}_3\text{O}^+ \text{ClO}_4^-$ (chloristan hydroxonium). Kyselina chloristá je nebezpečná látka, neboť v koncentrovaném stavu se může při styku s organickými látkami explozivně rozkládat. Koncentrovaná kyselina má silné oxidační vlastnosti, které však po zředění kyseliny vodou téměř zanikají. Roztoky kyseliny i jejích solí lze redukovat jen nejsilnějšími redukčními činidly.

Chloristany lze připravit nekatalyzovaným termickým rozkladem chlorečnanů podle již uvedené disproportionační rovnice. Poněvadž na rozdíl od ostatních oxokyselin chloru je kyselina chloristá relativně snadno dostupná, připravují se chloristany reakcí hydroxidů, oxidů nebo uhličitánů kovů s volnou kyselinou:



Chloristanový anion jeví vedle své oxidačně-redukční indiferentnosti ve srovnání se všemi ostatními anorganickými ionty pozoruhodně malou snahu koordinovat se jako ligand na ionty kovů.

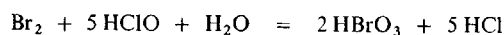
- Kyselina bromná, kyselina jodná, bromnany a jodnany

Kyselina bromná a kyselina jodná mají stejnou strukturu molekul jako kyselina chlorná. Jsou velmi slabými kyselinami, mají však poměrně silně oxidační účinky. Vznikají stejně jako kyselina chlorná reakcí bromu, resp. jodu s vodou. Tyto reakce však mají rovnováhu posunutou výrazně doleva.

Bromnany a jodnany lze získat obdobnou reakcí – zaváděním elementárních halogenů do roztoků hydroxidů alkalických kovů. Bromnany a jodnany jsou nestálé, působí oxidačně a snadno disproportionují.

- Kyselina bromičná a bromičnany

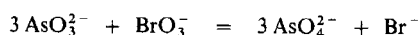
Kyselina bromičná je svými vlastnostmi i strukturou obdobou kyseliny chlorečné. Připravuje se oxidací bromu účinkem HClO:



Bromičnany alkalických kovů lze připravit obdobně jako chlorečnany reakcí Br_2 s horkým a dostatečně koncentrovaným roztokem hydroxidu alkalického kovu:



Bromičnany působí jako silná oxidovadla a používají se zejména při některých analytických stanoveních:



- Kyselina jodičná a jodičnany

Kyselinu jodičnou lze připravit oxidací jodu kyselinou dusičnou nebo jiným silným oxidovadlem:



Také oxid jodičný poskytuje s vodou kyselinu jodičnou.

Kyselina jodičná je bílá krystalická látka. Je silnou kyselinou a má oxidační účinky.

Její soli – *jodičnany* – lze získat disproportionací jodu v roztocích hydroxidů. Molekuly kyseliny jodičné i jodičnanové anionty jsou vystavěny zcela analogicky jako obdobné sloučeniny chloru.

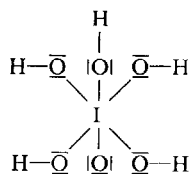
- Kyselina bromistá a bromistany

Bromistany a kyselina bromistá byly připraveny teprve nedávno působením extrémně silných oxidačních činidel na elementární brom v alkalickém prostředí. Jsou relativně stálými sloučeninami; koncentrace HBrO_4 ve vodném roztoku může dosáhnout až 50 %, aniž dojde k jejímu rozkladu. Bromistany lze připravit jako tuhé látky. Nepodléhají rozkladu ani při zvýšení teploty na 200 až 300 °C. Oxidační působení kyseliny bromisté a bromistanů je velmi slabé.

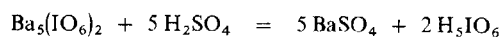
- Kyseliny jodisté a jodistany

Kyselina hydrogenjodistá HIO_4 i *jodistanový anion* IO_4^- mají stejnou strukturu jako obdobné sloučeniny chloru a bromu.

Existuje též *kyselina pentahydrogenjodistá* H_5IO_6 a její soli. Molekula kyseliny pentahydrogenjodisté vykazuje oktaedrickou koordinaci atomů O na středovém atomu I:

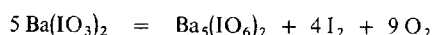


Kyselinu pentahydrogenjodistou se daří připravit anodickou oxidací kyseliny jodičné; jinou cestou její přípravy je rozklad jodistanu barnatého kyselinou sírovou:



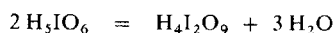
Opatrnou dehydratací H_5IO_6 lze získat HIO_4 . Obě kyseliny jsou bílé krystalické a poměrně stálé látky.

Jodistany se dobře připravují termickým rozkladem (disproporcionací) vhodných jodičnanů podle rovnice



nebo intenzivní oxidací jodičnanu silnými oxidačními činidly, popř. i anodickou oxidací.

Kyseliny jodisté a jodistany mají sklon vytvářet složitější struktury další kondenzací svých stavebních jednotek. Může vznikat *kyselina tetrahydrogenjodistá*:

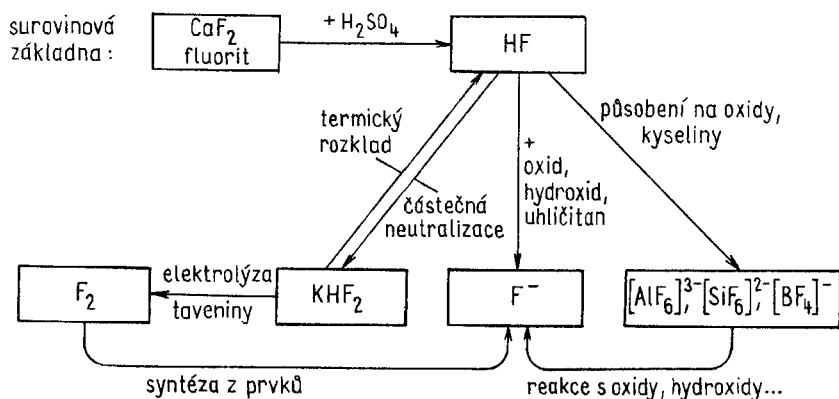


Lze připravit i soli kyseliny trihydrogenjodisté (např. Ag_3IO_5).

Kyseliny jodisté v tuhém stavu mají silné oxidační vlastnosti. Mnohem menší oxidační účinky vykazují jejich roztoky a roztoky jejich solí.

15.5 VÝROBA A POUŽITÍ TECHNICKY VÝZNAMNÝCH SLOUČENIN FLUORU

Mínérál kazivec (fluorit) CaF_2 je surovinovou základnou pro výrobu elementárního fluoru a jeho sloučenin.



Obr. 15-2. Hlavní cesty průmyslové výroby fluoru a jeho sloučenin

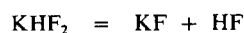
Elementární fluor se uplatňuje při výrobě některých fluoridů a v menší míře též v metalurgii. Jeho technicky významnými sloučeninami jsou především fluorovodík a fluoridy. Technologii fluoru a jeho sloučenin lze zjednodušeně vyjádřit schématem uvedeným na obr. 15-2.

- Výroba fluorovodíku

Zahříváním kalcie s koncentrovanou kyselinou sírovou se uvolňuje plynný fluorovodík:



K uskutečnění reakce lze použít pouze ocelovou nebo olověnou aparaturu¹⁾. Fluorovodík se může přechytit tak, že jeho částečnou neutralizací se připraví hydrogendifluorid draselný KHF_2 a ten se tepelně rozloží:

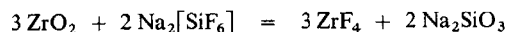
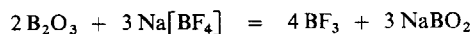


Fluorovodík se vyrábí a transportuje nejčastěji ve formě 40%ního vodného roztoku.

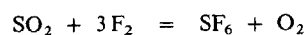
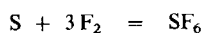
Je surovinou pro výrobu fluorovaných organických sloučenin, fluoroplastů, freonů, má použití ve sklářství (k leptání a matování skla), v metalurgii a při výrobě některých velmi čistých anorganických sloučenin.

- Výroba fluoridů

Fluoridy a hydrogendifluoridy lze vyrábět úplnou nebo částečnou neutralizací kyseliny fluorovodíkové oxidy, hydroxidy nebo uhličitany příslušných kovů. Vedle toho lze získat fluoridy zahříváním oxidů a hydroxidů kovů s fluorokřemičitany, fluorohlinity nebo fluoroboritany:



Další možností je přímá syntéza z prvků nebo působení elementárního fluoru na oxid prvku:



Fluoridy se uplatňují při organických syntézách (katalytické působení BF_3 při iontových polymeracích alkenů, Friedelovy–Craftsovy syntézy, fluorace účinkem SF_4 , ClF_3 , HSO_3F , AgF_2 , CoF_3 , NiF_3 aj.), v elektrometalurgii hliníku a dalších kovů, při výrobě mléčného skla, smaltů a v elektrotechnice (SF_6).

15.6 VÝROBA A POUŽITÍ TECHNICKY VÝZNAMNÝCH SLOUČENIN CHLORU

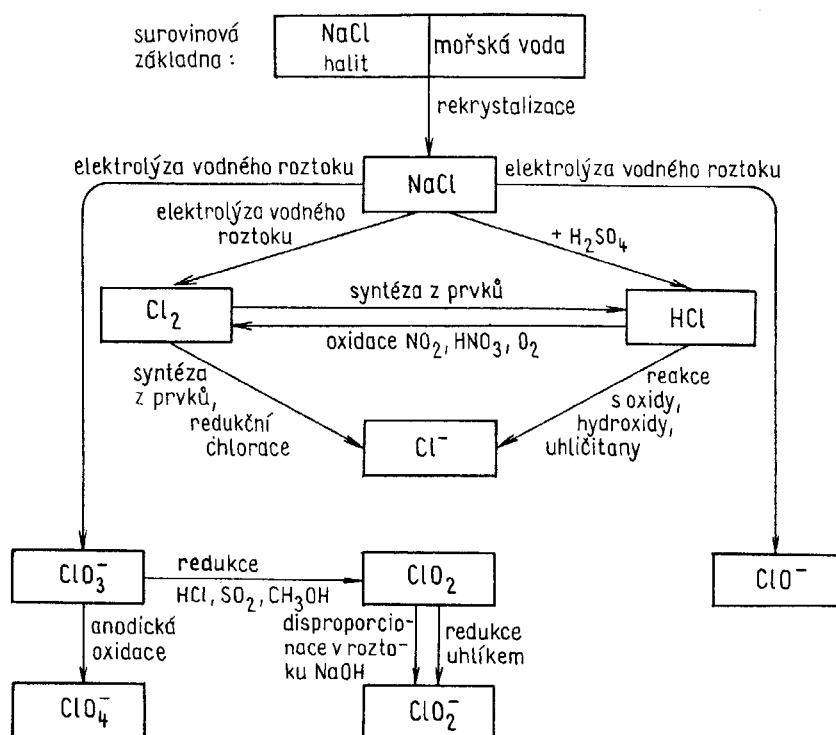
Surovinovou základnu pro výrobu chloru a jeho sloučenin tvoří ložiska halitu, některých dalších chloridů a též mořská voda.

Elementární chlor má upotřebení při výrobě chlorového vápna, bromu a jodu, při syntéze kyseliny chlorovodíkové. Užívá se též při sterilizaci pitné vody. Přímou syntézou z prvků nebo redukční chlorací oxidů se připravují některé chloridy. Chlor má využití též v metalurgii a zejména v organické syntéze.

¹⁾ Sklo ani křemen nevyhovují, protože fluorovodík s oběma těmito látkami reaguje podle rovnice



Technicky významnými sloučeninami chloru jsou chlorid sodný, chlorovodík, oxid chloričitý, chlornany, chloritany, chloročnany, kyselina chloristá a chloristany. Přehled nejdůležitějších výrobních sloučenin chloru ukazuje schéma na obr. 15-3.



Obr. 15-3. Hlavní cesty průmyslové výroby chloru a jeho sloučenin

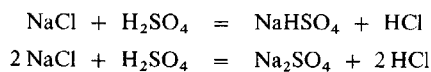
● Výroba chloridu sodného

Chlorid sodný je nejsnáze dostupná sloučenina chloru. Průmyslově se připravuje čištěním minerálu halitu nebo odparu mořské vody. Podle toho, k jakému účelu je sloučenina dále určena, volí se přiměřený stupeň čistoty a rozhoduje se o tom, zda se látka bude izolovat jako individuum, nebo zda se pouze bude připravovat její vodný roztok – solanka.

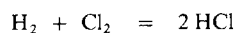
Chlorid sodný má použití v potravinářském průmyslu, v chladiřské technice a zejména při výrobě elementárního chloru, hydroxidu sodného, sodných solí a dalších sloučenin chloru.

● Výroba chlorovodíku

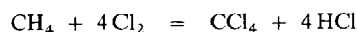
Nejstarším technologicky využívaným postupem přípravy chlorovodíku je uskutečnění reakci



Druhý z procesů se obvykle provádí za zvýšené teploty (400 °C). Dnes se chlorovodík vyrábí přímou syntézou z prvků:



Buď se využívá přímé reakce vodíku s chlorem, nebo katalyzovaného nízkoteplotního slučování obou prvků. Dalším zdrojem chlorovodíku je příprava chlorovaných uhlovodíků, např. při syntéze chloridu uhličitého:

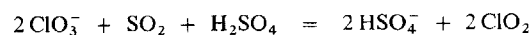


Vodný roztok chlorovodíku je v koncentraci asi 36%ní běžným průmyslovým výrobkem známým pod názvem „koncentrovaná kyselina solná“.

Chlorovodík má významné uplatnění v těžkém chemickém průmyslu (výroba chloridů, chlorovaných organických látek, plastů aj.), v průmyslu farmaceutickém, metalurgii a též v potravinářství.

- Výroba oxidu chloričitého

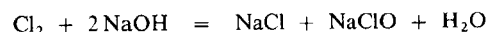
Při průmyslových postupech výroby oxidu chloričitého se jako výchozí látka vesměs používá chlorečnan sodný nebo chlorečnan vápenatý a redukuje se nejčastěji účinkem SO_2 , HCl nebo methanolem:



Výroba i spotřeba ClO_2 neustále vzrůstá. Oxid chloričitý se uplatňuje především jako výtečný bělicí prostředek v textilním průmyslu a v papírenství. Pro své fungicidní vlastnosti našel použití i v potravinářství a při úpravě pitné vody.

- Výroba chlornanů a chloritanů

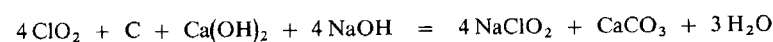
Chlornan sodný se vyrábí reakcí elementárního chloru s vodným roztokem NaOH za normální teploty:



Proces může být uskutečněn též přímo v elektrolyzáru (při elektrolyze solanky), zajisti-li se kontakt roztoku z prostoru katody (obsahuje NaOH) s chlorem vyvíjejícím se na anodě.

Účinkem elementárního chloru na tuhý Ca(OH)_2 se získá reakční směs komplikovaného složení, která však v podstatě je směsí chloridu a chlornanu vápenatého, ovšem ve formě jejich smíšených solí (chlorid-oxidů, resp. chlorid-hydroxidů a chlornanů). Nazývá se „chlorové vápno“.

Chloritany se vyrábějí disproportionací ClO_2 v roztocích hydroxidů alkalických kovů. Výhodnější je použít při reakci vhodné redukční činidlo. Veškerý ClO_2 je pak převáděn na chloritán. Použijí-li se jako redukovadlo např. saze, probíhá reakce za přítomnosti Ca(OH)_2 podle rovnice



Jak chlornany, tak i chloritany mají (spolu s ClO_2) upotřebení v papírenském a textilním průmyslu (bělení), v těžké anorganické technologii (oxidační a chlorační činidla), v technologii vody (dezinfekce, odstraňování fenolů) aj.

- Výroba chlorečnanů

Při elektrolyze horkého (o teplotě 70 °C) vodného roztoku NaCl vzniká anodickou oxidací chlornanových iontů (vzniklých reakcí Cl_2 a NaOH) chlorečnan. Při jiném technologickém režimu,

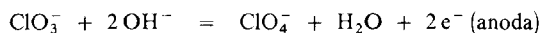
udržuje-li se roztok přidávkem HCl slabě kyselý, probíhá v celém objemu elektrolyzéry disproporcionační reakce



Chlorečnany mají významné uplatnění při výrobě zápalek (KClO_3) a jsou složkou některých bezpečnostních trhavin a tuhých raketových paliv. V chemickém průmyslu slouží k výrobě ClO_2 , chloritanů a chloristanů. Využívají se též jejich herbicidní vlastnosti.

● Výroba kyseliny chloristé a chloristanů

Anodickou oxidací roztoku chlorečnanu sodného se tvoří chloristan:



Z roztoku se izoluje krystalizací. Účinkem H_2SO_4 nebo kyseliny hexafluorokřemičité $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ na NaClO_4 se uvolní kyselina chloristá



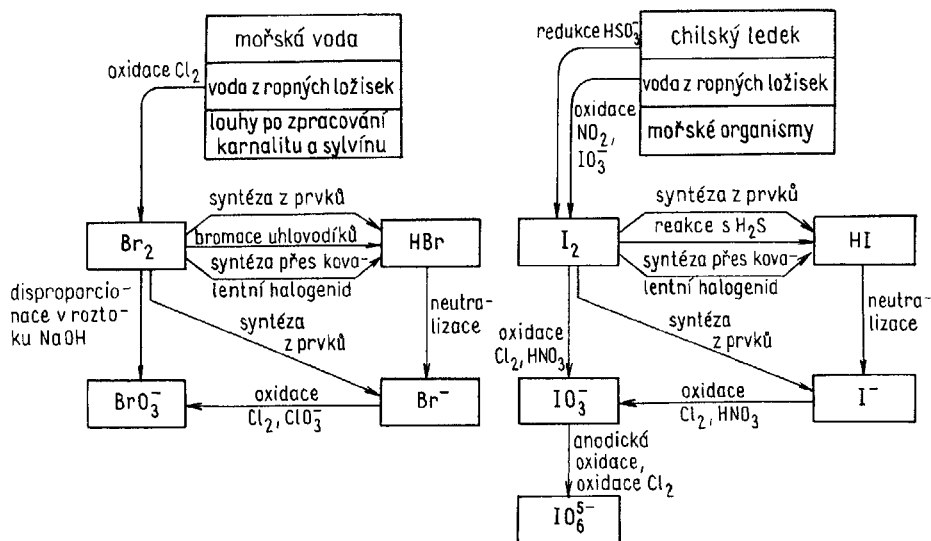
která se za sníženého tlaku oddestiluje.

Chloristany jsou významnou složkou tuhých raketových paliv.

15.7 VÝROBA A POUŽITÍ TECHNICKY VÝZNAMNÝCH SLOUČENIN BROMU A JODU

Hlavními zdroji bromu jsou odpadní louhy po zpracování (krystalizaci) karnalitu a sylvínu, mořská voda a voda z některých ropných ložisek. Zpracováváním těchto surovin se připravuje elementární brom. Postup výroby bromu jsme již uvedli (str. 270).

Elementární brom se používá jako přímé bromační činidlo v organické chemii, vyrábí se z něj bromovodík a bromidy.



Obr. 15-4. Hlavní cesty průmyslové výroby bromu a jodu a jejich sloučenin

Elementární jod má významné použití v metalurgii (rafinace Ti, Zr, Hf, Si, B aj.), v lékařství a průmyslu léčiv, při výrobě barviv a spolu s bromem v průmyslu fotografickém.

Přehled hlavních technologických postupů při výrobě sloučenin bromu a jodu uvádí schéma na obr. 15-4.

- Výroba bromovodíku a bromidů

K syntéze bromovodíku se využívá jednak přímé slučování prvků při teplotě 300 až 400 °C za přítomnosti látek o velkém povrchu (keramických materiálů, křemeliny), jednak bromace uhlovodíků.

Hlavní užití má bromovodík v některých organických technologiích (příprava bromovaných derivátů ve farmaceutickém a v barvářském průmyslu).

Bromidy se připravují stejnými postupy jako fluoridy nebo chloridy. Jsou důležitou látkou uplatňující se ve fotografickém průmyslu. Mnohé kovalentní bromidy se užívají jako bromoční činidla při organických syntézách.

- Výroba jodovodíku a jodidů

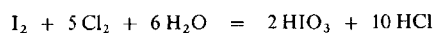
Jodovodík se vyrábí přímou syntézou z prvků, hydrolyzou intermediárně vznikajících jodidů kovů a též reakcí jodu se sulfanem.

Jodidy lze připravit přímou syntézou z prvků a též neutralizací vodného roztoku jodovodíku. Jodovodík a jodidy mají stejné upotřebení jako obdobné sloučeniny bromu.

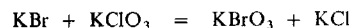
- Výroba ostatních sloučenin bromu a jodu

Oxosloučeniny bromu a jodu mají v technické praxi mnohem menší význam než obdobné sloučeniny chloru.

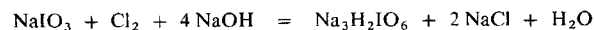
Bromnany, jodnany, bromičnany a jodičnany se získávají stejnými postupy jako analogické sloučeniny chloru. Vedle toho se tyto látky připravují z prvků jejich oxidací chlorem ve vodném roztoku, např.



nebo z bromidů a jodidů (v tavenině) např. působením chlorečnanů:



Jodistany se vyrábějí oxidací jodičnanů chlorem podle rovnice



nebo anodickou oxidací jodičnanů.

16 Kyslík

Kyslík ${}_8\text{O}$ je prvním prvkem skupiny 6B periodického systému prvků. Jeho atomy mají elektronovou konfiguraci valenční sféry $2s^2 2p^4$. Velká elektronegativita kyslíku a také nepřítomnost orbitalů d v jeho valenční sféře vtiskuje jeho chemii charakteristickou poměrnou jednoduchostí a vyhraněností. Po mnoha stránkách se kyslík liší od homologických prvků S, Se a Te, které jako skupina tzv. *chalkogenů* jsou umístěny v periodické tabulce prvků pod ním.

16.1 VAZEBNÉ MOŽNOSTI KYSLÍKU

Energeticky nejvýhodnější způsob vazby atomu kyslíku spočívá ve vytvoření takových vazebných poměrů, které ve větší nebo menší míře znamenají přenos elektronové hustoty do prostoru tohoto atomu a dosažení elektronové konfigurace $2s^2 2p^6$. Atomu kyslíku je třeba při takovémto způsobu vazby přisoudit záporný oxidační stav $-II$ (event. $-I$ u peroxosloučenin s vazbou $\text{O}-\text{O}$).

Jen zcela výjimečně při vytváření vazeb kyslíku s elektronegativnějším partnerem (fluorem) dochází ke zmenšení elektronové hustoty na atomu kyslíku, který tak formálně dosahuje kladného oxidačního stavu.

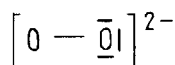
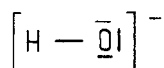
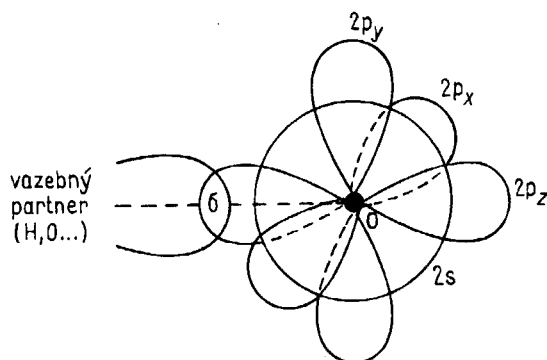
● Záporné oxidační stavy kyslíku

Sloučeniny kyslíku s vysloveně elektro pozitivními prvky se vyznačují iontovou vazbou. Atom kyslíku je v těchto látkách přítomen jako anion O^{2-} , elektro pozitivní prvek vystupuje jako kation. Látky tohoto typu, např. K_2O nebo CaO , mohou být vyjádřeny elektronovými strukturálními vzorci



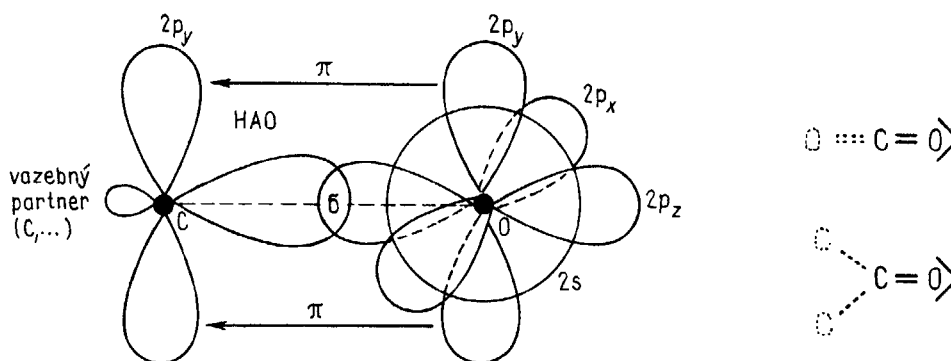
Pokud vazebný partner kyslíku není natolik elektro pozitivní, aby vznikla iontová vazba, tvoří se mezi zúčastněnými atomy vazba kovalentní. Podle počtu jiných atomů, které se koordinují na atom kyslíku, a podle jejich kvality mohou nastat tyto situace:

a) Kyslík je koordinován na jediný atom, který je schopen vytvářet pouze vazby typu σ .

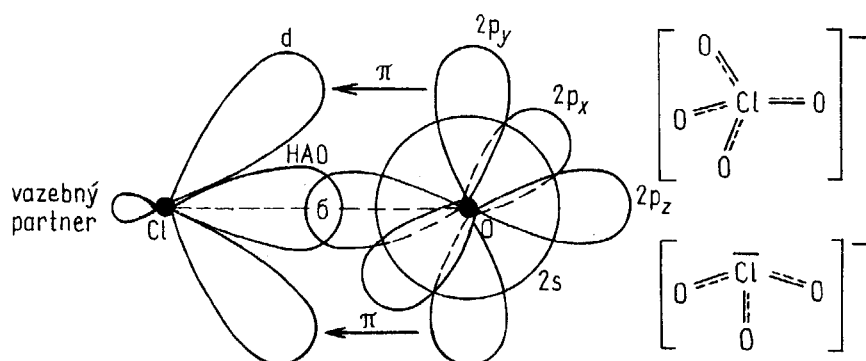


Příkladem je vazba v iontu OH^- nebo v peroxidovém iontu O_2^{2-} apod. Při vazbě se překryje AO nebo HAO vazebného partnera s orbitalem $2p_z$ atomu kyslíku. Vzniklý vazebný MO je obsazen elektronovým párem. Na atomu kyslíku přitom zůstávají lokalizovány tři nevazebné elektronové páry.

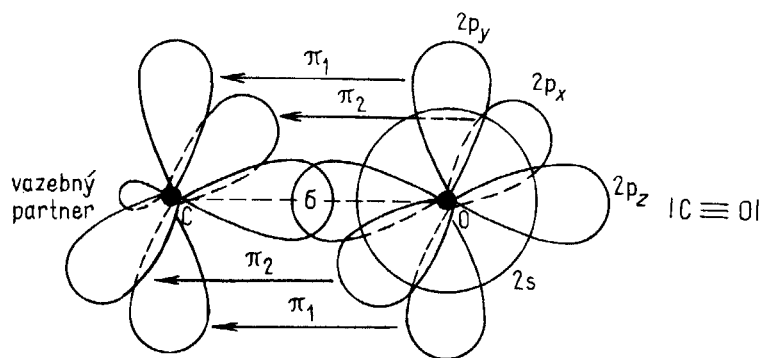
b) Na atom kyslíku je koordinován jediný atom. Ten je vedle vazby σ schopen i výrazné interakce π s atomem kyslíku. Aby mohla nastat tato situace, musí mít atom poutající se ke kyslíku orbital typu p nebo d schopný překryvu se zaplněnými orbitaly $2p_x$, resp. $2p_y$ atomu kyslíku. Příkladem je vazba $\text{C}=\text{O}$ v molekule CO_2 a v ketonech nebo vazba $\text{O}=\text{O}$ v ozonu apod.



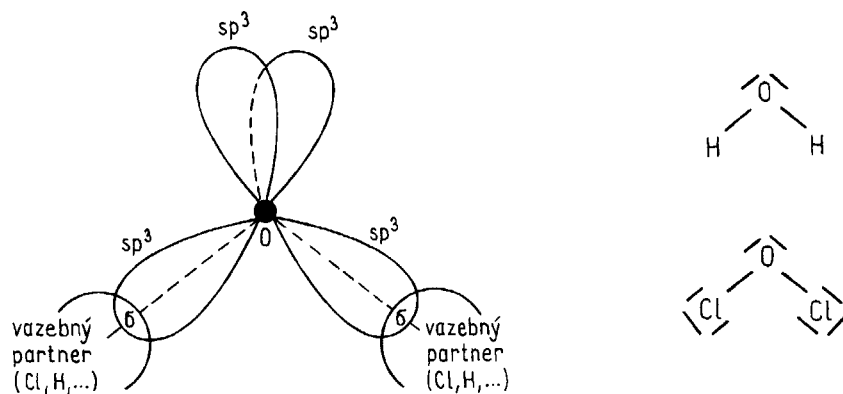
Vazba π je podmíněna překryvem orbitalu typu p na obou zúčastněných atomech. Pokud jsou na atomu koordinovaném na kyslík k dispozici prázdné orbitály d, vytváří se vazba π donací elektronového páru z orbitalu 2p kyslíku do orbitalu d jeho vazebného partnera. Příkladem je vazba $\text{Cl}=\text{O}$ v chloristanovém iontu (str. 290 a 291), v oxidu chloričitém (str. 290), v chlorečnanovém aniontu (str. 302) apod.



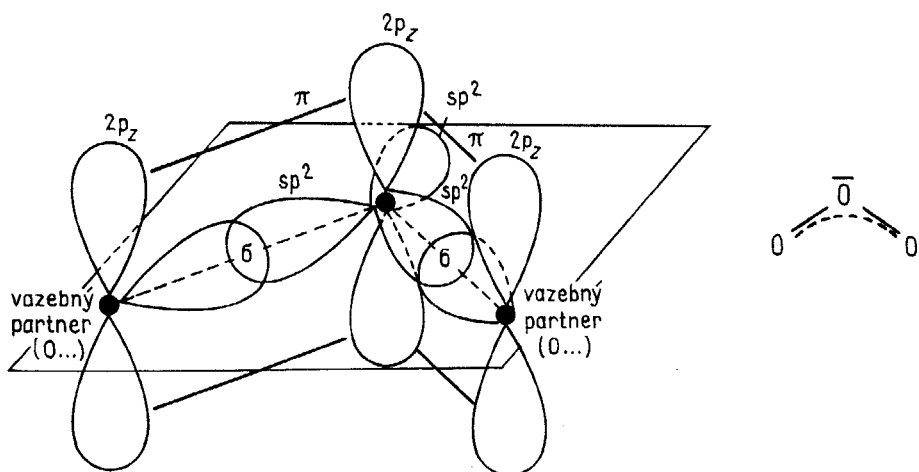
Nejméně častý je případ, kdy na atomu koordinovaném na kyslík je situace příznivá pro vytvoření dokonce dvou vazeb typu π . Kyslík se s takovýmto atomem poutá trojnou vazbou. Příkladem je molekula oxidu uhelnatého (str. 95):



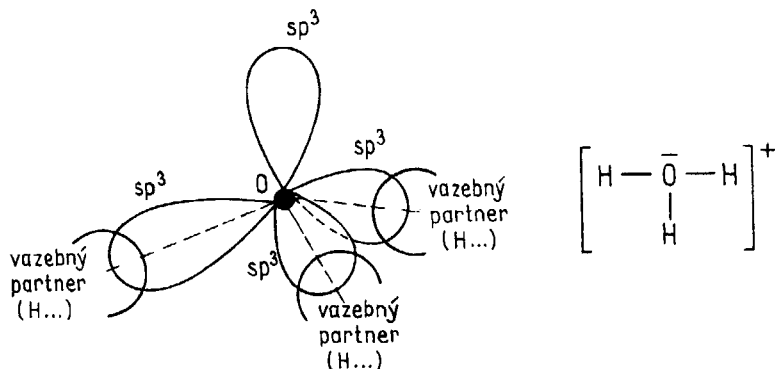
c) Na atom kyslíku jsou koordinovány dva atomy a kyslík s nimi tvoří pouze vazby typu σ . Nejjednodušším příkladem je molekula vody, jejíž vazebné poměry jsme uvedli již dříve (str. 222). Obdobné vazebné uspořádání se vyskytuje i u molekuly oxidu chlorného Cl_2O (str. 299).



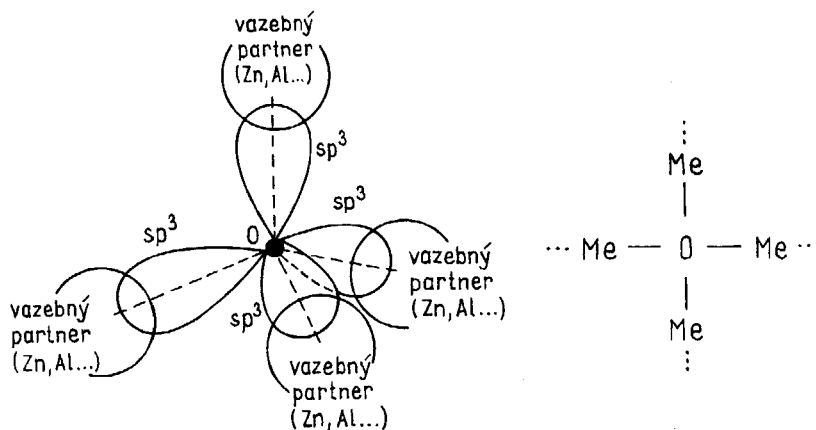
d) Na atom kyslíku jsou koordinovány dva atomy a kyslík s nimi tvoří vedle vazeb σ i delokalizovanou vazbu π . Příklad takovéto molekuly jsme již poznali u molekuly ozonu O_3 (str. 272).



e) Na atom kyslíku jsou koordinovány tři atomy a kyslík se s nimi poutá trojicí vazeb σ . Takověto vazebné poměry nastávají např. v hydroxoniověm iontu H_3O^+ . Vazby se vytvářejí překryvem HAO kyslíku s orbitály $1s$ vodíku:



f) Na kyslíkový atom jsou tetraedricky koordinovány čtyři atomy a kyslík se k nim poutá ětveřicí vazeb σ . Tato vazebná situace je málo běžná. Předpokládáme ji ve struktuře ZnO , Al_2O_3 a u některých dalších sloučenin. Na každý atom kyslíku jsou v mřížce takověchto látek koordinovány ětyři jině atomy (ve schěmatu jsou označeny Me):



● Kladné oxidační stavy kyslíku

Jak již bylo uvedeno, kladné oxidační stavy atomu kyslíku nejsou běžné. Za sloučeniny, v nichž je kyslík prokazatelně v kladném oxidačním stavu, považujeme fluoridy kyslíku O_2F_2 a OF_2 , dále těž AgOF_3 a O_2PtF_6 . Kyslík je v těchto látkách poután kovalentními vazbami, ale elektronové páry, zprostředkovávající jeho vazby, jsou více nebo méně přitahovány vazebným partnerem kyslíku.

16.2 CHEMICKĚ VLASTNOSTI KYSLÍKU

Elementární kyslík se blíží svou reaktivitou halogenům. Chová se jako výrazné oxidační ěinidlo. Oxidačně působí jak při styku s jinými plynnými látkami (sluĉování vodíku s kyslíkem, oxidu dusnatěho s kyslíkem apod.), tak i při styku s látkami kapalnými a tuhými (spalování ka-

palných a tuhých paliv, koroze kovů apod.). Silným oxidovadlem je kyslík zejména v kyselém prostředí ve vodných roztocích.

Kyslík se přímo slučuje téměř se všemi prvky. Pouze vzácné plyny, halogeny a některé nejušlechtilější kovy odolávají jeho působení.

Reakce prvků i mnohých sloučenin s kyslíkem jsou značně exotermické. Někdy mají charakter *hoření*, jsou reakcemi radikálovými a mohou proběhnout i explozivně. Jindy jsou naopak velmi pomalé a probíhají molekulovým nebo i iontovým mechanismem. Pozvolné oxidace organických látek vzdušným kyslíkem jsou v biologických objektech (při dýchání) zdrojem tepla a dalších forem energie.

16.3 BINÁRNÍ SLOUČENINY KYSLÍKU

Nejvýznamnější binární sloučeninou kyslíku je *voda*. Podrobný výklad jejích vlastností, technického uplatnění i použití jsme již uvedli (str. 226). Z dalších binárních sloučenin jsou významné *oxidy prvků*, *peroxid vodíku* a *peroxosloučeniny*.

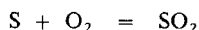
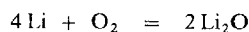
Kyslík je součástí nepřeborné řady ternárních sloučenin. Jim však budeme věnovat pozornost při výkladu chemie v nich obsažených klíčových prvků.

● Oxidy

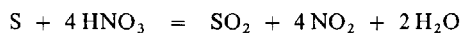
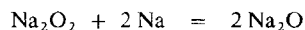
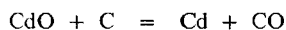
Všechny prvky (s výjimkou lehkých vzácných plynů) tvoří s kyslíkem *oxidy*. Lze je připravit buď přímým sloučením z prvků, nebo rozličnými nepřímými chemickými cestami.

Příklady nejběžnějších chemických reakcí vedoucích ke vzniku oxidů:

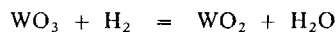
a) Sloučení prvků



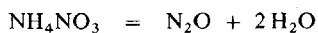
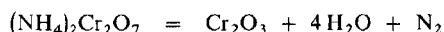
b) Sloučení prvku s kyslíkem vázaným v jiné sloučenině



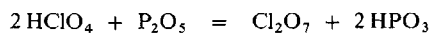
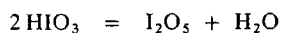
c) Redukce vyššího oxidu



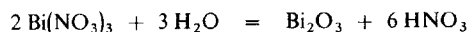
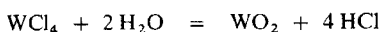
d) Termický rozklad kyslíkaté sloučeniny



e) Dehydratace kyselin a hydroxidů (termicky nebo dehydratačním činidlem)



f) *Hydrolyza sloučeniny*

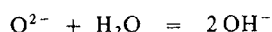


Podle struktury a vazby lze oxidy rozdělit na dvě skupiny:

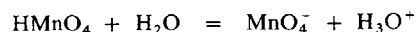
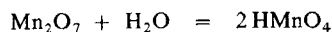
a) Oxidy *iontové*, které obsahují anionty O^{2-} tvořící se souborem kationtů iontovou mříž.

b) Oxidy *kovalentní*, jež jsou buď vystavěny z jednotlivých molekul (*nízkomolekulární oxidy*), anebo mají polymerní charakter (*vysokomolekulární oxidy*).

Převážně iontový charakter mají oxidy alkalických kovů, kovů alkalických zemin a oxidy lanthanoidů i některých dalších elektro pozitivních kovů. Typickou vlastností iontových oxidů je malá těkavost a zejména značná bazicita. Anion O^{2-} , vstupující při rozpouštění iontových oxidů do vodného roztoku, je silná zásada. Přijímá proton od molekuly vody a zvyšuje koncentraci iontů OH^- v roztoku:



Kovalentní vazbu a nízkomolekulární charakter mají prakticky všechny oxidy nekovů a též oxidy kovů ve vysokých oxidačních stavech. Příkladem jsou sloučeniny Cl_2O , ClO_2 , I_2O_5 , NO , NO_2 , CO , CO_2 , P_4O_{10} , P_4O_6 , SO_2 , popř. Mn_2O_7 , OsO_4 apod. Většinou jsou to oxidy silně kyselé. Při rozpouštění ve vodě přijímají molekuly vody. Vzniklé molekuly oxokyselin ovšem okamžitě ve větší či menší míře (podle síly kyseliny) uvolňují protony a zvyšují koncentraci iontů H_3O^+ v roztoku. U silně kyselého Mn_2O_7 probíhají např. tyto typické reakce:

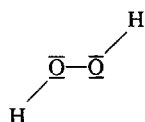


Některé z nízkomolekulárních oxidů jsou naproti tomu acidobazicky značně indiferentní a s vodou acidobazicky nereagují (CO , ClO_2 aj.). Všechny nízkomolekulární oxidy jsou velmi těkavé, mnohé z nich jsou za běžných podmínek kapaliny nebo i plyny.

Polymerní oxidy mají kovalentními vazbami vytvořenou lineární (HgO , SnO_2 , CrO_3 aj.), vrstevnatou (SnO , PbO , MoO_3 aj.) nebo prostorovou (Cu_2O , Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , WO_3 aj.) strukturu. Některé z těchto oxidů jsou amfoterní; polymerní oxidy kovů ve vysokém oxidačním stavu (CrO_3 , MoO_3 aj.) i některé polymerní oxidy polokovů a nekovů (SeO_2 , SO_3 aj.) jsou kyselé¹⁾. Typickým znakem polymerních oxidů, zejména těch, jejichž síť kovalentních vazeb je prostorová, je velmi malá těkavost a mnohdy i značná tvrdost.

● **Peroxid vodíku**

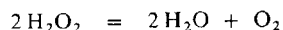
Peroxid vodíku H_2O_2 je nízkomolekulární látka s elektronovým strukturním vzorcem



Molekula je lomená a její atomy navíc neleží v jedné rovině. Všechny vazby v molekule jsou řádu 1 a mají charakter σ .

¹⁾ Přehled a rozsáhlejší rozbor acidobazických vlastností oxosloučenin a hydroxosloučenin byl uveden v kap. 12 (str. 256). Acidobazické vlastnosti oxidu se řídí všemi tam uvedenými zákonitostmi.

H_2O_2 je bezbarvá kapalina podobná vodě (bod tání -1°C), je termodynamicky nestálá a již před bodem varu se rozkládá podle rovnice

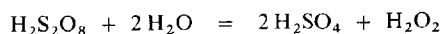


Za laboratorní teploty probíhá rozklad pomalu, ale může být urychlen přítomností rozptýlených elementárních kovů (např. platiny), MnO_2 apod. Přídavkem kyselin (např. H_2SO_4 , H_3PO_4), acetanilidu a jiných organických látek jej lze naopak zpomalit. Velmi koncentrovaný roztok peroxidu vodíku se může rozložit explozivně.

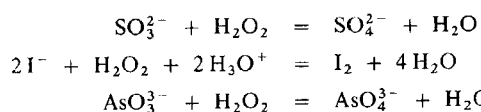
Vhodnou cestou k přípravě peroxidu vodíku je reakce peroxidu barnatého se zředěnou kyselinou sirovou:



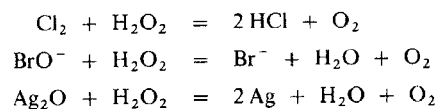
Získá se zředěný vodný roztok H_2O_2 . Také hydrolýzou peroxoslučenin, např. kyseliny peroxodisírové, se získají vodné roztoky H_2O_2 :



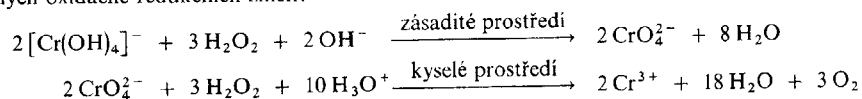
Peroxid vodíku má značné oxidační schopnosti jak v kyselém, tak i v zásaditém prostředí. Dokladem těchto jeho vlastností mohou být reakce probíhající podle rovnic



K některým oxidovadlům se však může H_2O_2 chovat jako látka redukující:



Podle acidity prostředí, ve kterém reakce probíhá, se může peroxidem vodíku dosahovat protichůdných oxidačně-redukčních změn:



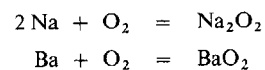
Z acidobazického hlediska je H_2O_2 velmi slabá kyselina, jeho kyselost je jen o málo větší než kyselost vody.

● Peroxidy

Peroxidy jsou solemi peroxidu vodíku. Můžeme je připravit jeho neutralizací hydroxidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Jsou to iontové sloučeniny. Peroxid sodný a peroxid barnatý mají elektronové strukturální vzorce



Peroxidy připravené neutralizací ve vodném roztoku krystalují hydratované (např. $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$). Bezvodé se připraví přímou reakcí uvedených elektro pozitivních kovů (s výjimkou Li) s kyslíkem:



V některých případech lze vhodným postupem dosáhnout jen částečné neutralizace peroxidu vodíku a připravit *hydrogenperoxydy* typu $M^+HO_2^-$ (např. $NaHO_2^-$).

Peroxydy jiných kovů než alkalických a alkalických zemin jsou méně běžné.

● Hyperoxydy a ozonidy

Dalšími sloučeninami obsahujícími v aniontu pouze kyslíkové atomy jsou tzv. hyperoxydy (s aniontem O_2^-) a ozonidy (s aniontem O_3^-).

Hyperoxydy se připravují působením kyslíku na těžší alkalické kovy (K, Rb, Cs). Anion O_2^- má stejnou strukturu jako molekula kyslíku, je však o jeden elektron, umístěný do protivazebného orbitálu, bohatší (str. 93).

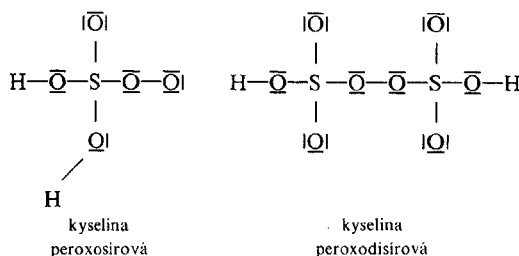
Ozonidy lze připravit působením ozonu (nebo ozonizovaného kyslíku) na suché hydroxydy alkalických kovů. Obsahují anion O_3^- , jehož struktura je shodná se strukturou ozonu (str. 272), avšak obsahuje navíc elektron umístěný do delokalizovaného protivazebného orbitálu typu π .

Hyperoxydy i ozonidy jsou látky nestálé, snadno odštěpují kyslík, působí oxidačně.

● Peroxosloučeniny

Názvem peroxosloučeniny se označují všechny látky, v jejichž struktuře se objevuje dvojice sřetěžených atomů kyslíku, tedy strukturální motiv $-O-O-$ (atomy kyslíku jsou v oxidačním stavu $-I$)¹⁾.

Běžná je tvorba takových aniontů oxokyselin síry, dusíku, uhlíku, boru a dalších prvků, které mají nahrazen atom O^{-II} peroxidickou skupinou O_2^{-II} , např.



Peroxoderiváty kyseliny sírové a síranů a kyseliny borité a boritanů patří k nejstálějším a mají uplatnění i v technické praxi. O přípravě látek tohoto typu se postupně zmíníme při výkladu chemie jejich středových atomů.

● Peroxohydráty

Od skupiny peroxosloučenin je třeba odlišit tzv. peroxohydráty – látky, které obsahují ve své krystalické struktuře jen velmi volně poutané molekuly peroxidu vodíku. Jde o analogii velmi běžných hydrátů anorganických solí. Místo molekul vody (nebo někdy spolu s nimi) jsou v peroxohydrátech přítomny jako solvatující částice molekuly H_2O_2 . Jako příklad lze uvést tyto látky: $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$, $Na_2SiO_3 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$ nebo $NaHO_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O_2$.

16.4 VÝROBA A POUŽITÍ TECHNICKY VÝZNAMNÝCH SLOUČENIN KYSLÍKU

Vedle nejvýznamnější sloučeniny kyslíku s vodíkem – *vody* – se v chemickém průmyslu a v technice vůbec uplatňují *peroxid vodíku*, *peroxosloučeniny*, *peroxohydráty* a zejména řada *oxidů*.

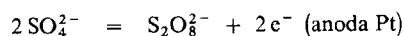
Technický význam však má i *elementární kyslík*, a to buď jako chemické individuum, nebo

¹⁾ Patří mezi ně i již uvedené peroxydy a hydrogenperoxydy.

jako přirozená směs s dusíkem — *vzduch*. Kromě velmi závažného využití v oblasti energetiky má důležité upotřebení především v metalurgii a v chemických provozech (pražení rud, výroba a čištění kovů, výroba oxidů, výroba základních anorganických i organických sloučenin atd.). Kyslíko–vodíkový nebo kyslíko–acetylenový plamen je nedocenitelný při výrobě kovových součástek a konstrukci (svařování, řezání kovů), při výrobě předmětů z těžkotavitelných nekovových materiálů, při výrobě syntetických drahokamů apod.

● Výroba peroxidu vodíku

Spočívá v přípravě kyseliny peroxodisírové, resp. jejích solí, a v hydrolyze těchto látek. Roztok kyseliny peroxodisírové nebo její (nejčastěji amonné) soli se získává anodickou oxidací síranových iontů:



Úplná hydrolyza peroxodisíranového iontu při zvýšené teplotě probíhá podle již uvedené rovnice (str. 317). Peroxid vodíku se z vodného roztoku oddělí destilací za sníženého tlaku.

Vedle popsaného způsobu přípravy H_2O_2 byly v souvislosti s jeho používáním jako složky raketových paliv rozpracovány metody jeho přímé syntézy z prvků v tichém elektrickém výboji.

Využívá se též organická reakce, při níž oxidací dihydroxyanthracenu vzdušným kyslíkem vzniká anthrachinon a peroxid vodíku. Anthrachinon se pak hydrogenuje vodíkem zpět na dihydroxyanthracen. Peroxid vodíku se z reakční směsi extrahuje vodou a zahušťuje za sníženého tlaku.

Peroxid vodíku se distribuuje a používá nejčastěji ve formě asi 30%ního roztoku ve vodě nebo ve formě tuhé adiční sloučeniny s močovinou. Slouží k bělení některých organických látek a přírodních materiálů, k oxidacím a k přípravě peroxosloučenin a peroxohydrátů (praci prášky) a též jako antiseptikum. V koncentrované formě se používá jako složka některých kapalných raketových paliv.

● Výroba oxidů

Četné oxidy se uplatňují jako meziproducty při výrobě základních anorganických látek, jako oxidační prostředky, pigmenty, přísady do skel, smaltů, glazur, keramiky a jako součást stavebních materiálů.

Jejich výroba je založena na některém z postupů, které jsme uvedli při výčtu metod přípravy oxidů (str. 315). Všechny technicky významné oxidy poznáme postupně při výkladu chemie příslušných prvků.

17 Chalkogeny

Síra ${}_{16}\text{S}$ je druhým, selen ${}_{34}\text{Se}$ třetím a tellur ${}_{52}\text{Te}$ čtvrtým prvkem skupiny 6B periodické soustavy. Velmi často se označují názvem *chalkogeny*¹⁾.

Stejně jako první prvek skupiny 6B, kyslík ${}_{8}\text{O}$, vykazují chalkogeny *elektronovou konfiguraci* valenční sféry $ns^2 np^4$ ($n = 3, 4, 5$). Na rozdíl od kyslíku však u síry, selenu a telluru tvoří jejich valenční sféru též *orbitaly nd*. I když orbitaly *nd* v základním stavu atomů chalkogenů nejsou obsazeny elektrony, mohou se v důsledku svého nepříliš velkého energetického odstupu od orbitalů *ns* a *np* účastnit tvorby vazeb. Tím jsou podstatně obohaceny vazebné možnosti chalkogenů ve srovnání s kyslíkem. Zatímco kyslík prostřednictvím svého jediného orbitalu *s* a tří orbitalů *p* ve valenční sféře může dosáhnout nejvýše čtyřvaznosti, je u síry, selenu a telluru běžná i šestivaznost jejich atomů, neboť do tvorby vazeb se vedle orbitalů *s* a *p* zapojují i dva orbitaly *d*.

Menší hodnoty elektronegativity u atomů S, Se a Te (ve srovnání s kyslíkem) se projevují menším sklonem chalkogenů k tvorbě iontových vazeb. Naopak velmi pestrá je chemie kovalentních ternárních oxosloučenin chalkogenů, zejména síry.

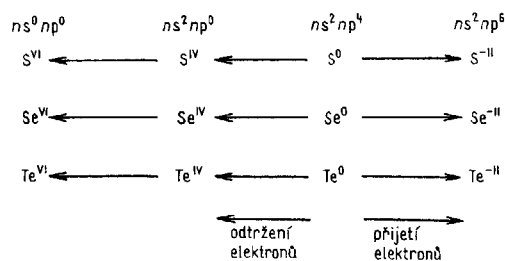
U řady chalkogenidů kovů se do jisté míry uplatňuje kovová vazba, přičemž nestechiometričnost a poruchy krystalové mřížky chalkogenidů kovů dodávají v některých případech těmto látkám vlastnosti polovodičů.

17.1 VAZEBNÉ MOŽNOSTI CHALKOGENŮ

Stejně jako u těžkých halogenů existují i u chalkogenů dva formálně rozdílné způsoby vazby jejich atomů ve sloučeninách.

Atomy elektropozitivnějších prvku při vzniku vazeb s atomy chalkogenů přenášejí, resp. posouvají sdílené elektronové páry do prostoru atomů chalkogenů. Atomy chalkogenů tak s těmito prvky vytvářejí buď přímo iontovou vazbu (s anionty S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-}), nebo se sice poutají kovalentně, ale se zřetelným posunem elektronové hustoty k atomu chalkogenu. V obojím případě se atomům chalkogenů přisuzuje *oxidační číslo* $-II$.

Atomy elektronegativnějších prvků (kyslíku, halogenů) vytvářejí s atomy chalkogenů kovalentní vazby, v nichž sdílené elektronové páry jsou více či méně odtáženy z prostoru atomů chalko-



Obr. 17-1. Schematické vyjádření oxidačních stavů a elektronových konfigurací, v nichž se běžně vyskytují atomy chalkogenů

¹⁾ Název „chalkogeny“ (rudotvorné, z řeč.) se obvykle používá jen pro trojici prvků S, Se a Te, ale někdy se do skupiny chalkogenů řadí i kyslík.

genů k jejich elektronegativnějším partnerům. Vazebné poměry atomů chalkogenů za těchto okolností vyjadřujeme *kladným oxidačním číslem*.

Běžné oxidační stavy dosahované sírou, selenem a tellurem a jim formálně odpovídající elektronové konfigurace ukazuje schéma na obr. 17-1. Nejsou v něm však zaznamenány takové oxidační stavy, které vykazují chalkogeny ve sloučeninách s vazbami chalkogen—chalkogen, tj. oxidační stavy I (např. v S_2Cl_2), V (v S_2F_{10}) a -I (v FeS_2).

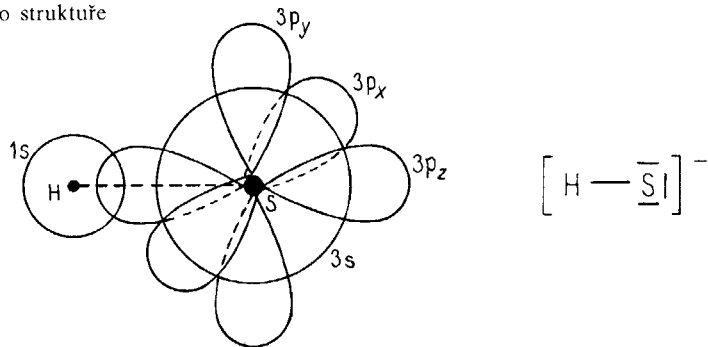
Srovnáme-li výskyt kladných a záporných oxidačních stavů u kyslíku na jedné straně a síry, selenu a telluru na straně druhé, zjišťujeme, že je zde situace velmi obdobná té, kterou jsme poznali při porovnávání fluoru s ostatními halogeny. Pro kyslík i fluor je charakteristické, že se vyskytují pouze v záporných oxidačních stavech. U chalkogenů, stejně jako u těžších halogenů, je sice výskyt v záporných oxidačních stavech rovněž běžný, ale objevují se u nich i velmi stálé oxidační stavy kladné.

● Záporné oxidační stavy

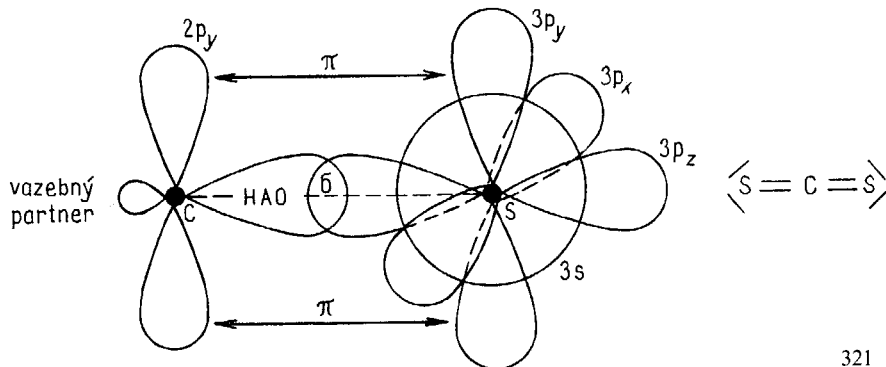
Binární iontové sloučeniny tvoří chalkogeny výhradně s elektropozitivními kovy (alkalickými kovy a kovy alkalických zemin), avšak i u nich, zejména v případě selenidů a telluridů, je charakter vazby na rozhraní mezi iontovým a kovalentním.

V binárních sloučeninách s ostatními prvky se vytvářejí převážně kovalentní vazby a vazebné možnosti chalkogenů jsou pak obdobné jako u atomu kyslíku:

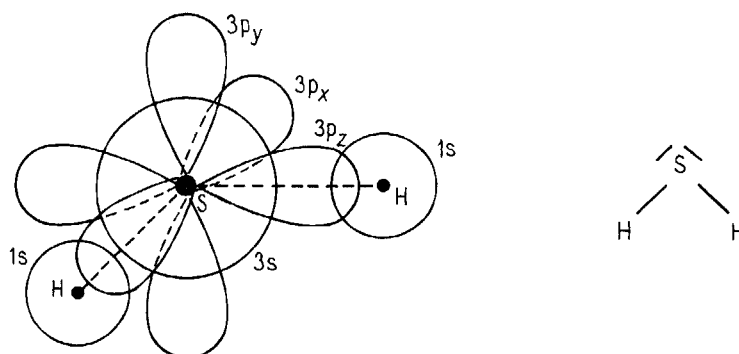
a) *Atom chalkogenu je vázán k jedinému atomu. Vazba je zprostředkována vazbou σ vzniklou překryvem AO nebo HAO vazebného partnera s orbitalem p_z chalkogenu. Příkladem je anion HS^- o struktuře*



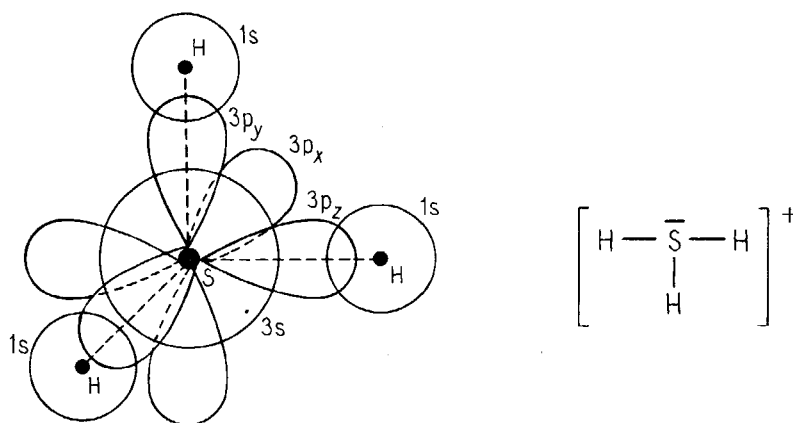
V některých případech může být vzniklá vazba σ provázána interakcí π mezi orbitalem p chalkogenu a orbitalem p nebo d vazebného partnera. Nejběžnějším příkladem je vazba v molekule CS_2 . Tendence k takové tvorbě násobných vazeb klesá v řadě $S > Se > Te$. Trojná vazba, tj. vazba σ a dvě vazebné interakce typu π , se již nevyskytují ani u atomů síry. Násobnou vazbu v molekule CS_2 lze vyjádřit tímto schematickým nákresem:



b) Atom chalkogenu se poutá k více než jednomu vazebnému partneru vazbami σ . Tuto situaci pozorujeme např. v molekule H_2S (H_2Se , H_2Te):



Vysvětlujeme ji představou překryvu dvou orbitalů 3p chalkogenu s orbitaly 1s dvojice atomů vodíku. Poněvadž vazebný úhel v molekule H_2S je blízký pravému úhlu (str. 326), nezavádíme představu hybridizace. Jiným příkladem je vazebné uspořádání sulfoniového iontu H_3S^+ , v němž na atom síry jsou koordinovány tři atomy vodíku poutané vazbou σ :



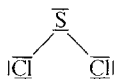
V krystalových mřížkách může být koordinace atomů S^{-II} , Se^{-II} a Te^{-II} ještě vyšší – obvykle čtyřmi nebo šesti vazebnými partnery (tetraedrické, resp. oktaedrické uspořádání). Při vzniku každého takového strukturního uspořádání předpokládáme příslušnou hybridizaci na atomech chalkogenů s účastí orbitalů s, p, popř. i d. Pro atomy chalkogenů v záporném oxidačním stavu a s vazností vyšší než 1 je charakteristická nepřítomnost interakcí typu π .

- **Kladné oxidační stavy**

Chalkogeny poutané k elektronegativním atomům nabývají formálně kladných oxidačních stavů, avšak vzniklé sloučeniny jsou vždy látky kovalentní. Na tvorbě vazeb se podílejí hybridizované nebo i nehybridizované orbitály s, p a d atomů chalkogenů. Některé typické vazebné poměry si nyní ukážeme na příkladech běžných sloučenin chalkogenů.

a) *Oxidační stav II*

Vyskytuje se např. v molekule chloridu siričatého (dichlorsulfanu) SCl_2 . Lomený tvar této molekuly vysvětlujeme představou hybridizace SP^3 středového atomu síry a překryvem dvou z hybridních orbitalů s AO chloru za vzniku vazeb σ :

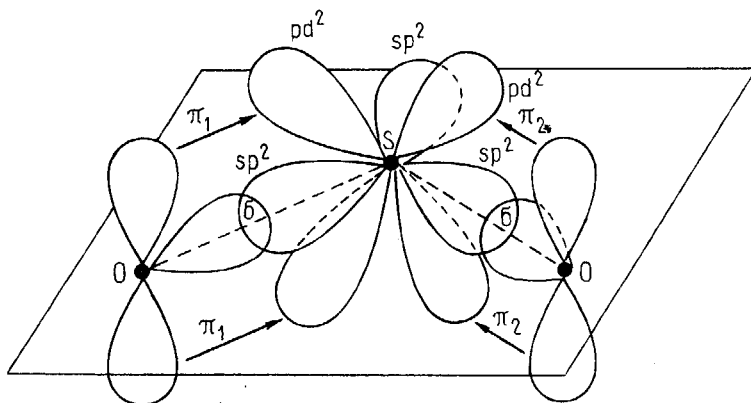


Molekula je izoelektronová a vazebně shodná např. s molekulou Cl_2O . Nevykazuje interakci π mezi zúčastněnými atomy. U ostatních sloučenin síry, selenu a telluru v oxidačním stavu II, jež mají analogické stechiometrické složení (např. SF_2 , SeY_2 , TeY_2 ; Y = halogen), předpokládáme obdobnou strukturu.

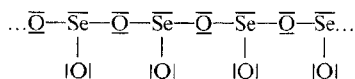
b) *Oxidační stav IV*

Je velmi častý u sloučenin síry, selenu i telluru a může být realizován několika způsoby.

V oxidu siřičitém se např. základní systém vazeb σ vytváří hybridizací SP^2 na středovém atomu síry. Jeden ze tří vzniklých HAO je obsazen nevazebným elektronovým párem, druhé dva zprostředkovávají vazby σ s atomy kyslíku. Vedle toho se ovšem tvoří i vazby π . Na jejich vzniku mají podíl orbitály 2p obou atomů kyslíku, orientované kolmo na rovinu molekuly, a dále zbylý nehybridizovaný orbital 3p atomu síry. Do značné míry přispívají k tvorbě interakce π i dva z pěti orbitalů 3d atomu síry. Je možné vyslovit předpoklad o další hybridizaci PD^2 a tvorbu vazeb v molekule SO_2 vyjádřit názorně tímto nákresem:

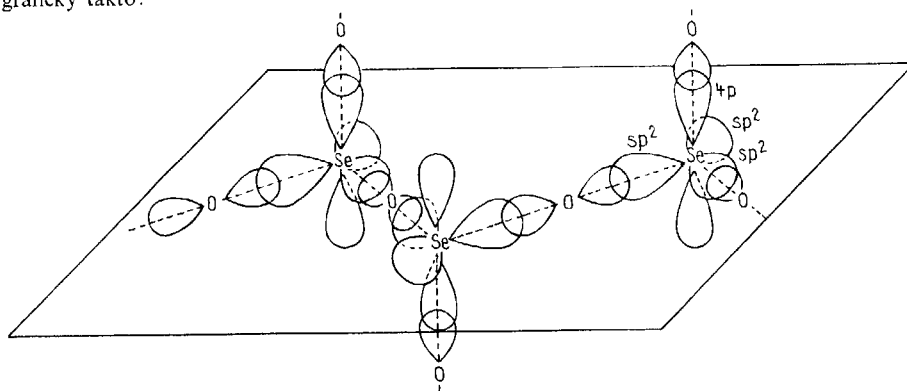


Pozoruhodně odlišné uspořádání vazeb nacházíme u zdánlivě analogické sloučeniny, oxidu seleničitého SeO_2 . Bylo zjištěno, že látka má polymerní strukturu, kterou lze nejlépe vyjádřit vzorcem

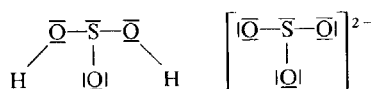


Vazebné úhly v lomeném řetězci této látky lze objasnit pouze předpokladem hybridizace SP^2 na atomu Se. Dva z atomů kyslíku se spojí překryvem s hybridními orbitaly sp^2 , zbylý orbital sp^2 atomu selenu je obsazen nevazebným elektronovým párem. Třetí atom kyslíku je poután

překryvem s nehybridizovaným orbitalem 4p atomu selenu. Celou vazebnou situaci lze vyjádřit graficky takto:

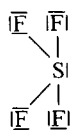


Hybridizace SP³ na středovém atomu síry v oxidačním stavu IV se uplatňuje např. v siřičitanovém iontu a v molekule kyseliny siřičité. Obě tyto částice jsou proto odvozeny od tvaru tetraedru a jsou vyjádřeny elektronovými strukturními vzorci



s jedním ne vazebným elektronovým párem na atomu síry. Vazby jsou provázány delokalizovanou vazbou π, podmíněnou donací ne vazebných elektronových párů atomů kyslíku do orbitalů d síry.

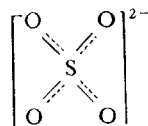
V molekule SF₄ se orbitály d síry dokonce přímo podílejí na tvorbě vazeb σ. Na středovém atomu předpokládáme hybridizaci SP³d, jež znamená vytvoření konfigurace s jedním ne vazebným elektronovým párem a s tvarem deformovaného tetraedru:



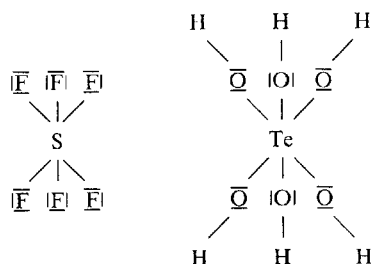
c) Oxidační stav VI

Realizuje se nejčastěji dvojím způsobem: buď s účastí, nebo bez účasti orbitalů d atomu chalkogenu na tvorbě vazeb σ.

Prvý případ (bez účasti orbitalů d na vazbách σ) nastává např. u siranového iontu nebo u molekuly kyseliny sírové. Orbitály s a p atomu síry hybridizují (SP³) a překryvem s AO kyslíku tvoří čtveřici vazeb σ s tetraedrickým uspořádáním v prostoru. Interakcí orbitalu p u kyslíku s orbitály d středového atomu vzniká delokalizovaný systém vazeb π (stejně jako u izoelektronového iontu ClO₄⁻ - str. 291):



Druhý případ (s účastí orbitalů d na tvorbě vazeb σ) si můžeme ukázat na příkladu oktaedrické molekuly SF_6 s hybridizací SP^3D^2 nebo na molekule kyseliny hexahydrogentellurové H_6TeO_6 :



Prakticky všechny sloučeniny chalkogenů obsahují jejich atomy v některém z vazebných uspořádání, jež jsme právě popsali. Dokonce i neběžné oxidační stavy $-I$ (S_2^2 , H_2S_2 , H_2Se_2 , ...), I (S_2Cl_2 , Se_2Br_2 , ...) a V (Te_2F_{10}) jsou realizovány atomy chalkogenů ve vazebné situaci prakticky shodné s uvedenými způsoby vazeb a pouze přítomnost přímé vazby chalkogen—chalkogen v těchto sloučeninách je příčinou jejich formálně odlišného oxidačního stavu.

17.2 CHEMICKÉ VLASTNOSTI SÍRY, SELENU A TELLURU

Chalkogeny jsou velmi reaktivní prvky. Přímě se slučují s většinou ostatních prvků (zejména s kovy, ale též i s halogeny a kyslíkem). Mnohé z těchto reakcí jsou silně exotermické a mají velmi rychlý průběh.

Elementární chalkogeny působí spíše oxidačně, samy přitom přecházejí do oxidačního stavu $-II$. Silná oxidovadla (z prvků především kyslík a halogeny) je převádějí do oxidačních stavů kladných. Slučování chalkogenů s kyslíkem probíhá až při zvýšené teplotě.

Vedle tvorby binárních sloučenin je pro chalkogeny (stejně jako pro těžší halogeny) typická tvorba ternárních kyslíkatých sloučenin. Obzvláště chemie síry je pestrá, především v důsledku existence rozsáhlé skupiny oxokyselin, v nichž se vyskytují ve vzájemné vazbě atomy síry často i v rozdílných oxidačních stavech. Pestrost této skupiny sloučenin je ještě zvyšována tím, že atomy síry jeví poměrně výraznou tendenci k vzájemnému spojování za tvorby několikačlenných řetězců.

Elementární chalkogeny nereagují s vodou, rozpouštějí se pouze v oxidujících kyselinách.

17.3 BINÁRNÍ SLOUČENINY CHALKOGENŮ

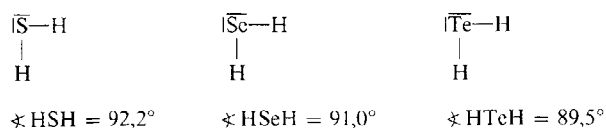
Binární sloučeniny chalkogenů s ostatními prvky můžeme formálně rozdělit do dvou skupin:

a) Sloučeniny, v nichž chalkogen dosahuje *záporného oxidačního stavu* ($-II$) a je sloučen s prvkem o srovnatelné nebo menší elektronegativitě. Patří sem sloučeniny chalkogenů s vodíkem, s kovy a s málo elektronegativními nekovy.

b) Sloučeniny, ve kterých jsou chalkogeny *v kladných oxidačních stavech* (II , IV , VI) a jejich vazebnými partnery jsou prvky elektronegativnější. Tuto situaci nalézáme výhradně jen u sloučenin chalkogenů s kyslíkem a s halogeny.

● Sloučeniny síry, selenu a telluru s vodíkem

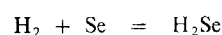
Sulfan H₂S (sirovodík), *selan* H₂Se (selenovodík) a *tellan* H₂Te (tellurovodík) jsou plynné látky tvořené jednoduchými molekulami s téměř pravoúhlým uspořádáním jednoduchých vazeb:



Výklad vazby v těchto sloučeninách jsme již uvedli (str. 322). Mezi molekulami chalkogenovodíků prakticky úplně chybí vazba vodíkovým můstkem. Molekuly vody se naopak vazbou vodíkovým můstkem poutají, a proto v řadě jinak izostrukturních látek H₂O, H₂S, H₂Se, H₂Te pozorujeme výrazný rozdíl v těkavosti mezi vodou na jedné straně a ostatními chalkogenovodíky na straně druhé (str. 150).

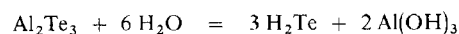
Sulfan, selan a tellan lze připravit těmito způsoby:

A. *přímou syntézou z prvků*



(tellan takto připravit nelze);

B. *hydrolyzou některých sulfidů, selenidů nebo telluridů, např.*



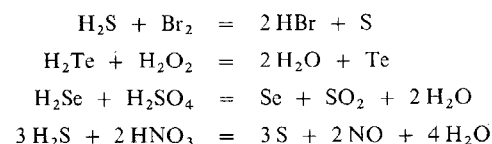
C. *reakci sulfidů, selenidů nebo telluridů s vodnými roztoky neoxidujících kyselin*



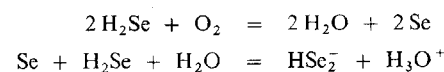
Poslední způsob, prováděný v Kippově přístroji, je nejběžnější metodou laboratorní přípravy sulfanu.

Všechny tři chalkogenovodíky se od sebe liší stabilitou. Sulfan je jen slabě exotermická poměrně stálá sloučenina, kdežto selan i tellan jsou látky endotermické a mnohem méně stálé.

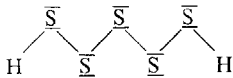
Všechny chalkogenovodíky po zapálení na vzduchu hoří za vzniku vody a oxidu siřičitého, resp. oxidu seleničitého nebo telluričitého. Oxidují se i dalšími oxidovadly, jako jsou např. halogeny, peroxid vodíku, koncentrovaná kyselina sirová nebo kyselina dusičná:



Chalkogenovodíky se velmi dobře rozpouštějí ve vodě za vzniku roztoků, které se běžně nazývají „roztok kyseliny sirovodíkové, selenovodíkové, tellurovodíkové“. Sulfan je ve vodném roztoku slabou kyselinou ($K_{\text{H}_2\text{S}} \approx 10^{-7}$), selan a tellan jsou kyseliny poněkud silnější ($K_{\text{H}_2\text{Se}} \approx 10^{-4}$, $K_{\text{H}_2\text{Te}} \approx 10^{-3}$). Vodné roztoky chalkogenovodíků se samovolně zvolna oxidují vzdušným kyslíkem za tvorby elementární síry, selenu a telluru, popř. za tvorby polysulfidových, polyselenidových a polytelluridových iontů:



Především u síry se vedle běžného sulfanu H_2S vyskytují relativně nestálé kapalné nebo tuhé látky obecného vzorce H_2S_x , tzv. *polysulfany*. Mají řetězovitou nevětvenou strukturu. V případě pentasulfanu se např. předpokládá konfigurace



● Sulfidy, selenidy a telluridy

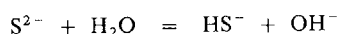
Oba protony H^+ formálně přítomné v molekulách chalkogenovodíků mohou být nahrazeny jiným elektropozitivním prvkem. Takto odvozené sloučeniny označujeme názvem *chalkogenidy*. Jsou formálně nebo i skutečně solemi příslušného chalkogenovodíku.

Jenom v případě, kdy vazebným partnerem chalkogenu je kov z levého dolního rohu periodické tabulky prvků, vyznačující se malou elektronegativitou, můžeme v takovéto sloučenině předpokládat výraznější uplatnění iontové vazby (K_2S , Rb_2Te aj.). V ostatních případech má vazba v chalkogenidech polárně kovalentní charakter (Al_2S_3 , As_2Se_3 aj.). Některé chalkogenidy vykazují též výraznější uplatnění vazby kovové (Cr_3S , Ti_3Se aj.).

Prakticky všechny chalkogenidy jsou tuhé látky, vesměs málo těkavé, protože je tvoří buď iontová mříž, nebo kovalentní mřížka polymerního charakteru. U chalkogenidů pozorujeme velmi často odchylky od jejich teoretického stechiometrického složení, které jsou důsledkem přítomnosti mřížkových poruch (některé atomy v mřížce chybí) nebo přítomností polychalkogenidových iontů (např. S_2^{2-}) v mřížce apod.

S výjimkou chalkogenidů alkalických kovů jsou všechny ostatní sulfidy, selenidy a telluridy ve vodě nerozpustné¹⁾. Srážení nerozpustných sulfidů z vodných roztoků spolu s jejich snadnou identifikovatelností (podle barvy sraženiny, podle hodnoty pH roztoku, z něhož se vylučují, a podle dalších reakcí sraženiny) se stalo základem klasického analytického postupu, sloužícího k důkazu přítomnosti kationtů kovů ve vodných roztocích.

Pro rozpustné chalkogenidy je charakteristickým rysem hydrolyza chalkogenidového aniontu. Nejvíce hydrolyzují sulfidy, neboť anion S^{2-} je odvozen od slabší kyseliny než anionty Se^{2-} a Te^{2-} . Hydrolyzu aniontu S^{2-} , provázenou vzrůstem hodnoty pH vodného roztoku, znázorňuje rovnice

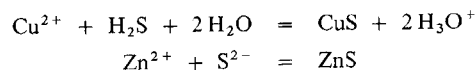


Zejména v okyselených roztocích dochází k další protonizaci hydrogensulfidových iontů za tvorby molekul H_2S :

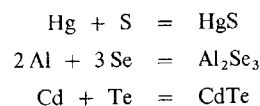


Mezi běžné cesty přípravy chalkogenidů patří:

A. srážení z vodných roztoků příslušných rozpustných solí účinkem chalkogenovodíku nebo rozpustného chalkogenidu

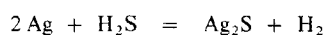


B. syntéza z prvků

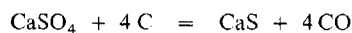


¹⁾ Sulfidy kovů alkalických zemin a některých dalších kovů vstupují do roztoku tím, že hydrolyzují.

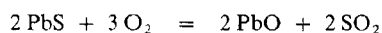
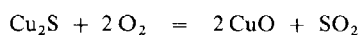
C. reakce kovu s chalkogenovodíkem



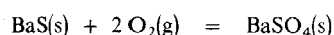
D. redukce oxosloučenin chalkogenů (nejčastěji síranů)



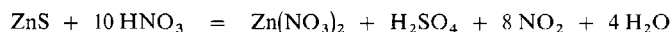
Typickou chemickou vlastností všech chalkogenidů je jejich poměrně snadná *oxidovatelnost*. V technické praxi se využívá především proces oxidace sulfidických rud některých kovů. Pražením na vzduchu se uskutečňují technicky významné procesy, např.



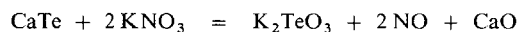
Pozvolná oxidace vlhkých tuhých sulfidů vzdušným kyslíkem vede ke tvorbě síranů:



Silná oxidovadla oxidují chalkogenidy v suspenzi anebo v roztoku až na volné oxokyseliny:

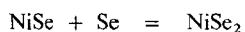
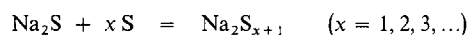


Oxidačním tavením chalkogenidů vznikají soli oxokyselin:

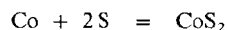


Existují i *hydrogenchalkogenidy* kovů. Tyto látky s anionty HS^- , HSe^- a HTe^- jsou běžné v roztocích. V tuhém skupenství se z vodných roztoků daří připravit prakticky jen hydrogenchalkogenidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin (NaHS , Ca(HSe)_2 aj.). Z ostatních systémů se vylučují opět pouze nerozpustné chalkogenidy kovů.

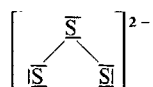
Reakce chalkogenidů s volnými chalkogeny vede ke vzniku tzv. *polychalkogenidů*:



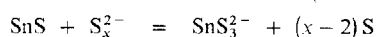
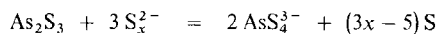
Právě tak lze v některých případech získat polychalkogenidy, použije-li se při termické syntéze z prvků přebytek chalkogenu:



Anionty typu S_2^{2-} , S_3^{2-} atd. se nazývají *polysulfidové* (anion disulfidový, trisulfidový atd.) a považují se za odvozené od molekul polysulfanů (resp. obdobně polyselanů a polytellanů) heterolytickým odštěpením obou protonů H^+ . Mají řetězovité nevětvené uspořádání jako např. trisulfidový anion



Polychalkogenidy mohou na rozdíl od prostých chalkogenidů působit v roztoku oxidačně. V chemické praxi nacházejí použití polysulfidy alkalických kovů a polysulfid amonný jako činidlo rozpouštějící sulfidy některých kovů za tvorby *thiosolí*:

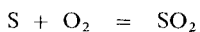


(Vyloučená elementární síra se opět rozpouští v roztoku.)

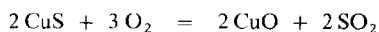
- Oxidy síry

Síra vytváří s kyslíkem vedle neběžného a nestálého S_2O dvojici oxidů SO_2 a SO_3 .

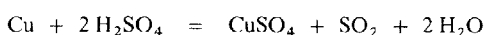
Oxid siřičitý SO_2 vzniká jednak přímým slučováním síry s kyslíkem (hoření síry na vzduchu):



jednak oxidací sulfidů nebo polysulfidů vzdušným kyslíkem (pražením na vzduchu):



Obě tyto cesty se využívají při průmyslové výrobě SO_2 . V laboratorním měřítku se SO_2 nejčastěji připravuje redukcí koncentrované kyseliny sirové ušlechtilým kovem podle rovnice

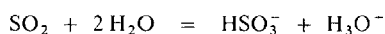


anebo tak, že se v roztoku siřičitanu uvolní účinkem silnější minerální kyseliny kyselina siřičitá H_2SO_3 , která se samovolně štěpí na SO_2 a H_2O :



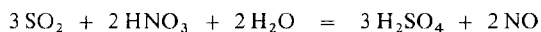
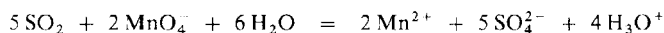
Oxid siřičitý je nízkomolekulární plynná látka, lze jej však snadno zkapalnit. Vazbu v jeho molekule jsme již popsali dříve (str. 323).

SO_2 má nevýrazné kyselé vlastnosti, ve vodném roztoku přijímá molekulu vody a vzniklá kyselina siřičitá disocijuje:

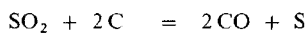


Kapalný SO_2 je výtečným rozpouštědlem pro řadu polárních anorganických sloučenin.

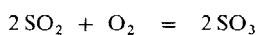
Oxid siřičitý má redukční vlastnosti, oxiduje se dosti ochotně na sirany nebo kyselinu sírovou:



K velmi silně redukujícím látkám se SO_2 může chovat jako oxidovadlo:



Oxid sirový SO_3 lze připravit oxidací síry nebo SO_2 elementárním kyslíkem:

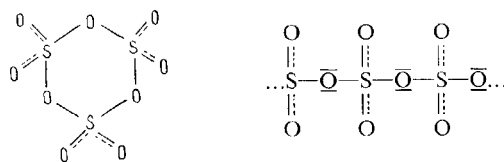


Reakce je exotermický děj, avšak má značně velkou hodnotu aktivační energie. Zvýšení teploty průběh reakce podporuje, ale současně posouvá její rovnováhu doleva. Proto se při průmyslové realizaci tohoto děje musí využívat katalytický vliv některých látek (oxidů dusíku, oxidu vanadického, v laboratorním měřítku i elementární platiny).

Pro přípravu SO_3 v laboratorním měřítku může posloužit též rozklad některých siranů:



Plynný oxid sirový je tvořen jednoduchými molekulami SO_3 , které mají planární trojúhelníkový tvar s hybridizací SP^2 na středovém atomu síry a s výraznou interakcí π provázející všechny tři vazby σ . V tuhé fázi je SO_3 tvořen jednak (přímo po zkonenzování) cyklickými trimerními molekulami $(\text{SO}_3)_3$, jednak (po delší době) lincárními nevětvenými řetězci $(\text{SO}_3)_x$:



Koordinace čtyř atomů kyslíku na atomech síry je v těchto strukturách vždy tetraedrická (hybridizace SP^3). Dva ze čtyř atomů kyslíku jsou můstkové a jsou poutány prakticky jen dvojicí vazeb σ , zbylé dva atomy kyslíku jsou jednovazné (koncové) a jejich vazba σ ke středovému atomu S je provázena slabší vazbou π vzniklou interakcí zaplněných orbitalů p kyslíku s prázdnými orbitály d atomu síry.

Oxid sirový je silně kyselý. S vodou poskytuje kyselinu sirovou.

Oxidační schopnosti oxidu sírového jsou značné, ale nejsou extrémní, neboť oxidační stav VI s formálně dosaženou konfigurací $s^0 p^0$ je u síry běžný a relativně stálý.

● Oxidy selenu a telluru

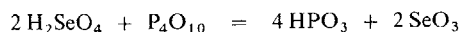
Stálými a laboratorní syntézou dobře dosažitelnými oxidy selenu a telluru jsou SeO_2 , TeO_2 , SeO_3 a TeO_3 .

Oxid seleničitý SeO_2 snadno vzniká spalováním selenu. Je bezbarvý a dobře sublimuje. Na rozdíl od SO_2 , který má molekulární strukturu, je SeO_2 látka polymerní; jeho elektronový strukturní vzorec jsme již uvedli spolu s objasněním vazby v této látce (str. 323).

Oxid seleničitý SeO_2 je látka kyselé povahy, s vodou poskytuje kyselinu seleničitou. Na rozdíl od SO_2 má poněkud výraznější oxidační účinky.

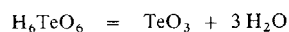
Oxid telluričitý TeO_2 lze nejlépe připravit spalováním elementárního telluru na vzduchu nebo přímo v kyslíku. Je bezbarvý, jeho kovalentní krystalická mřížka má charakter prostorového polymeru. V důsledku toho se špatně rozpouští ve vodě. Je však rozpustný v roztocích silných zásad (tvorí se telluričity). Má slabě kyselý charakter.

Oxid selenový SeO_3 se tvoří vedle SeO_2 působením tichého elektrického výboje na směs par selenu a kyslíku. Laboratorně jej lze nejlépe získat dehydratací kyseliny selenové:



Je to bezbarvá tuhá látka se strukturou analogickou struktuře oxidu sírového. SeO_3 je velmi silně kyselý, s vodou poskytuje exotermickou reakcí kyselinu selenovou. Má výrazné oxidační účinky.

Nejméně běžnou a dosti labilní látkou je *oxid tellurový* TeO_3 . Lze jej připravit jako oranžovou polymerní látku termickou dehydratací kyseliny hexahydrogentellurové:



● Halogenidy síry, selenu a telluru

Přehled běžnějších binárních sloučenin halogenů s chalcogeny podává tab. 17-1.

Valná část uvedených halogenidů se může připravit přímou syntézou z prvků ve vhodném stechiometrickém poměru a za vhodných reakčních podmínek. Mnohé z těchto látek jsou dosti labilní. Výjimečně stálý je fluorid sírový SF_6 , který se dokonce nehydrolyzuje vodou. Stálý je též

Tabulka 17-1. Halogenidy síry, selenu a telluru

Složení a struktura sloučeniny		Středové atomy		
		S	Se	Te
XY_6		SF ₆ — —	SeF ₆ — —	TeF ₆ — —
X_2Y_{10}		S ₂ F ₁₀ — —	— — —	Te ₂ F ₁₀ — —
XY_4		SF ₄ SCl ₄ — —	SeF ₄ SeCl ₄ SeBr ₄ —	TeF ₄ TeCl ₄ TeBr ₄ TeI ₄
XY_2		SF ₂ SCl ₂ — —	— — — —	— — TeBr ₂ TeI ₂
X_2Y_2		S ₂ F ₂ S ₂ Cl ₂ S ₂ Br ₂ —	— Se ₂ Cl ₂ Se ₂ Br ₂ —	— — — Te ₂ I ₂
X_nY_2		— S _n Cl ₂ S _n Br ₂ S _n I ₂	— — — —	— — — —

dichlordisulfan S₂Cl₂, který má použití v technické praxi jako rozpouštědlo síry (při vulkanizaci kaučuku) a chlorační činidlo při přípravě některých chloridů.

Halogenidy chalkogenů jsou většinou nízkomolekulární látky s polárními kovalentními vazbami a se strukturou uvedenou zjednodušeně v prvním sloupci tab. 17-1.

17.4 TERNÁRNÍ KYSLÍKATÉ SLOUČENINY SÍRY

Řadíme mezi ně především všechny kyslíkaté kyseliny síry, jejich soli a halogeny těchto kyselin. Mimoto existuje řada dalších ternárních sloučenin síry, z nichž některé poznáme při výkladu chemie jiných prvků.

Skupina kyslíkatých kyselin síry je poměrně velmi rozsáhlá. Jejich zjednodušený přehled je uveden v tab. 17-2.

Tabulka 17-2. Kyslíkaté kyseliny síry

Skupina	Stechiometrický vzorec, název	Elektronový strukturální vzorec*)	Oxidační stavy atomů S	Stabilita
kyseliny siřičité	H ₂ SO ₃ kyselina siřičitá	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H} - \text{O} - \text{S} - \text{O} - \text{H} \end{array}$	S ^{IV}	Stálá pouze ve vodném roztoku a ve formě solí
	H ₂ SO ₄ kyselina sírová	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H} - \text{O} - \text{S} - \text{O} - \text{H} \\ \\ \text{O} \end{array}$	S ^{VI}	Stálá jako chemické individuuum, v roztoku i ve formě solí
	H ₂ S ₂ O ₇ kyselina disírová	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{H} - \text{O} - \text{S} - \text{O} - \text{S} - \text{O} - \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	S ^{VI}	Stálá jako chemické individuuum a ve formě solí
	H ₂ S ₂ O ₅ kyselina disiřičitá	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{H} - \text{O} - \text{S} - \text{S} - \text{O} - \text{H} \\ \\ \text{O} \end{array}$	S ^{IV}	Stálá pouze ve vodném roztoku a ve formě solí
kyseliny s vazbou S—S	H ₂ S ₂ O ₂ kyselina thiosiřičitá	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{H} - \text{O} - \text{S} - \text{O} - \text{H} \end{array}$	S ^{IV} S ^{-II}	Zcela nestálá, existuje pouze ve vodném roztoku
	H ₂ S ₂ O ₃ kyselina thiosírová	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{H} - \text{O} - \text{S} - \text{O} - \text{H} \\ \\ \text{O} \end{array}$	S ^{VI} S ^{-II}	Jako individuuum stálá pouze při nízkých teplotách, zcela stálé jsou její soli
	H ₂ S ₂ O ₄ kyselina dithioničitá	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{H} - \text{O} - \text{S} - \text{S} - \text{O} - \text{H} \end{array}$	**)	Stálé jsou pouze její soli
	H ₂ S _n O ₆ kyseliny polythionové (n = 2 až 6)	$\begin{array}{c} \text{0 až 4} \\ \text{O} \quad \text{atomy S} \quad \text{O} \\ \quad \quad \text{---} \quad \quad \\ \text{H} - \text{O} - \text{S} - \text{S} \cdots \text{S} - \text{S} - \text{O} - \text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	**)	Stálé v roztoku a ve formě solí

Tabulka 17-2. Pokračování

Skupina	Stechiometrický vzorec, název	Elektronový strukturální vzorec*)	Oxidační stavy atomů S	Stabilita
peroxo-kyseliny síry	H ₂ SO ₅ kyselina peroxosírová	$\begin{array}{c} \text{ \bar{O}-\bar{O} } \\ \\ \text{H}-\bar{O}-\text{S}-\bar{O}-\text{H} \\ \\ \text{ \bar{O} } \end{array}$	S ^{VI}	Stálá krystalická látka
	H ₂ S ₂ O ₈ kyselina peroxodisírová	$\begin{array}{c} \text{ \bar{O} } \quad \quad \quad \text{ \bar{O} } \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{H}-\bar{O}-\text{S}-\bar{O}-\bar{O}-\text{S}-\bar{O}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{ \bar{O} } \quad \quad \quad \quad \text{ \bar{O} } \end{array}$	S ^{VI}	Stálá krystalická látka

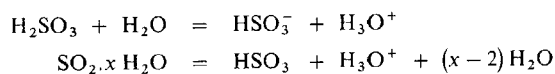
*) Elektronové strukturální vzorce jsou uvedeny bez vyjádření interakce π.

***) Určení oxidačních čísel u atomů síry v těchto sloučeninách je vzhledem k přítomnosti vazeb S—S formální, vede k jejich zlomkovým hodnotám a postrádá proto smysl.

U většiny popsaných kyselin dochází nejen k tvorbě vazeb σ, ale též k interakci π mezi středovými atomy síry a je obklopujícími atomy kyslíku (O^{-II}) nebo síry (S^{-II}). Jak jsme již dříve ukázali (str. 324), jde většinou o zpětnou donaci nevazebných elektronových párů z atomu O^{-II} (nebo S^{-II}) do orbitalů d středových atomů S^{IV} nebo S^{VI}. Koordinace na středovém atomu je buď tetraedrická (nemá-li atom síry nevazebný elektronový pár), nebo trigonálně pyramidální (je-li nevazebný elektronový pár přítomen).

● Kyselina siřičitá a siřičitany

Existenci molekul *kyseliny siřičité* H₂SO₃ předpokládáme ve vodném roztoku oxidu siřičitého. Je pravděpodobné, že jen malá část molekul SO₂ skutečně přechází na kyselinu, většina jich je přítomna ve formě hydrátu SO₂·xH₂O. Přitom kyselost kyseliny siřičité, resp. hydrátu SO₂·xH₂O je malá. Je vyjádřena rovnicemi

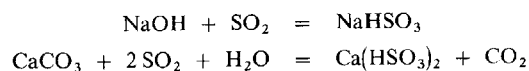


jejichž rovnováha je posunuta doleva. Vznikající hydrogensířičitanový ion HSO₃⁻ je opět velmi slabá kyselina. Může acidobaziicky reagovat s molekulami vody podle rovnice

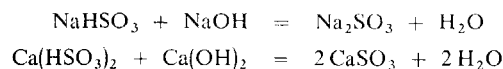


avšak zřetelného průběhu zleva doprava této reakce se dosáhne jen v alkalickém vodném roztoku.

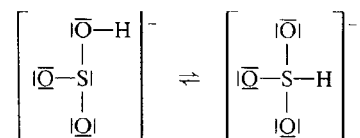
Běžnými a stálými látkami jsou *siřičitany* a *hydrogensířičitany*. Sycením roztoků hydroxidů nebo uhličitanů kovů oxidem siřičitým připravíme nejprve hydrogensířičitan:



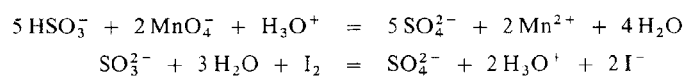
Neutralizací roztoku hydrogensířičitanu stechiometrickým množstvím hydroxidu se pak získá sířičitan:



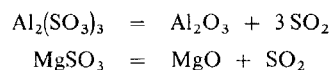
Sířičitany a hydrogensířičitany alkalických kovů, kovů alkalických zemin a dalších bazických kationtů jsou ve vodě dobře rozpustné a stejně jako oxid sířičitý nebo hydrát oxidu sířičitého mají výrazné redukční účinky. Zvláště silné redukční působení vodných roztoků hydrogensířičitanů se vysvětluje přítomností tautomerní formy hydrogensířičitanového iontu s vazbou S—H:



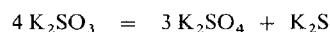
Produktem oxidace sířičitanů i hydrogensířičitanů jsou sírany:



Zahříváním sířičitanů se buď získají oxidy



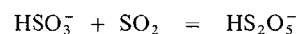
nebo nastává disproportionace:



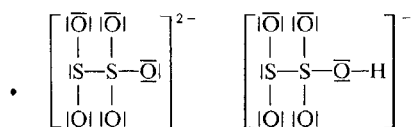
Zahřívání hydrogensířičitanů nebo i pokus o jejich krystalizaci z vodného roztoku vedou ke vzniku *disířičitanů* ($\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$):



Obdobně i syčením vodného roztoku hydrogensířičitanu oxidem sířičitým se získá roztok *disířičitanu* (s převažujícím obsahem hydrogensířičitanových iontů):



V koncentrovaných roztocích jsou přítomny též ionty



Kyselina disířičitá je stálá jen v roztoku. Její soli mají velmi silné redukční účinky.

- **Kyselina sírová a sírany**

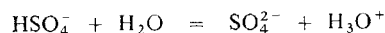
Kyselina sírová je velmi stálá chemická sloučenina. Za normální teploty je kapalná, má velkou hustotu a je značně viskózní. Vzniká reakcí oxidu sírového s vodou:



Reakce je silně exotermická, probíhá velmi prudce až explozivně za vzniku mlhy kyseliny sírové. Kyselina sírová se mísí s vodou v každém poměru, je silnou kyselinou a ve vodě ionizuje:

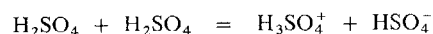


Rovnováha děje je posunuta prakticky úplně doprava ($K_{\text{H}_2\text{SO}_4} > 1$). Anion HSO_4^- má též kyselé vlastnosti a je schopen obdobné reakce:

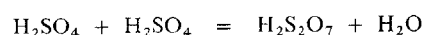


Tento proces však již zdaleka není spontánní.

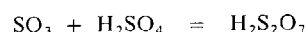
Jako všechny silné kyseliny tvoří H_2SO_4 s vodou azeotropickou směs (98,3%ní H_2SO_4 , bod varu 338 °C). V čisté koncentrované kyselině sírové dochází k autoionizaci:



Vedle toho se kondenzační reakcí tvoří v omezené míře molekuly *kyseliny disírové*:

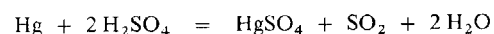


Obdobně vzniká kyselina disírová i při rozpouštění SO_3 v koncentrované H_2SO_4 :

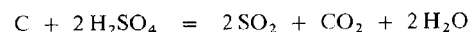


Přitom se pravděpodobně tvoří též molekuly dalších *kyselin polysírových* – trisírové $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ a tetrasírové $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$. Roztok SO_3 v koncentrované H_2SO_4 se nazývá *oleum*.

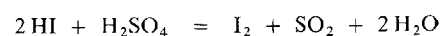
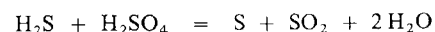
Koncentrovaná kyselina sírová má poměrně výrazné oxidační účinky. Oxiduje některé elementární ušlechtilé kovy



nekovy



i mnohé sloučeniny:



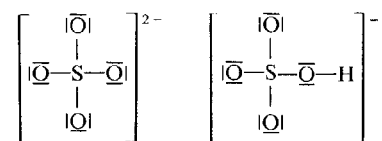
Vodné roztoky kyseliny sírové naproti tomu již nemají schopnost oxidovat látky v důsledku redukčního děje $\text{S}^{\text{VI}} \rightarrow \text{S}^{\text{IV}}$ a jako roztoky všech silných kyselin působí „oxidačně“ (zejména na neušlechtilé kovy) pouze prostřednictvím redukce protonů $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}^0$:



Stejně jako kyselina chloristá má i kyselina sírová charakteristické mimořádně silné dehydratační schopnosti. Používá se proto jako dehydratační činidlo vhodné zejména pro sušení plynů.

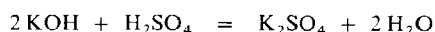
Technický význam kyseliny sírové je mimořádný.

Kyselina sírová je kyselinou dvojsytnou, a proto vytváří dvě řady solí: *sírany* a *hydrogensírany*. Elektronové strukturální vzorce síranového a hydrogensíranového iontu:

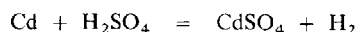


ukazují (podle metody VSEPR) na tetraedrickou koordinaci čtyř atomů kyslíku na atomu síry. Stejně jako v kyselině sírové jsou vazby S—O typu σ provázeny u obou aniontů zřetelnou interakcí π .

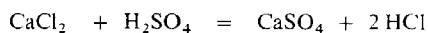
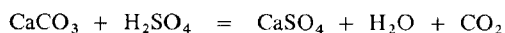
Sírany lze připravit úplnou neutralizací kyseliny sírové



její reakcí s neušlechtilými kovy nebo oxidy kovů



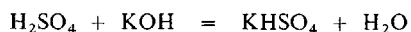
a vytěsňením slabších kyselin z jejich solí:



Většina síranů je rozpustných. Výjimky jsme uvedli na str. 240.

Zahříváním některých síranů (např. síranů alkalických kovů) se nejdříve dosáhne jejich roztavení. Avšak všechny sírany se dříve nebo později zvýšenou teplotou rozkládají na oxid kovu a SO_3 , popř. na oxid kovu a směs SO_2 a O_2 .

Hydrogensírany vznikají částečnou neutralizací kyseliny sírové



její reakcí se sírany



a podobně. Běžné jsou pouze hydrogensírany alkalických kovů. Zahříváním hydrogensíranů lze připravit disírany:

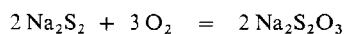


● Kyseliny s vazbou S—S

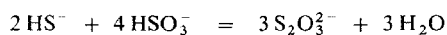
Do této skupiny látek patří vedle již uvedené kyseliny disiřičité (str. 334) především tzv. thiokyseliny síry – tj. kyselina *thiosiřičitá* $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ a kyselina *thiosírová* $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Jak ukazuje tab. 17-2, jsou atomové konfigurace těchto kyselin shodné se strukturou kyseliny siřičité a kyseliny sírové až na to, že jeden z atomů kyslíku v jejich molekule je nahrazen tzv. thio-skupinou, tj. atomem síry v oxidačním stavu –II. Obě kyseliny jsou velmi nestálé. Kyselina thio-sírová je silnou kyselinou.

Pozoruhodnou stálostí se vyznačují soli kyseliny thiosírové – *thiosírany*. Technicky nejvýznamnější z nich je thiosíran sodný $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, který se připraví např. oxidací polysulfidů vzdušným kyslíkem



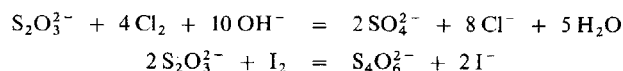
nebo reakcí roztoků hydrogensulfidu a hydrogensiřičitanu



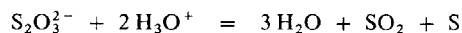
či reakcí práškové síry s roztokem siřičitanu za horka:



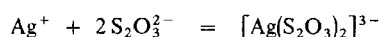
Thiosirany jsou stálé, mají redukční schopnosti, silnými oxidovadly, např. chlorem, se oxidují na sírany a slabá oxidovadla, např. jod, je převádějí na *tetrathionany*:



Účinkem silných minerálních kyselin se thiosirany ve vodném roztoku rozkládají na SO_2 a S:

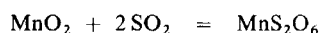


Významná je též schopnost thiosíranových iontů vystupovat jako ligandy v některých koordinačních sloučeninách:



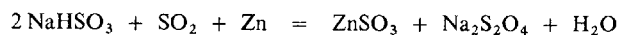
Mezi kyseliny síry s vazbou S—S je třeba řadit též všechny tzv. *kyseliny polythionové* typu $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$ ($n = 2$ až 6).

Nejnižší z nich ($n = 2$) je *kyselina dithionová* $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$, která existuje pouze v roztoku a ve formě poměrně stálých solí — *dithionanů*. Přípraví se reakcí vodné suspenze oxidu manganičitého s oxidem siřičitým



Ostatní kyseliny polythionové $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$ ($n = 3$ až 6) mají ve svých molekulách řetězec tři až šesti atomů síry (tab. 17-2). Tvoří se v roztoku při zavádění H_2S a SO_2 do studené vody. Stálejší než tyto kyseliny jsou opět jejich soli. Příkladem přípravy tetrathionanů je již uvedená oxidace thiosíranů jodem.

Do skupiny kyselin síry s vazbou S—S patří též hypotetická *kyselina dithioničitá* $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$, která byla prokázána pouze ve formě solí — *dithioničitanů*. Lze je připravit redukcí vodného roztoku hydrogensířičitanu elementárním zinkem za přítomnosti SO_2 :



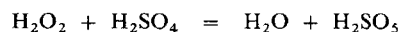
Dithioničitaný jsou výrazné redukční prostředky, které mají použití v technické praxi.

● Peroxokyseliny síry

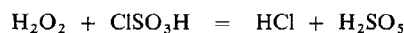
Jako u všech peroxosloučenin (str. 318) je i pro peroxokyseliny síry charakteristická přítomnost strukturního motivu $-\overline{\text{O}}-\overline{\text{O}}-$ v jejich molekule.

Stálé a běžné jsou pouze dvě z těchto kyselin, odvozené formálně od kyseliny sirové a disirové.

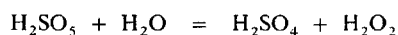
Kyselinu peroxosírovou H_2SO_5 je možno připravit reakcí peroxidu vodíku s koncentrovanou kyselinou sírovou



nebo kyselinou chlorosírovou:

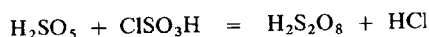


Je velmi silnou kyselinou, má výrazné oxidační vlastnosti. Vystupuje obvykle jako kyselina jednosytná. Ve vodném roztoku se štěpí podle rovnice

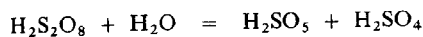


Její soli jsou nestálé.

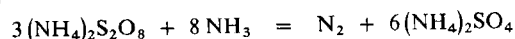
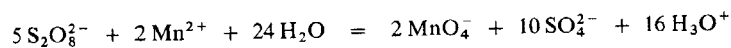
Kyselina peroxodisírová $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ se získává anodickou oxidací silně koncentrovaných roztoků kyseliny sírové nebo reakcí kyseliny peroxosírové s kyselinou chlorosírovou:



Je to silná kyselina zřetelných oxidačních vlastností; je dvojsytná. Ve vodném roztoku se rozpadá na kyselinu peroxosírovou a kyselinu sírovou:



Její soli – *peroxodisírany* – jsou stálé a technicky významné látky. Patří k nejsilnějším oxidačním činidlům, schopným uskutečnit např. oxidace $\text{Mn}^{\text{II}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{VII}}$, $\text{N}^{-\text{III}} \rightarrow \text{N}^0$:



Prvá z obou reakcí však probíhá pouze za katalytického účinku solí těžkých kovů, především solí stříbrných.

● Halogenidy kyselin síry

Mezi ternární kyslíkaté sloučeniny síry řadíme i tzv. *halogenidy kyselin síry*, jejichž vznik si formálně můžeme představovat jako nahrazení jedné nebo dvou skupin OH v molekule kyseliny atomem halogenu v oxidačním stavu $-I$.

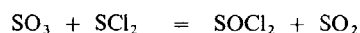
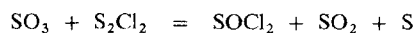
Tabulka 17-3. Halogenidy kyselin síry

Výchozí kyselina	Vzorec Název	Elektronový strukturní vzorec	Oxidační stav atomu S	Stabilita
Kyselina sířičitá	SOY_2 halogenid thionylu, dihalogenid-oxid sířičitý		S^{IV}	Pouze $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$. Plynné, resp. kapalné látky
Kyselina sírová	HSO_3Y kyselina halogenosírová		S^{VI}	Pouze $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}$. Kapalné látky
Kyselina sírová	SO_2Y_2 halogenid sulfurylu, dihalogenid-dioxid sírový		S^{VI}	Pouze $\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}$. Plynné a kapalné látky

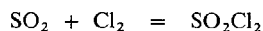
Dostatečně stálé a technicky významné jsou pouze halogenidy kyseliny sířičité a kyseliny sírové. Jejich přehled je uveden v tab. 17-3. Vazby $\text{S}-\text{O}$ v molekulách halogenidů kyselin síry jsou tvořeny též interakcí π , která je příčinou jejich zkrácení a zpevnění.

Technický význam a použití mají pouze chlorosloučeniny všech tří uvedených typů a kyselina fluorosírová.

Chlorid thionylu SOCl_2 se vyrábí jako bezbarvá kapalina reakcemi oxidu siřového a dichlor-disulfanu, resp. dichlorsulfanu:



Kapalný *chlorid sulfurylu* SO_2Cl_2 se vyrábí reakcí

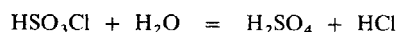
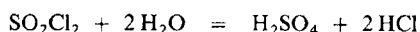


katalyzovanou kafrem nebo aktivním uhlím.

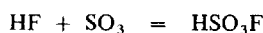
Kyselina chlorosiřová HSO_3Cl je průmyslově připravována syntézou



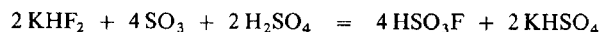
Všechny uvedené sloučeniny se velmi snadno hydrolyzují:



Kyselina fluorosiřová HSO_3F se získá reakcí plynného HF s kapalným SO_3



nebo reakcí KHF_2 s oleem:



Kyselina fluorosiřová se jen zvolna hydrolyzuje vodou, je stálá, její molekuly ani při teplotě 800 °C nepodléhají termickému rozkladu.

17.5 TERNÁRNÍ KYSLÍKATÉ SLOUČENINY SELENU A TELLURU

K významnějším látkám tohoto typu patří kyslíkaté kyseliny selenu a telluru a jejich soli a halogenidy.

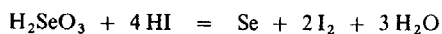
● Kyslíkaté kyseliny selenu a telluru, jejich soli

Na rozdíl od poměrně velmi pestrého souboru kyslíkatých kyselin síry jsou u selenu a telluru běžné pouze kyseliny s oxidačním stavem středového atomu IV a VI.

Kyselina seleničitá H_2SeO_3 je bezbarvá krystalická látka, řadí se mezi slabší dvojsytné kyseliny. Lze ji získat oxidací elementárního selenu kyselinou dusičnou:



Na rozdíl od kyseliny siřičité jeví *kyselina seleničitá* spíše oxidační vlastnosti:

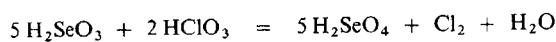


Její soli – jmenovitě *seleničitany* a *hydrogenseleničitany* alkalických kovů – jsou stálé, ve vodě dobře rozpustné látky. Byla též prokázána existence kyseliny diseleničité a diseleničitanů.

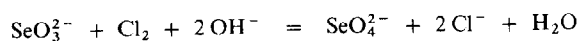
Kyselina telluričitá H_2TeO_3 je známá pouze ve vodném roztoku. Jako chemické individuum

ji nelze připravit. Existují však její soli, dokonce i v polykondenzované formě jako tetratelluričitaný ($K_2Te_4O_9$) nebo hexatelluričitaný ($K_2Te_6O_{13}$) aj.

Kyselina selenová H_2SeO_4 může být připravena působením silných oxidačních činidel na kyselinu seleničitou nebo oxid seleničitý:



Právě tak lze oxidací seleničitanů připravit soli této silné dvojsytné kyseliny – *selenany*:



Kyselina selenová má značné oxidační účinky, je silnějším oxidovadlem než kyselina sírová. Oxiduje chloridy na elementární chlor, a proto její směs s kyselinou chlorovodíkovou rozpouští zlato a platinu. Svou strukturou je obdobná kyselině sírové a také selenanový anion je izostrukturální s aniontem síranovým.

Kyselina hexahydrogentellurová H_6TeO_6 je strukturálně odlišná od kyseliny sírové i kyseliny selenové, její elektronový strukturální vzorec jsme již uvedli (str. 325). Lze ji připravit oxidací telluru, oxidu telluričitého nebo kyseliny telluričité silnými oxidačními činidly. Je kyselinou velmi slabou. Běžné jsou její soli – *tetrahydrogentellurany* ($H_4TeO_6^{2-}$), lze připravit i tellurany typu $M_2^+TeO_4$.

● Halogenid-oxidy selenu a telluru

Jsou méně běžné než obdobné sloučeniny síry. Dosavadní experimentální výzkum v této oblasti vedl sice k zjištění existence řady různých sloučenin tohoto typu, mnohdy s velmi komplikovanou polyjadernou strukturou ($Te_6^VI O_{11} Cl_2$, $Se_3^VI O_2 F_{14}$), avšak jejich stabilita a význam jsou malé.

Jednoduchou stechiometrií, jež je analogií stechiometrie obdobných sloučenin síry, vykazují pouze halogenidy seleninylu ($SeOF_2$, $SeOCl_2$ a $SeOBr_2$) a fluorid selenonylu SeO_2F_2 . Ze sloučenin telluru se k nim řadí jen nestálý $TeOBr_2$.

17.6 VÝROBA A POUŽITÍ TECHNICKY VÝZNAMNÝCH SLOUČENIN SÍRY

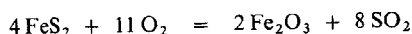
Surovinovou základnu pro výrobu síry a jejích sloučenin tvoří především *sulfidické a polysulfidické rudy, surová elementární síra, uhlí, ropa, zemní plyn* a v neposlední řadě též *sírany*.

Elementární síra se uplatňuje jako vulkanizační přísada v gumárenství a využívá se při přípravě některých barviv, zápalek, farmaceutických preparátů a insekticidů. Surová elementární síra slouží k výrobě kyseliny sírové a sulfidu uhličitého.

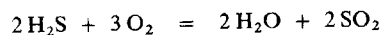
Přehled hlavních technologicky využívaných syntéz sloučenin síry podává schéma na obr. 17-2. Výrobu některých dalších sloučenin síry (např. CS_2) poznáme při výkladu chemie jiných prvků.

● Výroba oxidu siřičitého

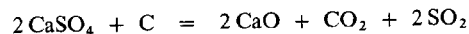
Oxid siřičitý vzniká při pražení sulfidů, resp. polysulfidů, např.



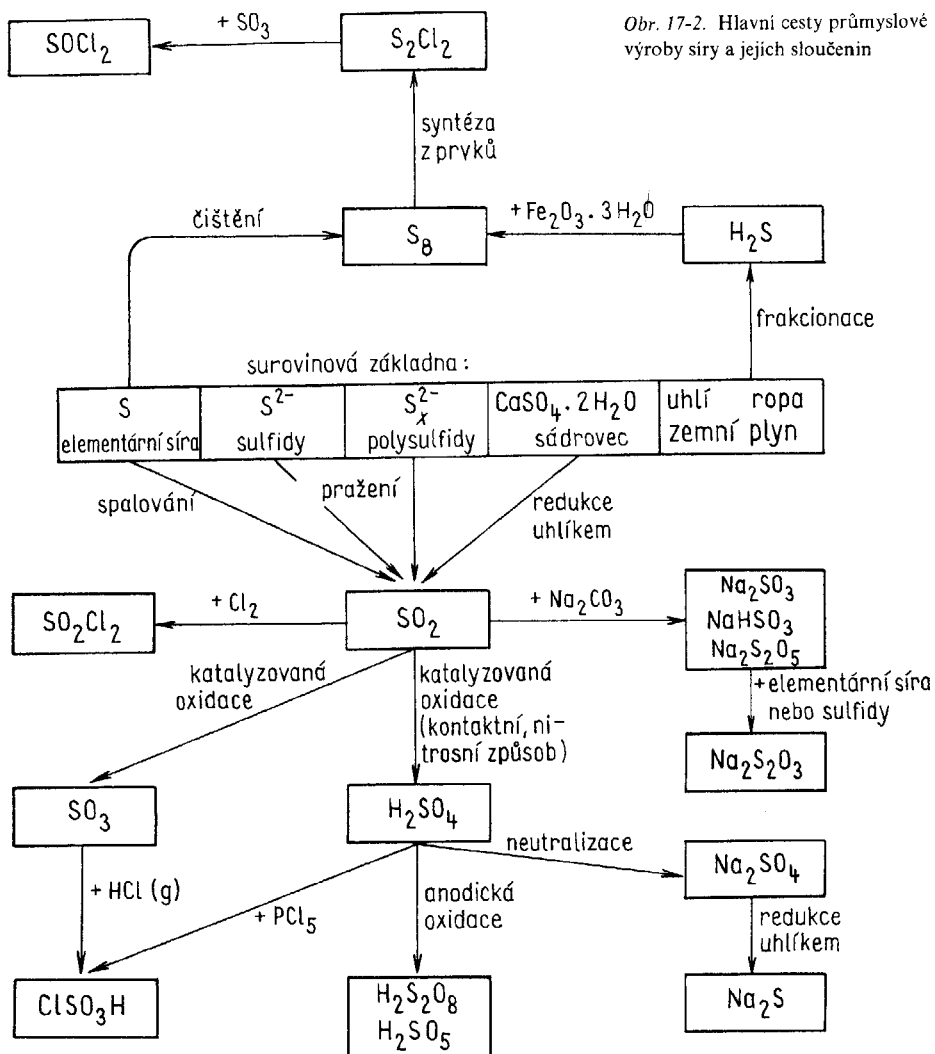
Získává se též spalováním surové síry nebo sulfanu, získaného při výrobě svítiplynu z uhlí, z ropy nebo zemního plynu:



Méně běžná je výroba SO_2 ze síranů jejich redukcí uhlíkem (oxidem uhelnatým):



Zkapalněný a přečištěný SO_2 má použití jako účinný redukční prostředek (k bělení), náplň chladicích zařízení aj. Zejména však je meziproduktem v technologii ostatních významných sloučenin síry (H_2SO_4 , SO_3 , Na_2SO_3 , S_2Cl_2 , SO_2Cl_2 atd.) a v technologii organických siřných sloučenin.

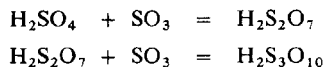


Exhalace SO_2 ve spalínách (při spalování uhlí pro energetické účely) však těžce poškozují přírodní prostředí a představují prozatím obtížně řešitelný ekologický problém.

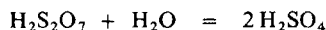
● Výroba kyseliny sírové

Formální chemismus výroby kyseliny sírové spočívá v oxidaci připraveného SO_2 na SO_3 a v hydrataci oxidu sírového na H_2SO_4 . Chemicky se může tento proces uskutečňovat dvojitým postupem – kontaktním (70% výrob) a nitrosním (30%).

Kontaktní způsob spočívá v oxidaci přečištěného plynného SO₂ na SO₃ heterogenně katalyzovaným slučováním se vzdušným kyslíkem. Podstatu katalytického děje jsme již uvedli (str. 203). Vzniklý plynný SO₃ se absorbuje v 98%ní H₂SO₄, tvoří se kyselina disírová, resp. trisírová:

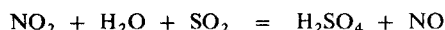


Ředěním vzniklého roztoku (olea) vodou¹⁾ se získává koncentrovaná kyselina sírová (96%ní až 98%ní):

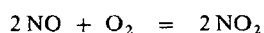


Přímé slučování SO₃ a H₂O není možné, neboť uvedenou reakcí vzniká obtížně kondenzovatelný aerosol kyseliny sírové.

Nitrosní způsob výroby kyseliny sírové je v podstatě homogenně katalyzovaný proces. Funkci přenašeče kyslíku plní oxid dusičitý



který se po redukci na NO znovu samovolně kyslíkem oxiduje:



Skutečný mechanismus těchto dějů je však mnohem složitější. Významným, relativně stálým meziproduktům vystupujícím v tomto procesu je především hydrogensíran nitrosylu, tzv. kyselina nitrosylsírová.

V minulosti byl nitrosní proces technicky realizován tzv. *komorovým způsobem*, který se dnes již prakticky neužívá. Uplatňuje se tzv. *věžový nitrosní způsob*. Jeho velkou předností ve srovnání s kontaktním způsobem je necitlivost na nečistoty přítomné v oxidu siřičitém. Takto vyrobená kyselina má 76%ní koncentraci a je méně čistá než kyselina připravená kontaktní metodou, je však relativně laciná a vhodná především pro použití při výrobě hnojiv.

Kyselina sírová patří k nejdůležitějším a nejběžnějším anorganickým chemikáliím. Má rozsáhlé použití v chemickém průmyslu (hnojiva, výbušniny, plastické hmoty a syntetická vlákna, léčiva, barviva, pigmenty aj.), dále v hutnictví, při výrobě a provozu olověných akumulátorů i v řadě dalších oblastí.

● Výroba oxidu sírového

Průmyslovým zdrojem SO₃ je oleum připravené při kontaktním způsobu výroby H₂SO₄. SO₃ se může z olea uvolnit destilací. V kapalné formě jako trimerní (SO₃)₃ se stabilizuje přidávkou B₂O₃, TiCl₄ nebo některých dalších látek.

Má významné technické využití při výrobě kyseliny chlorosírové a kyseliny fluorosírové a v organické syntéze (sulfonace organických látek, výroba barviv, léčiv apod.).

● Výroba sulfanu

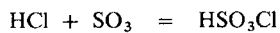
Sulfan H₂S je vedlejším produktem při výrobě svítiplynu a při zpracování ropy obsahující síru, popř. při čištění zemního plynu (str. 274).

Zkapalněný v tlakových nádobách se používá především při srážení nerozpustných sulfidů těžkých kovů a k výrobě dalších sloučenin síry (H₂SO₄, Na₂S₂O₃ aj.) a síry elementární.

¹⁾ Kapalné a dobře manipulovatelné je oleum pouze při obsahu SO₃ kolem 20 a 60 %. Oleum s jiným podílem SO₃ je za normální teploty tuhé.

- Výroba kyseliny chlorosírové

Kyselina chlorosírová se získává reakcí plynného chlorovodíku s oxidem sírovým



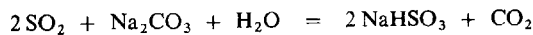
nebo reakcí koncentrované kyseliny sírové s PCl_5 :



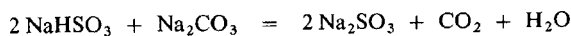
Má použití v průmyslové organické syntéze jako sulfonační, sulfochlorační, chlorační a kondenzační činidlo. Uplatnila se též ve vojenství jako dýmotvorná látka.

- Výroba siřičitanů

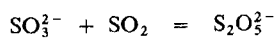
Zaváděním SO_2 do roztoku uhličitanu sodného se vyrábí *hydrogensiřičitan sodný*:



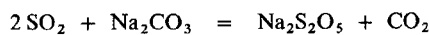
Neutralizací roztoku NaHSO_3 ekvivalentním množstvím Na_2CO_3 se vyrábí *siřičitan sodný*:



Disiřičitany se vyrábějí buď sycením roztoku siřičitanů oxidem siřičitým za tepla podle rovnice



nebo reakcí plynného SO_2 s krystalickým uhličitanem sodným:



Všechny siřičitany se technicky využívají jako látky redukující (bělící) a sulfonační v barvářském, textilním a papírenském průmyslu, ve farmacii a jako komplexotvorné látky v průmyslu fotografickém.

- Výroba sulfidu sodného

Na_2S se vyrábí redukcí síranu sodného uhlíkem při vysokých teplotách:

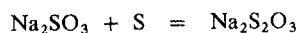


Potřebný Na_2SO_4 se získá neutralizací technické H_2SO_4 nebo konverzí sádrovce $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

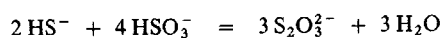
Sulfid sodný se používá především v textilním průmyslu (výroba viskózních vláken, nativní celulosy, organických barviv), v koželužství, při srážení nerozpustných sulfidů těžkých kovů (např. i v potravinářství) apod.

- Výroba thiosíranu sodného

Průmyslově užívanou cestou k přípravě thiosíranu sodného je rozpouštění síry ve vřoucím roztoku Na_2SO_3 (za zvýšeného tlaku)



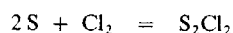
popř. reakce sulfidu (hydrogensulfidu) s hydrogensiřičitanem za obdobných podmínek:



Thiosíran sodný má značné upotřebení opět v textilním průmyslu a v koželužství, dále ve fotografické technice (ustalovače) atd.

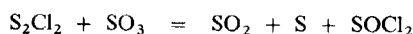
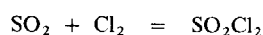
- Výroba chloridů a chlorid-oxidů síry

Přímou, katalyzovanou (např. I_2 , $FeCl_3$) reakcí síry s chlorem při teplotě 80 až 120 °C se vyrábí *dichlordisulfan*:



Používá se v gumárenství (při vulkanizaci kaučuku) a při některých organických i anorganických syntézách.

Jako chlorační, sulfonační, sulfochlorační a kondenzační činidla, popř. jako rozpouštědla slouží *dichlorid-dioxid sírový (chlorid sulfurylu)* a *dichlorid-oxid siřičitý (chlorid thionylu)*, které se vyrábějí reakcemi



- Výroba peroxosíranů

Peroxosírany se vyrábějí anodickou oxidací roztoku kyseliny sírové nebo síranů. Peroxosírany jsou silně oxidující látky a uplatňují se jako součásti bělicích a pracích prostředků; jsou též mezistupněm při výrobě H_2O_2 .

- Technický význam selenu a telluru

Oba prvky mají upotřebení především v elementární formě, zejména v elektrotechnice (selenové fotoelektrické články, usměrňovače aj.), v ocelářství (k legování kovů), v gumárenství, ve farmacii, v průmyslu keramickém a sklářském a v reprodukční technice. Selenidy a telluridy mnohých kovů mají vlastnosti polovodičů a jsou využívány při výrobě elektrotechnických a optoelektronických součástí a prvků.

Výroba selenu a telluru již byla popsána (str. 276); selenidy a telluridy kovů, užívané v elektrotechnice, se připravují převážně přímou syntézou z velmi čistých prvků.

18 Dusík a fosfor

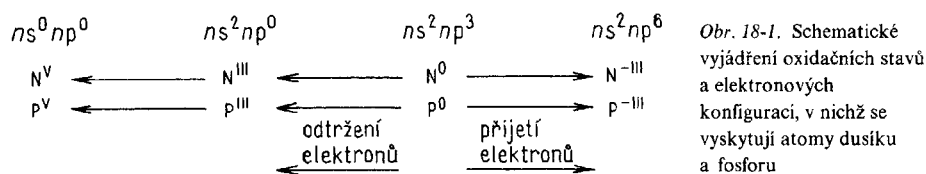
Dusík ${}^7\text{N}$ a fosfor ${}^{15}\text{P}$ jsou prvky skupiny 5B periodické soustavy. Jejich atomy mají v základním stavu elektronovou konfiguraci valenční sféry $ns^2 np^3$ ($n = 2$, resp. 3).

Oba prvky jsou nekovy. U fosforu však již lze nalézt některé vlastnosti svědčící o tom, že v periodickém systému stojí velmi blízko u rozhraní mezi nekovy a kovy.

Chemie dusíku a fosforu si jsou poměrně blízké. Zásadní rozdíl je však v tom, že fosfor může na rozdíl od dusíku zapojit do tvorby vazeb též orbitály 3d svých atomů. Především z této okolnosti vyplývají rozdíly ve stabilitě některých oxidačních stavů a způsobu vazby u obou prvků.

18.1 VAZEBNÉ MOŽNOSTI DUSÍKU A FOSFORU

Formálními přesuny elektronů lze nalézt a vyjádřit některé možné mezní elektronové konfigurace valenční sféry atomů dusíku a fosforu ve sloučeném stavu (obr. 18-1).



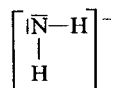
Dosažení maximálního záporného oxidačního stavu $-III$ tedy vyžaduje přijetí tří elektronů; dosažení kladných oxidačních stavů III a V je podmíněno odtržením tří, resp. pěti elektronů. Takové počty přesouvaných elektronů jsou příliš velké, aby mohly být při vytváření vazeb atomů dusíku a fosforu s ostatními prvky skutečně realizovány. Elektronegativita dusíku (3,0) a fosforu (2,1) brání spontánnímu přesunu elektronové hustoty z těchto atomů při vytváření vazeb s jinými elektronegativnějšími prvky, ale není dost velká, aby dusík nebo fosfor mohl při vazbě s elektro-pozitivními prvky „přetáhnout“ vazebné elektrony do oblasti své valenční sféry. Atomy dusíku a fosforu jsou proto ve většině svých sloučenin zapojeny do systému kovalentních vazeb a jedno-atomové ionty prakticky netvoří. Dostí běžně se u dusíku, ale i u fosforu vyskytují vazby homonukleární. Pestrost možných vazebných situací u obou prvků je velmi značná. Dusík i fosfor se proto vyskytují prakticky ve všech oxidačních stavech od $-III$ do V .

● Záporné oxidační stavy

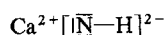
Záporné oxidační stavy se realizují při vazebném partnerství dusíku nebo fosforu s elektro-pozitivními prvky.

Jen při vazbě dusíku s neelektropozitivnějšími kovy můžeme předpokládat skutečnou existenci iontů N^{3-} v krystalové mřížce vzniklých sloučenin. I v těchto situacích je však v látkách prokazatelně přítomna zřetelná kovalentní interakce. Ve všech ostatních případech převládá kovalentní charakter vazby nad iontovým.

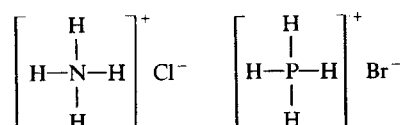
Záporné oxidační stavy přisuzujeme dusíku a fosforu též v jejich sloučeninách s vodíkem (NH_3 , PH_3 , N_2H_4 , P_2H_4) a ve sloučeninách odvozených (amidech, imidech, nitrídech, organických aminech atd.). Zejména ve skupině odvozených sloučenin je záporný oxidační stav atomu N nebo P dosti často realizován současnou tvorbou kovalentních a iontových vazeb. Vzniklé ionty jsou samozřejmě víceatomové. Tak např. v *amidech* elektropozitivních kovů se vyskytují ionty NH_2^- se strukturou



Atom dusíku je sice kovalentně poután ke dvěma atomům vodíku, ale amidový ion jako celek je iontově vázán na kationt např. alkalického kovu. Obdobná situace je u *imidů*. Imid vápenatý má elektronový strukturní vzorec

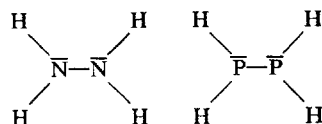


Také *solí amonné a fosfoniové*, např. NH_4Cl a PH_4Br , s elektronovými strukturními vzorci

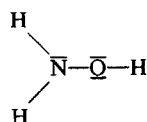


vykazují z hlediska atomů N a P vazebné poměry uvedeného druhu.

Vedle maximálního záporného oxidačního stavu $-III$ se u obou prvků vyskytují též oxidační stavy $-I$ a $-II$. Nalézáme je v takových sloučeninách dusíku a fosforu s elektropozitivními prvky, v nichž existují též homonukleární vazby $\text{N}-\text{N}$ nebo $\text{P}-\text{P}$, např. v *hydrazinu* nebo *difosfanu*:



Dále se s nimi setkáváme ve sloučeninách, u nichž došlo k substituci kovalentně poutané elektropozitivní skupiny skupinou elektronegativnější (nahrazení atomu H v molekule NH_3 skupinou OH), např. u *hydroxylaminu*:



Koordinace na atomech N a P ve všech uvedených vazebných stavech charakterizovaných záporným oxidačním číslem je – přihlížíme-li k prostorové lokalizaci nevazebných elektronových párů – nejčastěji tetraedrická (hybridizace SP^3 na středovém atomu) nebo je tetraedrické koordinaci blízká, např. v molekule *fosfanu* PH_3 (hybridizace P^3 na středovém atomu).

U dusíku se výjimečně (např. v některých *nitrídech*) vyskytuje koordinace trigonální (hybridizace SP^2 a nevazebný elektronový pár ve zbylém orbitalu p_z na atomu N). U fosforu, také zcela výjimečně, se v jeho záporných oxidačních stavech vyskytuje i koordinace trigonálně bipyramidální a oktaedrická. Jejich existence je důsledkem zapojení prázdných orbitalů 3d atomu fosforu do tvorby vazeb.

● Kladné oxidační stavy

Proměnlivé vazebné poměry ve sloučeninách obou prvků s elektronegativnějšími prvky lze charakterizovat těmito pravidly:

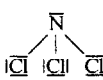
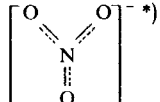
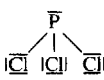
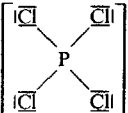
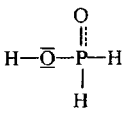
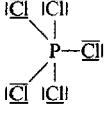
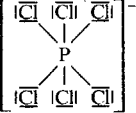
1. U dusíku i fosforu jsou realizovatelné všechny kladné oxidační stavy v rozmezí od I do V. Příklady sloučenin uvádí tab. 18-1.

Tabulka 18-1. Příklady sloučenin a částic s atomy N a P v kladných oxidačních stavech

	Oxidační stav				
	I	II	III	IV	V
N	N ₂ O *)		HNO ₂		N ₂ O ₅
	H ₂ N ₂ O ₂	NO	N ₂ O ₃ *)	NO ₂	HNO ₃
	N ₂ O ₂ ²⁻		NCl ₃		NO ₃ ⁻
P	H ₃ PO ₂		H ₃ PO ₃	H ₄ P ₂ O ₆	H ₃ PO ₄
	H ₂ PO ₂ ⁻	P ₂ Cl ₄	HPO ₃ ²⁻	(PO ₂) _n	PO ₄ ³⁻
			PCl ₃		PCl ₅

*) Vysloveně formálně vypočtené oxidační stavy.

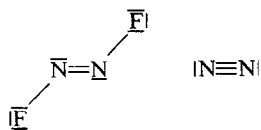
Tabulka 18-2. Příklady sloučenin a částic s různou vazností atomů N a P

Vaznost	N	P
2	$\overset{+}{\text{N}}=\overset{-}{\text{O}}$	
3	 	
4		 
5		
6		

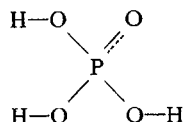
*) V dusičnanovém iontu je přítomna delokalizovaná vazba π.

2. Počet sdílených elektronových párů, tedy vaznost atomů N a P, ve sloučeninách s kladným oxidačním stavem nabývá u dusíku hodnot 2 a 3, u fosforu hodnot od 3 do 6. Příklady jsou uvedeny v tab. 18-2.

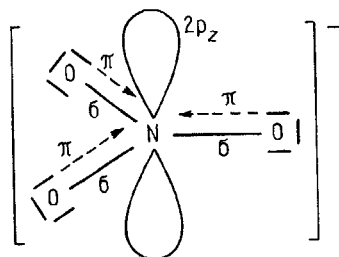
3. Tvorba lokalizovaných násobných (dvojných a trojných) vazeb je charakteristická zejména pro dusík, např.



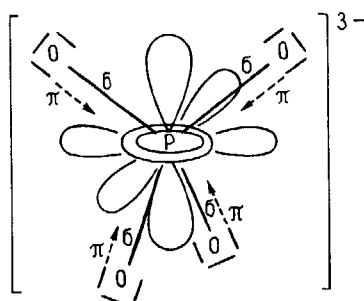
Na tvorbě vazby π se podílejí orbitály p dusíku. U fosforu se vyskytuje tvorba vazby π méně často a obvykle bývá velmi nevýrazná. Účastní se jí orbitály 3d atomu fosforu:



4. Poměrně slabá delokalizovaná interakce π se vyskytuje jak u dusíku, tak i u fosforu. U atomu dusíku je opět podmíněna účastí jeho orbitalu p_z , např. v dusičnanovém iontu



u atomu fosforu je interakce π podmíněna přítomností jeho orbitalů 3d, např. v iontu fosforečnanovém PO_4^{3-}



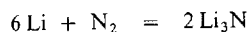
Souhrnně lze říci, že atomy dusíku i fosforu v kladných oxidačních stavech tvoří kovalentní vazby σ překryvem svých orbitalů s a p s AO vazebných partnerů (hybridizace na atomech N a P je SP^2 nebo SP^3) a při tom mají vaznost menší než 4 nebo právě 4 (u fosforu). Mimoto se u fosforu mohou na tvorbě vazeb σ podílet též jeho orbitály 3d a atomy fosforu mohou dosahovat vaznosti

5 a 6 (hybridizace na atomech P je SP^3D nebo SP^3D^2). Je tomu tak např. u molekuly PCl_5 nebo u iontu $[PCl_6]^-$.

Interakce π ve sloučeninách uvedených typů nastávají u dusíku výhradně překryvem jeho orbitalů p, u fosforu výhradně překryvem jeho vakantních orbitalů 3d s orbitaly p koordinovaných atomů.

18.2 CHEMICKÉ VLASTNOSTI DUSÍKU A FOSFORU

Elementární dusík, tvořený molekulami N_2 s elektronovým strukturním vzorcem $1N \equiv N1$, má značně velkou hodnotu energie vazby. Molekuly dusíku proto jeví minimální tendenci k štěpení a plyný dusík je pozoruhodně chemicky inertní. Neslučuje se za běžných podmínek ani s velmi reaktivními prvky. Výjimkou jsou reakce dusíku s lithiem, hořčíkem a vápníkem, které probíhají při laboratorní nebo jen málo zvýšené teplotě:



Za extrémního zvýšení tlaku a zejména teploty anebo při spoluúčasti katalyzátoru může dusík reagovat s takovými prvky, jako je vodík, kyslík apod. Zejména reakce dusíku a vodíku, vedoucí ke vzniku amoniaku, je v průmyslové praxi podstatou technologie velmi náročné jak z technického, tak i z bezpečnostního hlediska.

V této souvislosti je zajímavé, že některé mikroorganismy, např. bakterie rodu *Azotobacter* žijící na kořenech motýlokvětých rostlin, jsou schopné zachycovat elementární dusík ze vzduchu a převádět jej na amoniak, resp. na sloučeniny od amoniaku odvozené, a to při normální teplotě i tlaku. Podstata a mechanismus této biologické fixace dusíku se velmi intenzivně zkoumají.

Jiné chemické vlastnosti získá plyný dusík, jestliže se elektrickým výbojem atomizuje (nebo převede-li se jeho molekula do excitovaného stavu). Atomární dusík spontánně reaguje s mnohými prvky a sloučeninami.

Chemické chování elementárního fosforu je protikladem inertnosti molekulárního dusíku. Fosfor je – zejména ve své nereaktivnější bílé modifikaci vystavěné z tetraedrických molekul P_4 – neobvykle reaktivní. Reaguje s kyslíkem (na vzduchu je samozápalný), s halogeny, se sírou, s kovy a s mnohými sloučeninami, jak bude uvedeno dále. Inaktivní je fosfor k vodíku, vodě a četným organickým rozpouštědlům.

Příčinou velké reaktivity bílého fosforu je poměrně značné prnutí vazeb v molekule P_4 (str. 279) a z toho plynoucí ochota bílého fosforu k reorganizaci vazeb a k vytvoření stálejšího vazebného uspořádání. Ostatní modifikace fosforu jsou méně reaktivní, neboť mají polymerní (str. 280) charakter a hodnota jejich vazebné energie je poněkud větší.

Dusík i fosfor vytvářejí rozsáhlý soubor sloučenin. Přitom chemie obou prvků je velmi rozmanitá a variabilita vlastností a struktur jejich sloučenin je značná. Nepřihlížíme-li ke stabilitě elementárního dusíku, způsobené především velkou hodnotou aktivační energie potřebné k štěpení jeho molekul, můžeme oba prvky označit za reaktivní nekovy. Mají velký technický význam a jsou biogenními prvky, jejichž funkce v živých organismech je nezastupitelná.

18.3 BINÁRNÍ SLOUČENINY DUSÍKU

Mezi nejvýznamnější binární sloučeniny dusíku patří *amoniak, hydrazin a azoimid*, tedy sloučeniny dusíku s vodíkem, jejich soli, tj. *nitridy, amidy, imidy a azidy*¹⁾, jejich halogenderiváty (*halogenidy dusíku*), dále *oxidy dusíku a sloučeniny dusíku s chalkogeny*.

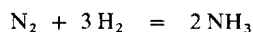
¹⁾ Amidy a imidy jsou, přesně vzato, ternární sloučeniny. Z klasifikačních důvodů je však řadíme sem.

● Sloučeniny dusíku s vodíkem

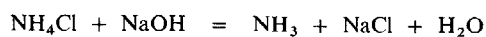
Nejběžnější sloučeninou dusíku s vodíkem je *amoniak (azan)*. Jeho molekuly mají tvar trigonální pyramidy. Vazbu si lze zjednodušeně objasnit představou hybridizace SP^3 na středovém atomu (jeden ze čtyř vzniklých HAO je obsazen nevazebným elektronovým párem).

Amoniak je plynná nízkomolekulární látka. V kapalném amoniaku existují vazby vodíkovým můstkem.

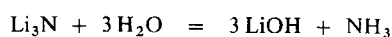
Vyrábí se katalyzovanou syntézou z prvků:



Významný je i postup, při němž se amoniak uvolňuje z amonných solí silnou netěkavou bází:

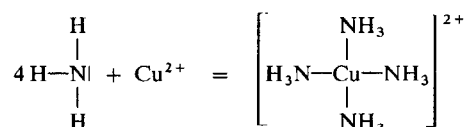
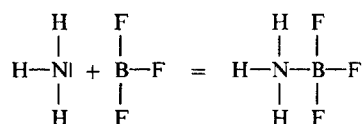
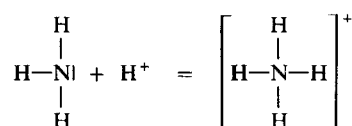


Tvoří se též hydrolyzou nitridů elektro pozitivních kovů:

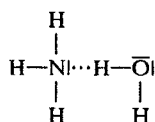


V přírodě vzniká při rozkladu dusíkatých organických látek. Stejněho původu je i amoniak, který se uvolňuje při suché destilaci uhlí (výroba svítiplynu a koksu).

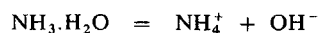
Amoniak je výrazně bazický. Volný elektronový pár je schopen zachytit proton (vzniká amonný ion), popř. jinou elektrofilní částici:



Amoniak se rozpouští velmi dobře ve vodě. Jeho molekuly poskytují s vodou *monohydrát* $NH_3 \cdot H_2O$ s vodíkovou vazbou mezi dusíkem a kyslíkem:



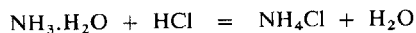
Existuje i obdobně vázaný *hemihydrát* $NH_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$. Monohydrát amoniaku částečně ionizuje na NH_4^+ a OH^- podle rovnovážné reakce



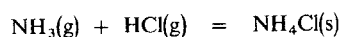
jejíž rovnováha je posunuta doleva. Vodný roztok amoniaku, nazývaný roztok „hydroxidu amonného“, nabývá vlivem rostoucí koncentrace iontů OH^- bazické reakce. Je třeba zdůraznit, že ve

vodném roztoku nejsou přítomny žádné skutečné molekuly „hydroxidu amonného“ NH_4OH . Látka s takovýmto funkčním vzorcem neexistuje. Jedinými reálnými neutrálními částicemi obsaženými ve vodném roztoku NH_3 jsou vedle samostatných molekul NH_3 a H_2O pouze jejich adukty, tj. hydráty amoniaku.

Průběh ionizačních dějů v roztoku amoniaku může být podpořen přidávkem kyseliny do roztoku. Dochází k neutralizační reakci a v roztoku se tvoří *amonná sůl*:

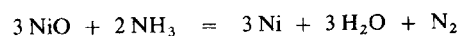


Právě tak může být obdobná reakce uskutečněna v plynné fázi reakcí NH_3 s plynnou kyselou látkou (např. chlorovodíkem):

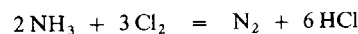


Amonné (azaniové) soli jsou vesměs iontové sloučeniny, obsahující tetraedrický amoniový (azaniový) kation NH_4^+ . Některé z nich jsou technicky velmi významné.

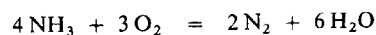
Tendence k oxidačně-redukční změně je u amoniaku i u jeho protonizované formy, tj. amonného iontu, velmi malá. Při zvýšené teplotě působí na některé látky (např. oxidy kovů) redukčně:



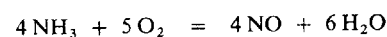
Amoniak se též oxiduje halogeny, např. chlorem



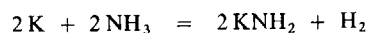
nebo kyslíkem:



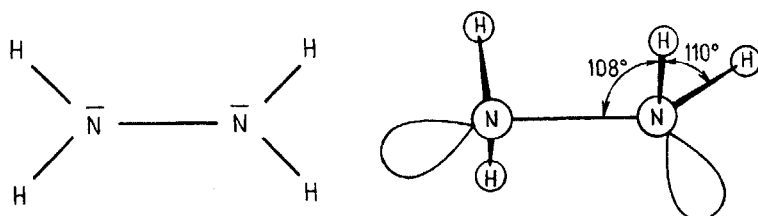
Katalyzované spalování kyslíkem ze vzduchu vede ke vzniku oxidů dusíku, např.



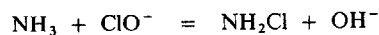
Příkladem oxidačního působení amoniaku je jeho reakce s alkalickými kovy a kovy alkalických zemin, kdy vedle amidů těchto kovů vzniká též vodík:



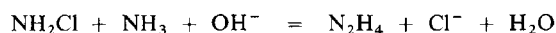
Další sloučeninou dusíku s vodíkem je *hydrazin* N_2H_4 (*diazan*). Uspořádání jeho molekuly může být vyjádřeno elektronovým strukturním vzorcem a vzorcem geometrickým s charakteristickou jednoduchou kovalentní vazbou N—N:



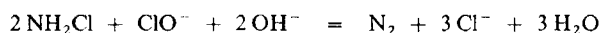
Hydrazin je nízkomolekulární bezbarvá kapalina. Připravuje se reakcí chlornanu alkalického kovu s amoniakem ve vodném roztoku. Předpokládá se, že meziproduktem reakce je chloramin NH_2Cl :



Ten v dalším kroku reaguje takto:



Reakce se uskutečňuje za přítomnosti želatiny nebo klišu, jež vážou přítomné stopy těžkých kovů. Jinak by reakce pod katalytickým vlivem těchto iontů směřovala k tvorbě elementárního dusíku:



Obdobně lze hydrazin připravit reakcí chloraminu s močovinou nebo reakcí chloru s amoniakem za přítomnosti ketonů.

Z acidobazického hlediska je hydrazin zásadou, je poněkud méně bazický než amoniak. S vodou vytváří stejně jako amoniak hydráty, z nichž nejstálější je *monohydrát* $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Molekuly hydrazinu jsou schopné až dvojnásobné protonizace. Tvoří se tak postupně *ionty hydrazinia(1+)* a *hydrazinia(2+)*:

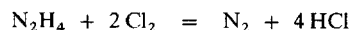
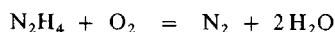


Existují (zcela analogicky jako amonné soli) i *soli hydrazinia (diazania)*, např. $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$, a jsou poměrně stálé.

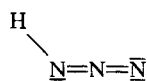
Hydrazin je výrazně silnějším redukčním prostředkem než amoniak (zejména v zásaditém prostředí). Při svém redukčním působení – kterého se v technické praxi často využívá (pokovovací lázně, organická syntéza) – se hydrazin oxiduje na elementární dusík:



Reakce hydrazinu s kyslíkem (spalování) i s chlorem jsou obdobou reakcí amoniaku:

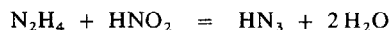


Třetí sloučeninou dusíku a vodíku je *azoimid (trinitrid vodíku)*. Je to opět nízkomolekulární kapalná látka, jejíž vazebné uspořádání charakterizuje elektronový strukturní vzorec

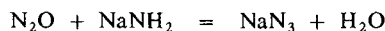


Trojice atomů dusíku je lineární, úhel $\angle \text{HNN}$ je 110° . Řád vazby středového atomu dusíku s atomem dusíku poutajícím vodík je nižší než řád vazby s koncovým atomem N. Tato skutečnost z uvedeného elektronového strukturního vzorce nevyplývá.

Azoimid může být syntetizován opatrnou reakcí hydrazinu s dusitanem (kyselinou dusitou)



nebo ještě lépe reakcí plynného N_2O s roztaveným NaNH_2 :

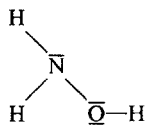


Vzniklý azid sodný NaN_3 lze kyselinami rozložit za uvolňování HN_3 .

Azoimid je nestálý, při styku s horkými předměty snadno exploduje, má jak oxidační, tak i redukční účinky a je velmi slabou kyselinou. Vlastnostmi jeho solí – azidů – se budeme zabývat později.

Hydroxylamin NH_2OH je derivátem amoniaku. Odvozujeme jej prostou náhradou atomu H

v molekule NH_3 skupinou OH . Vazebné uspořádání jeho molekuly je vyjádřeno elektronovým strukturním vzorcem



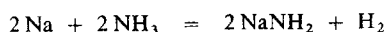
Připraví se katodickou redukcí kyseliny dusičné nebo dusitanů, popř. jejich redukcí účinkem hydrogensířičitanu nebo dalších redukovadel. Je to velmi nestálá, snadno tající bílá krystalická látka. Má výrazné redukční, ale i mírné oxidační účinky. Je slabě zásaditý, a proto tvoří s kyselinami *hydroxylamonné soli*, např. chlorid hydroxylamonný $[\text{NH}_3\text{OH}]^+ \text{Cl}^-$.

Nachází uplatnění v organické syntéze, důležité jsou některé jeho organické deriváty.

● Amidy, imidy a nitridy

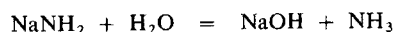
Formální náhradou jednoho atomu vodíku v molekule NH_3 elektropozitivním (obvykle alkalickým) kovem dospíváme ke vzorci M^+NH_2 . Látky tohoto typu se nazývají *amidy* (*azanidy*).

Amidy alkalických kovů lze připravit reakcí plynného NH_3 s roztaveným alkalickým kovem nebo rozpouštěním alkalického kovu za laboratorní teploty v kapalném amoniaku:



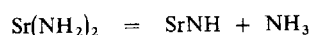
Amidy alkalických kovů mají iontový charakter vazby (str. 346).

Amidy ostatních kovů se připravují konverzí amidů alkalických kovů se solemi kovů v kapalném amoniaku. Amidy elektropozitivních kovů jsou silně bazické látky, s vodou reagují podle rovnice



Působí silně redukčně. Používají se v organické syntéze a při přípravě azidů (str. 354).

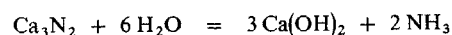
Zahříváním amidů se dosti často tvoří *imidy* [*azanidy*(2-)]:



Jsou většinou zbarveny žlutě. Mají iontovou mřížku (str. 346) s charakteristickým aniontem NH_2^- .

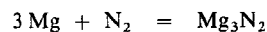
Binární sloučeniny kovů s dusíkem v oxidačním stavu $-III$ se nazývají *nitridy*. Formálně je můžeme považovat za soli vzniklé úplnou náhradou všech atomů vodíku v molekule NH_3 příslušným kovem. Pouze nitridy neelektropozitivnějších kovů mají výraznější iontový charakter (str. 345), ostatní nitridy je třeba považovat za kovalentní sloučeniny s polymerní strukturou (např. nitrid boritý BN). Některé nitridy mají intersticiální charakter, to znamená, že kationty kovů jsou uspořádány do původní kovové mřížky a atomy N^{-III} jsou vmezeřeny v tzv. intersticiálních polohách. Tyto posledně uvedené nitridy mají často nestechiometrické složení. Mnohé z nitridů (zejména ty, které se vyznačují tvrdostí, elektrickou vodivostí, popř. chemickou inertností) mají významné použití v laboratorní i průmyslové chemické a technické praxi.

Nitridy iontovějšího charakteru se vodou hydrolyzují:

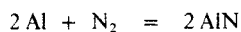


Intersticiální nitridy a polymerní kovalentní nitridy hydrolyze ani při zvýšené teplotě nepodléhají.

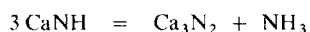
Nitridy lze připravit reakcí dusíku s kovy při běžných teplotách (viz poznámka na str. 195)



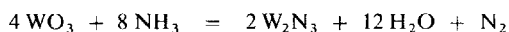
nebo při teplotě výrazněji zvýšené:



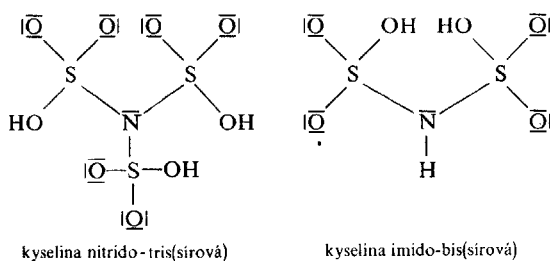
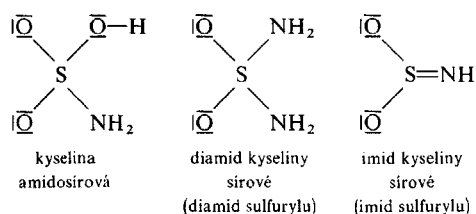
Vznikají též rozkladem amidů nebo imidů



popř. zahříváním kovů, jejich oxidů nebo halogenidů v proudu amoniaku:



Vedle amidů, imidů a nitridů elektro pozitivních prvků existují i další kovalentní sloučeniny, v nichž plní úlohu elektro pozitivní části molekuly celá skupina atomů. Jsou známy např. *amidy*, *imidy* a *nitridy* některých *anorganických kyselin*. Jejich vzorce odvodíme nahrazením skupiny OH skupinou NH_2 , dvou skupin OH nebo jednoho koncového atomu O skupinou NH, popř. tří skupin OH či jedné skupiny OH a jednoho atomu O atomem N. Jako příklad takovýchto látek lze uvést vzorce amidoderivátů, imidoderivátů a nitridoderivátů kyseliny sírové:



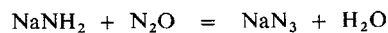
● Hydrazidy a azidy

Substitucí atomu vodíku v molekule hydrazinu alkalickým kovem dospíváme ke vzorci *hydrazidů* (*diazanidů*). Touto cestou lze také hydrazidy skutečně připravit:



Důležitější a běžnější než hydrazidy jsou v chemické praxi soli azoimidu, tzv. *azidy* (*trinitridy*), formálně nebo skutečně obsahující ion N_3^- .

Azidy alkalických kovů lze připravit zaváděním N_2O do roztaveného amidu:



Ostatní kovalentní azidy se připravují konverzí azidu sodného se solí kovu ve vodném roztoku. Jak jsme již uvedli, iontové azidy jsou poměrně stálé, kdežto kovalentní azidy těžkých kovů

a amonia jsou explozivní. Azid olovnatý $Pb(N_3)_2$ se používá jako třaskavina k náplni rozbušek. Azidy kovů se rozpustností ve vodě i krystalickou strukturou podobají obdobným chloridům.

● Sloučeniny dusíku s halogeny

Soubor těchto sloučenin je dosti pestrý. Lze je (alespoň formálně) považovat za deriváty sloučenin dusíku s vodíkem. Jejich přehled podává tab. 18-3.

Valná část v tabulce uvedených sloučenin jsou látky nestálé, explozivní nebo velice reaktivní. Vesměs mají kovalentní a nízkomolekulární charakter. Jejich praktický význam je malý.

Tabulka 18-3. Přehled sloučenin dusíku s halogeny

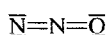
	F	Cl	Br	I
Deriváty amoniaku*)	NHF ₂ NHF ₂ NF ₃	NH ₂ Cl NHCl ₂ NCl ₃	NH ₂ Br NHBr ₂ NBr ₃ .6NH ₃	NH ₂ I – NI ₃ .NH ₃
	Existují též: NCl ₂ , NF ₂ Cl, NBrF ₂ ...			
Deriváty hydrazinu	N ₂ F ₄ (N ₂ F ₂)	–	–	–
Deriváty azoimidu	FN ₃	ClN ₃	BrN ₃	IN ₃

*) Některé z uvedených látek jsou ternární, přesto je účelné zabývat se jimi na tomto místě.

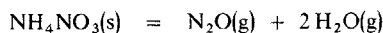
● Oxidy dusíku

Dusík vytváří s kyslíkem pět poměrně stálých oxidů. Nabývá v nich kladných oxidačních stavů I až V.

Oxid dusný N₂O je plynná látka. Jeho molekuly se vyznačují charakteristickou násobnou vazbou N=N a mají lineární tvar:

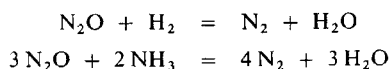


Uvedené struktúře molekuly lépe odpovídá název *azooxid*. Lze jej připravit zahříváním krystalického NH₄NO₃:



Není jedovatý, ale vdechován způsobuje zpočátku euforii a ve větší dávce působí jako narkotikum. Pro tyto vlastnosti se používá v lékařství.

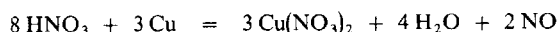
Acidobazicky je značně indiferentní, rozpouští se ve vodě, ale nepodléhá přitom žádné chemické reakci ani ionizaci. Látky s výraznou afinitou ke kyslíku jsou schopné oxidu dusnému kyslík odebírat a spalovat se v něm, např.



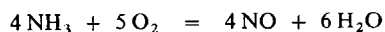
Obě uvedené reakce jsou exotermické a probíhají při vhodném poměru reaktantů explozivně.

Oxid dusnatý NO je bezbarvý plyn. Vazbu v jeho molekule vystihuje diagram MO shodný s diagramem částice O₂⁺ (str. 93). V protivazebném orbitalu π* je umístěn jeden nepárový elektron. Řád vazby v molekule NO je proto 2,5. Spinová interakce nepárových elektronů na jednotlivých

molekulách NO způsobuje, že molekuly při nižších teplotách (po zkapalnění) částečně dimerují. Oxid dusnatý lze připravit redukcí středně koncentrované (asi 20%ni) kyseliny dusičné ušlechtilými kovy, např. mědí nebo rtuť:

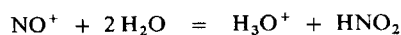


Průmyslově se NO (potřebný pro výrobu HNO_3) připravuje spalováním NH_3 za katalytického působení platiny nebo její slitiny s rhodiem:

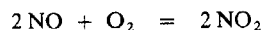


Acidobazické chování oxidu dusnatého k protickým rozpouštědlům je velmi nevýrazné (malá rozpustnost ve vodě, bez chemické reakce). Molekula NO poměrně snadno ztrácí nepárový elektron a mění se tak na *nitrosylový kation* NO^+ . Ten je izoelektronový s částicemi CO a CN^- a stejně jako ony může vystupovat v úloze ligandu. Vznikající vazba mezi středovým atomem a skupinou NO jako ligandem má charakter σ i π a bývá výsledkem současné donace a akceptace elektronového oblaku. Podle Lewisovy teorie kyselin a zásad je tedy částice NO současně kyselinou i zásadou.

Samotný nitrosylový kation existuje i v některých svých solích, jež tvoří s anionty silných kyselin, např. NOHSO_4 , NOClO_4 , $\text{NO}[\text{BF}_4]$. Tyto soli se však snadno rozkládají vodou:

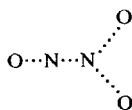


Oxid dusnatý je schopen oxidace i redukce. Samovolně a spontánně podléhá oxidaci vzdušným kyslíkem na oxid dusičitý:

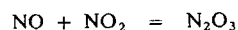


Redukcí silnými redukčními činidly jej lze převést na N_2O (působením SO_2), na hydroxylamin NH_2OH (působením solí chromnatých v kyselém prostředí) nebo na amoniak (chromnaté soli v neutrálním roztoku).

Oxid dusitý N_2O_3 je nejméně stálý oxid dusíku. Jako chemické individuum jej lze zjistit jen při teplotách nižších než -100°C . Je vystaven z molekul o atomové konfiguraci



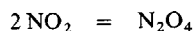
Vazba v jeho molekule není přesně objasněna. Vzdálenost $\text{N}\cdots\text{N}$ je delší, než odpovídá jednoduché vazbě $\text{N}-\text{N}$ typu σ . Některé okolnosti nasvědčují tomu, že jde o čistou vazbu π bez interakce σ . Na molekulu oxidu dusitého lze pohlížet jako na adukt molekul NO a NO_2 . Nasvědčuje tomu i fakt, že nejjednodušší cestou přípravy N_2O_3 je vytvoření směsi NO a NO_2 v molárním poměru 1:1:



Rovnováha reakce je při nižších teplotách posunuta výrazně doprava (při -102°C vzniká tuhý modrý N_2O_3).

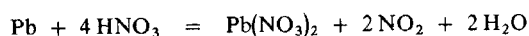
S vodou poskytuje N_2O_3 roztok kyseliny dusité. Všechny jeho reakce (acidobazické i oxidačně-redukční) jsou v podstatě shodné s reakcemi, jaké by vykazovala ekvimolární směs NO a NO_2 .

Oxid dusičitý NO_2 má lomenou molekulu s jedním nepárovým elektronem. Vazebné poměry lze popsat hybridizací SP^2 na atomu N a zapojením orbitalu p_z atomu N do tvorby vazby π delokalizované po celé molekule. Nepárový elektron je umístěn na ne vazebném orbitalu sp^2 dusíku. Za běžných podmínek je však NO_2 do jisté míry dimerován:

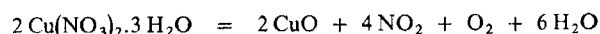


V tuhé fázi (za teploty pod $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$) je dimerace úplná. Monomer je zbarven hnědočerveně a je paramagnetický, dimer je bezbarvý a diamagnetický. Dimerace nastává spřažením nepárových elektronů v hybridním orbitalu sp^2 a vytvořením vazby N—N.

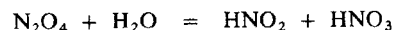
Oxid dusičitý se tvoří z oxidu dusnatého účinkem vzdušného kyslíku (str. 202). Vzniká též redukcí koncentrované kyseliny dusičné podle rovnice



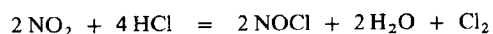
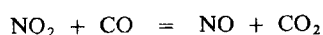
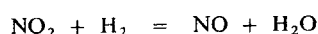
nebo termickým rozkladem dusičnanů:



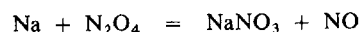
Reakce oxidu dusičitého s vodou má charakter disproportionační reakce:



Při větších koncentracích nebo vyšších teplotách se vzniklá kyselina dusitá ihned rozkládá. Z hlediska schopnosti k oxidačně-redukčním změnám lze oxid dusičitý označit za silné oxidační činidlo:



Některé reakce kapalného N_2O_4 jsou velmi zajímavé, např.

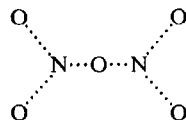


Oxid dusičitý je silně toxický, již velmi malé koncentrace ve vzduchu jsou nebezpečné.

Oxid dusičný N_2O_5 patří mezi stálé oxidy dusíku. Za laboratorní teploty je to bezbarvá tuhá látka, teplem se rozkládá (i explozivně) podle rovnice

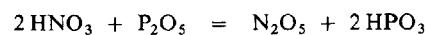


V tuhé fázi je vystavěn z iontů NO_2^+ a NO_3^- , v plynné fázi se mezi těmito částicemi tvoří kovalentní vazba a vzniká atomová konfigurace

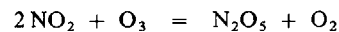


Vazebná situace uvnitř plynných molekul N_2O_5 nebyla dosud průkazně objasněna.

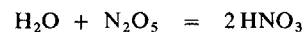
N_2O_5 lze připravit reakcí koncentrované HNO_3 se silnými dehydratačními činidly, jmenovitě oxidem fosforečným



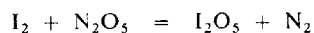
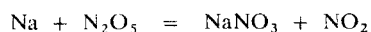
nebo reakcí NO_2 s ozonem:



N_2O_5 je silně kyselý, s vodou poskytuje kyselinu dusičnou:

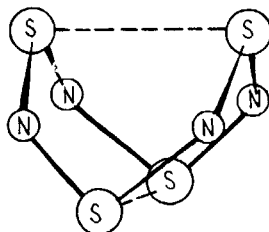


Oxid dusičný působí silně oxidačně:



● Sloučeniny dusíku se sírou

Čistě binárních sloučenin dusíku se sírou není mnoho. Patří mezi ně především *tetranitrid tetrasíry* S_4N_4 s prostorovou atomovou konfigurací



a dále látky S_2N_2 , $(\text{SN})_x$, S_4N_2 , S_{11}N_2 , S_{15}N_2 a S_{16}N_2 .

Existuje však neobyčejně rozsáhlá skupina sloučenin obsahujících vedle N a S ještě další prvek nebo prvky (sloučeniny nejméně ternární) a mající přímou vazbu mezi atomy N a S. Jsou to např. některé *imidy síry* ($\text{S}_4(\text{NH})_4$, $\text{S}_6(\text{NH})_2$, S_7NH), sloučeniny obsahující vedle síry a dusíku halogen ($\text{S}_3\text{N}_2\text{Cl}$, $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$) nebo kyslík ($\text{S}_3\text{N}_2\text{O}_2$, $\text{S}_3\text{N}_2\text{O}_5$), nitridy, amidy, imidy, hydrazidy a hydroxylamidy kyseliny siřičité a kyseliny sírové a jejich deriváty. Tyto látky jsou velmi zajímavé svou strukturou, vlastnostmi a reakcemi, avšak mají jen malý význam v technické praxi, popř. jsou významné pouze jejich alkylderiváty či arylderiváty, jimiž se systematicky zabývá organická chemie.

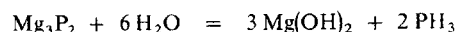
18.4 BINÁRNÍ SLOUČENINY FOSFORU¹⁾

Do skupiny binárních sloučenin fosforu řadíme především *fosfan* PH_3 a *difosfan* P_2H_4 , tedy jeho dvě sloučeniny s vodíkem, *fosfidy* elektro pozitivních prvků a dále *oxidy fosforu* a jeho *halogenidy*, popř. *chalkogenidy*.

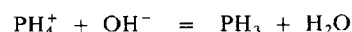
● Sloučeniny fosforu s vodíkem

Nejjednodušší sloučeninou fosforu s vodíkem je *fosfan*. Je to nízkomolekulární plynná látka tvořená molekulami PH_3 . Vazba v molekule i struktura molekuly jsou obdobné amoniaku, ale orbital s atomu P má na vazbě menší podíl (str. 346) a vazba P—H je méně pevná než vazba N—H; PH_3 je proto labilnější sloučenina.

Fosfan vzniká hydrolyzou některých fosfidů podle rovnice



nebo působením vody či vodných roztoků hydroxidů alkalických kovů na fosfoniové soli:

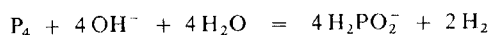


Lze jej připravit i disproportionací fosforu v oxidačním stavu 0, I nebo III:



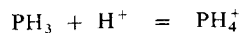
¹⁾ Jsou zde přiřazeny též sloučeniny pseudobinární, tj. od binárních odvozené.

Současně probíhá i reakce, při níž vedle vodíku vzniká fosforan:



Fosfan je typický svými výraznými redukčními účinky. Ve vodném roztoku solí těžkých kovů sráží málo rozpustné fosfidy, ale současně dochází i k vyredukování elementárních kovů.

Slabá bazicita fosfanu se projevuje tvorbou *fosfoniových solí* (analogie solí amonných)



tedy konkrétně např.



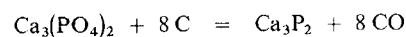
Fosfan je látka velmi reaktivní. Je toxický.

Při vzniku fosfanu (zejména hydrolyzou fosfidů) se v malém množství tvoří i další sloučenina fosforu s vodíkem – *difosfan* P_2H_4 . Je to opět nízkomolekulární kapalná a samozápalná látka stejné struktury, jakou má hydrazin.

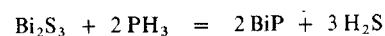
Velmi věrohodně byla prokázána i existence dalších sloučenin fosforu s vodíkem, P_2H_2 , P_3H_5 , P_2H a snad i PH .

● Fosfidy

Fosfidy se mohou připravovat reakcí kovů s elementárním fosforem za sníženého tlaku nebo v inertní atmosféře, redukcí fosforečnanů např. uhlíkem



nebo i reakcemi halogenidů či sulfidů kovů s fosfanem



popř. též elektrochemickými postupy.

Podle vlastností je lze rozdělit na fosfidy, které se:

a) vodou *hydrolyzují* za uvolnění fosfanu (fosfidy alkalických kovů, kovů alkalických zemin, Zn_3P_2 a AlP),

b) vodou *nehydrolyzují* (fosfidy valné části přechodných kovů).

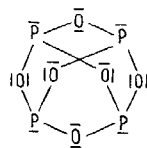
Do první skupiny se řadí fosfidy, jejichž struktura má polymerní kovalentní charakter s dosti výrazným podílem iontovosti ve vazbách. Do druhé skupiny patří fosfidy s převážně kovovým charakterem vazeb.

Vesměs jsou fosfidy velmi málo těkavé, některé dokonce i velmi málo chemicky reaktivní. Formálně jsou fosfidy solemi fosfanu; až na výjimky (např. NaH_2P) neexistují ve formě hydrogensolí.

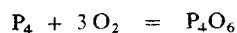
● Oxidy fosforu

V důsledku malého rozdílu hodnot elektronegativity fosforu a kyslíku se všechny oxidy fosforu vyskytují ve formě převážně kovalentních molekul.

Oxid fosforitý P_4O_6 je tvořen dimerními molekulami tetraedrického tvaru (atomy fosforu leží ve vrcholcích tetraedru). Má elektronový strukturní vzorec

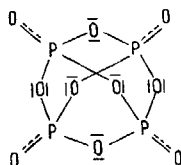


Je to bílá, snadno tající tuhá látka podobná vosku. Připraví se nejlépe tak, že se spaluje fosfor za regulovaného přísunu kyslíku (při jeho nadbytku by vznikl oxid fosforečný):



P_4O_6 je kyselý, s vodou poskytuje roztok kyseliny fosforité, popř. ve vodě za horka disproportionuje na fosfan a kyselinu fosforečnou. Velmi snadno se oxiduje na sloučeniny P^{V} .

Oxid fosforečný P_4O_{10} je rovněž dimerní a je tvořen tetraedrickými molekulami se stejnou strukturou, jakou má P_4O_6 (v každé molekule jsou ovšem navíc přítomny 4 atomy kyslíku poutané na atomy fosforu):



Interakce π mezi atomy P a koncovými atomy O je značná, lze hovořit o vzniku dvojné vazby $\text{P}=\text{O}$.

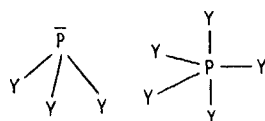
Oxid fosforečný je bílá tuhá látka méně těkavá než P_4O_6 . Krystaluje v několika modifikacích. Připraví se spalováním fosforu v nadbytku kyslíku.

P_4O_{10} je velmi kyselý, s vodou poskytuje kyselinu fosforečnou H_3PO_4 . Jeho afinita k vodě je mimořádně velká, proto se využívá jako velmi účinné sušící a dehydratační činidlo. Oxidačně-redukční vlastnosti má nevýrazné, může být redukován jen silnými redukčními činidly.

Existuje i méně významný oxid fosforičitý P_2O_4 . Vzniká termickým rozkladem oxidu fosforitého. Má oligomerní charakter, v jeho struktuře jsou obsaženy strukturální motivy oxidu fosforitého a oxidu fosforečného.

● Halogenidy fosforu

Přehled existujících halogenidů fosforu podává tab. 18-4. Běžné jsou typy PY_3 a PY_5 . Mají kovalentní strukturu s hybridizací SP^3 (typ PY_3) a SP^3D (typ PY_5) na středovém atomu fosforu. U prvního typu mají molekuly pyramidální tvar (včetně ne vazebného elektronového páru tetraedrický) a u typu druhého tvar trigonálně bipyramidální:

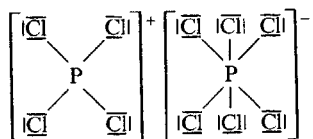


Tabulka 18-4. Halogenidy fosforu

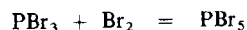
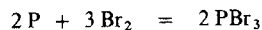
Typ sloučeniny	F	Cl	Br	I
$\text{P}^{\text{III}}\text{Y}_3$	PF_3	PCl_3	PBr_3	PI_3
$\text{P}^{\text{V}}\text{Y}_5$	PF_5	PCl_5	PBr_5	—
P_2Y_4	P_2F_4	P_2Cl_4	—	P_2I_4 *)

*) Existují též smíšené halogenidy všech typů, např. PF_2Cl , PCl_2I ...; PF_3Cl_2 , PF_3Br_2 ...

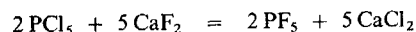
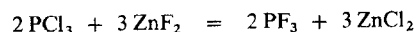
Takovéto molekuly jsou přítomny u sloučenin v plynném nebo kapalném stavu, v tuhé fázi může dojít ke tvorbě iontů. Například u $\text{PCl}_5(\text{s})$ zjišťujeme strukturu $\text{PCl}_4^+ \text{PCl}_6^-$, tj.



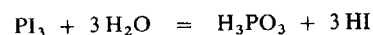
S výjimkou fluoridů lze halogenidy fosforu připravovat přímou syntézou z prvků:



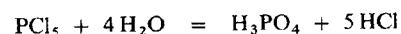
Fluoridy se nejčastěji připravují výměnou halogenů:



Halogenidy fosforité poskytují s vodou kyselinu fosforitou a halogenovodík:



Halogenidy fosforečné hydrolyzují obdobně na kyselinu fosforečnou a halogenovodík:



Mezistupni při hydrolyze halogenidů fosforitých i fosforečných jsou *halogenid-oxidy* typu POY (např. POCl) a POY_3 (např. POCl_3).

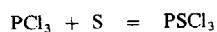
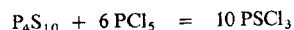
Technický význam halogenidů fosforu obojího typu je značný. V organické syntéze se uplatňují jako halogenační činidla a významné jsou i některé jejich organické deriváty.

Halogenidy typu P_2Y_4 mají strukturu odpovídající struktuře difosfanu (jsou jeho halogen-deriváty). Technický význam nemají.

● Sloučeniny fosforu se sírou

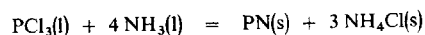
Fosfor tvoří se sírou několik kovalentních *sulfidů*. Jsou to P_4S_3 , P_4S_5 , P_4S_7 a P_4S_{10} . Vznikají jako žluté tuhé látky slučováním stechiometrických množství obou prvků při zvýšené teplotě. *Sulfid fosforečný* P_4S_{10} má obdobnou strukturu jako oxid fosforečný. Struktura ostatních sulfidů může být od struktury P_4S_{10} odvozena formálním odebráním můstkových atomů S a vytvořením vazeb mezi atomy P.

Hydrolyzou sulfidů fosforu vznikají kyseliny fosforu a sulfan. Reakcí sulfidu fosforečného P_4S_{10} s halogenidy fosforečnými, popř. přímou reakcí síry a halogenidů fosforitých lze připravit smíšené *halogenid-sulfidy fosforečné*:



● Sloučeniny fosforu s dusíkem

Binární sloučeninou fosforu s dusíkem je *nitrid fosforečný* P_3N_5 , tuhá látka polymerního charakteru, vznikající reakcí sulfidu fosforečného s plynným amoniakem při teplotách kolem 800°C . Málo běžné a nevýznamné jsou nitridy PN a P_4N_6 . *Nitrid fosforitý* PN vzniká reakcí



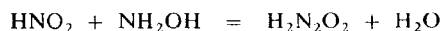
Ostatní sloučeniny s vazbami P—N jsou sloučeninami ternárními a vyššími. Jsou to především amidy, imidy a nitrity kyselin fosforu a jejich organické deriváty. Dále sem patří smíšené *halogen-nitrity* typu PNY₂, jež jsou buď oligomerní, např. (PNCl₂)_n, n = 3 až 8, nebo lineárně polymerované, např. (PNCl₂)_x.

18.5 TERNÁRNÍ KYSLÍKATÉ SLOUČENINY DUSÍKU

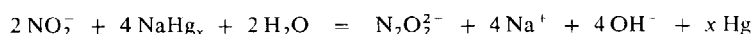
Z této skupiny sloučenin jsou nejvýznamnějšími látkami *kyselina dusitá*, *kyselina dusičná*, *jejich soli* a *smíšené halogen-oxidy dusíku*.

● Kyslíkaté kyseliny dusíku

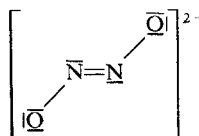
Reakcí kyseliny dusité HNO₂ s hydroxylaminem NH₂OH lze připravit *kyselinu didusnou* H₂N₂O₂:



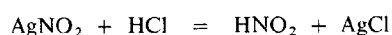
Existuje v tuhém stavu (je však výbušná). Neutralizací kyseliny didusné nebo redukcí vodných roztoků dusitanů sodíkovým amalgámem lze připravit alkalické soli kyseliny didusné — *didusnany*:



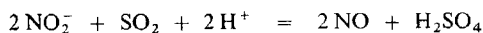
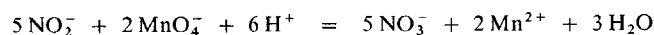
Strukturu didusnanového aniontu můžeme přibližně vyjádřit vzorcem:



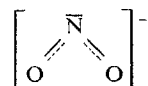
Daleko významnější kyslíkatou kyselinou dusíku je *kyselina dusitá* HNO₂. Je to látka velmi nestálá, nelze ji připravit jako chemické individuum, rozkládá se i ve svém vodném roztoku. Její soli jsou však mnohem stáلهjší. Zředěné roztoky HNO₂ lze připravit rozpouštěním N₂O₃ (resp. směsi NO a NO₂) ve vodě, popř. též vytěsněním kyseliny dusité z jejích soli silnější kyselinou:



Kyselina dusitá je slabou kyselinou. Poměrně snadno podléhá oxidaci i redukcí. Obdobné vlastnosti mají i její soli — *dusitany*:



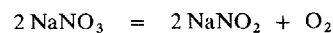
Dusitanový anion má lomenou strukturu, je izoelektronový s molekulou ozonu (str. 273):



Dusitany alkalických kovů lze připravit buď rozpouštěním N₂O₃ (resp. směsi NO a NO₂) ve vodném roztoku hydroxidů alkalických kovů



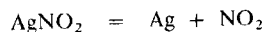
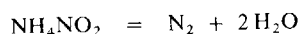
nebo rozkladem dusičnanů teplem:



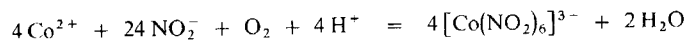
Uvolňovaný kyslík je nejlépe vázat na těžký kov, např. olovo:



Některé dusitany se tepelně rozkládají jinak:



Dusitanový anion je významným ligandem:



Dusitany jsou látky technicky velmi významné (str. 370).

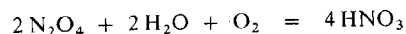
Nejběžnější kyslíkatou kyselinou dusíku je *kyselina dusičná* HNO_3 . Vzniká rozpouštěním oxidu dusičitého ve vodě:



Současně vznikající HNO_2 lze z roztoku odstraňovat zahříváním, popř. lze absorpci N_2O_4 ve vodě uskutečnit v podmínkách, kdy přímo dochází k reakci:

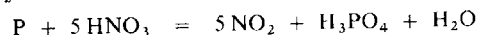
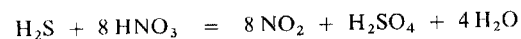


Mimoto může být za spoluúčasti vzdušného kyslíku realizován děj

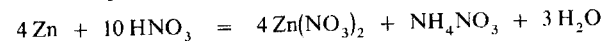


Kyselinu dusičnou lze též získat vytěsněním z jejích solí – dusičnanů.

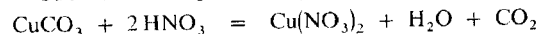
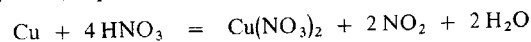
Kyselina dusičná je silná kyselina. Koncentrovaná HNO_3 má výrazné oxidační účinky:



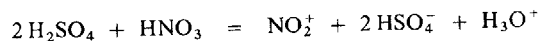
V koncentrované kyselině dusičné se rozpouští většina kovů (nerozpouští se pouze Au, Pt, Rh, Ir, Nb, Ta; některé další kovy – Al, Fe, Cr – se pasivují). Ve zředěných roztocích kyseliny při redukci neušlechtilým kovem se dusík v molekule HNO_3 (v oxidačním stavu V) může redukovat až na dusík v záporném oxidačním stavu:



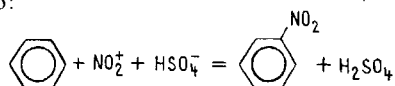
Soli kyseliny dusičné – *dusičnany* – lze získat reakcí kyseliny s kovy, oxidy kovů a uhličitany či hydroxidy kovů, např.



Dusičnanový anion NO_3^- má planárně trigonální strukturu (hybridizace SP^2 na atomu N) s delokalizovanou vazbou π , na níž se podílejí orbitály p_z atomu N a všech tří atomů O (str. 348). Kyselina dusičná i dusičnany patří mezi technicky nejdůležitější anorganické sloučeniny. Zvláštní význam má kyselina dusičná i v organických technologiích. Zejména se využívá její směs s H_2SO_4 jako tzv. „*nitrační směs*“. V tomto systému dochází k ionizaci:



Vzniklý *nitrylový kation* NO_2^+ interaguje např. s aromatickým uhlovodíkem jako vlastní nitrační činidlo:




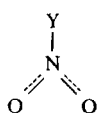
Od obou kyslíkatých kyselin dusíku se odvozují též peroxokyseliny – *kyselina peroxodusitá* HNOO_2 ¹⁾ a *kyselina peroxodusičná* HNO_4 .

Existují též *amidy kyselin dusíku*, např. amid kyseliny dusičné (nitramid) NH_2NO_2 . Všechny tyto látky jsou však málo stálé a nemají větší technický význam.

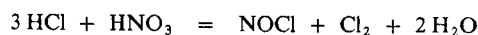
● Halogenid-oxidy dusíku

Tyto látky lze považovat za halogenidy kyslíkatých kyselin dusíku. V jejich nomenklatuře se k této skutečnosti obvykle nepřihlíží a označují se jako *halogenidy nitrosylu* (NOY) a *halogenidy nitylu* (NO_2Y). Přehledně jsou uvedeny v tab. 18-5. Všechny tyto sloučeniny mají kovalentní lomené, resp. planárně trigonální molekuly.

Tabulka 18-5. Halogenid-oxidy dusíku

Typ sloučeniny	F	Cl	Br	I
Deriváty kyseliny dusité	NOF	NOCl	NOBr	–
				
Deriváty kyseliny dusičné	NO ₂ F	NO ₂ Cl	–	–
				

Chlorid nitrosylu se tvoří ve směsi koncentrovaných kyselin HCl a HNO_3 (objemový poměr 3:1 – *lučavka královská*) a spolu se vznikajícím chlorem



je příčinou extrémních oxidačních vlastností této směsi.

18.6 TERNÁRNÍ KYSLÍKATÉ SLOUČENINY FOSFORU

Do této skupiny se řadí především všechny *kyslíkaté kyseliny fosforu, jejich soli a dusíkaté deriváty i halogenderiváty* všech těchto sloučenin. Přehled hlavních kyslíkatých kyselin fosforu je uveden v tab. 18-6.

Z elektronových strukturálních vzorců kyselin je zřejmé, že σ -vaznost atomů fosforu ve všech těchto sloučeninách je rovna čtyřem. Koordinace atomů fosforu je proto vždy tetraedrická (tetraedr

¹⁾ Vyhýbáme se vzorci HNO_3 , který je shodný se stechiometrickým vzorcem kyseliny dusičné.

Tabulka 18-6. Kyslíkaté kyseliny fosforu

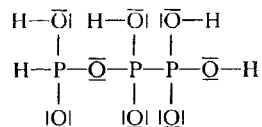
Stechiometrický vzorec, název*)	Elektronový strukturální vzorec**)	Oxidační stav atomu P
H_3PO_2 kyselina fosforná (kyselina hydrogen-dihydrido-dioxofosforečná)	$\begin{array}{c} \text{ \bar{O} } \\ \\ \text{H}-\bar{O}-\text{P}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	P^I (P^V)
H_3PO_3 kyselina fosforitá (kyselina dihydrogen-hydrido-trioxofosforečná)	$\begin{array}{c} \text{ \bar{O} } \\ \\ \text{H}-\bar{O}-\text{P}-\text{H} \\ \\ \text{ \bar{O}-H} \end{array}$	P^{III} (P^V)
$H_4P_2O_5$ kyselina difosforitá (kyselina dihydrogen-dihydrido-pentaoxidofosforečná)	$\begin{array}{c} \text{ \bar{O} } \quad \text{ \bar{O} } \\ \quad \\ \text{H}-\bar{O}-\text{P}-\bar{O}-\text{P}-\bar{O}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	P^{III} (P^V)
$H_4P_2O_6$ kyselina difosforičitá (kyselina tetrahydrogendifosforičitá)	$\begin{array}{c} \text{ \bar{O} } \quad \text{ \bar{O} } \\ \quad \\ \text{H}-\bar{O}-\text{P}-\text{P}-\bar{O}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\bar{O}-\text{ \bar{O}-H} \end{array}$	P^{IV}
H_3PO_4 kyselina fosforečná (kyselina trihydrogenfosforečná)	$\begin{array}{c} \text{ \bar{O} } \\ \\ \text{H}-\bar{O}-\text{P}-\bar{O}-\text{H} \\ \\ \text{ \bar{O}-H} \end{array}$	P^V
$H_{4+n}P_2+nO_{7+3n}$ polyjaderné kyseliny fosforečné (lineární oligomer)	např. $H_5P_3O_{10}$	
$n = 0$, kyselina <i>katena</i> -difosforečná $n = 1$, kyselina <i>katena</i> -trifosforečná $n = 2$, kyselina <i>katena</i> -tetrafosforečná	$\begin{array}{c} \text{ \bar{O} } \quad \text{ \bar{O} } \quad \text{ \bar{O} } \\ \quad \quad \\ \text{H}-\bar{O}-\text{P}-\bar{O}-\text{P}-\bar{O}-\text{P}-\bar{O}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{ \bar{O}-H} \quad \text{ \bar{O}-H} \quad \text{ \bar{O}-H} \end{array}$	P^V
$(HPO_3)_n$ polyjaderné kyseliny fosforečné (cyklický oligomer)	např. $(HPO_3)_4$	
$n = 3$, kyselina <i>cyklo</i> -trifosforečná $n = 4$, kyselina <i>cyklo</i> -tetrafosforečná	$\begin{array}{c} \text{ \bar{O}-H} \quad \text{ \bar{O} } \\ \quad \\ \text{ \bar{O}-P}-\bar{O}-\text{P}-\bar{O}-\text{H} \\ \quad \\ \text{ \bar{O} } \quad \text{ \bar{O} } \\ \quad \\ \text{H}-\bar{O}-\text{P}-\bar{O}-\text{P}-\bar{O}-\text{H} \\ \quad \\ \text{ \bar{O} } \quad \text{ \bar{O}-H} \end{array}$	P^V

*) V závorkách jsou uvedeny nově doporučené názvy uvedených kyselin. Nevětvěně řetězeným útvarům přísluší označení „katena“, cyklickým „cyklo“.

***) Uvedené elektronové vzorce nevyjadřují přítomnost interakcí π .

je vlivem neekvivalentnosti koordinujících atomů obvykle deformován). Vazby P—H nebo vazby fosforu s nekoncevým atomem kyslíku jsou v podstatě jednoduché (bez interakce π), vazby fosforu s koncevým atomem kyslíku mají zřetelnou interakci π (str. 348 – 349).

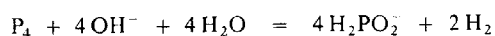
Vedle kyselin uvedených v tabulce existují (bud jako chemická individua, nebo ve formě solí) polyjaderné kyseliny s atomy fosforu ve dvou různých oxidačních stavech, např. kyselina fosforito-difosforičitá:



- Kyselina fosforná a fosforany

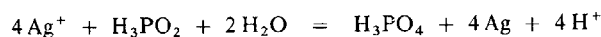
Jak ukazuje její elektronový strukturální vzorec v tab. 18-6, je *kyselina fosforná* jednosytnou kyselinou, a tvoří proto jednu řadu solí. Patří mezi středně silné kyseliny.

Její sodná sůl – *fosforan sodný* – vzniká disproportionací bílého fosforu v roztoku NaOH:



(současně probíhá reakce uvedená na str. 358).

Volnou kyselinu fosforitou lze z fosforanů získat vytěsněním kyselinou sírovou a připravit ji i v krystalické formě. Kyselina i její soli jsou mimořádně účinná redukovačla. Snadno redukují ve vodných roztocích soli některých kovů na elementární kov:



- Kyselina fosforitá a fosforitany

Kyselina fosforitá je dvojsytná kyselina. Vyplyvá to ze vzorce uvedeného v tab. 18-6. Tvoří dvě řady solí (s anionty H_2PO_3^- a HPO_3^{2-}) a patří mezi středně silné kyseliny.

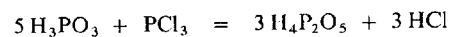
Kyselina fosforitá se připraví reakcí oxidu fosforitého s vodou, popř. hydrolyzou halogenidů fosforitých, např. chloridu fosforitého:



Lze ji též připravit vytěsněním z jejích solí – *fosforitanů*.

Je stálá i ve formě chemického individua jako bílá hygroskopická látka. Kyselina i její soli mají silné redukční účinky. Fosforitany mnohých přechodných kovů jsou ve vodě nerozpustné.

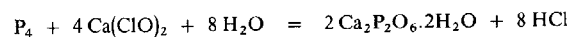
Reakci kyseliny fosforité s halogenidy fosforitými, např.



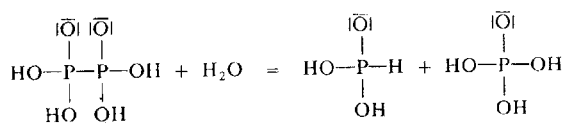
lze připravit *kyselinu difosforitou*. K tvorbě solí kyseliny difosforité vede dehydratace NaH_2PO_3 .

- Kyselina tetrahydrogendifosforičitá a fosforičitany

Kyselina tetrahydrogendifosforičitá je čtyřsytná slabá kyselina. Je stálá, oxiduje se jen velmi neochotně. Vzniká vedle dalších sloučenin při samovolné oxidaci bílého fosforu na vlhkém vzduchu. Může se též připravit (ve formě solí) oxidací elementárního fosforu chloritanem sodným nebo chlornanem vápenatým ve vodném roztoku



popř. i jinými cestami. Kyselou hydrolyzou kyseliny difosforičité se štěpí vazba P—P v její molekule a tvoří se kyselina fosforečná a fosforitá:

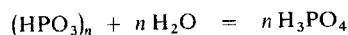


● Kyseliny fosforečné a jejich soli

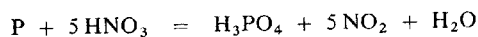
Reakcí P_4O_{10} se stechiometrickým množstvím vody (ale též dehydratací kyseliny trihydrogenfosforečné) vzniká oligomerní *kyselina hydrogenfosforečná* $(\text{HPO}_3)_n$. Tato látka je pravděpodobně z převážné části tvořena trimerními a tetramerními molekulami $(\text{HPO}_3)_3$ a $(\text{HPO}_3)_4$ s cyklickou strukturou nebo strukturou lineární (tab. 18-6).

Technicky významné jsou sodné soli této kyseliny. Běžně existují v ještě vyšším polymeračním stupni ($n = 20$ až 500). Tyto látky mají charakter skel, jsou však rozpustné ve vodě a vysokomolekulární polymerní anionty jsou schopné poutat chelátovou vazbou kationty některých kovů. Vznikající sloučeniny mají koloidní povahu. Proto se polymerní fosforečnany (tzv. metafosforečnany) používají při úpravě vody (k jejímu změkčování), k rozpouštění kotelního kamene, korozních úsad apod.

Hydratace oligomerní kyseliny hydrogenfosforečné vede k tvorbě monomerní *kyseliny trihydrogenfosforečné*:



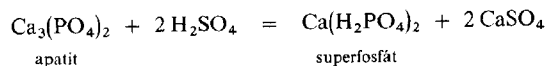
Tuto kyselinu lze též připravit oxidací červeného fosforu kyselinou dusičnou:



H_3PO_4 je středně silná kyselina, velice stálá. Snadno tvoří soli a estery, ale jinak je nereaktivní a nemá oxidační účinky. Koordinace atomů P čtyřmi atomy O je přibližně tetraedrická.

Je to trojsočná kyselina, vytvářející tři řady solí. Soli vzniklé úplnou neutralizací kyseliny – *fosforečnany* (anion PO_4^{3-}) jsou většinou málo rozpustné. *Hydrogenfosforečnany* (HPO_4^{2-}) a *dihydrogenfosforečnany* (H_2PO_4^-) jsou naopak rozpustnější.

Fosforečnany jsou velmi důležitá průmyslová hnojiva, zejména rozpustné fosforečnany. Příprava některých fosforečných hnojiv spočívá v převedení nerozpustných fosforečnanů (jaké se těží z přírodních zdrojů) na fosforečnany rozpustnější:

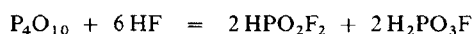


Volná kyselina trihydrogenfosforečná se uplatňuje též v některých anorganických technologiích, je součástí odrezovacích směsí, leptadel apod.

● Některé deriváty kyselin fosforu

Stejně, jako je tomu u kyselin síry, dusíku a některých dalších prvků, existují i u kyselin fosforu – především u kyseliny trihydrogenfosforečné – deriváty, které formálně vznikají tak, že její skupiny OH^- nebo O^{2-} se nahrazují skupinami NH_2^- , NH^{2-} , N^{3-} , S^{2-} , O_2^{2-} a Y^- ($\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), popř. i některými dalšími. Vznikají tak *amidy*, *imidy* či *nitridy fosforečných kyselin*, jejich *thioderiváty*, *peroxokyseliny* nebo *halogenokyseliny*. Některé z těchto látek našly významné použití v chemické praxi. K nejdůležitějším patří

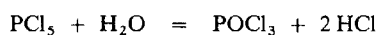
a) *estery kyselin fluorofosforečných*, jež jsou látkami biologicky velmi aktivními; kyseliny fluorofosforečné vznikají např. reakcemi typu



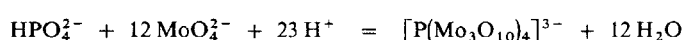
b) *fluorofosforečnany* některých kovů (s anionty PF_6^- , PO_2F_2^- aj.), jež jsou ve velmi čisté formě po aktivaci stopami některých kovů významnými luminiscenčními materiály, vznikají např. reakcí chloridu fosforečného s fluoridy kovů:



c) *halogenid-oxidy fosforečné* POY_3 ($\text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$), uplatňující se v organické syntéze jako halogenační nebo kondenzační činidlo; vznikají opatrnou hydrolyzou halogenidů fosforečných podle rovnice



d) *heteropolyfosforečné kyseliny* a jejich soli, jež mají uplatnění především v analytické chemii. K jejich vzniku vedou kondenzace v systémech obsahujících ve vodném roztoku fosforečnany a některé další anionty schopné tohoto děje:



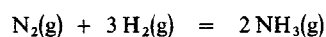
18.7 VÝROBA A POUŽITÍ TECHNICKY VÝZNAMNÝCH SLOUČENIN DUSÍKU

Elementární dusík se uplatňuje jako ochranný plyn při některých výroбах. Zkapalněný slouží též k chlazení na velmi nízké teploty. Elementární dusík je surovinovou základnou pro výrobu většiny jeho sloučenin. Další přírodní zdroj používaný k přípravě rozličných sloučenin dusíku, chilský ledek NaNO_3 , je dnes již málo významný. Podružným zdrojem amoniaku jsou čpavkové vody získávané při suché destilaci uhlí v koksárnách a plynárnách.

K technicky významným sloučeninám dusíku patří kyselina dusičná, amoniak, dusičnany, dusitany, některé oxidy dusíku a další látky uvedené v přehledném schématu na obr. 18-2. Významné jsou též NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a NaNO_3 jako složky průmyslově vyráběných hnojiv.

● Výroba amoniaku

Převážná část amoniaku se vyrábí katalyzovanou tlakovou syntézou z prvků:

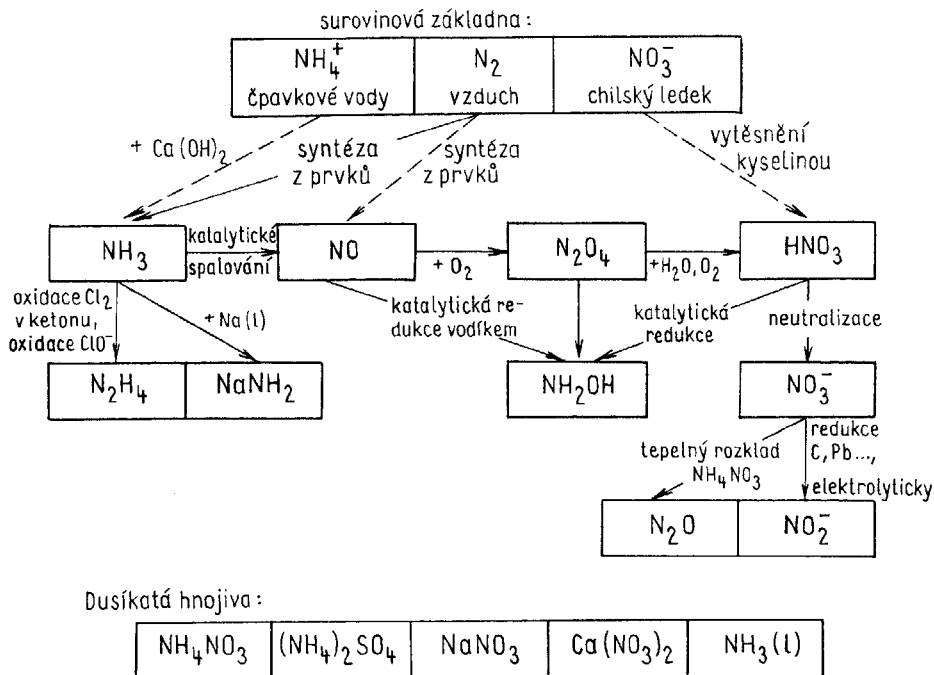


Reakce je exotermická a probíhá s objemovou kontrakcí. Její rovnováha se výrazně posouvá doprava zvýšením tlaku a snížením teploty. Při výrobě se proto pracuje v podstatě za těchto podmínek, aby však proces probíhal dostatečnou rychlostí, je nutné udržovat teplotu kolem 450°C . Katalyzátorem je elementární železo (modifikace γ) aktivované přítomností Fe_3O_4 , Al_2O_3 , K_2O a CaO . Dusík pro syntézu se získává frakční destilací zkapalněného vzduchu (str. 278), vodík nejčastěji z vodního plynu (str. 265). Méně významným způsobem výroby amoniaku je jeho uvolňování z čpavkových vod (koksárenských a plynárenských) účinkem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nebo jiné silné zásady:



Amoniak se buď zkapalňuje a přechovává se v ocelových tlakových nádobách, nebo se rozpouští ve vodě za vzniku roztoku „hydroxidu amonného“ (str. 350).

Z amoniaku se vyrábí HNO_3 . Další použití má při výrobě amonných solí (hnojiva) a je též výchozí látkou pro výrobu různých jiných sloučenin dusíku. Mímoto slouží jako chladicí kapalina.



Obr. 18-2. Hlavní cesty průmyslové výroby dusíku a jeho sloučenin

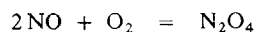
Velké množství amoniaku spotřebuje organická syntéza (neutralizace, výroba močoviny, aminoplastů aj.) i metalurgie (nitridace kovů). Kapalný amoniak se užívá i jako hnojivo.

● Výroba kyseliny dusičné

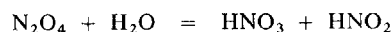
Dnes je již prakticky jediným zdrojem kyseliny dusičné výrobní proces, při němž se plynný amoniak katalyticky spaluje ve směsi se vzduchem na oxid dusnatý:



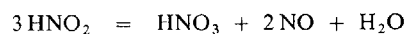
Katalyzátorem jsou slitiny Pt-Rh a Pt-Pd. Pracuje se při teplotě asi 900 °C a vzniklá plynná reakční směs se musí rychle chladit, aby nedocházelo k rozpadu NO na dusík a kyslík. Vzniklý NO se pak samovolně oxiduje dalším vzduchem na N_2O_4



který reaguje s vodou:



Vzniklá nežádoucí kyselina dusitá se za podmínek výroby rozkládá:

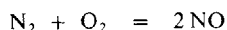


Uvolňující se NO je recyklován a znovu oxidován na N_2O_4 .

Jednotlivé způsoby výroby HNO_3 se liší v konkrétním postupu použitým při absorpci oxidů dusíku ve vodě. Uvedeným způsobem se produkuje roztok HNO_3 o koncentraci 50 až 60 %. Ten

může být dále zahuštěn destilací na 68,4%ní azeotropickou směs. Dýmavá kyselina dusičná (asi 98%ní) se obvykle připravuje tak, že se kapalný N_2O_4 za přítomnosti O_2 a pod tlakem rozpouští v horké zředěné kyselině dusičné.

Výroba HNO_3 jejím uvolněním z chilského ledku ztratila již původní význam a téměř se neužívá. Právě tak se upustilo od pokusů o zavedení výroby HNO_3 založené na přípravě oxidů dusíku ze vzduchu přímou reakcí:



Reakci lze v omezené míře uskutečnit tím, že se vzduch vede elektrickým obloukem a reakční směs se extrémně rychle ochlazuje. Proces je mimořádně náročný na spotřebu elektrické energie, a v důsledku toho neekonomický.

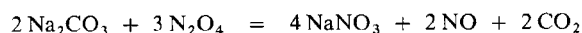
Kyselina dusičná je jednou ze základních chemikálií v chemickém průmyslu. Uplatňuje se v řadě velkokapacitních technologií anorganických (výroba hnojiv, kyseliny sirové, kyseliny fosforečné aj.) i organických (výbušniny, plasty, léčiva, barviva, laky atd.). Využívá se především její schopnosti tvořit soli, oxidovat a nitrovat.

● Výroba dusičnanů

Ve velkém se vyrábí NH_4NO_3 , $NaNO_3$ a $Ca(NO_3)_2$.

Dusičnan amonný NH_4NO_3 se vyrábí prostou neutralizací kyseliny dusičné amoniakem. Je významným průmyslovým hnojivem. Používá se též jako bezpečnostní trhavina. Uplatnění má i v anorganické technologii (výroba N_2O aj.).

Dusičnan sodný $NaNO_3$ se vyrábí neutralizací zbytkových nitrosních plynů při výrobě HNO_3 nebo směsí oxidů dusíku uvolňované při oxidačním a nitračním působení HNO_3 . K neutralizaci se používá roztok uhličitanu sodného:



Dusičnan vápenatý $Ca(NO_3)_2$ vzniká při výrobě HNO_3 absorpcí nitrosních plynů v suspenzi $Ca(OH)_2$, popř. se vyrábí rozpouštěním oxidu vápenatého v kyselině dusičné.

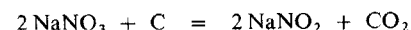
$NaNO_3$ i $Ca(NO_3)_2$ jsou významná dusíkatá hnojiva.

● Výroba oxidů dusíku

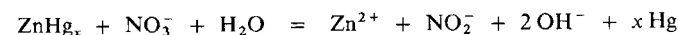
Významné oxidy dusíku jsou NO , N_2O_4 a N_2O . Prvé dva se získávají katalytickým spalováním amoniaku při výrobě HNO_3 (str. 369). Jejich směsi vznikají při oxidačním a nitračním působení HNO_3 na některé látky. Jsou významným meziproduktem při výrobě HNO_3 a slouží i jako katalyzátory ve výrobě H_2SO_4 nitrosním způsobem, N_2O_4 se používá jako oxidující komponenta raketových paliv. Oxid dusný je vyráběn tepelným rozkladem NH_4NO_3 . Užívá se zejména jako anestetikum (rajský plyn), dále v anorganické syntéze (výroba NaN_3) a v potravinářství.

● Výroba dusitanů

Dusitany získáváme převážně redukcí tavenin dusičnanů uhlíkem nebo olovem:



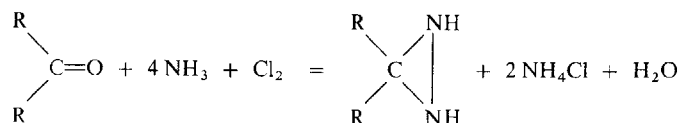
V roztoku lze dusičnany redukovat sodíkovým nebo zinkovým amalgámem:



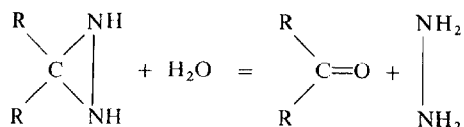
Dusitany mají velký význam v organické syntéze (výroba azobarviv, léčiv aj.), v textilním průmyslu a při některých anorganických syntézách.

- Výroba dalších sloučenin dusíku

Hydrazin N_2H_4 se vyrábí oxidací amoniaku chlornanem sodným. Chemismus tohoto postupu jsme již uvedli (str. 351). Mimoto se dnes hydrazin získává převážně reakcí chloru a amoniaku v prostředí kapalných ketonů:

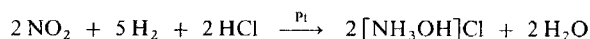


Vzniklý substituovaný diaziridin se hydrolyzou převádí na výchozí keton a hydrazin:



Hydrazin má technické použití jako výrazné redukční činidlo, uplatňuje se ve farmaceutickém a barvářském průmyslu a při výrobě plastů a výbušnin. Význam má i jako raketové palivo.

Hydroxylamin NH_2OH se běžně připravuje katodickou redukcí roztoku HNO_3 ve zředěné kyselině sírové. Lze jej získat i katalytickou redukcí oxidů dusíku v chlorovodíkovém roztoku plynným vodíkem:



Největší množství NH_2OH se spotřebovává při výrobě polyamidů; mimoto se hydroxylamin užívá též jako redukční činidlo, dále při vybarvování tkanin apod.

Amid sodný $NaNH_2$ se vyrábí reakcí plynného amoniaku s roztaveným sodíkem (str. 351).

Obdobně se připravují amidy dalších alkalických kovů. Uplatnění nalezl především v organické syntéze a při výrobě kyanidu sodného.

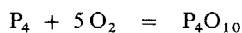
18.8 VÝROBA A POUŽITÍ TECHNICKY VÝZNAMNÝCH SLOUČENIN FOSFORU

Přírodním zdrojem fosforu a jeho sloučenin jsou téměř výhradně *apatity*. Zpracovávají se na elementární fosfor redukcí uhlíkem v elektrické peci (str. 279). Mimoto lze přímo rozkládat přírodní fosforečnany účinkem H_2SO_4 za vzniku technické kyseliny fosforečné nebo fosforečných hnojiv.

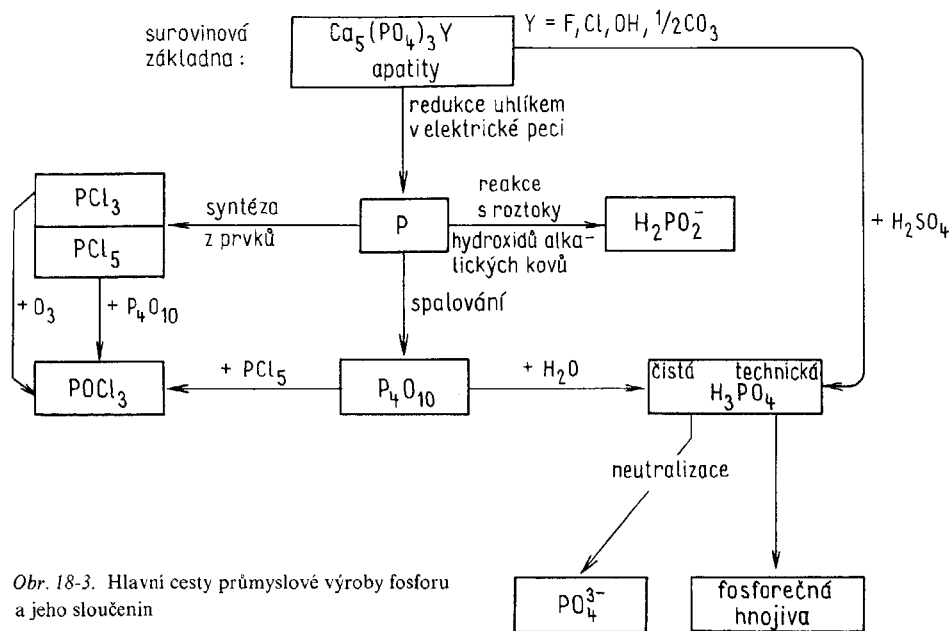
Elementární fosfor má přímé použití především v hutním průmyslu, při výrobě zápalek a též v organické syntéze. Je meziproductem při přípravě P_4O_{10} , při výrobě čisté H_3PO_4 a některých dalších sloučenin. Přehled technicky významných pochodů a technologií sloučenin fosforu podává schéma na obr. 18-3.

- Výroba oxidu fosforečného

P_4O_{10} vzniká a vyrábí se spalováním bílého fosforu v nadbytku vzduchu:



Je meziproductem při výrobě H_3PO_4 , fosforečnanů a $POCl_3$. Pro svou extrémně velkou afinitu k vodě se používá k sušení plynů nebo tuhých látek. Uplatňuje se též při výrobě organických derivátů kyseliny fosforečné a v dalších organických technologiích.



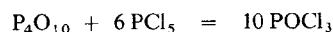
Obr. 18-3. Hlavní cesty průmyslové výroby fosforu a jeho sloučenin

- Výroba PCl_3 , PCl_5 , POCl_3 a P_4S_{10}

Všechny tyto sloučeniny se vyrábějí přímou syntézou z prvků, nejčastěji za použití červeného fosforu. Pouze POCl_3 vzniká buď reakcí PCl_3 s ozonem



nebo též reakcí



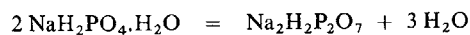
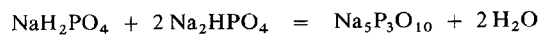
PCl_3 , PCl_5 a POCl_3 jsou významná chlorační činidla, uplatňují se v organické syntéze a v průmyslu barviv. P_4S_{10} je využíván jako výchozí látka při syntéze řady insekticidů, fungicidů a speciálních maziv.

- Výroba fosforanů

Je založena na disproportionaci bílého fosforu v roztocích hydroxidů alkalických kovů (str. 358). Redukčních vlastností fosforanů využívá anorganická i organická syntéza. Fosforany jsou též součástí elektrolytických lázní, sloužících k bezproudovému pokovování součástek a výrobků (elektrotechnický průmysl, výroba bižuterie).

- Výroba fosforečnanů

Fosforečnany se nejčastěji vyrábějí neutralizací kyseliny fosforečné H_3PO_4 oxidy, hydroxidy nebo uhličitany kovů. Vzniklé fosforečnany obsahují monomerní aniony. Termické zpracování např. hydrogenfosforečnanů vede ke vzniku kondenzovaných fosforečnanů s polyjadernými aniony:



● Výroba fosforečných hnojiv

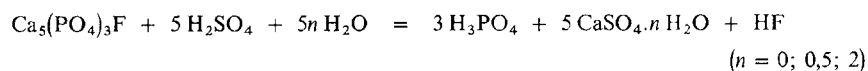
Fosforečná hnojiva se vyrábějí působením kyseliny sirové na apatit. Chemickou podstatou děje je převedení nerozpustného fosforečnanu (s aniontem PO_4^{3-}) na hydrogenfosforečnan (anion HPO_4^{2-}), dihydrogenfosforečnan (anion H_2PO_4^-) nebo volnou kyselinou fosforečnou. Tyto více či méně rozpustné látky jsou již asimilovatelné rostlinami. Stejněho efektu lze dosáhnout, působí-li se na apatit technickou kyselinou fosforečnou, kyselinou dusičnou, kyselinou chlorovodíkovou nebo i vodným roztokem oxidu siřičitého. Mimoto lze apatit (zejména fluoroapatit) zpracovávat účinkem vodní páry za vysokých teplot, popř. působením par P_4O_{10} na tzv. termické fosforečnany a kondenzované fosforečnany, jež sice nejsou rozpustné, ale přesto je rostliny dovedou asimilovat při zvolna probíhající hydrolyze v půdách vhodného složení. Též řada průmyslových odpadních látek s obsahem fosforu má uplatnění jako fosforečná hnojiva.

● Výroba kyseliny fosforečné

Kyselina fosforečná se v zásadě vyrábí dvojím způsobem.

Takzvaná „termická“ kyselina fosforečná se získává tak, že se bílý fosfor spaluje v grafitové komoře a vzniklý oxid fosforečný se hydratuje vodou. Tato kyselina se vyznačuje poměrně velkou čistotou.

Naproti tomu tzv. „extrakční“ kyselina fosforečná je získávána přímo z přírodních fosforečnanů jejich rozkladem kyselinami (nejčastěji kyselinou sírovou, ale i kyselinou chlorovodíkovou nebo kyselinou dusičnou). Klíčový děj výrobního procesu lze vyjádřit rovnicí



Podle volby technologie vzniká buď bezvodý síran vápenatý, nebo hemihydrát či dihydrát síranu vápenatého. Extrakční kyselina fosforečná obsahuje značné množství nečistot a pro náročnější použití se musí čistit.

Kyselina fosforečná má rozsáhlé upotřebení při povrchové úpravě kovů, jako složka odrezovacích lázní, v potravinářském průmyslu a v zemědělství, jako složka krmných směsí a zejména pak při výrobě fosforečných a vícetrovkových tuhých i kapalných hnojiv. Dále se používá při výrobě technicky významných fosforečnanů, v organické syntéze (nejčastěji po převedení na oligomerní kyseliny fosforečné), v textilním, farmaceutickém a sklářském průmyslu a v keramice.

19 Uhlík a křemík

Uhlík ${}^6\text{C}$ a křemík ${}^{14}\text{Si}$ jsou první dva prvky skupiny 4A periodického systému. Jejich atomy mají elektronovou konfiguraci valenční sféry $ns^2 np^2$ ($n = 2, 3$).

Uhlík jeví mnohé typické chemické vlastnosti nekovů (velkou elektronegativitu, kyselost oxidu, neschopnost tvořit kovovou vazbu). Naproti tomu u křemíku jsou již nekovové vlastnosti poněkud potlačeny. Často se tento prvek označuje za polokov.

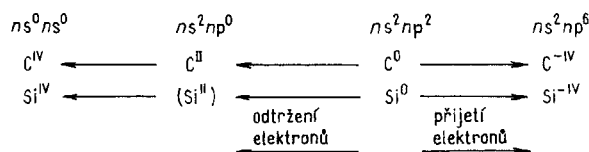
Mezi chemií uhlíku a křemíku jsou ještě další výrazné rozdíly. Zatímco pro uhlík je příznačná tvorba velmi pevných homonukleárních vazeb C—C a valná část jeho sloučenin obsahuje řetězce atomů uhlíku (organické sloučeniny), jsou obdobné vazby Si—Si mnohem labilnější a pro křemík netypické.

Další rozdíl je v tom, že uhlík ochotně vytváří pomocí svých orbitalů 2p pevné stejnojaderné i různojaderné vazby π (lokalizované i delokalizované), kdežto na atomech křemíku je obdobná interakce za účasti orbitalů 3p energeticky nevýhodná a nedochází k ní. Místo toho mohou atomy křemíku zapojit do tvorby vazeb π své orbitály 3d; vzniklé interakce π jsou však slabé. Orbitály 3d atomů křemíku se mohou též přímo podílet na tvorbě vazeb typu σ , takže atom křemíku může být až šestivazný (hybridizace SP^3D^2). U atomů uhlíku obdobná možnost účasti orbitalů d na vazbách neexistuje, a uhlík je proto nejvýše čtyřvazný (hybridizace SP^3).

19.1 VAZEBNÉ MOŽNOSTI UHLÍKU A KŘEMÍKU

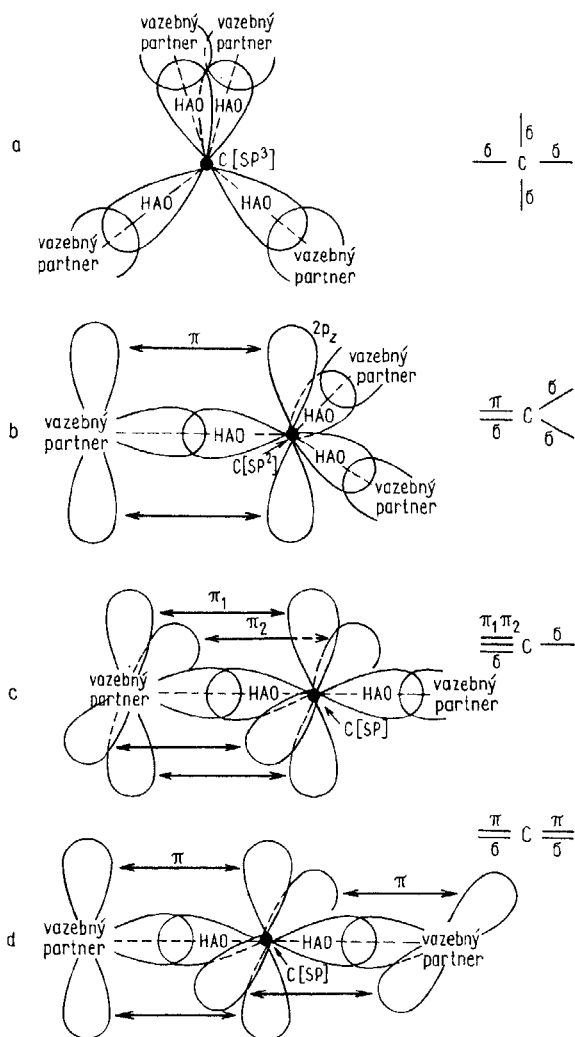
Oba prvky stojící zhruba uprostřed periodického systému prvků vykazují hodnoty elektronegativity ($X_C = 2,6$; $X_{Si} = 1,9$) blízké aritmetickému průměru elektronegativity neelektropozitivnějšího a neelektronegativnějšího prvku periodického systému. Od ostatních prvků mají proto uhlík i křemík ve stupnici elektronegativity jen malý odstup a vytvářejí s nimi vazby převážně kovalentní. Pouze u vazeb Si—F, Si—Cl, Si—O a v karbidech elektropozitivních kovů lze předpokládat výraznější uplatnění elektrostatických iontových sil. Chemie obou prvků je tedy převážně chemií kovalentních sloučenin.

Z těchto důvodů je představa o přesunech elektronů a o vzniku poměrně stabilních elektronových konfigurací, uváděná na obr. 19-1, velice hrubým zjednodušením skutečné situace. Nicméně podává přehled o stabilních oxidačních stavech obou prvků, a lze ji proto k tomuto účelu využít.



Obr. 19-1. Schematické vyjádření oxidačních stavů a elektronových konfigurací, v nichž se formálně vyskytují atomy C a Si

Uvedené oxidační stavy přisuzujeme atomům uhlíku a křemíku v jejich jednoduchých anorganických sloučeninách. Zcela stálý a běžný u obou prvků je oxidační stav IV. U sloučenin s vazbami C—C (tedy u naprosté většiny sloučenin organických) poskytuje formální výpočet oxidačních stavů jiná, mnohdy i zlomková čísla. V úvahách o organických sloučeninách se proto užití představy oxidačního čísla pokud možno vyhýbáme.



Obr. 19-2. Způsoby překryvu AO, resp. HAO uhlíku s AO vazebných partnerů při tvorbě vazeb

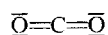
Způsoby překryvu AO a HAO uhlíku s orbitály vazebných partnerů jsou znázorněny na obr. 19-2.

Při hybridizaci SP^3 se atom C váže čtyřmi vazebnými partnery čtveřicí tetraedricky orientovaných vazeb σ (obr. 19-2a). Hybridizace SP^2 vede k vytvoření planárně trigonální trojice vazeb σ , zbylý orbital p_z uhlíku může vytvořit vazbu typu π (obr. 19-2b) nebo se může zapojit do delokalizované interakce π . Posléze hybridizace SP tvoří vždy dvojici prostorově opačně oriento-

vaných (lineárně uspořádaných) vazeb σ . Současně vznikající dvě vazby π pak mohou směřovat buď k jednomu z vazebních partnerů (celkový řád této vazby je 3, obr. 19-2c), nebo protisměrně každá k jednomu z dvojice vazebních partnerů (každá z vazeb má celkový řád 2, obr. 19-2d). Prvé tři popsané vazebné situace jsme poznali v předchozím výkladu tvorby vazeb v těchto sloučeninách:

- a) methanu a ethanu (str. 106),
- b) ethenu (str. 108),
- c) ethinu (str. 109).

Poslední způsob překryvu atomu C s vazebnými partnery (obr. 19-2d) se objevuje v molekule oxidu uhličitého popsané elektronovým strukturálním vzorcem



Je zajímavé, že ve všech uvedených vazebných situacích je celková vaznost atomu C (součet počtu vazeb σ a π) rovna 4.

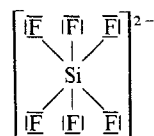
V některých případech nemusí docházet k překryvu všech AO, resp. HAO atomu uhlíku s orbitaly vazebních partnerů a tyto orbitaly mohou být obsazeny nevazebnými elektronovými páry. Takováto situace nastává např. v molekule CO (str. 96) nebo v iontech s ní izoelektronových, např. CN^- nebo C_2^{2-} :



Vaznost atomů uhlíku je v těchto částicích snižena a má hodnotu 3.

Atomy křemíku mohou při hybridizaci SP^3 vystupovat jako čtyřvazné a stejně jako atomy uhlíku mohou vytvářet čtveřici tetraedricky orientovaných vazeb σ . Příkladem jsou vazebné situace v halogenidech křemičitých SiY_4 (Y = halogen), v SiH_4 , v aniontu SiO_4^{4-} a v prostorových mřížkách SiC , SiO_2 , křemičitanů aj. Přítom tetraedrický systém vazeb σ je u těchto částic (s výjimkou SiH_4) vždy ve větší či menší míře provázen interakcí π orbitalů vazebních partnerů s orbitaly 3d středového atomu Si. Situace je po této stránce analogická situaci popsané na str. 291 při objasňování vazby v iontu ClO_4^- , na str. 324 u iontu SO_4^{2-} a na str. 348 u dalšího izoelektronového iontu PO_4^{3-} . Hybridizace SP^2 a SP , vedoucí k vazebným situacím znázorněným na obr. 19-2b, c, d, jsou pro křemík zcela netypické.

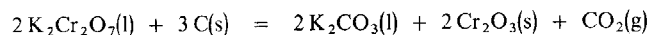
Jak jsme již uvedli, orbitaly 3d křemíku mohou někdy přispět též i k tvorbě vazeb typu σ . Stává se to u iontu $[\text{SiF}_6]^{2-}$, ve kterém se do tvorby vazeb $\text{Si}-\text{F}$ zapojují na atomu Si orbitaly $3s$, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$ a $3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$ (hybridizace SP^3D^2). Vzniká tak šestice oktaedricky orientovaných vazeb σ a ion $[\text{SiF}_6]^{2-}$ má strukturu



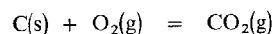
I při vazbě uhlíku nebo křemíku s nejelektronegativnějšími prvky (vazby $\text{Si}-\text{F}$, $\text{Si}-\text{O}$, $\text{Si}-\text{Cl}$) se kovalentnost těchto vazeb pohybuje kolem 50%. Při vazbě s méně elektronegativními prvky je samozřejmě podíl kovalentnosti vazeb větší. Rozlišování kladných a záporných oxidačních stavů uhlíku i křemíku je za těchto okolností formální a využívá se zpravidla jen v nomenklaturní oblasti.

19.2 CHEMICKÉ VLASTNOSTI UHLÍKU A KŘEMÍKU

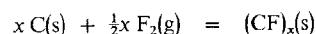
Reaktivita elementárního uhlíku za laboratorní teploty je malá. Diamant a grafit jsou při normální teplotě stálé a s většinou jiných prvků nebo sloučenin nereagují. Teprve výraznější zvýšení teploty (na 300 až 800 °C) vede k oxidaci obou modifikací uhlíku silnými oxidačními činidly (taveniny silných oxidovadel, elementární kyslík, fluor, chlor) nebo k reakci s jinými prvky (síra, dusík aj.). Tavenina $K_2Cr_2O_7$ oxiduje elementární uhlík podle rovnice



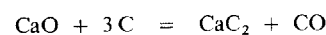
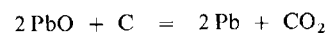
V elementárním kyslíku grafit i diamant hoří:



Fluor poskytuje jako konečný produkt sloučeninu $(CF)_x$:



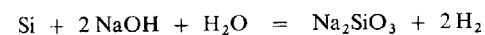
Obdobnou reakci s chlorem vznikají zejména dva produkty – hexachlorethan C_2Cl_6 a hexachlorbenzen C_6Cl_6 . Reakcí uhlíku s dusíkem se tvoří převážně dikyan $(CN)_2$, se sírou vzniká sulfid uhličitý CS_2 . Na oxidy kovů působí uhlík zřetelně redukčně. Používá se proto k přípravě kovů nebo jejich karbidů redukcí příslušných oxidů:



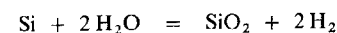
Grafitické formy uhlíku s velkým povrchem, tzv. „aktivní uhlí“ (str. 280), vyznačující se dendritickou strukturou krystalů a přítomností velkého množství poruch krystalové mřížky, jsou obecně daleko reaktivnější než kompaktní grafit nebo diamant. Již za běžné teploty poutají molekuly některých látek na svém členitěm povrchu chemickými silami (tzv. chemisorpce). Tento děj je ovšem lokalizován na povrchu a do hloubky materiálu nezasahuje.

Chemie uhlíku a jeho sloučenin je jako celek neobyčejně rozmanitá. Sloučeniny uhlíku s vodíkem, kyslíkem a dalšími prvky, vyznačující se lineárním, větveným i cyklickým řetězením atomů uhlíku (popř. i atomů ostatních prvků), zkoumá *organická chemie*.

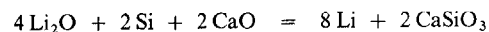
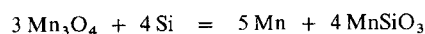
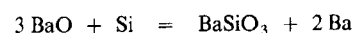
Také křemík v elementárním stavu patří za běžných teplot (viz poznámku na str. 195) mezi málo reaktivní prvky. V kyselinách, s výjimkou kyseliny fluorovodíkové, se nerozpouští. Je však rozpustný v roztocích silně bazických hydroxidů:



S většinou prvků reaguje křemík až za vysokých teplot za vzniku binárních sloučenin. Při teplotě nad 500 °C reaguje i s vodou:



Křemík má zřetelné redukční účinky a využívá se proto stejně jako uhlík k redukcí oxidů kovů na elementární kovy:



Chemie sloučenin křemíku je dosti pestrá. Velmi rozmanitou strukturu mají přírodní i syntetické křemičitany.

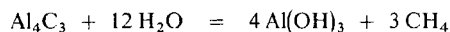
19.3 BINÁRNÍ SLOUČENINY UHLÍKU

Mezi nejvýznamnější látky této skupiny patří *sloučeniny uhlíku s vodíkem*, *karbidy kovů a polokovů*, *oxidy uhlíku*, *sloučeniny uhlíku s halogeny*, *sírou a dusíkem* a dále též deriváty těchto binárních sloučenin (které však jsou látkami ternárními nebo i vyššími).

● Sloučeniny uhlíku s vodíkem

Sloučeniny uhlíku s vodíkem, tzv. *uhlovodíky*, tvoří rozsáhlou samostatnou třídu sloučenin, vyznačujících se zřetězením atomů uhlíku. Chemií uhlovodíků a jejich nejrůznějších derivátů se zabývá organická chemie. *Uhlovodíky s dvojnou a trojnou vazbou* mezi atomy C jsou často velmi reaktivní, stejně jako mnohé *deriváty uhlovodíků*, jež obsahují atomy dalších nekovových prvků. Naopak uhlovodíky bez násobných vazeb a bez heteroatomů jsou pozoruhodně stálé a málo reaktivní. Deriváty uhlovodíků obsahující atomy kovů (s vazbou uhlík—kov) se nazývají *organokovové sloučeniny*. Jejich chemie tvoří rozsáhlou hraniční oblast mezi chemií organickou a anorganickou.

Přirodním zdrojem většiny uhlovodíků a mnoha dalších organických látek je *ropa*, *uhlí*, *zemní plyn* a některé *biologické materiály*. Nejjednodušší uhlovodíky se též mohou získávat hydrolytickým rozkladem karbidů:



● Karbidy

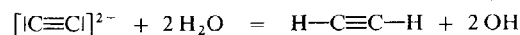
Souhrnným názvem *karbidy* se označují *sloučeniny uhlíku s elektropozitivními prvky*, tj. s kovy a polokovy.

Všechny karbidy jsou látky netěkavé, za laboratorní teploty existují pouze v tuhém skupenství. Pro jejich klasifikaci má velký význam charakter vazby mezi uhlíkem a kovem a uspořádání zúčastněných atomů do mřížky. Podle toho můžeme rozlišovat tyto typy karbidů:

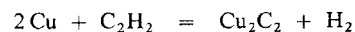
1. Karbidy, v jejichž mřížce se vyskytuje tzv. *acetylidová skupina* C_2^{2-} . Lze je považovat za soli acetyleny C_2H_2 , a označují se proto často názvem *acetylidy*. Mají, zejména jde-li o sloučeniny elektropozitivních kovů (kovů skupiny 1A, 2A a 3A), výrazný iontový charakter. Jejich mřížka je vystavěna z kationtů kovů a aniontů C_2^{2-} , např. CaC_2 s elektronovým strukturním vzorcem



Iontové acetylidy snadno hydrolyzují za uvolnění acetyleny:



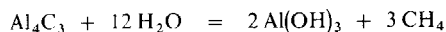
Ostatní karbidy tohoto typu, např. Cu_2C_2 , Ag_2C_2 , ZnC_2 a HgC_2 , jsou kovalentní povahy, tj. vazba mezi kovem a skupinou C_2^{2-} u nich již není iontová. Tyto karbidy nehydrolyzují a některé z nich jsou explozivní. Acetylidy lze připravit buď reakcí kovu, popř. jeho oxidu s uhlíkem za vysokých teplot, nebo i reakcí oxidu kovu nebo elementárního kovu s acetylenem:



2. *Polymerní karbidy s tetraedricky koordinovaným atomem uhlíku* C^{IV} . Lze je považovat (vysloveně formálně) za soli methanu. Jsou výrazně kovalentní; střídající se atomy uhlíku a kovu vytvářejí prostorovou síť vazeb. Typické je např. uspořádání karbidu křemíku SiC , které je v pod-

statě shodné s uspořádáním v mřížce diamantu, kde polovina atomů C je nahrazena atomy Si. Karbidy tohoto typu vytvářejí některé polokovy a málo elektropozitivní kovy.

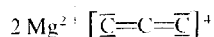
Polymerní kovalentní karbidy jsou neobyčejně tvrdé, těžkotavitelné a málo reaktivní sloučeniny. Ty, u nichž přece jen v důsledku výraznějšího rozdílu elektronegativit je vazba kov—uhlík poněkud iontovější (např. Be_2C , Al_4C_3), jsou schopné reagovat s horkou vodou za hydrolytického uvolnění methanu:



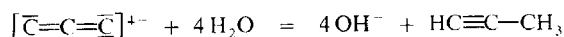
Polymerní karbidy je možno syntetizovat vysokoteplotním procesem z prvků nebo redukcí oxidů kovů uhlíkem za obdobných podmínek.

3. *Karbidy s intersticiálními (vmezeřenými) atomy uhlíku.* Krystalové mřížky těžších kovů jsou schopné přijímat do meziatomových dutin relativně malé atomy uhlíku, aniž se přitom výrazněji mění parametry původní kovové mřížky a aniž zaniká kovová vazba mezi atomy kovu. Vzniklé sloučeniny jsou namnoze nestechiometrické, jejich mřížka je přítomností atomů C zpevněna. Tyto karbidy se proto často vyznačují extrémní tvrdostí a těžkotavitelností. K látkám tohoto typu patří TiC, ZrC, VC, V_2C , MoC aj. Přípravují se vesměs tak, že se zahřívá práškový kov s grafitem na vysokou teplotu (za nepřístupu vzduchu).

Některé další karbidy se vlastnostmi a strukturou vymykají z uvedených tří skupin. Existují např. karbidy typu LaC_2 s iontově kovalentní vazbou mezi iontem La^{3+} a skupinou C_2^{3-} . Známý je též trikarbid dihořčíku Mg_2C_3 , mající v podstatě iontovou strukturu s aniontem C_3^{4-} :



Jeho hydrolyzou vzniká uhlovodík propin (methylacetylen):



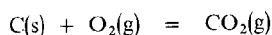
Obdobné, ale ještě rozsáhlejší řetězovité uspořádání atomů uhlíku nacházíme v některých karbidech chromu, manganu a kovů skupiny železa. Jejich rozklady vodou nebo kyselinami za zvýšené teploty vedou ke vzniku směsí vyšších uhlovodíků.

● Oxidy uhlíku

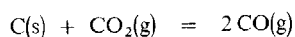
Kromě málo významných oligomerních kovalentních suboxidů uhlíku (např. C_3O_2 , C_4O_3) existují dva běžné oxidy CO a CO_2 .

Oxid uhelnatý CO je těžko zkapaalnitelný plyn, tvořený molekulami $\text{C}\equiv\text{O}$. Vazbu v této molekule jsme již popsali (str. 96).

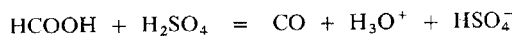
Oxid uhelnatý vzniká spalováním uhlíku za nedostatečného přístupu kyslíku (vzduchu). Skutečný průběh reakce spočívá v tvorbě oxidu uhličitého reakcí



Vzniklý CO_2 je při styku se zbylým nezreagovaným uhlíkem ihned redukován na CO:



Nejlépe cestou k přípravě CO v laboratoři je rozklad (dehydratace) mravenčí kyseliny HCOOH koncentrovanou kyselinou sírovou:



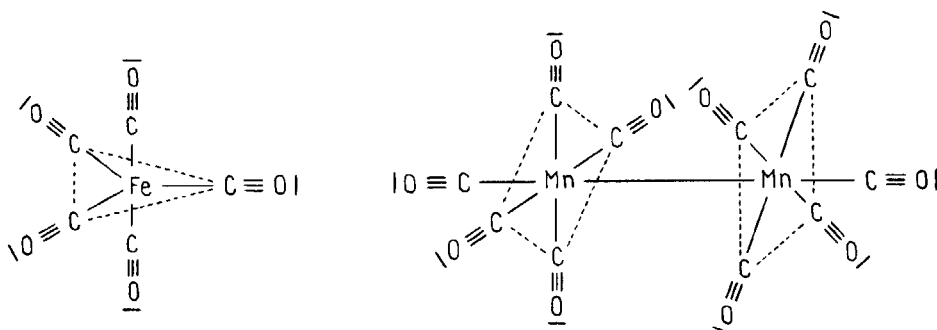
V soustavách C a O_2 obsahujících nadbytek uhlíku je při teplotách nad 1000°C posunuta rovnováha uvedených reakcí výrazně ve prospěch tvorby oxidu uhelnatého. Při nižších teplotách

vzniká směs obou plynů, při 400 °C je v rovnovážném stavu reakce přítomen pouze oxid uhličitý (tzv. Boudouardova rovnováha).

Oxid uhelnatý je reaktivní látka. Je silným redukovadlem. Se vzdušným kyslíkem se slučuje na CO₂. Je málo rozpustný ve vodě, ve vodném roztoku nepodléhá acidobazické reakci. Při reakci s roztoky silně bazických hydroxidů poskytuje za zvýšené teploty mravenčany:



Pozoruhodné sloučeniny – tzv. *karbonyly* – tvoří oxid uhelnatý s přechodnými kovy. Jsou to sloučeniny obecného vzorce [M_n(CO)_m] (M je atom kovu), např. [Fe(CO)₅] nebo [Mn₂(CO)₁₀] se strukturami



Tyto technicky významné sloučeniny (používané při přípravě a rafinaci kovů a při speciálních syntézách) vznikají přímým slučováním elementárního kovu s oxidem uhelnatým



nebo oxidů (sulfidů, halogenidů) kovů s oxidem uhelnatým



popř. jinými reakcemi.

Oxid uhličitý CO₂ je plynná látka, kterou lze poměrně snadno zkapalnit, popř. převést do tuhého stavu. Má nízkomolekulární strukturu s jednoduchými lineárními molekulami (str. 376).

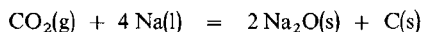
Jak již bylo uvedeno, vzniká CO₂ spalováním elementárního uhlíku a též rozkladem uhličitánů, a to buď termicky



nebo tak, že se z uhličitánu vytěsňuje silnější minerální kyselinou nestálá kyselina uhličitá, která se samovolně rozkládá na vodu a oxid uhličitý:



Oxid uhličitý je z hlediska dispozice k oxidačně-redukčním změnám látka velmi stálá. Vůbec nemá redukční vlastnosti. Se silnými redukovadly reaguje až při zvýšené teplotě za vzniku CO nebo elementárního uhlíku:



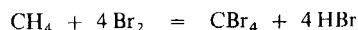
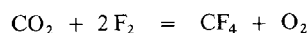
Acidobazicky má CO₂ vyhraněný charakter. Je kyselý. Ve vodě se výborně rozpouští, hydratuje se a v rovnovážném ději poskytuje zředěný roztok kyseliny uhličitě.

● Sloučeniny uhlíku s halogeny

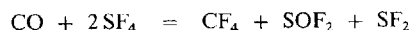
Valnou část organických sloučenin lze nahrazením jednoho nebo více atomů vodíku halogenem, adicí molekul halogenů na násobné vazby i jinými postupy převést na halogenderiváty. Těmito významnými sloučeninami se zabývá organická chemie.

Do třídy anorganických sloučenin uhlíku a halogenů lze snad zařadit pouze intermediárně se tvořící *halogenidy uhelnaté* CF_2 , CCl_2 , CBr_2 , Cl_2 (popř. smíšené sloučeniny CFCl , CClBr aj.), ale zejména velmi stálé *halogenidy uhličitě* CF_4 , CCl_4 , CBr_4 a Cl_4 (i zde existují smíšené sloučeniny CF_3Cl , CF_2Cl_2 , CFCl_3 , CBrCl_3 , CBrF_3 , CBr_2Cl_2 , CF_3I a řada dalších).

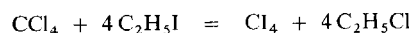
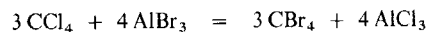
Halogenidy uhličitě se mohou připravovat přímou halogenací CO , CO_2 , CS_2 a CH_4 elementárními halogeny podle rovnic



popř. sloučeninami přenášejícími halogen (halogenačními činidly):



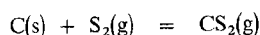
Bromid uhličitý, stejně jako málo stálý jodid uhličitý, se nejlépe získává výměnou halogenů v CCl_4 :



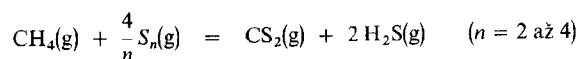
Halogenidy uhličitě jsou nízkomolekulární látky. Atom uhlíku je tetraedrický (hybridizace SP^3) koordinován čtyřmi atomy halogenu. Za běžných podmínek halogenidy uhličitě vodou nehydrolyzují. Zejména CCl_4 (podobně jako řada dalších chlorovaných uhlovodíků) slouží jako nepolární rozpouštědlo, jako hasicí prostředek a při vyšších teplotách též jako výborné chlorační činidlo, užívané k redukční chloraci oxidů kovů. Je jedovatý. Smíšené chlorid-fluoridy uhličitě jsou ještě méně reaktivní než CCl_4 . Pro své velké výparné teplo našly uplatnění zejména v chladírenské technice. Mají však nepříznivý vliv na životní prostředí, a proto se nyní od jejich použití upouští.

● Sloučeniny uhlíku se sírou

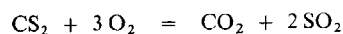
Mezi binární látky tohoto druhu lze řadit vedle málo významných a více či méně nestálých sloučenin CS , C_3S_2 a $(\text{CS})_x$ pouze jedinou stálou a důležitou sloučeninu – *sulfid uhličitý (sirouhlik)* CS_2 . Molekuly této těkavé kapalné látky jsou z vazebného hlediska vystavěny analogicky jako molekuly CO_2 . Sulfid uhličitý se vyrábí reakcí grafitického uhlíku s párami síry při 900°C



nebo i reakcí methanu se sírou za přítomnosti SiO_2 nebo Al_2O_3 při teplotě poněkud nižší:



CS_2 je výborné rozpouštědlo. Rozpouští především nepolární organické látky. Nemá výrazné oxidačně-redukční ani acidobazické vlastnosti. Je však velmi hořlavý a spaluje se podle rovnice

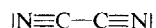


Jeho páry ve směsi se vzduchem shoří explozivně. Je jedovatý.

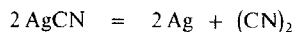
Existuje řada ternárních a vyšších sloučenin, v nichž se vyskytují vazby C—S . Většina jich však patří k organickým látkám.

● Sloučeniny uhlíku s dusíkem

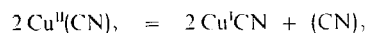
Opravdu binární sloučeninou uhlíku s dusíkem je pouze tzv. *dikyan* (CN)₂. Jeho lineární molekula má strukturu



Násobné vazby jsou delokalizovány po celé molekule, řád vazby C—C je výrazně vyšší než 1. *Dikyan* je jedovatá plynná látka, termicky stálá, bez výraznějších acidobazických a oxidačně-redukčních vlastností. Lze jej připravit termickým rozkladem některých kyanidů (kyanidů těžkých kovů):

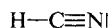


Kyanid měďnatý Cu(CN)₂, připravený z roztoku srážením soli měďnaté kyanidem alkalického kovu, se vnitřní oxidačně-redukční změnou rozkládá na kyanid měďný CuCN a *dikyan* již za laboratorní teploty:

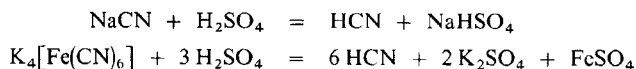


Velmi významnými sloučeninami uhlíku s dusíkem jsou ternární a kvartérní látky – kyanovodík HCN, kyanidy, kyselina kyanatá HNCO, kyanatany a thioderiváty těchto látek.

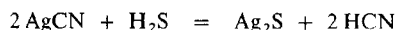
Kyanovodík HCN je velmi těkává a prudce jedovatá kapalina tvořená molekulami této struktury:



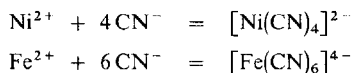
Připraví se působením kyseliny sírové na kyanidy nebo kyanokomplexy kovů



popř. reakcí AgCN s H₂S:



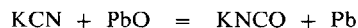
HCN je velmi slabá kyselina. Rozpouští se výborně ve vodě. Soli kyanovodíku se nazývají *kyanidy*. Svými vlastnostmi se kyanidový anion CN⁻ velmi blíží halogenidovým iontům. Kyanidy se podobají halogenidům i svou rozpustností. Ve vodném roztoku silně hydrolyzují (str. 259). Některé kyanidy jsou výrazně kovalentní sloučeniny, kyanidy elektro pozitivních kovů jsou převážně iontové. Výraznou vlastností kyanidového iontu izoelektronového s CO je jeho schopnost vystupovat jako ligand při tvorbě koordinačních sloučenin:



Kyselina kyanatá HNCO je velice těkává kapalina se strukturou vyjádřenou elektronovým vzorcem



Lze ji připravit z jejich solí – *kyanatanů* – vytěsněním silnější kyselinou (HCl). Kyanatany se získávají opatrnou oxidací kyanidů, nejlépe oxidy olova v tavenině:

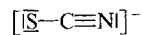


Zvolna se tvoří též ve zvlhlých kyanidech oxidací vzdušným kyslíkem. Kyanatany ve vodě hydrolyzují na volnou kyselinu, která však podléhá dalšímu pomalému rozkladu na amoniak a močovinu.

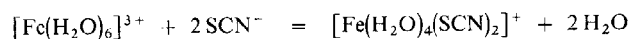
Existují též sirmé analogy kyseliny kyanaté a kyanatanů – *rhodanovodík* HSCN a jeho soli *thiokyanatany* (*rhodanidy*). Thiokyanatany vznikají oxidací kyanidů sírou (v tavenině):



Thiokyanatanový ion má strukturu



Je schopen vystupovat jako ligand v koordinačních sloučeninách, např.



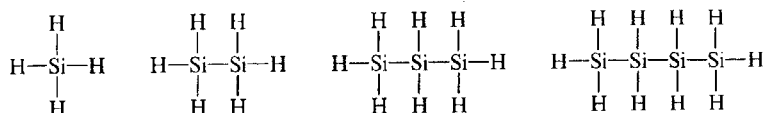
Uvedené reakce se užívá k důkazu přítomnosti iontů Fe^{3+} .

19.4 BINÁRNÍ SLOUČENINY KŘEMÍKU

Mezi tyto látky se řadí *sloučeniny křemíku s vodíkem, kovy, kyslíkem, halogeny, sírou, dusíkem a dalšími prvky*.

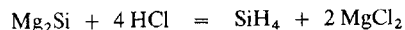
● Silany

Silany jsou velmi reaktivní sloučeniny křemíku s vodíkem. Mají obecný vzorec $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ a jsou křemíkovou analogií alifatických nasycených uhlovdíků. Elektronové strukturální vzorce prvních čtyř členů silanové řady

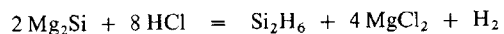


ukazují, že na atomech Si se uplatňuje hybridizace SP^3 . Všechny atomy Si jsou koordinovány tetraedricky (stejně jako u uhlovdíků). Vazba Si—H je daleko méně pevná než vazba C—H, proto jsou silany mnohem nestálější než nasycené uhlovdíky.

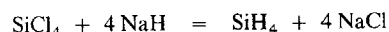
Silany se připravují reakcí silicidu hořečnatého s kyselinou chlorovodíkovou:



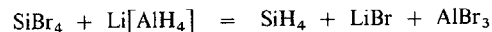
Při reakci se současně tvoří v malé míře i vyšší silany, např.



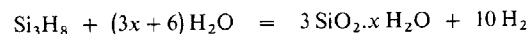
Silany vznikají též reakcí halogenidů křemičitých s některými iontovými hydridy v tavenině



nebo za laboratorní teploty v etherickém roztoku reakcí s hydridovými komplexy:



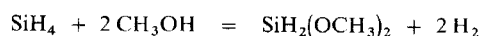
Silany jsou samozápalné. S vodou reagují za vzniku vodíku a gelu kyseliny křemičité:



Explozivně reagují s halogeny. Reakcí s halogenovodíky nebo chlorovanými uhlovodíky za přítomnosti halogenidů hlinitých vznikají halogenderiváty silanů – *halogensilany*:



Obdobná je reakce silanů s alkoholy. Vede k tvorbě *alkoxysilanů*:



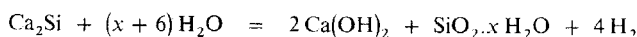
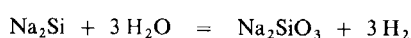
Existují i *alkylderiváty silanů*, např. $\text{SiH}_2(\text{CH}_3)_2$. Všechny silany, halogensilany, alkylsilany a alkoxy-silany jsou látky redukční povahy.

Byla též prokázána intermediární existence labilních molekul SiH , SiH_2 a připravena polymerní látka o složení $(\text{SiH}_2)_x$.

● Silicidy

Sloučeniny křemíku s elektropozitivnějšími kovy se nazývají *silicidy*. Většinou mají charakter sloučenin s kovovou vazbou. Vznikají buď přímou syntézou z prvků, nebo působením přebytku křemíku na oxid kovu.

Silicidy silně elektropozitivních kovů reagují s vodou:



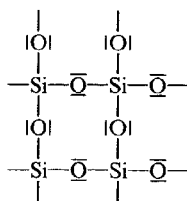
Reakce některých silicidů s kyselinami vede ke vzniku silanů (str. 383). Mnohé silicidy vysloveně kovového charakteru však s kyselinami vůbec nereagují.

● Oxidy křemíku

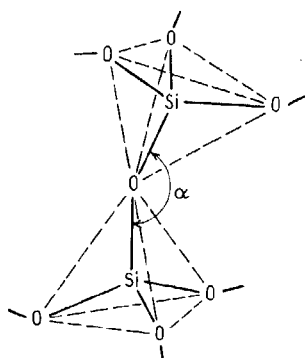
Křemík tvoří pouze jediný zcela stálý oxid – *oxid křemičitý* SiO_2 . Jeho disociaci při extrémních podmínkách však vzniká též *oxid křemnatý* SiO . Nejlepší cestou k přípravě SiO je redukce SiO_2 elementárním křemíkem při vysoké teplotě. SiO lze připravit i jako tuhou látku. Má výrazné redukční účinky.

Oxid křemičitý SiO_2 je jedna z nejstálejších látek vůbec. Je významně zastoupen v zemské kůře. Vyskytuje se ve čtyřech základních krystalografických modifikacích, jako *křemen* (α , β), *tridymit* (α , β), *crystalit* (α , β) a *amorfní křemenné sklo*. Na rozdíl od oxidu uhličitého má polymerní vysokomolekulární strukturu. Je tomu tak proto, že křemík se nemůže vazebně vysytit tvorbou násobných vazeb, nýbrž musí vytvořit za účasti svých valenčních orbitalů 3s a 3p tetraedrický systém čtyř vazeb typu σ (hybridizace SP^3). To je možné pouze tehdy, když jsou na atom Si koordinovány nikoli dva (jak by vyplývalo ze stechiometrického vzorce), ale čtyři atomy kyslíku. Každý atom kyslíku musí být v důsledku toho koordinován na dva atomy Si a celý systém atomů a vazeb vytváří prostorovou síť.

Elektronový strukturní vzorec zobrazující část (plošný úsek) této trojrozměrné sítě lze zjednodušeně formulovat takto:



Tetraedry SiO_4 jsou vzájemně spojeny svými vrcholky (atomy kyslíku jsou společné dvěma tetraedrům). Jednotlivé modifikace oxidu křemičitého se od sebe liší vzájemnou orientací tetraedrů a způsobem jejich prostorového zřetězení (obr. 19-3). Polymerní struktura SiO_2 je příčinou jak jeho velmi malé těkavosti, tak i snížené chemické reaktivity.

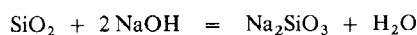


Obr. 19-3. Vzájemné propojení tetraedrů SiO_4 ve struktuře oxidu křemičitého. Jednotlivé modifikace SiO_2 se od sebe liší hodnotou úhlu α

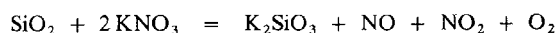
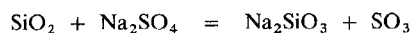
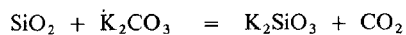
SiO_2 reaguje pouze s kyselinou fluorovodíkovou za vzniku plynného fluoridu křemičitého:



Roztoky hydroxidů alkalických kovů narušují povrch SiO_2 . Taveniny hydroxidů alkalických kovů spontánně reagují s SiO_2 za vzniku křemičitanů:



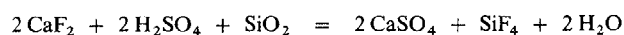
Za vysokých teplot (v tavenině) je SiO_2 reaktivnější, projevují se jeho kyselé vlastnosti a je schopen reagovat s některými bazičtějšími anorganickými látkami:



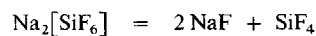
● Sloučeniny křemíku s halogeny

Velmi málo stálé jsou *halogenidy křemnaté* SiY_2 . Nejstálější je SiF_2 , který vzniká redukcí SiF_4 elementárním křemíkem při 1 200 °C, avšak i ten během několika hodin po syntéze podléhá komplikovanému rozkladu a vzniká složitá směs produktů. SiCl_2 a SiBr_2 byly identifikovány v párách halogenidů křemičitých po působení elektrického výboje za nízkého tlaku.

Stálé jsou *halogenidy křemičité* SiY_4 ($Y = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). K přípravě SiF_4 je vhodnou cestou reakce



nebo termický rozklad některých hexafluorokřemičitanů:



SiCl_4 a SiBr_4 lze získat přímou syntézou z prvků nebo redukcí halogenací SiO_2 (str. 296). Méně stálý SiI_4 vzniká též syntézou z prvků nebo i reakcí některých silicidů s jodem či jodovodíkem při vyšších teplotách.

Všechny halogenidy křemičité jsou nízkomolekulární těkavé sloučeniny. Jejich molekuly mají tetraedrický tvar (SP^3) s jednoduchou vazbou Si—Y typu σ . Pouze u SiF_4 se předpokládá výraznější uplatnění interakce π mezi orbitaly p atomů F a orbitaly d atomu Si.

Na rozdíl od obdobných sloučenin uhlíku halogenidy křemičité velmi snadno hydrolyzují. Vysvětluje se to přítomností orbitalů 3d na atomu Si, které umožňují přechodně zvýšení vaznosti křemíku (hybridizace SP^3D) a tvorbu intermediárních aduktů typu $SiY_4 \cdot H_2O$. Jejich existence se projevuje snížením aktivační energie hydrolytického štěpení molekuly SiY_4 . Hydráty uvedeného typu jsou prvním mezistupněm při pronikání atomů kyslíku (z molekuly vody) do koordinační sféry křemíku a umožňují hydrolyzu halogenidu křemičitého podle sumární rovnice



Všechny halogenidy křemičité jsou Lewisovými kyselinami; jejich oxidačně-redukční vlastnosti jsou nevýrazné.

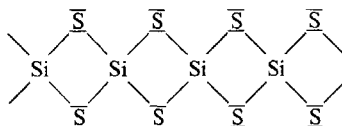
SiF_4 je schopen reagovat s molekulami HF nebo ionty F⁻ (ve vodném roztoku) za vzniku zcela disociované kyseliny hexafluorokřemičité $H_2[SiF_6]$:



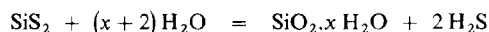
Kyselina hexafluorokřemičitá je schopna existovat jen v ionizované formě (je velmi silnou kyselinou). Hexafluorokřemičitanový anion $[SiF_6]^{2-}$ má pravidelnou oktaedrickou konfiguraci (hybridizace SP^3D^2).

● Sloučeniny křemíku se sírou

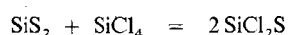
V podstatě jedinou binární sloučeninou křemíku se sírou je *sulfid křemičitý* SiS_2 . Přípravuje se syntézou z prvků, popř. reakcí elementárního Si a H_2S nebo CS_2 při vysoké teplotě. Lineární polymerní strukturu SiS_2 vyjadřuje elektronový strukturní vzorec



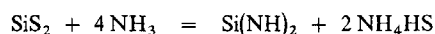
Jak z tohoto vzorce vyplývá, je SiS_2 málo těkavý a má vláknitou strukturu podobnou asbestu. Koordinace atomů Si v této struktuře je opět tetraedrická (SP^3). SiS_2 je látka nerozpustná prakticky ve všech rozpouštědlech, vodou se však při vyšších teplotách spontánně hydrolyzuje:



Reakcí SiS_2 a $SiCl_4$ lze připravit smíšený dichlorid-sulfid křemičitý:



S kapalným amoniakem poskytuje SiS_2 imid křemičitý:



Obdobně jako se sírou slučuje se křemík též s dalšími chalkogeny. Existují $SiSe_2$, $SiTe$, $SiTe_2$ a některé jejich deriváty.

● Sloučeniny křemíku s dusíkem

Ze skupiny binárních sloučenin Si_2N_3 , Si_3N_4 , SiN a $(Si_2N_2)_x$ je stálou a běžnou látkou pouze *nitrid křemičitý* Si_3N_4 , vznikající při 1400 °C reakcí elementárního Si s plynným N_2 . Je

prostorovým polymerem kovalentního charakteru. Je proto velmi obtížně tavitelný a málo reaktivní.

Z dalších sloučenin křemíku obsahujících dusík lze uvést *imidy* a *amidy křemíku*, např. $\text{Si}(\text{NH})_2$ nebo $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$. Amid křemičitý vzniká reakcí



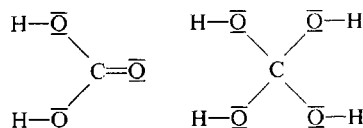
Existují i mnohé sloučeniny organokřemičité, obsahující vazbu Si—N.

19.5 TERNÁRNÍ KYSLÍKATÉ SLOUČENINY UHLÍKU

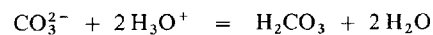
Řadíme mezi ně především *kyselinu uhličitou* a *uhličitanu*. Ostatní ternární sloučeniny uhlíku s kyslíkem spadají vesměs do organické chemie. K anorganickým sloučeninám patří ještě ternární sloučeniny obsahující uhlík, kyslík a halogen, resp. chalkogen, tedy např. všechny *halogenid-oxidy* a *oxid-chalkogenidy uhličitě*.

● Kyselina uhličitá a uhličitanu

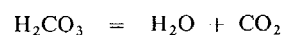
Oxid uhličitý se při rozpouštění ve vodě hydratuje a přitom se v roztoku tvoří adukty obecného složení $\text{CO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Monohydrátu $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ odpovídá vzorec *kyseliny dihydrogenuhlíčitě* H_2CO_3 a dihydrátu $\text{CO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vzorec *kyseliny tetrahydrogenuhlíčitě* H_4CO_4 . Uspořádání vazeb v molekulách obou těchto látek je vyjádřeno elektronovými vzorci



Vedle toho ovšem ve vodném roztoku existují i adukty, v nichž se mezi molekulami vody a molekulou CO_2 uplatňuje vazba vodíkovým můstkem. Přitom se mezi částicemi vznikajícími v systému voda–oxid uhličitý ustavuje rovnováha, jejíž poloha závisí na koncentraci složek a na dalších fyzikálních podmínkách. Ke složitosti struktury takového roztoku se při běžných chemických představách nepřihlíží a předpokládá se, že roztok obsahuje jen kyselinu uhličitou H_2CO_3 , které se přisuzuje slabá až střední kyselost a značná nestálost, pro niž ji nelze připravit jako chemické individuum. Při pokusech o zkoncentrování takového vodného roztoku a při spontánním vytěsňování kyseliny uhličitě z uhličitanů silnější minerální kyselinou podle rovnice



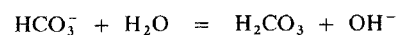
uniká z roztoku oxid uhličitý, což formálně vyjadřuje rovnice samovolného rozkladu kyseliny:



Vodné roztoky oxidu uhličitého nepodléhají oxidačně-redukčním změnám.

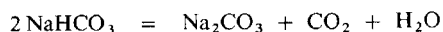
Od dvojsytné kyseliny dihydrogenuhlíčitě lze odvodit dvě řady solí, hydrogenuhlčitany s aniontem HCO_3^- a uhličitanu s aniontem CO_3^{2-} .

Z *hydrogenuhlčitanů* jsou běžné pouze soli alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Jsou poměrně dobře rozpustné [sniženou rozpustnost vykazuje pouze $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ a NaHCO_3]. Anion HCO_3^- hydrolyzuje ve vodě podle rovnice

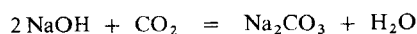


a proto roztoky hydrogenuhlčitanů mají slabě alkalickou reakci.

Běžnějšími látkami jsou *uhličitan*y. Připravují se zahříváním hydrogenuhličitanů



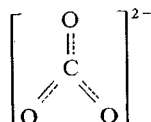
nebo neutralizací roztoků hydroxidů oxidem uhličitým:



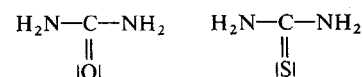
S výjimkou uhličitanů alkalických kovů jsou málo rozpustné. Uhličitanový anion uděluje vodnému roztoku zřetelnou alkalickou reakci v důsledku výrazného uplatnění hydrolytického děje



Uhličitanový anion má planárně trigonální strukturu, vyjádřenou elektronovým strukturálním vzorcem se třemi vazbami C—O typu σ a delokalizovanou vazbou π :



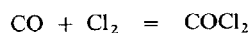
Od kyseliny uhličitě nebo uhličitanů lze skutečně nebo formálně odvodit řadu jejich derivátů, jako je např. diamid kyseliny uhličitě, tzv. *močovina*, a její thioderivát – *thiomočovina*. Jejich molekuly mají tuto strukturu:



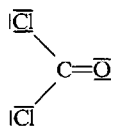
Známé jsou též *thioderiváty uhličitanů* s anionty CO_2S^{2-} (thiouhličitan), COS_2^{2-} (dithiouhličitan) a CS_3^{2-} (trithiouhličitan), *peroxoderiváty kyseliny uhličitě* – kyselina peroxouhličitá H_2CO_4 , kyselina peroxodiuhličitá $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6$ i řada dalších látek.

● Halogenid-oxidy a oxid-chalkogenidy uhličitě

Halogenid-oxidy uhlíku obecného stechiometrického vzorce COY_2 lze považovat též za halogenderiváty kyseliny uhličitě. Nejběžnějším reprezentantem látek této skupiny je tzv. *fosgen* COCl_2 (dichlorid kyseliny uhličitě, resp. dichlorid-oxid uhličitý). Vzniká přímou katalyzovanou syntézou z CO a Cl_2 :

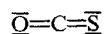


Tvoří se též při redukčních chloracích oxidů (str. 296). Je to jedovatý plyn s trigonálně planární molekulou:



Má použití v organické syntéze. Obdobné sloučeniny s jinými halogeny (COF_2 , COBr_2 , COCIF aj.) jsou již méně významné.

S oxidem uhličitým a sulfidem uhličitým je izostrukturální (a izoelektronovou) látkou *oxid-sulfid uhličitý* COS s molekulou



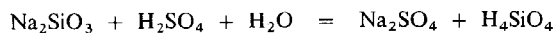
Vzniká reakcí CO s párami síry jako bezbarvý plyn.

19.6 TERNÁRNÍ KYSLÍKATÉ SLOUČENINY KŘEMÍKU

Nejrozsáhlejší a nejrozmanitější skupinu z těchto sloučenin tvoří *křemičitany*. Spolu s SiO_2 patří ke sloučeninám nejvíce zastoupeným v zemské kůře. Mají i značný technický význam. Ternární kyslíkatou sloučeninou křemíku je též *kyselina křemičitá*. Formálně sem lze zařadit i sloučeniny typu *silanolů* a *siloxanů*.

- Kyselina křemičitá

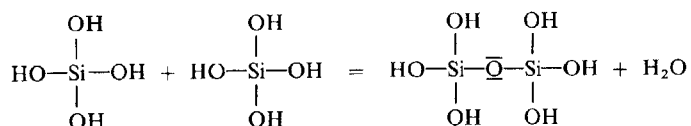
Vytěsněním z křemičitanů silnější minerální kyselinou podle rovnice



nebo hydrolýzou halogenidů křemičitých



se ve vodném roztoku tvoří volná *kyselina křemičitá*. Její složení pravděpodobně odpovídá molekulovému vzorci H_4SiO_4 (molekuly H_2SiO_3 nejsou schopné existence, nicméně stechiometrie některých křemičitanů tomuto vzorci odpovídá). Slabá kyselina křemičitá H_4SiO_4 není v této monomerní formě stálá a podléhá kondenzačním reakcím, při nichž se tvoří polyjaderné útvary, např.

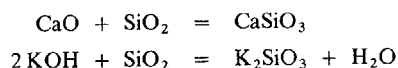


Tato reakce pokračuje a nakonec vznikají vysokomolekulární produkty s rozsáhlým prostorovým zřetězením. Produkty reakce mají koloidní povahu, zadržují se ve vodném roztoku, avšak zvýšení teploty nebo přidavek elektrolytů nebo jen delší stání roztoku způsobí posléze jejich vyloučení ve formě *gelu*. Gel zadržuje velké množství vody. Jeho chemické složení se velmi často vyjadřuje vzorcem $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ a látka se nazývá „*silikagel*“. Zahřátím na teplotu do 700°C lze téměř veškerou vodu ze silikagelu odstranit. Získá se tak tuhá amorfni látka. Její stechiometrie se blíží vzorci oxidu křemičitého SiO_2 . Při laboratorní teplotě vysušený silikagel snadno opět přijímá molekuly vody nebo i jiných, např. organických rozpouštědel. Těto vlastnosti se v chemické praxi velmi často využívají a silikagel slouží jako velmi výhodná sušící, resp. adsorpční látka.

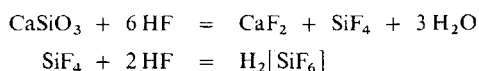
Vysušený silikagel lze redukovat na elementární křemík nebo na silicidy pouze extrémně účinnými redukujícími (C, CaC_2 , Al aj.). Z řady polyjaderných kyselin křemičitých byla jako chemické individuum v krystalické formě izolována pouze *kyselina hexahydrogenhexakřemičitá* $\text{H}_6\text{Si}_6\text{O}_{15}$.

- Křemičitany

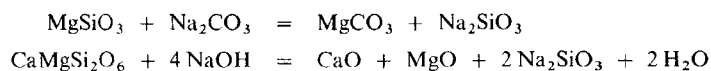
Velké množství hornin a minerálů má složení odpovídající křemičitanům. *Křemičitany* jsou formálně solemi monomerních i polymerních kyselin křemičitých. Jen ojediněle je však můžeme připravit přímou neutralizací kyseliny. Běžně vznikají reakcemi kyselého oxidu křemičitého SiO_2 s bazickými oxidy nebo hydroxidy kovů v taveninách:



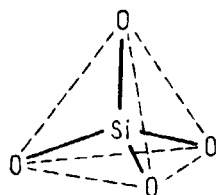
Křemičitany jsou vesměs látky velmi málo těkavé, obtížně redukovatelné a nepříliš reaktivní. S kyselinou fluorovodíkovou poskytují fluorid křemičitý, resp. kyselinu hexafluorokřemičitou:



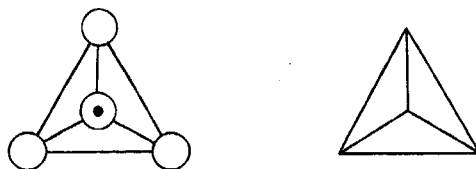
Tavením některých křemičitanů (přírodních) s uhlíčanem sodným nebo s hydroxidy alkalických kovů vznikají křemičitany alkalických kovů:



Fyzikální vlastnosti křemičitanů jsou odrazem jejich krystalografické struktury. Základní strukturální jednotkou, která se vyskytuje v krystalových mřížkách křemičitanů, je tetraedricky uspořádaná pětice atomů SiO_4 :



Při vyjadřování struktury složitějších křemičitanů se tato skupina často znázorňuje grafickými zkratkami, představujícími uvedený tetraedr v pohledu na jeden z jeho vrcholů:



(Kroužky značí atomy kyslíku, tečka uprostřed středového kroužku je atom křemíku umístěný ve středu tetraedru a skrytý pod vrcholovým atomem kyslíku. Pravý obrázek je dalším, zjednodušenějším vyjádřením této struktury.)

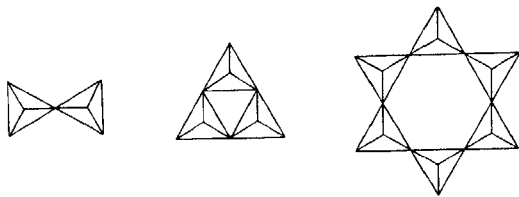
Pokud se jednotlivé strukturální jednotky SiO_4 vyskytují v mřížce křemičitanu bez vzájemného propojení kovalentní vazbou, hovoříme o *křemičitanech s izolovanými tetraedry* SiO_4 . Atomová skupina SiO_4 vystupuje v roli jednojaderných aniontů SiO_4^{4-} . Příkladem přírodních křemičitanů tohoto druhu je zirkon ZrSiO_4 a forsterit Mg_2SiO_4 . Jejich strukturu vyjadřují vzorce



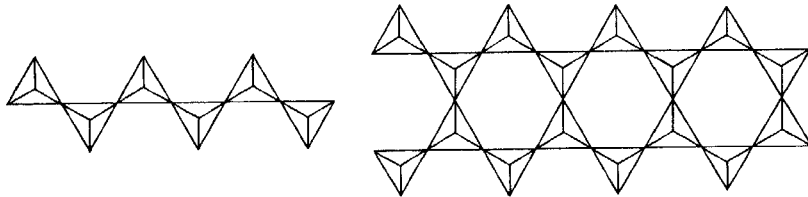
V tomto znázornění ovšem není vystižen dosti výrazný podíl kovalentnosti ve vazbě mezi kovem a kyslíkem ze skupiny SiO_4 .

Druhou skupinu tvoří křemičitany, v jejichž struktuře se vyskytuje spojení několika skupin SiO_4 (nejčastěji dvou, tří nebo šesti). Označují se jako *křemičitany s ostrůvkovitou strukturou*. Jejich příkladem jsou přírodní látky, thortveitit $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, wollastonit $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ nebo beryl

$\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$, v nichž jsou atomy kovů poutány iontově kovalentními vazbami ke skupinám $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ a $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$ se strukturou

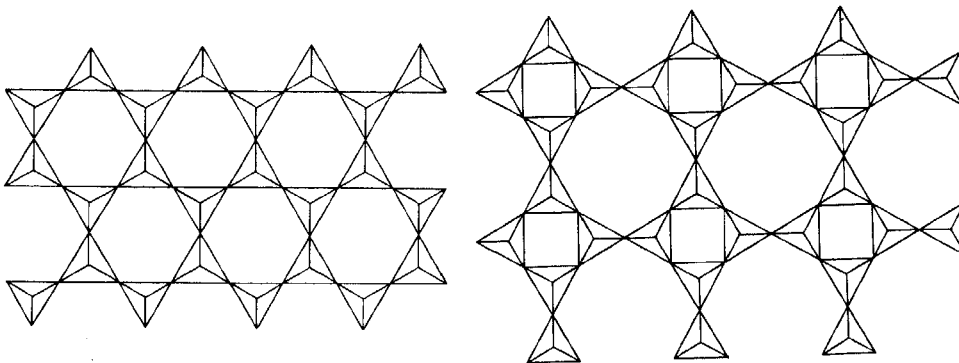


Třetí skupinu tvoří křemičitany, v nichž jsou skupiny SiO_4 zřetězeny do lineárních „neko-
nečných“ řad. Nazývají se *křemičitany s řetězovitou strukturou*. V jejich struktuře se vyskytují
polyaniony dvojího typu; jsou seřazeny buď do jednoduchého, nebo do dvojitého řetězce:



Křemičitany tohoto typu jsou látky zřetelně vláknité. Z přírodních materiálů mezi ně patří pyro-
xeny, amfiboly (asbest) aj. Atomy kovů jsou v mřížce těchto křemičitanů umístěny v těsné blízkosti
řetězců a jsou k nim iontově nebo i kovalentně poutány prostřednictvím okrajových atomů kyslíku.

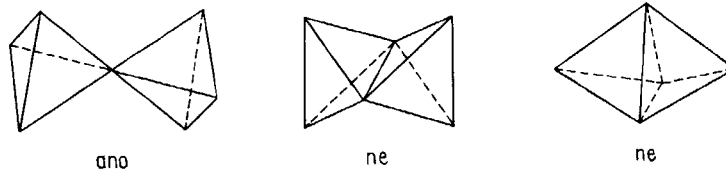
Dochází-li ke zřetězení skupin SiO_4 v celé ploše, získávají křemičitany vrstevnatý charakter.
Nazýváme je *křemičitany s vrstevnatou strukturou*. Polymerní anion má jedno ze dvou možných
schematicky vyjádřených uspořádání:



Mezi křemičitany tohoto typu patří především slídy a některé další minerály vyznačující se dobrou
štěpností a odlučitelností jednotlivých vrstev. Mnohé z těchto minerálů mají komplikovanější
chemické složení. Jejich vrstevnatá struktura je kombinována s vrstevnatým uspořádáním dalších
sloučenin. Tak je např. známa kombinace vrstvy tetraedrů SiO_4 s vrstvou $\text{Al}(\text{OH})_3$ nebo $\text{Mg}(\text{OH})_2$.
Přitom polymerní rovinný anion křemičitanový nahrazuje část skupin OH ve vrstvě příslušného
hydroxidu. Látky tohoto druhu jsou technicky velmi významnými minerály (kaolinit, mastek,
jily aj.).

Křemičitany, v nichž část atomů křemíku je nahrazena atomy hliníku, vytvářejí prostorové sítě. Jsou to tzv. *křemičitany*, resp. *hlinitokřemičitany s trojrozměrnou strukturou*. Grafické znázornění jejich prostorové mřížky je poněkud obtížnější.

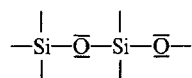
Společným a velmi významným znakem všech křemičitanů tohoto i předchozích typů je, že dva sousedící tetraedry SiO_4 mají společný pouze jediný vrchol. Nikdy se nevytváří spojení tetraedrů hranou nebo dokonce stěnou:



Přírodní nebo uměle připravené křemičitany a hlinitokřemičitany s trojrozměrnou strukturou někdy obsahují velmi kompaktně uspořádaný skelet tetraedrů SiO_4 (živce), jindy jsou naopak ve skeletu poměrně velké dutiny, vzájemně propojené volnými kanálky. Kationty jsou vesměs umístěny uvnitř těchto dutin a jsou vázány k nemůstkovým kyslíkovým atomům. Takový křemičitan bývá často schopen vyměňovat při styku s vodnými roztoky solí své kationty za kationty přítomné v roztoku. Celý děj je vratný a lze jej technicky využít k zachycování a výměně iontů z roztoků. Křemičitany tohoto typu se využívají jako tzv. *měníče iontů* (str. 227). V poměrně velkých dutinách uměle připravených *zeolitů* může dokonce docházet k zachycování celých molekul. Pokud mají dutiny v krystalové mřížce zeolitu stejné rozměry, zachycuje takový materiál molekuly přesně specifikované velikosti. Tyto látky se nazývají *molekulová síta*. Mohou sloužit k sušení plynů a kapalin nebo k selektivnímu zachycování některých jiných složek z plynných či kapalných směsí.

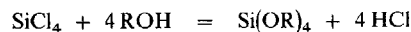
● Polysiloxany (silikony)

Významné místo mezi tepelně i chemicky stálými oleji, mazivy a plasty zaujaly v posledních desetiletích polymerní sloučeniny, v nichž se vyskytuje lineární či větvený strukturální motiv

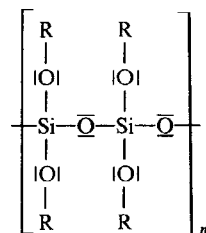


s alifatickými či aromatickými organickými substituenty.

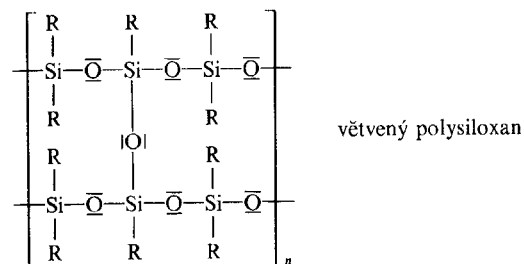
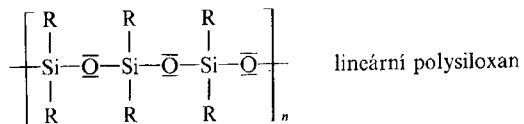
Například halogenidy křemičité poskytují reakci s alkoholy estery kyseliny křemičité



kteří velmi ochotně přecházejí na polymerní molekuly



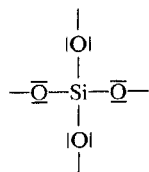
Obdobně vznikají hydrolyzou alkyhalogensilanů nebo arylhalogensilanů R_mSiCl_n ($m + n = 4$) lineární nebo větvené makromolekuly, např.



Uvedenou hydrolyzou alkylhalogensilanů vznikají v první fázi jejich hydroxyderiváty – *silanoly*. V další fázi pak tyto silanoly kondenzují (za vystoupení molekul vody) a vytvářejí síť *polysiloxanů*. Přitom jednotlivé siloxany přispívají k tvorbě sítě strukturálními motivy těchto druhů:

alkylchlorosilan nebo arylchlorosilan	alkylsilanol nebo arylsilanol	vytvářený strukturální motiv
R_3SiCl	R_3SiOH	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R---Si---O---} \\ \\ \text{R} \end{array}$
R_2SiCl_2	$\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{---O---Si---O---} \\ \\ \text{R} \end{array}$
RSiCl_3	$\text{RSi}(\text{OH})_3$	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{---O---Si---O---} \\ \\ \text{HO} \end{array}$

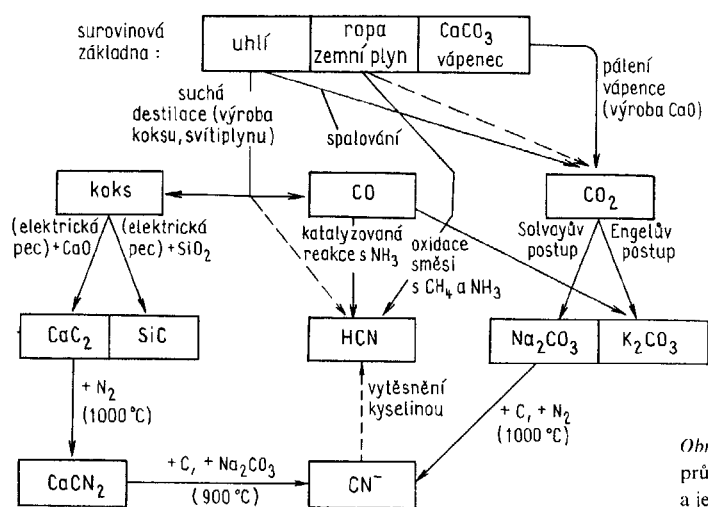
Hydrolyzou SiCl_4 intermediárně vzniká kyselina křemičitá, která přispívá do struktury polysiloxanů strukturálním motivem SiO_4 :



Hydrolyzou vhodných směsí substituovaných chlorsilanů lze připravit makromolekuly různé struktury a molekulové hmotnosti a získávat tak technicky významné látky zvané *silikony*, vyznačující se zcela určitými požadovanými vlastnostmi.

19.7 VÝROBA A POUŽITÍ TECHNICKY VÝZNAMNÝCH SLOUČENIN UHLÍKU

Technické využití má i *elementární uhlík*. Grafitické formy uhlíku s velkým povrchem (str. 280) jsou významnými sorpčními prostředky. V chemickém průmyslu a v metalurgii se uplatňuje redukce elementárním uhlíkem (koksem, grafitem). Grafit má i další použití v metalurgii (výroba karbidů, zušlechťování slitin), při výrobě maziv a konzervačních prostředků, v gumárenském průmyslu atd. Významné jsou i průmyslově vyráběné *diamanty* jako materiál k výrobě obráběcích nožů, vrtacích hlavic pro geologické vrty, jako brusivo apod. Neobyčejně významnou úlohu má v energetice a v chemickém průmyslu *uhlí* jako přírodní materiál obsahující grafitický uhlík a sloučeniny uhlíku s některými prvky.



Obr. 19-4. Hlavní cesty průmyslové výroby uhlíku a jeho sloučenin

K nejdůležitějším sloučeninám uhlíku, pomineme-li sloučeniny organické, patří vedle obou jeho oxidů těž *uhlíčan sodný, uhlíčan draselný, karbid vápenatý, karbid křemičitý, sulfid uhlíčitý, kyanimid vápenatý, kyanovodík a kyanidy*.

Surovinovou základnu pro výrobu sloučenin uhlíku tvoří především *uhlí, saze, tuha, vápenec, dolomit, ropa, zemní plyn* a některé další přírodní uhlíkaté sloučeniny a směsi sloučenin.

Chemismus hlavních výrob uhlíkatých sloučenin znázorňuje schéma na obr. 19-4.

● Výroba oxidů uhlíku

Oxid uhelnatý CO se nejčastěji vyrábí zpracováním koksárenského, vodního nebo generátorového plynu.

Koksárenský plyn získaný suchou destilací uhlí při výrobě koksu obsahuje vedle vodíku (str. 266) a methanu asi 8 % CO a další složky.

Vodní plyn vzniká reakcí tuhých paliv (koks, antracitu) s vodní párou při teplotě nejméně 1 000 °C (str. 265)



a obsahuje až 40 % CO.

Generátorový plyn se tvoří v zařízení pro výrobu vodního plynu v periodě, kdy se spalováním uhlí nebo koksů vzduchem nebo kyslíkem vyhřívá generátor na teplotu nad 1 000 °C. Generátorový plyn obsahuje až 30 % CO.

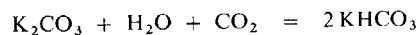
Uvedené plynné směsi se obvykle na své složky dělí frakčním zkvapněním nebo též chemickou cestou, při níž se přítomný CO₂ vypírá vodným roztokem NaOH a CO se od dalších složek oddělí absorpcí v amoniakálním roztoku mědné soli. Desorpce při sníženém tlaku se pak CO znovu uvolní jako plyn, suší se a podle potřeby se dále čistí. Uchovává a distribuuje se v ocelových tlakových nádobách.

Oxid uhelnatý je průmyslově velmi významná látka. Rozsáhlé použití mají především jeho právě uvedené směsi jako topné plyny. Dále slouží k rafinaci kovů (niklu, železa), k redukcí rud, k redukčním halogenacím oxidů kovů a k výrobě fosgenu, kyanovodíku a dalších sloučenin uhlíku s dusíkem. Významně je uplatnění CO v organické syntéze, kde se ve formě tzv. *syntézního plynu* (poměr H₂:CO = 1:1 až 1:3) užívá ke katalytické výrobě některých uhlovodíků (benzín), alkoholů, aldehydů, ketonů a karboxylových kyselin.

Oxid uhličitý CO₂ se průmyslově získává *termickým rozkladem vápence* podle rovnice



a ze *spalin, ze zemního plynu* a plynu uvolňovaného při kvasných procesech. CO₂ se obvykle odděluje od ostatních plynných složek směsi absorpcí ve vodném roztoku K₂CO₃:

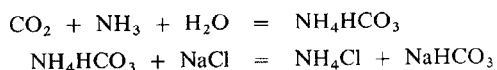


Desorpce, tj. zpětný běh této reakce, se uskuteční zvýšením teploty roztoku. Po dalším čištění se CO₂ komprimuje, přičemž se zkvapalní a plní se pod tlakem do ocelových tlakových nádob. Rychlou expanzí stlačeného CO₂ lze dosáhnout jeho velkého podchlazení a přeměny na tuhou látku. V této formě, jako tzv. „suchý led“, se též průmyslově vyrábí a využívá se jako velmi účinná chladicí látka.

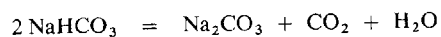
Oxid uhličitý slouží k výrobě uhličitanu sodného a jiných uhličitánů [NaHCO₃, (NH₄)₂CO₃, KHCO₃], k výrobě některých organických kyselin a močoviny, dále k napěňování plastů, jako inertní atmosféra při některých chemických reakcích a hasicí prostředek; používá se též v potravinářském průmyslu aj.

● Výroba uhličitanu sodného a uhličitanu draselného

Uhličitán sodný Na₂CO₃ (často označovaný názvem soda) se dnes vyrábí téměř výhradně tzv. *Solvayovým postupem*. Při zavádění CO₂ do chlazeného vodného roztoku amoniaku a chloridu sodného probíhají reakce



NaHCO₃ se jako nejméně rozpustná složka roztoku vylučuje v krystalické formě, odděluje se od matečných louhů a zahřátím asi na 200 °C se převádí na uhličitán disodný (kalcinovanou sodu):



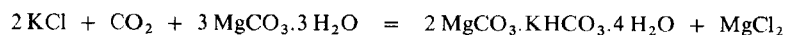
Také matečné louhy se rozloží zahříváním s přidavkem $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



Uvolněný amoniak se vrací do výroby.

Uhličitan sodný, ať již bezvodý, nebo ve formě hydrátu, má významné použití v chemickém průmyslu (výroba boritanů, fosforečnanu sodného, vodního skla, mýdel, barviv aj.), ve sklářství, v papírenském průmyslu, v energetice při úpravě napájecí vody pro kotle apod.

Solvayův postup se nehodí k výrobě *uhličitanu draselného* K_2CO_3 (často označovaného názvem potaš) pro příliš velkou rozpustnost KHCO_3 . Užívá se proto buď *elektrolytický postup*, při němž se elektrolýzou roztoku KCl připraví vodný roztok KOH a ten se neutralizuje zaváděním CO_2 za vzniku KHCO_3 a pak K_2CO_3 , anebo *postup Engelův*: Do vodného roztoku KCl , v němž je suspendován $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, se zavádí CO_2 . Probíhá reakce

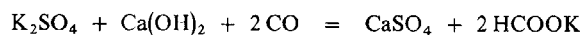


při níž konverzí sraženiny $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ vzniká velmi málo rozpustná podvojná a smíšená sůl $\text{MgCO}_3 \cdot \text{KHCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Při zahřívání vodné suspenze této soli proběhne reakce

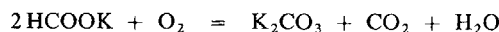


Sraženina $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se vrací do výroby. Roztok s obsahem K_2CO_3 se zahustí ke krystalizaci v odparkách.

Největší uplatnění při výrobě *uhličitanu draselného* však má v přítomné době jednoduchý způsob „*mravenčanový*“. Zaváděním CO do roztoku K_2SO_4 a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve vodě (za vyšší teploty a tlaku) se uskuteční děj



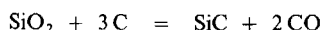
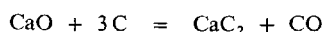
Vyloučený síran vápenatý se odfiltruje a z matečného louhu se v odparce získá tuhý *mravenčan draselný* HCOOK . Zahříváním za přítupu vzduchu přechází na *uhličitan draselný*:



Stejně jako Na_2CO_3 uplatňuje se i K_2CO_3 ve sklářském průmyslu, v barvářství, v potravinářství a při výrobě draselných mýdel. Velké upotřebení má v anorganické syntéze, protože téměř všechny technicky významné draselné soli (kyanid, dusičnan, chlorečnan, bromid, manganistan aj.) se připravují z K_2CO_3 jako výchozí suroviny.

● Výroba karbidů

Oba nejvýznamnější karbidy, *karbid vápenatý* CaC_2 a *karbid křemičitý* SiC , se připravují reakcí oxidu vápenatého, resp. křemičitého s uhlíkem při vysoké teplotě:



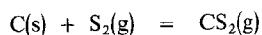
Reakce se uskutečňují v elektrické peci.

CaC_2 se užívá k výrobě acetylenu a kyanimidu vápenatého. Mimoto má velký význam v metalurgii železa jako desulfurační činidlo. SiC slouží jako brusný materiál, používá se jako vyzdívka reaktorů (pro extrémní reakční podmínky) a v elektrotechnickém průmyslu k výrobě topných odporových těles.

Zejména ve strojírenství se používají jako obráběcí a brusné materiály karbidy některých kovů. Připravují se vesměs přímou syntézou, nejčastěji difúzí uhlíku do povrchových vrstev kovových součástek za dlouhodobého působení vysoké teploty.

- Výroba sulfidu uhlíčitého (sirouhlíku)

Sulfid uhlíčitý se vyrábí buď přímou syntézou z prvků (při teplotách okolo 800 °C)



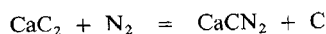
nebo katalyzovanou (Al_2O_3 , $\text{SiO}_2 + \text{Mn}$, Cr) reakcí (při teplotě 600 °C)



CS_2 se spotřebovává především při výrobě viskózních vláken (xanthogenanu celulosy), v gumárenském průmyslu, v organické syntéze a při výrobě CCl_4 . Sulfid uhlíčitý je výborné organické rozpouštědlo, je však jedovatý a v párách velmi výbušný.

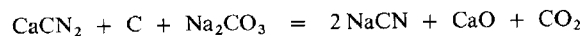
- Výroba kyanimidů, kyanidů a kyanovodíku

Kyanimid vápenatý CaCN_2 (tzv. dusíkaté vápno) se vyrábí reakcí CaC_2 s dusíkem při teplotě asi 1 200 °C za přítomnosti CaCl_2 :

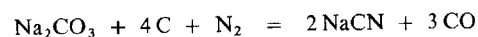


Používá se při výrobě některých anorganických pigmentů (kyanimidu olovnatého) a kyanidů a zejména v organické syntéze. Hlavní použití má jako významné dusíkaté hnojivo.

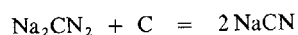
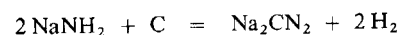
Kyanidy alkalických kovů (NaCN a KCN) se vyrábějí několika způsoby. Běžně se připravují z CaCN_2 reakcí



uskutečňovanou v tavenině při teplotě 900 °C. Obdobně lze kyanidy získávat reakcí uhlíčanu alkalického kovu s elementárním uhlíkem a dusíkem:



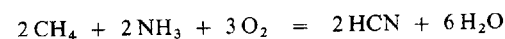
Dále se kyanidy vyrábějí reakcí amidů s uhlíkem:



Kyanimid sodný Na_2CN_2 je meziproduktem tohoto procesu.

Kyanidy mají uplatnění v organické syntéze, ve fotografickém průmyslu, při výrobě drahých kovů (kyanidové loužení zlata a stříbra) a jsou významnou složkou mnohých pokovovacích lázní.

Kyanovodík HCN se vyrábí katalyzovanou oxidací směsi methanu a amoniaku



nebo přímou katalyzovanou reakcí amoniaku s oxidem uhelnatým:



Také suchá destilace dusíkatých organických látek a krakování vzniklých plynných produktů vede k tvorbě směsí plynů, mezi nimiž je vždy i kyanovodík. Takto se mohou zpracovávat např. melasové výparky nebo melasa. Zdrojem HCN je též svítiplyn a koksárenský plyn ve své surové, nečištěné formě.

Kyanovodík má mimořádný význam pro syntézu syntetických textilních vláken, kaučuku a řady plastů. Pro svou mimořádnou jedovatost se užívá k hubení škůdců v zemědělství a v potravinářském průmyslu.

19.8 VÝROBA A POUŽITÍ TECHNICKY VÝZNAMNÝCH SLOUČENIN KŘEMÍKU

Významné použití má i *elementární křemík*. Ve formě slitiny se železem (ferrosilicia) se uplatňuje v ocelářství. Ocel s obsahem křemíku je chemicky vysoce odolná (kyselinovzdorná). Křemík je výhodným redukčním činidlem při přípravě některých kovů (silikotermické přípravy lanthanoidů). Mimořádně významné je jeho dnešní využití v elektrotechnice (diody, fotoelektrické články).

Ze sloučenin křemíku jsou významné *polysiloxany* (silikony), *oxid křemičitý* a *křemičitany ve formě skel, porcelánu, kameniny, cementů* a dalších průmyslově vyráběných materiálů. Zdroji sloužícími pro výrobu těchto látek jsou přírodní křemen a rozličné křemičitany. Jejich zpracování spočívá spíše než v chemických dějích hlavně v přečištění suroviny a změnách struktury vyvolaných zvýšenou teplotou.

● Výroba oxidu křemičitého

Oxid křemičitý se vyskytuje ve formě křemene a dalších svých modifikací v přírodě. K některým účelům se musí přečišťovat (vyluhováním kyselinou chlorovodíkovou, přetavením), jindy se používá přímo, bez úprav. Lze jej připravit též uměle hydrolyzou halogenidů křemíku. Vyloučený gel $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ se může zahříváním převést až na bezvodou formu.

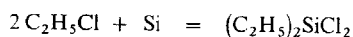
Přírodní SiO_2 je surovinou ve sklářském a keramickém průmyslu, ve výrobě stavebních materiálů, kyselinovzdorných vyzdívek aj. Uměle připravený SiO_2 je důležitým adsorbentem (silikagel), nespecifickým katalyzátorem, nosičem katalyzátorů, sušicím prostředkem a plnivem v gumárenství. Velmi významné je použití monokrystalů přírodního i uměle připraveného křemene v optických a elektronických (jako piezoelektrikum) zařízeních.

● Výroba polysiloxanů

Polysiloxany se připravují hydrolyzou směsí *alkylchlorosilanů* nebo *arylchlorosilanů* R_3SiCl , R_2SiCl_2 , RSiCl_3 . Hydrolyzou vzniklé *silanoly* kondenzují za vystoupení molekul vody a tvoří řetězce polysiloxanů (str. 392). K přípravě výchozích *chlorosilanů* slouží buď reakce SiCl_4 s některými organokovovými sloučeninami



nebo katalyzovaná reakce chlorovaných uhlovodíků s elementárním křemíkem za vysoké teploty:



SiCl_4 pro uskutečnění první z obou uvedených reakcí se připraví redukční chlorací SiO_2 .

Vyráběné *polysiloxany* (*silikony*) mají vzhled bezbarvých olejů nebo vazelin. Jsou termicky velmi stálé, jejich viskozita se vzrůstem teploty jen nepatrně klesá. Používají se jako maziva a hydrofobně (voda-odpudivě) a antikorozně působící látky. Polysiloxany s prostorovým zesíťováním vazeb jsou pružné materiály podobné kaučuku.

● Výroba skla, keramiky, porcelánu a cementu

Některé podvojně křemičitany mají schopnost tuhnout z taveniny ve formě amorfního skla¹⁾. Toto tzv. *křemičité sklo* našlo zcela mimořádné uplatnění v průmyslu, technice, vědě i běžném denním životě.

¹⁾ S obecnou představou skelného skupenského stavu tuhých látek a základními poznatky o struktuře a vlastnostech skel se seznámíme později.

Chemickým složením se běžné (tzv. normální) sklo vždy blíží hexakřemičitanu disodno-
-vápenatému se stechiometrickým vzorcem $\text{Na}_2\text{CaSi}_6\text{O}_{14}$ (resp. se vzorcem $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$,
který poněkud názorněji vyjadřuje formální stechiometrické zastoupení oxidů). Amorfni struktura
tohoto křemičitanu je tvořena nepravdělně uspořádanými řetězci kovalentních tetraedrů SiO_4
(spojených vrcholky) a ionty Na^+ a Ca^{2+} , které se k tomuto polykřemičitanovému skeletu (s anion-
tovým charakterem) poutají v podstatě iontovou vazbou.

Výroba tohoto skla spočívá v tavení směsi křemenného písku, uhličitanu sodného a vápence
(v molárním poměru 6 : 1 : 1) při teplotě asi 1 200 °C:



Získává se tak „měkké“ sklo (snadno tavitelné *sodné sklo*) vhodné pro výrobu nenáročných užitko-
vých předmětů (tabulové sklo, láhve, atd.).

Změnou složení tavené směsi se získávají skla jiných specifických vlastností. Nahrazením
(částečným nebo úplným) sodných solí draselnými se vyrábí „tvrdé“ sklo (těžkotavitelné *draselné
sklo*). Slouží jako sklo optické nebo chemické (je odolné proti chemikáliím). Částečnou náhradou
 CaO oxidem olovnatým PbO se získává olovnaté sklo s vysokým indexem lomu, avšak křehké,
těžké a s velkou tepelnou roztažností, která způsobuje, že toto sklo není dost odolné proti tepel-
nému namáhání. Má však značné uplatnění v optice a při výrobě broušených dekoračních předmětů
(*sklo draselné-olovnaté*). Další technicky významná varianta skladby skla spočívá v částečném
nahrazení SiO_2 oxidem hlinitým nebo oxidem boritým. Vznikají tak skla vysoce odolná proti
teplnému namáhání a chemickým vlivům, vhodná pro výrobu chemického a varného nádobí.
Při dlouhodobém zahřívání některých borokřemičitých skel se odlučuje fáze boritanu sodného,
jež se vyluhuje horkou HNO_3 a zbude pórovitý materiál s velkým obsahem SiO_2 , který má použití
při katalýze nebo se slinuje na kompaktní sklovinu výtečných mechanických i chemických vlast-
ností. Dokonalou odolností k tepelnému šoku (náhlým změnám teploty) vyniká *křemenné sklo*,
jež je v podstatě amorfním SiO_2 . Byla vyvinuta řada dalších chemických způsobů úpravy vlastností
skla. Příkladem jsou skla, v nichž je SiO_2 nahrazen P_2O_5 , dále skla s obsahem fluoridů, oxidu
kadmnatého, oxidu wolframového aj.

Tabulka 19-1. Barvení skla

Zbarvení skla	Prostředek
hnědé	Fe^{III} , Mn^{IV}
žluté	Fe^{III}
zelené	Cr^{III} , Cu^{II} , Fe^{II}
modré	Co^{II}
červené	Au^0 , Cu^{I} , Se^0
bílé	Sn^{IV} , kostní popel
černé	Fe^{II}

Jestliže se do taveniny skel přidávají oxidy kovů, které tvoří barevné křemičitany, nebo
elementární kovy, jež se atomárně rozptýlí, získávají se skla různě zbarvená. Přehled nejběžnějších
barvicích prostředků je uveden v tab. 19-1. Velmi rozmanitého zbarvení skla se dosáhne použitím
přídavku malých množství oxidů lanthanoidů.

Přírodní *jily* jsou složité mnohosložkové směsi, jejichž chemická analýza ukazuje na obsah
hliníku (Al^{III}), křemíku (Si^{IV}) a kyslíku s vodíkem (O^{2-} , OH^- , H_2O). Přítomné jsou ovšem i četné

další prvky, někdy dokonce v poměrně velkém zastoupení (Na^I , Ca^{II} , K^I , Mg^{II} , Fe^{III} , Mn^{IV} aj.). Valná část chemických látek, které vytvářejí jíly, jsou *křemičitany* a *hlinitokřemičitany* různé struktury. Ložiska a vrstvy jílu se vesměs vytvořily zvětráváním křemičitavých hornin. Mnohé z jílu mají průmyslové využití při výrobě *keramiky*, *kameniny* a *stavebních materiálů*. Jsou složkou uměle připravovaných plastických směsí, z nichž se výrobky tvarují a potom vypalují při vhodné teplotě. Vypalováním se výrazně snižuje obsah vody v materiálu a současně v něm dochází k takovým změnám struktury a krystalinity, jež znamenají zvýšení jeho mechanické pevnosti, odolnosti k vodě apod. Na tomto (značně zjednodušeně podaném) principu je založena výroba cihel, některých druhů krytiny, kameniny, hrnčířského zboží a mnohých žárovzdorných vyzdívek.

Zvláště významná je výroba technického a užitkového porcelánu, která spočívá nikoli ve zpracování jílu, nýbrž *kaolínu*. Hlavní složkou přírodního kaolínu je minerál *kaolinit* ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Opakovaným vypalováním předmětů zhotovených z vlhké plastické směsi obsahující kaolín, živec ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) a křemen vzniká bílá, málo pórovitá a v tenké vrstvě průsvitná hmota – *porcelán*.

Pálením směsi vápence (nebo CaO) a některých přírodních křemičitanů, resp. hlinitokřemičitanů (jílu, hlín, břidlic) vznikají *slinky*, obsahující především křemičitany vápenaté. Rozemletím sintrované (tj. natavené a částečně slinuté) hmoty s přídavkem vhodných příměsí se získává šedá prášková látka – *křemičitanový (portlandský) cement*, který má velký význam ve stavebnictví.

20 Bor

Bor ${}_5\text{B}$ je prvkem ze skupiny 3A periodické soustavy. Lze jej označit za polokov, avšak chemickým chováním se řadí mezi nekovy. V elementárním stavu a ve formě některých svých sloučenin má vlastnosti polovodičů.

Atomy boru mají základní *elektronovou konfiguraci* valenční sféry $2s^2 2p^1$. Proti elektronové konfiguraci helia tedy atomům boru přebývají tři elektrony a do elektronové konfigurace neonu jim pět elektronů chybí.

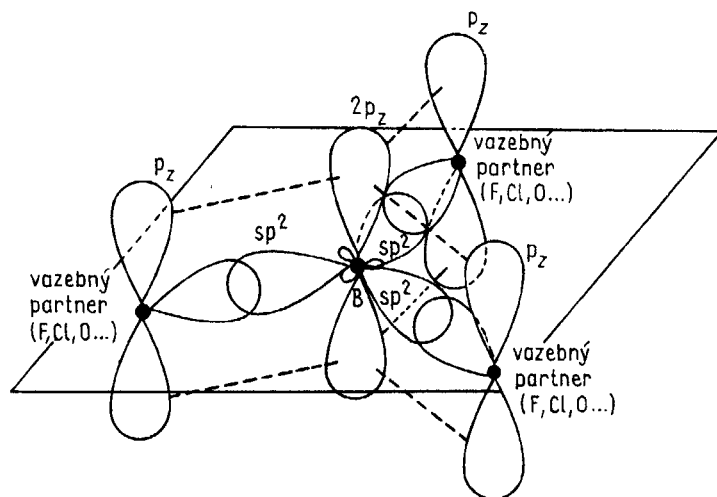
Hodnota elektronegativity atomů boru je poměrně velká (2,0) a skutečné odtržení tří valenčních elektronů (vznik kationtu B^{3+}) není realizováno ani při vazbě s neelektronegativnějšími prvky. Zcela nepravděpodobné je samozřejmě i faktické přijetí pěti elektronů atomem boru a dosažení elektronové konfigurace $2s^2 2p^6$. Bor je proto prvkem vytvářejícím výhradně jen kovalentní vazby. Malý počet elektronů ve valenční sféře a značná elektronegativita atomu boru způsobují, že jeho vazby v určitých situacích mají neobvyklý polycentrický a delokalizovaný charakter.

Chemie boru se dosti podobá chemii uhlíku. Analogii lze spatřovat především v tom, že bor je schopen řetězit své atomy (i když poněkud jiným způsobem než uhlík) a že vytváří neobyčejně rozsáhlou skupinu sloučenin s vodíkem (jsou určitou obdobou uhlovodíků). Chemické vlastnosti kyslíkatých sloučenin boru naopak velice připomínají vlastnosti analogických sloučenin křemíku.

20.1 VAZEBNÉ MOŽNOSTI BORU

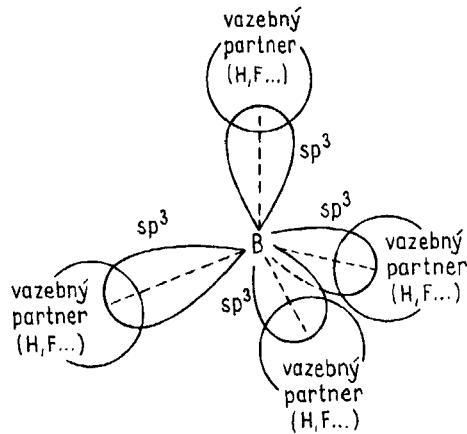
Na vazbách vytvářených atomy boru se podílejí pouze orbitály valenční sféry. Geometrie překryvu těchto orbitalů $2s$ a $2p$ s orbitály vazebných partnerů může být prakticky ve všech případech objasněna představou hybridizace sp^2 nebo sp^3 .

V případě *hybridizace* sp^2 je na atom boru koordinována trojice vazebných partnerů, s nimiž se poutá třemi planárně uspořádanými vazbami typu σ . Prázdný orbital $2p_z$ atomu boru se přitom zapojuje do tvorby delokalizované vazby π :



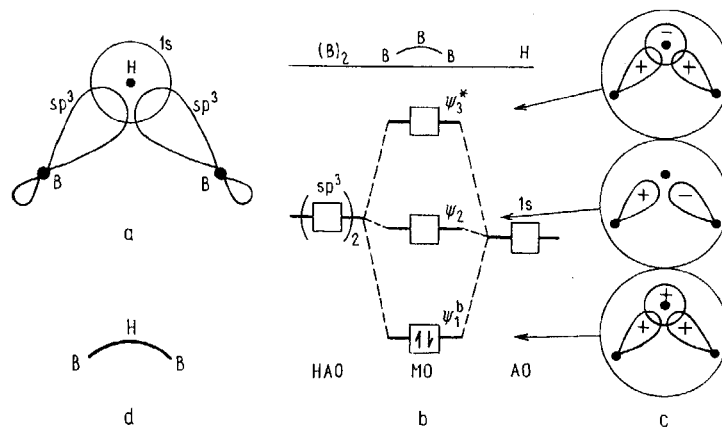
Typickým příkladem molekul s tímto vazebným uspořádáním jsou BF_3 , BCl_3 nebo anion BO_3^{3-} . V podstatě stejné je i vazebné schéma v diboritanovém aniontu $\text{B}_2\text{O}_4^{4-}$, v hexagonálním nitridu boritým BN apod. Bor je při takovémto způsobu vytváření vazeb trojvazný (z hlediska počtu vytvářených vazeb σ) a je obklopen pouze sextetem elektronů (ve vazbách σ). Uspořádání valenční sféry atomu boru je elektronově deficitní.

Při hybridizaci sp^3 je na atom boru koordinována tetraedricky čtveřice vazebných partnerů. Vazby mají do značné míry čistý charakter σ :



Tuto vazebnou situaci předpokládáme v aniontech $[\text{BH}_4]^-$ a $[\text{BF}_4]^-$, v mřížce krystalického B_2O_3 (str. 408) i v některých boritanech (str. 410). Obsazené MO vytvářejí čtveřici vazeb σ a v okolí atomu B je „normální“ uspořádání elektronů – oktet.

Oba uvedené způsoby vazby boru se realizují v jeho běžných „klasických“ sloučeninách, jejichž příklady jsme uvedli. Výzkum rozsáhlé skupiny sloučenin boru s vodíkem (boranů), jejich derivátů, a některých dalších sloučenin však ukázal, že k objasnění překvapivých atomových kon-

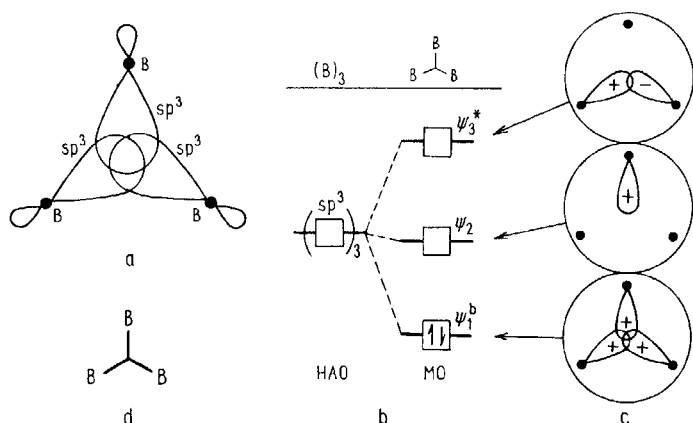


Obr. 20-1. Třístředová dvouelektronová vazba dvojice atomů B a atomu H.

a) Překryv orbitalů sp^3 atomů boru s orbitalem $1s$ atomu vodíku; b) diagram MO; c) lineární kombinace AO (HAO); d) znázornění vazby v elektronovém strukturním vzorci

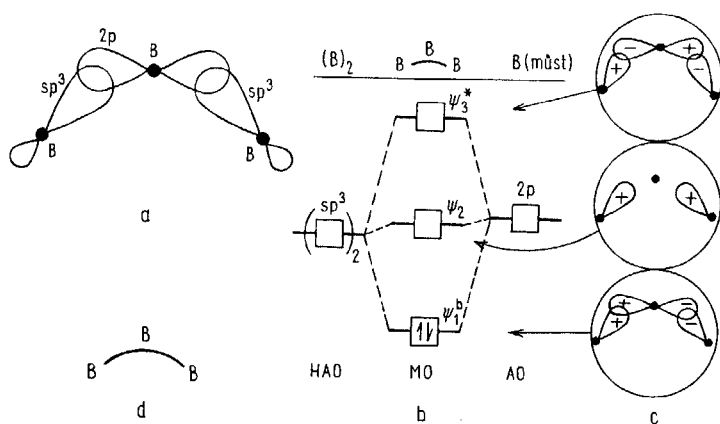
figurací, které se v nich vyskytují, je nutné připustit poněkud nezvyklé způsoby překryvu AO a HAO zúčastněných atomů. Hlubší teoretický rozbor vedl ke zjištění, že tyto představy nejsou v rozporu s principy a metodou teoretického přístupu MO-LCAO.

Dva atomy B a atom H mohou být společně poutány prostřednictvím jediného elektronového páru přítomného na MO delokalizovaného po této trojici atomů. Poněvadž jsou takto použaty tři atomy dvěma elektrony, nazývá se vazba tohoto typu *vazbou třístředovou dvouelektronovou*. Obrázek 20-1 vyjadřuje základní představy vzniku takovéto vazby. Ukazuje způsob překryvu zúčastněných AO a HAO, energetickou posloupnost vzniklých MO a lineární kombinace AO (resp. HAO), jež vedou k tvorbě MO. Trojice atomů vytváří nelineární trojúhelníkové uspořádání. Každý z atomů B přispívá k tvorbě vazby překryvem jediného hybridizovaného orbitalu sp^3 (zbylé HAO se podílejí na jiných vazbách), atom H se účastní orbitalem $1s$. Kombinací těchto tří výchozích



Obr. 20-2. Uzavřená třístředová dvouelektronová vazba trojice atomů B.

a) Překryv orbitalů sp^3 atomů boru; b) diagram MO; c) lineární kombinace HAO; d) znázornění vazby v elektronovém strukturním vzorci



Obr. 20-3. Otevřená třístředová dvouelektronová vazba trojice atomů B.

a) Překryv orbitalů sp^3 krajních atomů boru s orbitalem $2p$ můstkového atomu boru; b) diagram MO; c) lineární kombinace AO (HAO); d) znázornění vazby v elektronovém strukturním vzorci

AO vzniká trojice MO, orbitaly ψ_1^b , ψ_2 , ψ_3^* . Orbital ψ_1^b po obsazení elektronovým párem působí vazebně. Orbital ψ_2 je nevazebný a ψ_3^* protivazebný. Tyto dva orbitaly nejsou obsazeny elektrony. Oblast maximální elektronové hustoty (orbital ψ_1^b) má tvar banánu¹⁾. V symbolice elektronových strukturních vzorců se popisovaný typ vazby znázorňuje způsobem uvedeným na obr. 20-1d.

Také trojice atomů boru může být poutána obdobným typem třístředové dvouelektronové vazby. V molekulách boranů a jejich derivátů a dokonce i v dalších sloučeninách se vyskytují dvě varianty takovéto vazby.

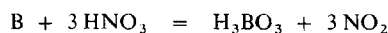
Prvá z nich je tzv. *uzavřená třístředová dvouelektronová vazba*. Je znázorněna na obr. 20-2. Tři atomy boru, jejichž jádra tvoří rovnostranný trojúhelník, interagují překryvem svých orbitalů sp^3 . Orbitály směřují do středu (těžiště) vytvářeného trojúhelníku.

Další možnost vzniku třístředové dvouelektronové vazby je ukázána na obr. 20-3. Trojúhelník tvořený atomy boru je v tomto případě rovnoramenný, středový atom zastává funkci atomu můstkového. Okrajové atomy boru se zapojují do tvorby vazby svými orbitály sp^3 , můstkový atom boru svým orbitalem $2p$. Toto pojítko se nazývá *otevřená třístředová dvouelektronová vazba*.

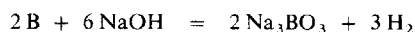
20.2 CHEMICKÉ VLASTNOSTI BORU

Krystalický elementární bor je chemicky velmi inertní. Za vyšších teplot jeho reaktivita zřetelně vzrůstá. Větší reaktivitou se vyznačuje amorfní modifikace boru.

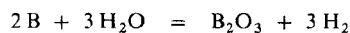
Spalováním boru v kyslíku vzniká B_2O_3 . Při teplotách nad $900^\circ C$ se bor slučuje též s dusíkem za vzniku nitridu boritého BN. S halogeny poskytuje za zvýšených teplot halogenidy boritého typu BY_3 , v obdobných podmínkách se sírou dává B_2S_3 . Nepůsobí na něj vroucí kyselina chlorovodíková ani kyselina fluorovodíková, avšak oxiduje se horkou kyselinou dusičnou nebo kyselinou sírovou:



V taveninách hydroxidů alkalických kovů se bor rozpouští za vzniku boritanů a vodíku:



Některé roztavené kovy rozpouštějí elementární bor. Přitom se buď tvoří boridy těchto kovů, nebo dochází ke vzniku slitin. Vodní párou se bor při $600^\circ C$ oxiduje na B_2O_3 za uvolnění vodíku:



Při velmi vysokých teplotách je elementární bor schopen vyredukovávat kovy z jejich oxidů, sulfidů či halogenidů a může dokonce redukovat i oxid uhelnatý a oxid křemičitý.

Příčinou malé reaktivity boru v elementárním stavu za nezvýšených teplot je jeho pevná polymerní krystalická mřížka, vystavěná z ikosaedrů B_{12} (str. 283). Nicméně stálý a energeticky výhodný systém vazeb však může bor vytvářet po sloučení s některými prvky. Značně stálé jsou sloučeniny boru s kyslíkem, dusíkem, sírou a halogeny, zejména když mají strukturu, v níž jsou na atomech boru tetraedricky koordinovány čtyři atomy vazebných partnerů. Také boridy kovů jsou stálé.

20.3 BINÁRNÍ SLOUČENINY BORU

Mezi nejdůležitější binární sloučeniny boru patří především *borany*, *boridy kovů*, *halogenidy* a *oxidy boru* a dále též sloučeniny boru s některými nekovovými prvky, zejména *sírou*, *dusíkem*, *uhlíkem* apod.

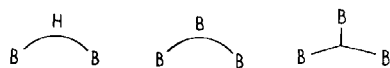
¹⁾ Vazba se proto nazývá „banánová“.

● Borany

Borany jsou sloučeniny boru s vodíkem. Svou strukturou, vazbou a reaktivitou se řadí mezi nejzajímavější chemické sloučeniny vůbec. Studium boranů se započala věda zabývat vlastně až na začátku tohoto století (Stock, 1909 až 1936). Zcela mimořádná pozornost jim byla věnována kolem roku 1942, kdy se předpokládalo, že by mohly být vhodnou výchozí látkou pro přípravu velmi těžkých sloučenin uranu a posloužit při separaci nuklidu ^{235}U (potřebného pro výrobu atomové pumy). Druhé období mimořádného zintenzivnění výzkumu boranů nastalo v 50. letech, když se uvažovalo o jejich použití jako vysoce účinných paliv pro raketové motory. Přesto, že se borany v obou uvedených funkcích nakonec neuplatnily, rozvinulo se poznání jejich neobvyklé chemie natolik, že další studium boranů začalo být velmi významné z teoretického hlediska i z hlediska jejich praktického využití v některých dalších oblastech.

Složení molekul boranů lze vyjádřit obecnými vzorci B_nH_{n-4} a B_nH_{n+6} (existují však i borany, jejichž složení těmito vzorcům neodpovídá).

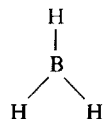
Struktura boranů je velmi neobvyklá a nemá u sloučenin jiných prvků obdobu. Mimořádnost jejich struktury je dána tím, že se v boranech uplatňují elektronově deficitní třístředové vazby. Představu vzniku těchto vazeb jsme již podrobně probrali (str. 402, 403). Elektronové strukturální vzorce boranů lze formulovat pouze tehdy, využijí-li se grafické zkratky pro vyjádření třístředových dvouelektronových vazeb (tzv. Lipscombova symbolika)



a samozřejmě též klasická symbolika běžných vazeb:



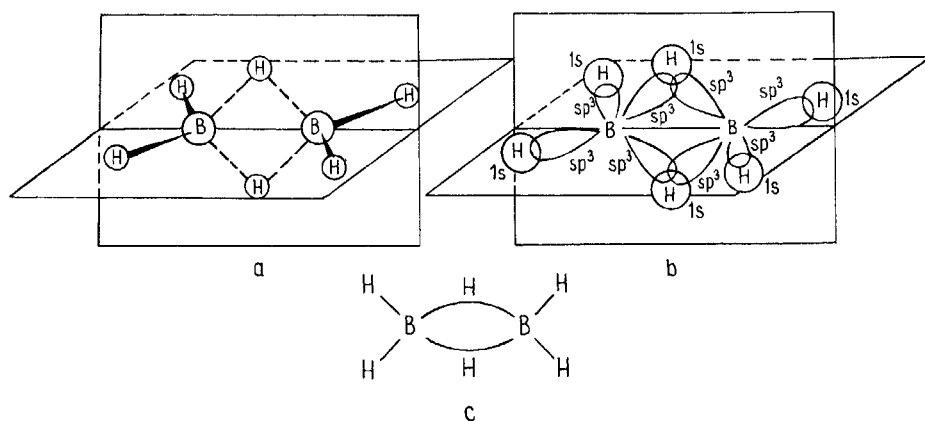
Až dosud byly nalezeny téměř tři desítky základních boranových skeletů. Pomineme-li existenci molekuly nejjednoduššího *boranu*(3) BH_3 ¹⁾, který se pouze intermediárně tvoří např. při termické fragmentaci některých vyšších boranů a není pro svou elektronově deficitní strukturu (sextet)



dostatečně stálý, je nejjednodušším stabilním boranem *diboran*(6) B_2H_6 . Geometrický a elektronový strukturální vzorec jeho molekuly spolu se znázorněním překryvu AO (HAO) je na obr. 20-4. Je vidět, že v molekule B_2H_6 se kromě čtveřice běžných vazeb $\text{B}-\text{H}$ uplatňuje i dvojice třístředových vazeb. Předpokládá se, že valenční sféra atomů boru má hybridizaci sp^3 . Molekula B_2H_6 má tvar dvojice tetraedrů spojených hranou.

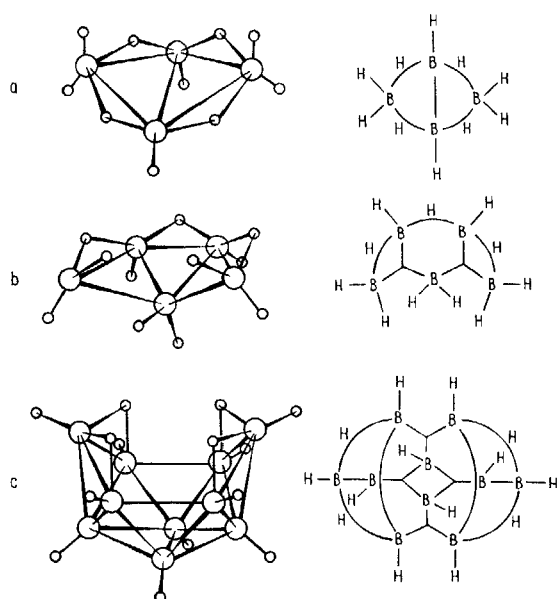
Geometrické vzorce a elektronové strukturální vzorce tří vyšších boranů jsou uvedeny na obr. 20-5. Z obrázku lze přes složitost znázorněných struktur rozeznat, že síť vazeb v molekulách boranů vytváří konkávní tvary vaničkového nebo miskového tvaru. S rostoucím počtem atomů boru v molekule se miskový tvar stále prohlubuje, až se posléze úplně uzavírá (útvary s 12 atomy boru). Vzniklý ikosaedr B_{12} se objevuje ve struktuře některých derivátů boranů a je stavební jednotkou v elementárním boru. Základní boranové skelety B_2 až B_{12} se mohou různým způsobem dále sdružovat, a to tak, že se propojí jednou nebo několika vazbami, popř. i tím, že mají některé společné atomy.

¹⁾ Arabská číslice v závorce vyjadřuje počet atomů H v molekule.



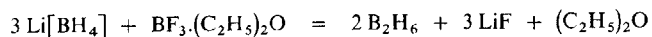
Obr. 20-4. Molekula diboranu(6).

a) Geometrický vzorec; b) překryv HAO a AO atomů boru a vodíku v molekule; c) elektronový strukturální vzorec

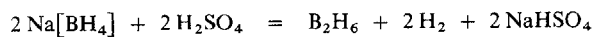


Obr. 20-5. Geometrické a elektronové strukturální vzorce některých vyšších boranů:
 a) tetraboran(10) B₄H₁₀,
 b) pentaboran(11) B₅H₁₁,
 c) dekaboran(14) B₁₀H₁₄

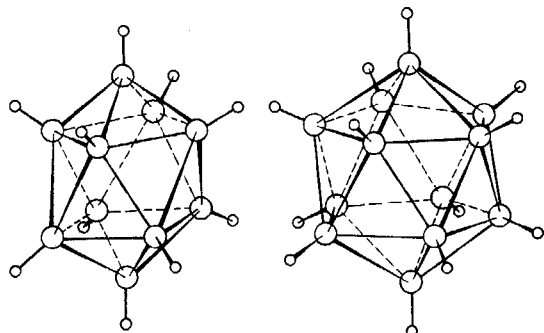
Borany lze připravit různými chemickými reakcemi. Historicky je významný rozklad boridu hořčíku kyselinami. Tvoří se směs několika nižších boranů. Není však mezi nimi nejjednodušší diboran (6). Ten lze získat např. reakcí tetrahydridoboritanu lithného s etherátem fluoridu boritého



nebo i reakcí Na[BH₄] s koncentrovanou kyselinou sírovou:



Diboran(6) je výchozí látkou pro vyšší borany. Borany o menší relativní molekulové hmotnosti jsou plynné nebo kapalné, vyšší borany (počínaje dekaboranem) jsou vesměs tuhé látky. Chemicky jsou všechny borany neobyčejně reaktivní, některé se na vzduchu samovolně zapalují. Až na výjimky se snadno hydrolyzují vodou. Poměrně značná elektropozitivita polokovového boru je příčinou, proč kovalentní vazby mezi atomy boru a vodíku mají polární charakter s elektronovou hustotou lokalizovanou do jisté míry na atomech H. Borany proto mají v některých případech dosti blízko k iontovým hydridům. Zejména koncový vodík (vazba B—H) má hydridový charakter a je příčinou výrazných redukčních vlastností mnohých boranů a jejich hydrolyzovatelnosti.



Obr. 20-6. Geometrické vzorce aniontů $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ a $[B_{12}H_{12}]^{2-}$

Naproti tomu vodík můstkový je „kyselý“ a může se odštěpit jako proton H^+ . Zánikem můstkových vazeb v molekulách boranů se vytvářejí velmi stálá uskupení atomů, jež mají záporný náboj (jsou anionty). Příkladem takových iontů je anion dekahydro-kloso-dekaboratový(2-) nebo dodekahydro-kloso-dodekaboratový(2-). Obě tyto částice znázorňuje obr. 20-6. Látky obsahující tyto anionty (např. $Na_2[B_{10}H_{10}]$, $Cs_2[B_{12}H_{12}]$) lze považovat za hydridové komplexy (str. 221).

Velmi závažným jevem, řádově rozšiřujícím již tak velmi rozsáhlý soubor základních skeletů boranů, je skutečnost, že atomy boru v těchto strukturách mohou být nahrazovány atomy jiných prvků. Vzniklé sloučeniny se nazývají *heteroborany*. Jejich existenci je dán předpoklad pro to, aby se chemie boranových sloučenin stala v budoucnu rozsahem téměř srovnatelnou s chemií organických sloučenin uhlíku. Významnou skupinu heteroboranů tvoří látky, v nichž jako heteroatomy vystupují atomy uhlíku. Označujeme je názvem *karborany*.

Výzkum boranů i heteroboranů se velmi intenzivně rozvíjí. Přinesl již mnoho pozoruhodných poznatků a umožnil i praktické využití těchto látek ve vědě a technice.

● Boridy

Binární sloučeniny boru s elektropozitivnějšími prvky, než je sám, se nazývají *boridy*. Jsou to vesměs velmi tvrdé netěkavé látky, chemicky značně nereaktivní.

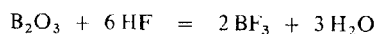
Připravují se syntézou z prvků, redukcí oxidů kovů elementárním borem, redukcí směsi oxidu kovu a oxidu boritého uhlíkem i elektrochemickými cestami.

Struktura boridů bývá velmi zajímavá. Jejich krystalová mřížka má obvykle polymerní kovalentní nebo kovalentně kovový charakter. V některých boridech se střídají atomy boru s atomy kovu nebo polokovu, v jiných případech tvoří atomy boru v mřížce kompaktní šestiatomová nebo dvanáctiatomová uskupení, řetězce či jiné obdobné útvary. Některé strukturální motivy z mřížek boridů jsou obdobou uskupení atomů boru, jež se vyskytují v boranech. Také některé vazby v boridech lze označit za elektronově deficitní třístředové vazby shodné s těmi, které jsme poznali u boranů.

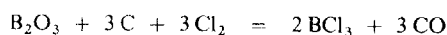
● Halogenidy boru

Základním typem sloučenin halogenů s borem jsou nízkomolekulární látky o vzorci BY_3 ($Y = F, Cl, Br, I$). Jejich molekuly jsou planární a mají tvar rovnostranného trojúhelníku. Vedle tří vazeb σ vzniklých překryvem tří orbitalů sp^2 atomů boru s orbitály p_z atomů halogenů je v molekulách halogenidů boritých přítomna též delokalizovaná vazba π (str. 401). Výrazně se vazba π uplatňuje zejména v molekule BF_3 . U ostatních halogenidů boritých je interakce π podstatně slabší.

Plynný *fluorid boritý* BF_3 lze nejlépe připravit reakcí boritanů nebo oxidu boritého s fluorovodíkem:

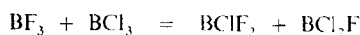


Kapalný *chlorid boritý* BCl_3 se nejčastěji získává redukční chlorací oxidu boritého při 500 °C:

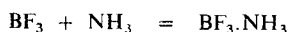


Obdobná cesta vede též k přípravě *bromidu boritého* BBr_3 .

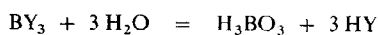
Ve směsích halogenidů boritých nebo působením halogenovodíků na halogenidy borité se tvoří též *smíšené halogenidy borité*, např.



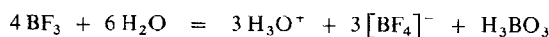
Všechny halogenidy borité jsou látky s deficitem elektronů na středovém atomu, a chovají se proto jako akceptory elektronových párů, tj. jako Lewisovy kyseliny. Běžná je tvorba aduktů halogenidů boritých s Lewisovými zásadami:



Snadno probíhá hydrolyza halogenidů boritých vodou:



Nejprudčeji hydrolyzuje BI_3 . Zřetelně pomalejší a poněkud odlišný průběh hydrolyzy zjišťujeme u BF_3 . Hydrolyzou vznikající fluorovodík se aduje na molekuly fluoridu boritého (jsou ve vodě přítomny v hydrátové formě $BF_3 \cdot H_2O$) za vzniku disociované *kyseliny tetrafluoroborité* $H[BF_4]$. Hydrolyza probíhá podle celkové rovnice



Kyselina tetrafluoroboritá je stálá jen v roztoku ve formě svého iontu, nelze ji připravit ve volném stavu. Stálé jsou však její soli – *tetrafluoroboritany*.

Halogenidy borité (zejména BF_3) našly použití v organické chemii jako významné katalyzátory.

Byla prokázána existence halogenidů boru typu B_2Y_4 , B_3Y_5 , B_4Y_6 , B_8Y_8 a $(BY)_x$. V jejich struktuře se uplatňují skupiny vzájemně propojených atomů boru, velmi obdobné těm, které jsme poznali při výkladu struktury molekul boranů.

● Oxidy boru

Stálým a běžným oxidem boru je *oxid boritý* B_2O_3 . Lze jej připravit termickou dehydratací kyseliny borité. Vzniká též spalováním boru v kyslíku.

Má polymerní charakter, a je proto málo těkavý. Ve své amorfní formě je vystavěn z trigonálně planárních atomových skupin BO_3 , jež jsou nepravidelně zřetězeny tak, že dvě sousední skupiny mají jeden společný atom kyslíku. B_2O_3 se jen obtížně převádí do krystalické formy,

v niž je vystavěn z pravidelně zřetězených tetraedrů BO₄, které opět mají společné atomy kyslíku. Oxid boritý je látka kyselé povahy. S vodou ochotně poskytuje kyselinu boritou. Lze jej redukovat jen velmi silnými redukčními činidly (Na, Mg, Al aj.). Roztavený B₂O₃ rozpouští většinu oxidů kovů za vzniku boritých skel, často různě zbarvených.

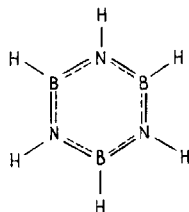
Schopnost boru tvořit rozsáhlejší uskupení a skelety s elektronově definitními vazbami mezi svými atomy se projevuje existencí řady dalších „nižších“ oxidů boru se složením přibližně odpovídajícím stechiometrickým vzorcům BO, B₄O₅, B₆O, B₁₃O₂ a B₇O.

● Sloučeniny boru s dusíkem a uhlíkem

Významnou sloučeninou boru s dusíkem je *nitrid boritý* BN. Přípravuje se reakcí BCl₃ s NH₃ a rozkladem vzniklého aduktů při 750 °C. Vzniká též přímou reakcí boru s dusíkem i některými dalšími cestami. Má výrazně polymerní charakter a ve své hexagonální formě vykazuje prakticky stejnou strukturu jako grafit. Podařilo se připravit i jeho kubickou modifikaci, která je izostrukturní s diamantem. Kubický nitrid boritý má tvrdost větší než diamant a lze jej poměrně snadno připravit ve formě až centimetrových krystalů. Je též termicky a chemicky stálejší. Tyto vlastnosti jej předurčují k rozsáhlejšímu technickému využití již v nejbližších letech.

Také nejjednodušší sloučenina boru s uhlíkem – *karbid tetraboru* B₄C – je látka chemicky odolná a vynikající mimořádnou mechanickou pevností. Její polymerní strukturu tvoří ikosaedry B₁₂ a tříčlenné lineární řetězce C₃. Tento karbid, připravovaný reakcí B₂O₃ a C v elektrické peci, nalezne pravděpodobně pro své mechanické vlastnosti významné použití v technice. Již dnes se stejně jako elementární bor uplatňuje jako retardér neutronů v jaderné technice.

Zajímavými ternárními a vyššími sloučeninami boru, obsahujícími vazby B–N, jsou sloučeniny typu *cyklo-triborazanu*(6) B₃N₃H₆ (užívá se též název „borazol“). Jeho molekula má strukturu



a je izostrukturní a izoelektronová s benzenem. Svými fyzikálními a do jisté míry i chemickými vlastnostmi se benzenu velmi podobá. Existuje i řada dalších sloučenin obdobného typu, které jsou analogii aromatických uhlovlků a jejich derivátů.

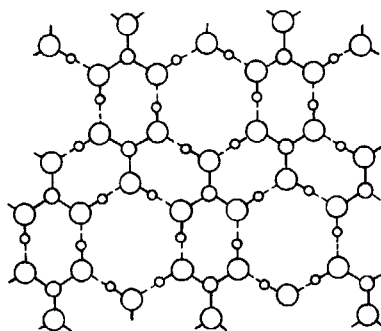
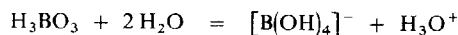
20.4 TERNÁRNÍ KYSLÍKATÉ SLOUČENINY BORU

Do této skupiny látek řadíme především kyseliny borité, boritany a některé jejich deriváty.

● Kyselina trihydrogenboritá

Lze ji získat z jejích solí vytěsněním kyselinou sírovou nebo kyselinou chlorovodíkovou. *Kyselina trihydrogenboritá* patří mezi slabé kyseliny. Nemá oxidační vlastnosti. Vyznačuje se vrstevnatou strukturou, a její krystaly jsou proto lístkovité. Zidealizovanou představu o uspořádání jediné vrstvy ve struktuře této kyseliny vidíme na obr. 20-7. Na struktuře krystalické kyseliny trihydrogenboritá je pozoruhodné, že každá molekula je do rovinné vrstvy připojena pouze šesti vazeb vodíkovým můstkem.

Kyselina trihydrogenboritá je rozpustná ve vodě. Rozpouští se do značné míry pouze molekulárně. Pokud její molekuly ionizují, děje se to většinou tak, že se nejdříve hydratují molekulou vody a ze vzniklého slabě kyselého aduktu se pak odštěpí proton. Výsledkem je vznik *tetrahydroxoboritanových aniontů* v roztoku:

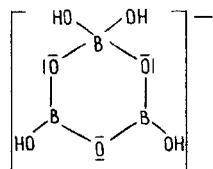


Obr. 20-7. Uspořádání vrstvy atomů ve struktuře kyseliny trihydrogenborité (o vodík, B bor a O kyslík)

V koncentrovaných roztocích kyseliny borité se uplatňuje též tvorba polyjaderných aniontů, např.:



Polyboritanové anionty mívají cyklickou strukturu; v rovnici uvedený anion *cyklo-tetrahydroxotrioxoboritanový*(1-) je uspořádán takto:



● Kyselina hydrogenboritá

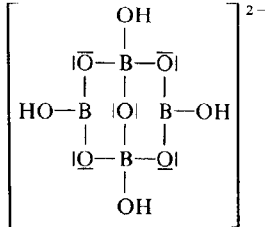
Zahříváním na teplotu kolem 180 °C odštěpuje krystalická kyselina trihydrogenboritá vodu a přeměňuje se na *kyselinu hydrogenboritou* HBO₂. Kyselina tohoto složení se vyskytuje ve třech modifikacích a má oligomerní nebo polymerní strukturu. I v její krystalové mřížce se uplatňují vazby vodíkovým můstkem. Chemickým chováním se uvedené dvě kyseliny borité od sebe téměř neliší.

● Boritany

Svým stechiometrickým složením mohou *boritany* formálně odpovídat solím kyseliny trihydrogenborité nebo kyseliny hydrogenborité. Mohou být odvozeny i od dalších hypotetických polyjaderných kyselin boritých.

V jejich struktuře se objevují buď trigonálně planární atomové skupiny BO₃, nebo tetraedrické skupiny BO₄, někdy též obojí současně. Boritany se dvěma až pěti atomy boru v jediném aniontu (který je v tomto případě nejčastěji cyklicky uspořádán) vytvářejí obvykle pravidelné krystalické uspořádání, při ještě větším počtu atomů boru v polyaniontu však již mají vzniklé látky většinou amorfni charakter (uspořádání polyaniontů nebývá cyklické, nýbrž řetězovité).

Ne všechny atomy vodíku z hypotetických polyjaderných kyselin boritých musí být při tvorbě boritanů nahrazeny kovem. Dokladem je složení a struktura velmi významného boritanu – boraxu. Podle stechiometrického vzorce $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ jej lze sice považovat za dekahydrát tetraboritanu disodného, ale podle skutečné struktury, vyjádřené funkčním vzorcem $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, je oktahydrátem tetrahydroxo-pentaoxotetraboritanu disodného čili disodnou solí hypotetické kyseliny hexahydrogen-nonaoxotetraborité $\text{H}_6\text{B}_4\text{O}_9$. Bicyklický čtyřjaderný anion obsažený ve struktuře boraxu má elektronový strukturální vzorec



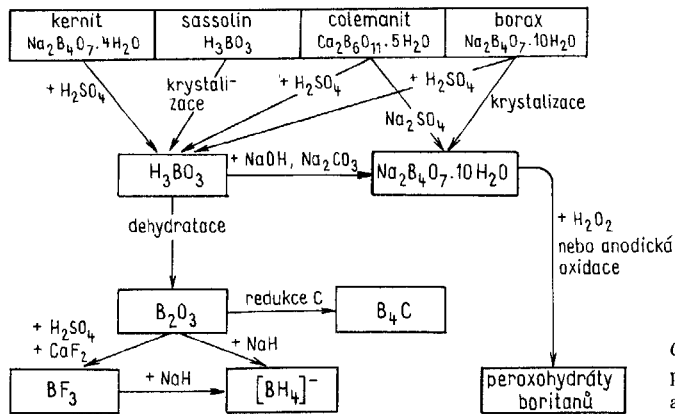
Boritany, stejně jako kyseliny borité, nemají zřetelné oxidačně-redukční vlastnosti a jen extrémně silná redukovačla je převedou na elementární bor nebo na boridy. Ve vodném roztoku boritany silně hydrolyzují a jejich roztoky mají alkalickou reakci. Taveniny boritanů, obdobně jako roztavený B_2O_3 , rozpouštějí většinu oxidů kovů a poskytují s nimi amorfní boritany (skla), které v případě přechodných kovů jsou charakteristicky zbarvené. Technicky velmi významnými deriváty kyselin boritých a boritanů jsou od nich odvozené peroxosloučeniny a zejména peroxohydráty (str. 318), jevící zřetelně oxidační účinky.

Uplatnění našly i další odvozené látky – estery kyselin boritých, thioderiváty boritanů (mají část nebo všechny atomy kyslíku nahrazeny atomy síry) a řada dalších látek.

20.5 VÝROBA A POUŽITÍ TECHNICKY VÝZNAMNÝCH SLOUČENIN BORU

Zdrojem boru a jeho sloučenin jsou především ložiska kernitu ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), sassolinu (H_3BO_3), colemanitu ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), boraxu ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) a některých dalších minerálů.

Elementární bor se uplatňuje v metalurgii jako složka některých slitin (používaných v atomových reaktorech) a při úpravě povrchu kovových součástek. Používá se též při výrobě polovodičů.

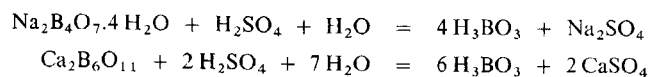


Obr. 20-8. Hlavní cesty průmyslové výroby boru a jeho sloučenin

Ze sloučenin boru jsou nejvýznamnější tyto: *kyselina trihydrogenboritá, borax, peroxohydráty boritanů, oxid boritý a fluorid boritý*. Vzdělává význam komplexních *hydridoboritanů a karbidu boru*. Přehled výrob základních sloučenin boru je uveden na obr. 20-8.

- Výroba kyseliny trihydrogenborité

Hlavní cestou výroby H_3BO_3 je rozklad přírodních boritanů kyselinou sírovou za zvýšené teploty:

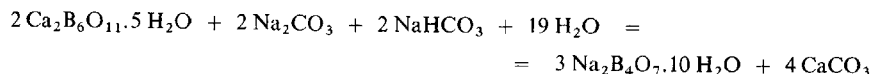


Ze sassolinu se vyrábí čistá kyselina boritá rekrystalizací.

Kyselina boritá se používá ve sklářství, v keramickém průmyslu, ve farmacii, v průmyslu potravinářském, v zemědělství a – stejně jako elementární bor – i v metalurgii. Je též meziproduktem při výrobě většiny dalších sloučenin boru.

- Výroba boritanů a peroxohydrátů boritanů

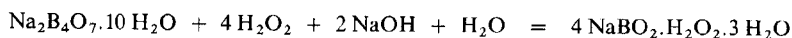
Nejdůležitější boritan, *tetraboritan sodný*, se může získávat jednoduchým čištěním přírodního boraxu nebo jiných tetraboritanů. Často se též při výrobě boraxu vychází z colemanitu, který se rozkládá roztokem uhličitanu nebo síranu sodného:



Borax lze stejně jako některé jiné boritany připravovat též prostou neutralizací kyseliny borité hydroxidem nebo uhličitanem sodným.

Významné použití má borax při výrobě skla, smaltů a glazur. Borax a další boritany jsou důležitými změkčovadly vody, popř. detergenty. Rozsáhlé je uplatnění boraxu a boritanů při výrobě pracích prostředků a v metalurgii (svaření).

Významnou látkou je *peroxohydrát boritanu sodného* o složení vyjádřeném stechiometrickým vzorcem $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Vyrábí se reakcí boraxu s alkalickým vodným roztokem peroxidu vodíku:



Látka je silné oxidovadlo, je vynikajícím bělicím prostředkem. Uplatňuje se v textilním průmyslu, při výrobě pracích prostředků a též v lékařství a v kosmetice.

- Výroba oxidu boritého

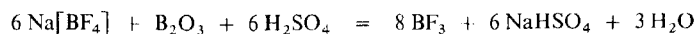
Oxid boritý se získává prostou dehydratací kyseliny trihydrogenborité při teplotách kolem 450°C . Slouží zejména k výrobě boritanů a některých dalších boritých sloučenin. Uplatnění nachází též ve sklářství. Jinak má stejné použití jako kyselina trihydrogenboritá.

- Výroba fluoridu boritého

K jeho syntéze se užívá řada různých chemických postupů. Běžná je výroba z boraxu působením fluorovodíku a koncentrované kyseliny sírové



nebo zahříváním tetrafluoroboritanu sodného s oxidem boritým a koncentrovanou kyselinou sírovou:



Plynný BF_3 se distribuuje buď stlačený v ocelových tlakových nádobách, nebo ve formě svých adičních sloučenin s některými rozpouštědly (vodou, etherem aj.). Nejrozsáhlejší použití má v organické syntéze jako katalyzátor při polymeračních, acylačních a alkylačních reakcích.

● Výroba komplexních hybridoboritanů

K nejdůležitějším z nich patří *tetrahydridoboritan sodný* a *tetrahydridoboritan lithný* a některé jejich *alkylderiváty* a *alkoxyderiváty*. Připravují se reakcí hydridu sodného nebo hydridu lithného s oxidem boritým, fluoridem boritým nebo s borany. Komplexní hydridoboritany jsou důležitými hydrogenačními a redukčními činidly v organické syntéze.

21 Symetrie molekul a krystalových mřížek

V předchozích kapitolách jsme se na mnoha místech setkali s pojmem atomová konfigurace, resp. tvar molekuly. Letmo jsme se seznámili též s představou krystalové mřížky a uvědomili si její geometricky vysoce pravidelnou strukturu.

Nyní se budeme stručně zabývat otázkami *symetrie* čili *souměrnosti* všech takovýchto prostorových útvarů.

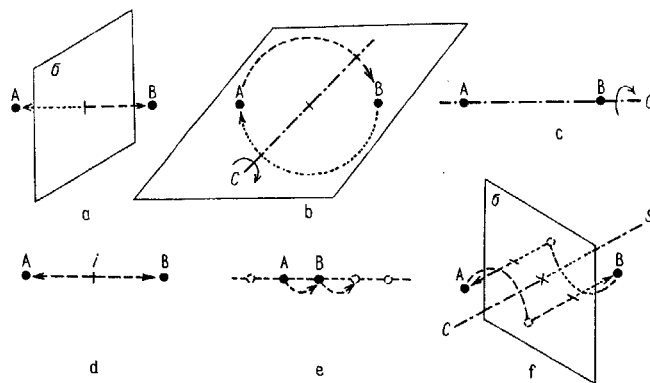
21.1 POJEM SYMETRIE

Jestliže nějaký prostorový útvar tvořený souborem bodů může být geometricky transformován tak, aby po uskutečnění transformace *nově vzniklý stav (obraz)* jako celek nebyl rozlišitelný od *stavu původního (vzoru)*, říkáme, že útvar je vzhledem k této transformaci *symetrický*. Geometrická transformace sama se přitom nazývá *operace symetrie*.

● Operace symetrie

Dvojice bodů A a B na obr. 21-1a je útvar, který je symetrický k operaci „zrcadlení v rovině σ “. Rovina σ musí být kolmá na úsečku AB a musí procházet jejím středem. Nepřihlížíme-li k označení obou bodů, je zřejmé, že dvojice bodů před zrcadlením i po něm, kdy si oba body vyměnily místa, jsou nerozlišitelné.

Dvojice bodů A a B (obr. 21-1b) je symetrickým útvarem též ve vztahu k další operaci symetrie, „rotaci kolem osy C o úhel 180° “. Osa prochází středem úsečky AB a je na ni kolmá¹⁾. Osa rotace C , která by procházela bodem A i bodem B , by umožňovala provedení operace symetrie „rotace kolem osy C o libovolný úhel“ (obr. 21-1c). Tato operace ponechává body A a B beze změny.



Obr. 21-1. Operace symetrie provedené s dvojicí bodů A a B :
a) zrcadlení v rovině σ ,
b) a c) rotace kolem osy C ,
d) inverze podle bodu i ,
e) translace (v nekonečné řadě bodů), f) rotace kolem složené osy S

¹⁾ Je zřejmé, že dvojice bodů A a B má nekonečný počet takovýchto os rotace.

Další vhodnou operací symetrie, použitelnou na dvojici bodů A a B , je „inverze podle bodu i “. Bod i přitom leží ve středu úsečky AB a operace značí takovou transformaci, při níž zobrazovanému bodu jako vzoru odpovídá jeho obraz tak, že spojnice vzoru a obrazu prochází bodem i a je jím půlena (obr. 21-1d).

Jestliže body A a B budou součástí nekonečného souboru bodů ležících na přímce v ekvidistantním uspořádání (obr. 21-1c), je možnou operací symetrie též posouvání bodů po této přímce o jejich vzájemnou vzdálenost AB nebo o její násobek. Tato operace se nazývá „translace“.

Z důvodů, které vyplynou teprve po důkladnějším seznámení s matematickým aparátem používaným k vyjadřování a popisu souměrnosti útvarů, se za operaci symetrie považuje i tzv. „identita“, což je prostě ponechání výchozího stavu. Při této operaci se každý bod tvaru stává svým vlastním obrazem.

Jsou ještě další, poněkud složitější operace symetrie, jež jsou ve skutečnosti složeny z uvedených jednoduchých operací.

Například pro dvojici bodů A a B je symetrickou operací „rotace kolem osy C o úhel 180° a následné zrcadlení v rovině σ kolmé na osu C “. Osa C přitom prochází středem úsečky AB a svírá s ní libovolný obecný úhel. Rovina σ také prochází středem úsečky AB a je na osu C kolmá (obr. 21-1f). Kratší a běžnější název pro tuto symetrickou operaci zní „rotace kolem složené osy“. Je zřejmé, že je složena z operace „rotace“ a operace „zrcadlení“.

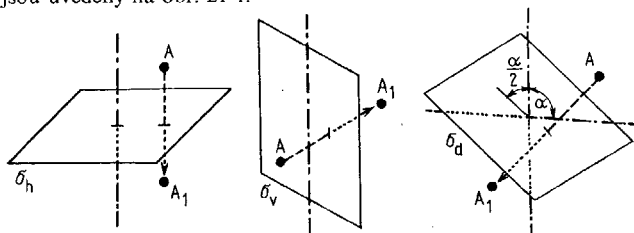
V nekonečných souborech pravidelně uspořádaných bodů se mohou uplatňovat složité operace symetrie vytvářené kombinací operace „translace“ s některou z dalších jednoduchých operací. Například kombinací translace s jednoduchou rotací vznikají tzv. „šroubové rotace“, kombinací translace s jednoduchým zrcadlením dostáváme tzv. „posunuté zrcadlení“.

Je důležité si uvědomit, že všechny operace symetrie s výjimkou translace a s výjimkou složených operací, v nichž je translace obsažena, mají jednu zcela charakteristickou vlastnost: Nejméně jeden bod prostoru zůstává při jejich aplikaci nezměněn, tj. zobrazuje se sám na sebe. Při zrcadlení nemění polohu žádný z bodů, které leží v rovině zrcadlení. Při rotaci neopouští své místo v prostoru body ležící na ose rotace. V případě inverze zobrazuje se sám na sebe pouze bod i . Symetrie útvarů, k jejichž popisu není třeba operace translace, se proto nazývá *bodová symetrie*. Typickými představiteli útvarů tohoto typu jsou jednoduché molekuly a ionty, geometrická tělesa s konečným počtem vrcholů, hran a stěn, a tedy i ideálně vyvinuté krystaly, a mnohé další pravidelné tvary, vyskytující se v přírodě.

Naproti tomu k popisu symetrie vnitřní struktury krystalů tvořené nekonečnými řadami, rovinami a sítěmi atomů nebo iontů se vždy musí využít i operace translace, jež neponechává žádný bod v původní poloze. Symetrie tohoto druhu se proto označuje názvem *symetrie prostorová*.

● Prvky symetrie

K vyjádření souměrnosti určitého útvaru se častěji než výčet operací symetrie používá výčet tzv. *prvků symetrie*. Prvky symetrie jsou jednotlivé roviny, osy a body, které lze na daném útvaru úspěšně využít k provedení operací symetrie, tedy roviny, osy a střed symetrie, jejichž příklady jsou uvedeny na obr. 21-1.



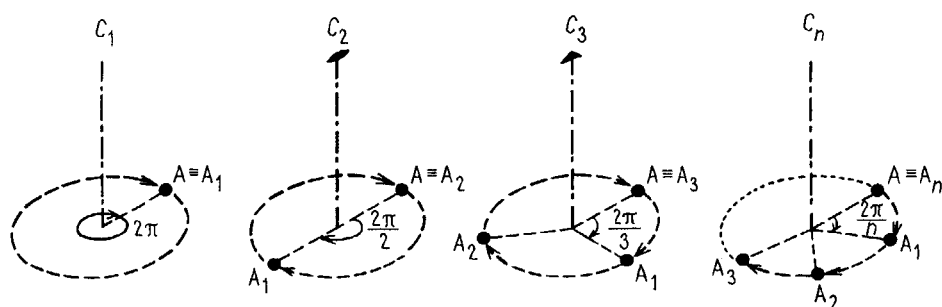
Obr. 21-2. Značení rovin symetrie podle jejich polohy k hlavní ose. Na základě dohody je hlavní osa (črčkovaně) vždy svislá. Jsou znázorněny transformace bodu A do bodu A_1 .

Roviny symetrie umožňují provádět symetrickou operaci „zrcadlení“. Označují se symbolem σ . Podle jejich orientace k tzv. hlavní ose útvaru se tento symbol doplňuje indexem h, v nebo d (horizontální, vertikální, diagonální). Náznornou představu ukazuje obr. 21-2.

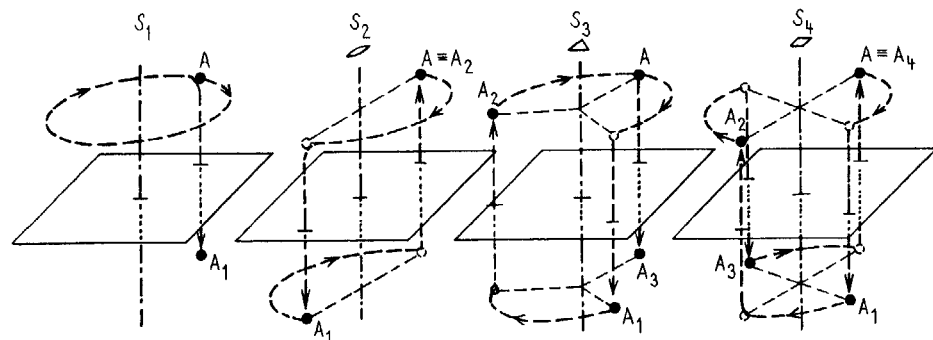
Osy symetrie generují symetrickou operaci „rotace“.

Jednoduché osy symetrie označujeme C a rozlišujeme je podle jejich tzv. četnosti, tj. podle toho, kolikrát se musí symetrická operace „rotace“ opakovat, aby obraz každého bodu geometrického útvaru nakonec splynul se svým původním vzorem. Tak např. osa symetrie C z obr. 21-1b je dvojitá, neboť dvojici bodů A a B je třeba pootočit dvakrát o úhel $2\pi/2$, aby se oba body vrátily do původní polohy¹⁾. Obdobně osa vyjadřující symetrickou operaci „rotaci o úhel $2\pi/3$ “ bude trojitá. Zcela obecně tedy platí, že osa symetrie, kolem níž se útvar otočí o úhel $2\pi/n$ je osou n -četnou. Četnost os vyjadřujeme číselným indexem. Osy, o nichž jsme právě hovořili, budou mít tedy značení C_2 , C_3 a C_n . Zvláštními případy os symetrie jsou osy C_1 a C_∞ . Operací symetrie podle osy C_1 je rotace o úhel $2\pi/1$. Vede k návratu všech bodů útvaru na původní místo, a je tedy prvkem symetrie, s jehož pomocí uskutečníme operaci identity. Osa symetrie C_∞ je osa, kolem níž může útvar rotovat o libovolný úhel $2\pi/n$ ($n \rightarrow \infty$) a vznikající obrazy jsou od původního vzoru nerozlišitelné.

Osy symetrie různé četnosti a obrazy A_1, A_2, \dots bodu A transformovaného podle těchto os jsou znázorněny na obr. 21-3.



Obr. 21-3. Četnost os symetrie. Je znázorněna postupná transformace bodu $A \rightarrow A_1 \rightarrow \dots$ při aplikaci jednotlivých operací „rotace kolem osy dané četnosti“



Obr. 21-4. Složené osy symetrie S_1, S_2, S_3 a S_4 a transformace bodu $A \rightarrow A_1 \rightarrow \dots$ při n -násobné aplikaci těchto os (n je četnost osy)

¹⁾ V úvahách o četnosti os tedy vlastně upouštíme od představy úplné zaměnitelnosti bodů a přihlížíme k jejich značení.

Složené osy symetrie se značí písmenem S s číselným indexem, který značí jejich četnost. Vyjadřují složené operace symetrie, při nichž je útvar transformován nejprve rotací kolem jednoduché osy symetrie (její četností je určena četnost složené osy) a pak nastává zrcadlení v rovině na osu kolmou. Postupné transformace bodu A při aplikaci operací rotace kolem složených os S_1 až S_4 jsou znázorněny na obr. 21-4. Je vidět, že rotace kolem složené osy S_1 je vlastně totožná s jednoduchým zrcadlením v rovině. Aplikace osy S_2 má na body útvaru stejný účinek jako inverze podle bodu i . Zajímavé jsou rozdíly v poloze obrazů A_n bodu A po aplikaci n operací složené osy S_n v případě, kdy n je číslo sudé, a v případě, kdy je liché. Pouze pro suda n je bod A_n totožný s bodem A . Pro liché číslo n nastává ztotožnění až po uskutečnění $2n$ symetrických operací.

Střed symetrie se označuje i je prvkem potřebným k uskutečnění operace „inverze podle bodu i “. Zobrazení libovolného bodu v prostoru pomocí středu symetrie i je ekvivalentní jeho zobrazení pomocí libovolné osy S_2 , která bodem i prochází.

Všechny dosud uvedené prvky symetrie lze označit za prvky symetrie bodové. Mimoto samozřejmě existují prvky prostorové symetrie (str. 415). Tvoří je jednak část prvků symetrie bodové, jednak další prvky, pro prostorovou symetrii specifické. Za takové lze považovat *šroubovou osu symetrie* (o četnosti 2, 3, 4 a 6) a *rovinu posunutého zrcadlení*. Podrobnějším a názornějším objasněním posledně jmenovaných prvků prostorové symetrie se zde nebudeme zabývat, protože k výkladu souměrnosti a struktury krystalových mřížek použijeme jiný postup než představy prostorové symetrie.

21.2 BODOVÁ SYMETRIE MOLEKUL A IONTŮ

Bodovou symetrií molekul, resp. iontů se rozumí *symetrie atomové konfigurace těchto částic*, tedy prostorových útvarů tvořených souborem atomových jader. Přitom se atomová jádra považují za hmotné body. Z hlediska operací symetrie jsou zaměnitelná pouze jádra atomů téhož prvku.

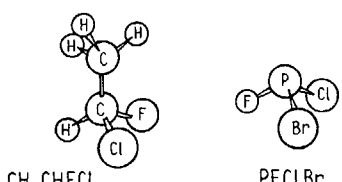

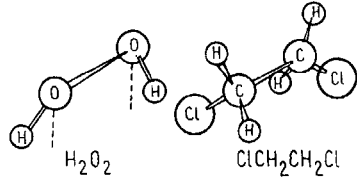

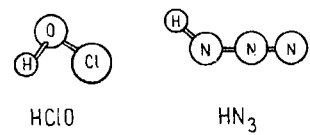
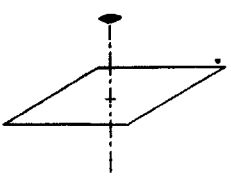
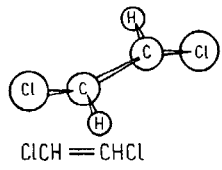
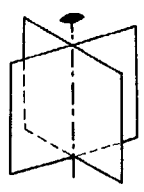
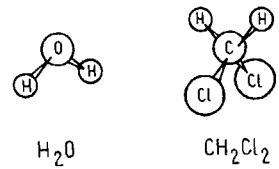
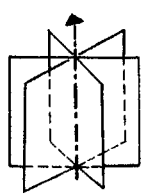
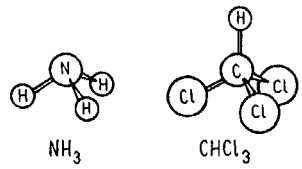
Při analýze souměrnosti molekuly se vždy předpokládá, že jádra atomů jsou v rovnovážných polohách, a nepřihlíží se k jejich tepelnému pohybu. Jinak řečeno, při úvahách o symetrii molekul a jiných atomových skeletů *považujeme délku vazeb mezi atomy a vazebné úhly za neměnné*.

Určit bodovou symetrii molekuly nebo iontu (a samozřejmě i jakéhokoliv jiného prostorového útvaru) znamená vyhledat všechny jejich prvky bodové symetrie. Můžeme postupovat tak, že na modelu molekuly, na jejím náčrtku nebo jen v představě zjistíme, kterými prvky symetrie se vyznačuje. Jednodušší však je použít metodu analogie a uvážit, která z molekul známé symetrie je *izomorfní* (a tedy *izosymetrická*) s molekulou, jejíž souměrnost zkoumáme.

Kdybychom takto analyzovali symetrii většího počtu reálných molekul, zjistili bychom při pečlivém postupu, že kombinace nalézáných prvků symetrie u jednotlivých útvarů nejsou nahodilé a libovolné a že jejich počet je omezený. Mohli bychom si též povšimnout toho, jak přítomnost určité dvojice prvků bodové symetrie v některých vzájemných polohách vždy vyvolá (generuje) přítomnost třetího prvku, popř. bychom našli ještě další zákonitosti. To vše vyplývá z toho, že určité soubory prvků bodové symetrie se chovají jako tzv. *matematické grupy*. K popisu souměrnosti se proto používá zvláštní matematický aparát, který se uplatňuje všude tam, kde se symetrie používá, zejména např. v kvantově mechanických výpočtech parametrů molekul, při analýze jejich vibračního pohybu, při analýze interakce molekul s elektromagnetickým zářením, při úvahách o reaktivitě částic atd.

Chceme-li vyjádřit symetrii určité molekuly, neuvádíme obvykle všechny prvky bodové symetrie, jimiž se molekula vyznačuje, nýbrž pouze symbol značící tzv. *bodovou grupu symetrie*, do níž molekula patří. Tab. 21-1 uvádí běžné bodové grupy symetrie a příklady molekul, které tuto symetrii mají. Tabulka zdaleka není úplná, ale grupy v ní uvedené popisují symetrii většiny běžných

Tabulka 21-1. Symetrie běžných jednoduchých molekul

Symbol grupy	Prvky symetrie	Vzájemná poloha prvků symetrie	Příklady tvaru molekul
\mathcal{E}_1	identita		 <chem>CH3CHFCl</chem> <chem>PFClBr</chem>
\mathcal{E}_2	1 osa C_2		 <chem>H2O2</chem> <chem>ClCH2CH2Cl</chem>
\mathcal{E}_s	1 rovina σ		 <chem>HClO</chem> <chem>HN3</chem>
\mathcal{E}_{2h}	1 osa C_2 1 rovina σ_h 1 střed i		 <chem>ClCH=CHCl</chem>
\mathcal{E}_{2v}	1 osa C_2 2 roviny σ_v		 <chem>H2O</chem> <chem>CH2Cl2</chem>
\mathcal{E}_{3v}	1 osa C_3 3 roviny σ_v		 <chem>NH3</chem> <chem>CHCl3</chem>

Tabulka 21-1. Pokračování

Symbol grupy	Prvky symetrie	Vzájemná poloha prvků symetrie	Příklady tvaru molekul
$D_{\infty v}$	1 osa C_{∞} ∞ rovin σ_v		 HCN N ₂ O
D_{2d}	1 osa S_4 ($\equiv C_2$) 2 osy C_2 2 roviny σ_d		 CH ₂ =C=CH ₂
D_{2h}	3 osy C_2 3 roviny σ 1 střed i		 CH ₂ =CH ₂ Al ₂ Cl ₆
D_{3h}	1 osa C_3 3 osy C_2 3 roviny σ_v 1 rovina σ_h		 BF ₃ C ₆ H ₆
D_{4h}	1 osa C_4 ($\equiv C_2$) 4 osy C_2 4 roviny σ_v 1 rovina σ_h 1 střed i		 [Ni(CN) ₄] ²⁻ C ₄ H ₄ ²⁻
D_{5h}	1 osa C_5 5 os C_2 5 rovin σ_v 1 rovina σ_h		 IF ₇ C ₅ H ₅ ⁻

Tabulka 21-1. Pokračování

Symbol grupy	Prvky symetrie	Vzájemná poloha prvků symetrie	Příklady tvaru molekul
D_{6h}	1 osa $C_6 (= C_3 = C_2)$ 6 os C_2 6 rovin σ_v 1 rovina σ_h 1 střed i		
$D_{\infty h}$	1 osa C_{∞} ∞ os C_2 ∞ rovin σ_v 1 rovina σ_h 1 střed i		
T_d	3 osy $S_4 (= C_2)$ 4 osy C_3 6 rovin σ_d		
O_h	4 osy $S_6 (= C_3)$ 3 osy $C_4 (= C_2)$ 6 os C_2 9 rovin σ 1 střed i		

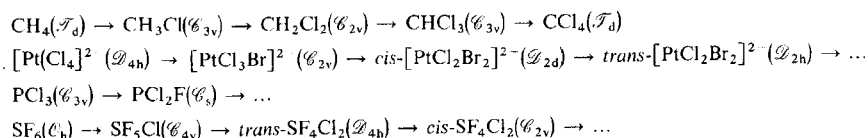
molekul. Označení bodových grup symetrie, použité v tabulce, se nazývá Schönfliesova symbolika. Užívá se zejména v chemických disciplínách, méně běžná je při popisu symetrie krystalů.

Tomu, kdo si chce procvičit formální určování symetrie molekul, jejichž atomová konfigurace je známa, lze doporučit, aby pomocí tab. 21-1 splnil tyto úkoly:

a) Vyhledat prvky symetrie, popř. bodové grupy symetrie jednoduchých geometrických útvarů a těles – úsečka ($D_{\infty h}$), obecný trojúhelník (C_3), rovnoramenný trojúhelník (C_{2v}), rovnostranný trojúhelník (D_{3h}), čtverec (D_{4h}), obdélník (D_{2h}), kosočtverec (D_{2h}), kosodélník (C_{2h}), pravidelný n -úhelník (D_{nh}), trigonální pyramida (C_{3v}), tetragonální pyramida (C_{4v}), trigonální bipyramida (D_{3h}), tetragonální bipyramida (D_{4h}), tetraedr (T_d), oktaedr (O_h), kužel ($C_{\infty v}$), válec ($D_{\infty h}$) aj.

b) Určit symetrii běžných idealizovaných tvarů, vyskytujících se v přírodě – lidské tělo (C_s), většina savců (C_s), většina ryb, ptáků, hmyzu (C_s), dešťová kapka ($C_{\infty v}$), vejce ($C_{\infty v}$), ulita hlemýžďe (C_1) atd.

c) Nalézt změny symetrie v řadách molekul vznikajících postupnou náhradou některých atomů atomy jinými, např.



21.3 SYMETRIE KRYS TALŮ A KRYS TALOVÝCH MŘÍŽEK

Ideálně vyvinuté krystaly mají zpravidla tvar poměrně pravidelných geometrických těles. Úhly svírané určitou dvojicí sousedních ploch na povrchu krystalů chemického jedince jsou neměnné a nezávislé ani na velikosti krystalu, ani na tom, jak dokonale je vyvinut. Toto pravidlo se nazývá „zákon stálosti hran krystalů“. Zejména v minulosti měl významné použití v mineralogii, neboť zjišťováním těchto úhlů bylo možno identifikovat krystaly minerálů.

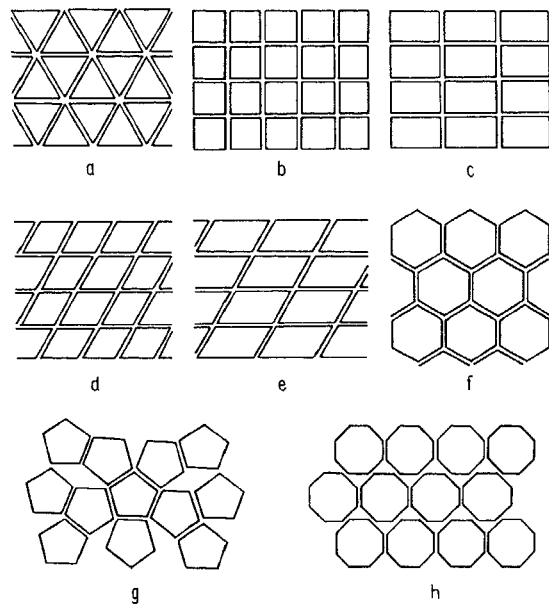
Chceme-li popsat geometrii určitého ideálního krystalu, představujeme si obvykle, že v krystalu je umístěn osový kříž tak, že počátek souřadného systému je v těžišti a polohy os a jimi svírané úhly jsou přizpůsobeny (str. 423) celkovému tvaru krystalu. Každá plocha na povrchu krystalu pak buď přímo, nebo v prodloužení vytíná na všech třech osách úseky – tzv. *parametry* – které ji charakterizují. Přitom platí, že *parametry každé plochy krystalu jsou racionálními násobky parametrů ostatních ploch*. Tuto skutečnost vyjadřuje „zákon racionality parametrů krystalových ploch“. V důsledku jeho platnosti může být každá přirozená plocha na povrchu krystalu i libovolná rovina představovaná atomy uvnitř krystalu vyjádřena skupinou (při použití tří os trojicí) celých čísel – tzv. *Millerových indexů*.

Oba uvedené zákony platí proto, že krystaly mají vysoce pravidelnou vnitřní strukturu, v níž se pravidelně opakuje poměrně jednoduchý, často jen několikaatomový motiv – *základní (elementární) buňka*. Pravidelný a geometricky poměrně velmi přesně specifikovaný tvar krystalů je tedy makroskopickým projevem a odrazem mikrostruktury krystalických tuhých látek.

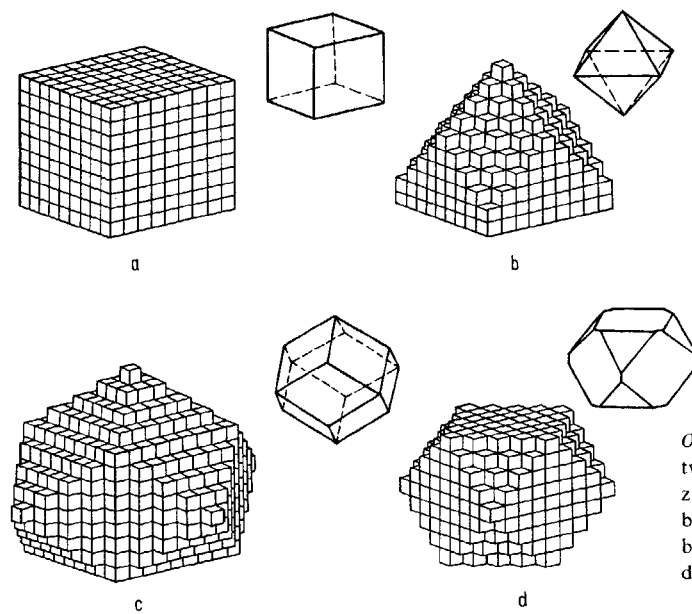
● Krystalografické soustavy a oddělení

Zkoumání symetrie minerálů a krystalů všech uměle připravených chemických látek vedlo k zajímavému zjištění, že při popisu jejich bodové symetrie se vždy vystačí s prvky symetrie σ , $S_2 \equiv i$, C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_6 , S_3 a S_4 . Ostatní prvky se v symetrii vnějšího tvaru krystalů nikdy neuplatňují. Uvědomíme-li si, že krystal je vybudován ze základních buněk podobně jako např. zed domu z cihel, tedy jejich mnohonásobným opakováním v prostoru, a že všechny tyto buňky musí být v prostoru orientovány stejným způsobem a přitom je musí dokonale vyplňovat, stává se nám uvedené zjištění pochopitelným. Buňky totiž mohou mít pouze tvar takových geometrických těles, jako je např. krychle, kvádr, pravidelný trojboký hranol nebo šikmý hranol s čtvercovou, kosočtvercovou nebo kosodélníkovou základnou, jimiž lze při vhodném způsobu uložení vyplnit prostor bez mezer. Tuto vlastnost nemají např. hranoly se základnou tvořenou pravidelným pětiúhelníkem, osmiúhelníkem aj. Z obr. 21-5 je zřejmé, že rovnostranné trojúhelníky, čtverce, obdélníky, kosočtverce, kosodélníky i šestiúhelníky mohou skutečně beze zbytku vyplnit rovinu, avšak u pětiúhelníků, sedmiúhelníků a osmiúhelníků to již možné není. Poněvadž se tedy osy C_5 a C_n ($n > 6$) nemohou objevit při popisu symetrie základní buňky krystalu, nemohou být přítomny ani v grupě symetrie krystalu jako celku. Omezení počtu prvků bodové symetrie krystalů vede k omezení počtu grup, do kterých lze tyto prvky kombinovat. Existuje proto pouze 32 krystalografických oddělení, sdružujících se do 7 krystalografických soustav.

Krystalografické soustavy a jejich jednotlivá oddělení by sice bylo možno definovat podle obsahu prvků symetrie, ale běžnější je použít k jejich charakterizaci osový kříž a délky hran elementární buňky. To v konečném důsledku znamená, že se souměrnost krystalů v běžné chemické praxi nevyjadřuje jejich příslušností ke grupě symetrie, nýbrž pouze určením příslušnosti krystalu do jedné ze sedmi krystalografických soustav.

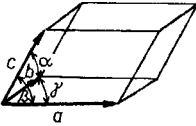
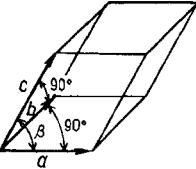
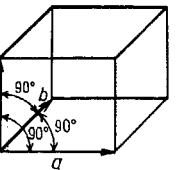
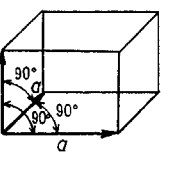
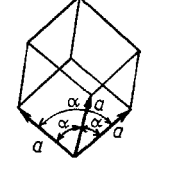
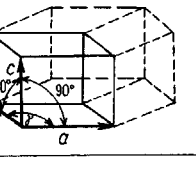
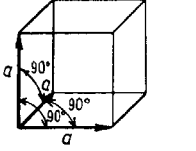


Obr. 21-5. a) až f) Pravidelné n -úhelníky, které při vhodném těsném způsobu přiložení vytvářejí celistvou rovinnou plochu. g) a h) Pravidelné n -úhelníky, u nichž takovýto způsob přiložení neexistuje



Obr. 21-6. Vznik různých tvarů krystalu výstavbou z elementárních krychlí. a) Krychle; b) oktaedr; c) dodekaedr; d) průnik krychle s oktaedrem

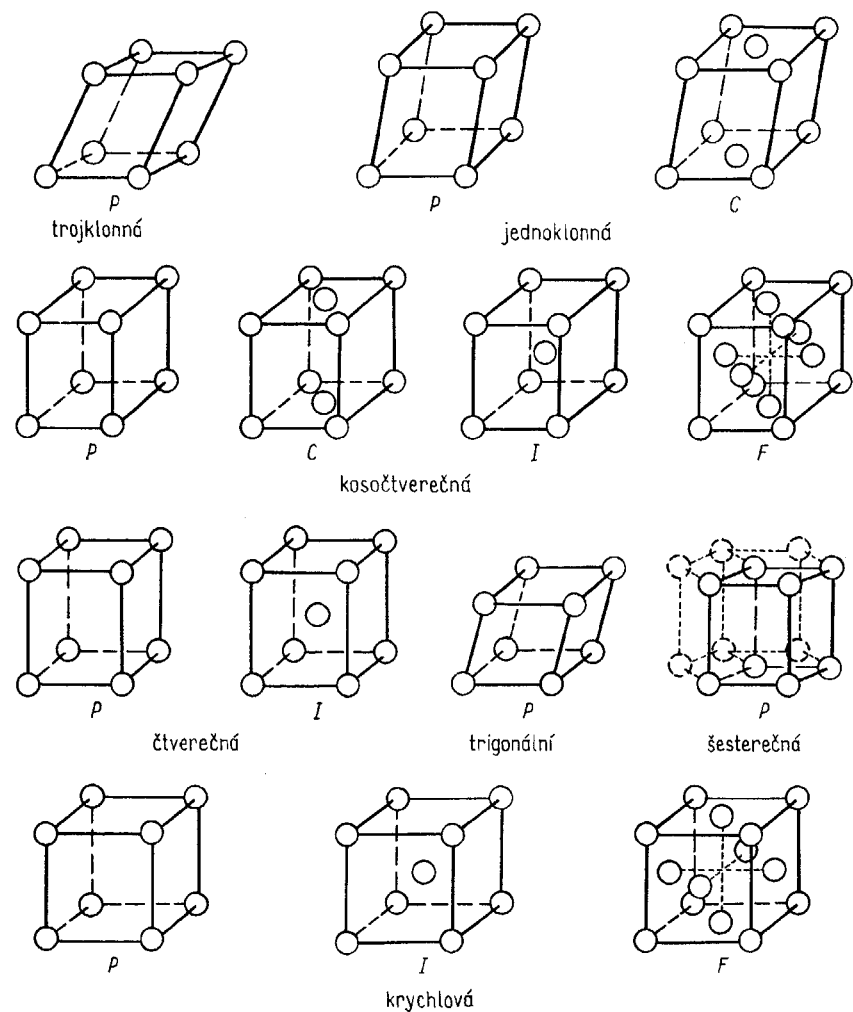
Tabulka 21-2. Krystalografické soustavy

Soustava	Elementární buňka	Parametry elementární buňky	Příklady
trojklonná (triklinická)		$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	H_3BO_3 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ $K_2Cr_2O_7$
jednoklonná (monoklinická)		$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	S (modifikace β) $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ $FeSO_4 \cdot 7H_2O$
kosočtverečná (rombická)		$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	S (modifikace α) $CaSO_4$ $MgSO_4 \cdot 7H_2O$
čtverečná (tetragonální)		$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	TiO_2 (rutil) $CaWO_4$ $CuFeS_2$
trigonální (romboedrická)		$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	SiO_2 (β) Al_2O_3 $CaCO_3$ (kalcit)
šesterečná (hexagonální)		$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	C (grafit) Mg SiO_2 (α) ZnS (wurtzit)
krychlová (kubická)		$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	C (diamant) NaCl CaF_2 Cu ZnS (sfalerit)

Přehled krystalografických soustav je uveden v tab. 21-2. Jsou v ní znázorněny tvary jednoduchých elementárních buněk, z nichž musí být krystal patřící do příslušné soustavy vystavěn, a uvádí též vzájemnou polohu os a relace délek elementárního rovnoběžnostěnu.

Vnější tvar krystalů, přestože musí splňovat zákon stálosti hran a zákon racionality parametrů krystalových ploch, je velmi proměnný. Vše závisí na tom, kterými plochami je tvar krystalu z prakticky nekonečného počtu elementárních buněk vymezen. Například krystaly látky patřící do krychlové soustavy mohou mít tvar krychle, oktaedru, dodekaedru aj. Mohou mít i tvar, který je kombinací (průnikem) uvedených jednoduchých tvarů. Stěny krystalu (krystalové plochy) totiž nemusí být vždy omezeny jen stěnami základních buněk, nýbrž mohou být tvořeny i jejich hranami nebo vrcholy. Názorně nám tuto podstatu výstavby krystalů ukazuje obr. 21-6. Obdobná situace nastává při výstavbě krystalů z elementárních buněk ve všech dalších krystalografických soustavách.

Tabulka 21-3. Soubor čtrnácti elementárních Bravaisových buněk



● Základní buňky krystalových mřížek

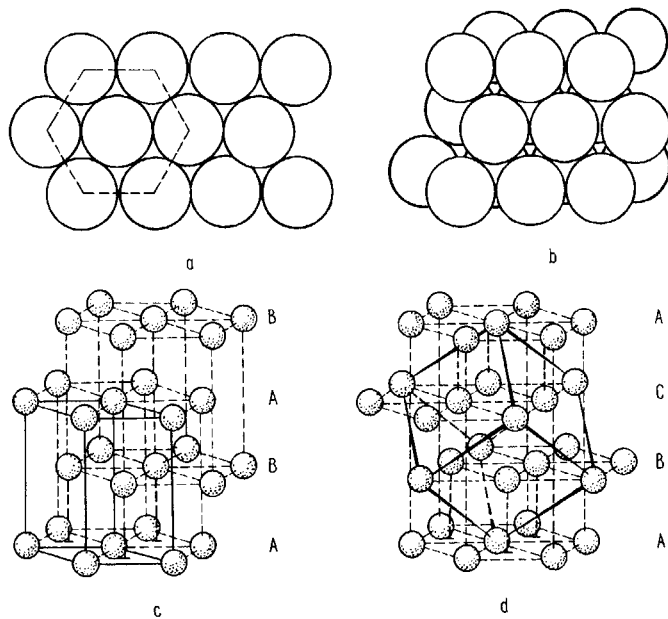
Podrobnou analýzou prostorové symetrie rozličných krystalových mřížek, již provedl Bravais, se zjistilo, že nejmenší možný počet základních buněk (elementárních rovnoběžnostěnů), jejichž translací lze odvodit strukturu libovolné krystalové mřížky, je čtrnáct. Tyto základní buňky se kromě svého tvaru, a tím i příslušnosti k určité krystalografické soustavě, od sebe liší prostorovým rozmístěním stavebních částic.

Pokud jsou atomy nebo ionty obsazeny pouze vrcholy základních buněk, hovoříme o buňkách *primitivních* (označovaných *P*); když k obsazení vrcholů přibude obsazení středů obou základů rovnoběžnostěnu, nazývají se takové buňky *bazálně centrované* (*C*). Jsou-li kromě vrcholů obsazeny středy všech povrchových ploch buňky, jde o buňky *plošně centrované* (*F*). A konečně současným obsazením vrcholů buněk i jejich středu (těžiště) vznikají elementární buňky *prostorově centrované* (*I*). Soubor čtrnácti Bravaisových buněk je uveden v tab. 21-3. Je vidět, že krystalové mřížky příslušející k trojklonné, trigonální a šesterečné soustavě mohou být vystavěny translací buněk *P*, mřížky ostatních soustav mohou být kromě toho vytvářeny též translací buněk typu *C*, *F* nebo *I*.

Bravaisovy základní buňky uvedené v tab. 21-3 jsou ovšem pouze jedním z možných (ale nejčastěji používaným) souborů elementárních rovnoběžnostěnů. Bylo by možné sestavit i jiné obdobné soubory základních buněk, které by také dovolovaly odvození všech existujících krystalových mřížek, avšak počet buněk v žádném z těchto dalších souborů by nebyl menší než čtrnáct.

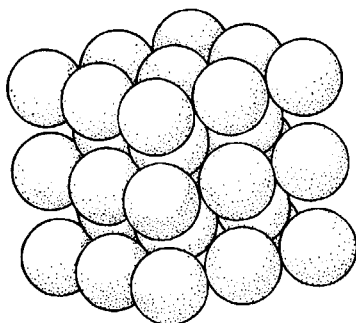
● Krystalové mřížky kovů

Krystaly elementárních kovů obsahují atomy jediného druhu, a mají proto poměrně jednoduchou mřížku. Strukturu těchto mřížek lze odvodit pomocí představy o nejtěsnějším vyplnění prostoru koulemi jednotného poloměru.



Obr. 21-7. Nejtěsnější uspořádání koulí: a) v jedné vrstvě; b) ve dvou vrstvách. Vznik nejtěsnějšího uspořádání koulí. c) Hexagonální; d) kubické

Rovinná vrstva koulí v jejich nejtěsnějším uspořádání je znázorněna na obr. 21-7a. Položíme-li na ni další vrstvu, stejně uspořádanou, zapadnou její koule částečně do mezer (jamek) první vrstvy. Poněvadž mezer je v první vrstvě dvakrát více než koulí, zůstane polovina mezer první vrstvy po přiložení druhé vrstvy neobsazená (obr. 21-7b). Mezery v druhé vrstvě koulí jsou však nyní dvojího druhu. Za první druh můžeme považovat mezery, které leží nad středy atomů první vrstvy, a za druhý druh mezery, jež jsou nad mezerami první vrstvy. Třetí vrstva nejtěsněji uspořádaných koulí tedy může být přiložena na druhou vrstvu dvojím způsobem: buď tak, že koule první a třetí vrstvy leží přesně nad sebou, čímž vzniká *nejtěsnější hexagonální prostorové uspořádání koulí* (obr. 21-7c), nebo tak, že koule třetí vrstvy leží nad mezerami první vrstvy a vzniká *nejtěsnější krychlové uspořádání* (obr. 21-7d). Obojí uspořádání je z hlediska kompaktnosti stejně výhodné, koule v obou případech vyplňují 75% prostoru a každá z nich se dotýká dvanácti sousedních koulí. Nejtěsnější hexagonální uspořádání může být odvozeno translací primitivní hexagonální Bravaisovy buňky, uspořádání krychlové posouváním krychlové plošně centrované Bravaisovy buňky.



Obr. 21-8. Krychlová prostorově centrovaná mřížka

Existují ještě další poměrně velmi kompaktní struktury. Především je to *krychlová mřížka*, která vzniká translacemi krychlové prostorově centrované Bravaisovy buňky. Koordináční číslo koulí v této struktuře je však již jen 8. Některé sousední koule se vzájemně nedotýkají (obr. 21-8) a prostor je jimi vyplněn jen z 68%. Toto uspořádání již nelze označit za nejtěsnější.

Elementární kovy většinou tvoří mřížku odpovídající některé z uvedených tří struktur. Na první pohled by se zdálo, že energeticky nejvýhodnější mohou být jen obě uspořádání nejtěsnější. Není tomu tak. Atomové orbitály obsazené elektrony jsou zcela reálné útvary, jejichž překryv, energie a symetrie ovlivňují – někdy i zásadně – způsob, jakým se atomy vzájemně koordinují.


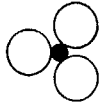



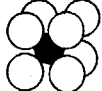
● Krystalové mřížky iontových sloučenin

Většina iontových sloučenin s nepřilíhající složitou stechiometrií vytváří poměrně jednoduché krystalové mřížky, jejichž uspořádání lze zdůvodnit obdobnými úvahami, jaké jsme použili při výkladu mřížek kovů.

Poněvadž iontová vazba má vždy nevýraznou směrovou orientaci, rozhodují o vnitřním uspořádání iontových krystalů spíše rozměry zúčastněných iontů. I zde se proto vytvářejí uspořádání podobná nejtěsnějším uspořádáním koulí, avšak nyní již *koulí dvou různých poloměrů*, neboť kationty a anionty přítomné v mřížce se obvykle rozměrově od sebe liší. Zastoupení koulí v mřížce musí odpovídat zastoupení obou iontů ve stechiometrickém vzorci sloučeniny. Poněvadž kationty jsou obvykle podstatně menší než anionty (str. 121), lze často úspěšně použít představu, že v iontových mřížkách jsou kationty umístěny do mezer, které vznikají uvnitř skupin dotýkajících se aniontů. *Poměr poloměru kationtu a aniontu je proto číslo, které ovlivňuje způsob koordinace kationtu anionty v mřížce.* Tuto závislost ukazuje tab. 21-4.

Iontové sloučeniny s kationty velmi malými v poměru k aniontům obsahují ve své mřížce lineární strukturní motiv složený z dvojice aniontů koordinovaných na jediný kation. Se vzrůstem relativní velikosti kationtu dochází u reálných iontových mřížek ke zvýšení jeho koordinačního čísla. Kation je umísťován do středu trojice, tetraedricky nebo tetragonálně uspořádané čtveřice či oktaedricky uspořádané šestice aniontů. Přiblíží-li se rozměr kationtu rozměru aniontu, může dojít i k jeho krychlové koordinaci osmi anionty. Pokud by rozměr kationtu byl stejný jako rozměr aniontu, mělo by vzniknout nejtěsnější hexagonální nebo kubické uspořádání. Takováto struktura však není výhodná z hlediska elektrostatických sil, neboť uvádí do přímého kontaktu velký počet stejnojmenných nábojů a jejich elektrostatické odpuzování brání u reálných látek jejímu vzniku.

Tabulka 21-4. Vztah mezi poměrem poloměrů kationtu a aniontu a jejich vzájemnou koordinací

Poměr poloměrů kationtu a aniontu $r_K : r_A$	Způsob koordinace	Koordinační číslo kationtu	Znárodnění
$\leq 0,155$	lineární	2	
0,155 až 0,255	trojúhelníkový	3	
0,255 až 0,414	tetraedrický	4	
0,414 až 0,732	čtvercový	4	
	oktaedrický	6	
0,732 až 1,000	krychlový	8	

Hraniční poměry poloměrů kationtů a aniontů, uváděné v tab. 21-4 pro jednotlivé způsoby koordinace, velmi dobře souhlasí s představou, že ionty při tvorbě iontové mřížky vyhledávají takové způsoby vzájemné koordinace, při níž dochází k jejich nejtěsnějšímu kontaktu. Například tetraedrická dutina vzniklá uvnitř tetraedricky uspořádané čtveřice aniontů bude obsazena kationtem jen tehdy, jestliže jeho rozměr bude takový, aby se do této dutiny právě vešel. Jestliže kation bude značně menší, než je rozměr dutiny, ke vzniku mřížky s takovýmto strukturním motivem nedojde a s velkou pravděpodobností se kationty umístí do trojúhelníkových dutin uvnitř trojice aniontů. Bude-li naopak kation příliš velký na to, aby se vešel do tetraedrické dutiny, dojde pravdě-

podobně k jeho tetragonální nebo oktaedrické koordinaci anionty. Výpočtem lze dokázat, že v rozsáhlé, prakticky nekonečné mřížce jsou geometricky výhodná uspořádání optimální i z hlediska elektrostatických sil působících mezi ionty.

Způsoby, jimiž se uvedené strukturální motivy mohou umístit v mřížce a vytvořit tak určitou specifickou strukturu látky, jsou velmi rozmanité. Záleží zejména na stechiometrii sloučeniny, ale i na řadě dalších faktorů.

● Krystalové mřížky kovalentních sloučenin

U látek s kovalentní vazbou, zejména u takových, v nichž systém kovalentních vazeb tvoří prostorovou nebo rovinnou síť, popř. řetězce (str. 165), ustupuje požadavek kompaktnosti mřížky do pozadí a rozhodujícím činitelem se stává směrová orientace vzniklých vazeb σ .

Například atom, který zapojí do tvorby vazeb orbital s a trojici orbitalů p (tzn. čtyři HAO sp^3), bude svými partnery koordinován tetraedricky bez zřetele na rozměrové relace zúčastněných atomů. Obdobně účast tří HAO sp^2 na určitém atomu vede k jeho trigonální koordinaci, pět HAO dsp^3 vytvoří koordinaci trigonálně bipyramidální apod.

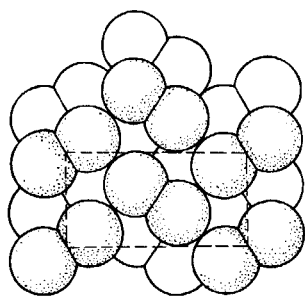
U některých sloučenin se může tento faktor uplatnit v takové míře, že se v jejich mřížce vytvářejí více či méně objemné dutiny. Tento jev je častý u některých hlinitokřemičitanů (str. 392), jež jsou sice iontovými sloučeninami, ale obsahují rozsáhlé polyanionty s kovalentními vazbami.

Typickými příklady krystalových mřížek, jejichž struktura je vynucena prostorovým uspořádáním kovalentních vazeb σ , je vrstevnatá mřížka grafitu (str. 281), prostorová mřížka diamantu (str. 281) a karbidu křemíku (str. 378), lineárně řetězovitá struktura $PnCl_2$ (str. 362), SiS_2 (str. 386) i řada dalších

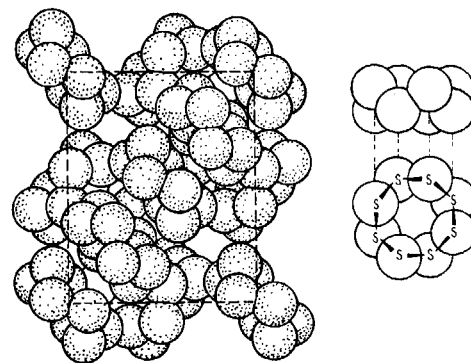
● Krystalové mřížky molekulových látek

Nejjednodušší je situace u krystalů vzácných plynů, které jsou vystavěny z jednoatomových molekul. Van der Waalova vazba mezi molekulami nemá směrový charakter, a proto se vytváří nejtěsnější hexagonální nebo kubické uspořádání.

I u látek s víceatomovými molekulami nacházíme podobnou strukturu, pokud jsou jejich molekuly natolik symetrické, že se celkovým tvarem blíží kouli. Těžiště molekul leží ve vrcholech a centrujících bodech buněk nejtěsnějšího uspořádání. Molekuly přitom nejčastěji kolem svého těžiště volně rotují. Takovou strukturu nacházíme např. u krystalů H_2 , CO, HBr, HI, H_2S , CH_4 i u různých dalších látek.



Obr. 21-9. Molekulová mřížka jodu (kosočtverečná soustava)



Obr. 21-10. Molekulová mřížka cyklo-oktasíry (kosočtverečná soustava)

Jestliže se tvar molekul příliš odlišuje od koule, vznikají molekulové mřížky, které již většinou nelze odvodit jednoduchou úvahou. Molekuly jeví slabou a směrově neurčenou van der Waalsovou interakci se v mřížce srovnají tak, aby vyplnily prostor co nejtěsněji. Vzniká tedy opět „nejtěsnější“ uspořádání, není to však uspořádání koulí, ale jiných, mnohdy velmi složitých útvarů. Příkladem je kosočtverečná mřížka jodu (obr. 21-9), mřížka kosočtverečné *cyklo-oktasíry* (obr. 21-10) a řada dalších látek. Molekuly organických látek, jsou-li jen trochu složitější a mají-li málo symetrický tvar, vytvářejí mřížky a krystaly patří do nejméně souměrných krystalografických soustav – trojkloňné a jednokloňné. To plně odpovídá obecné zkušenosti, že z nesymetrických a členitých stavebních jednotek obvykle nelze sestavit vysoce souměrné prostorové útvary.

Vytvářejí-li krystalovou mřížku molekuly, které jsou schopné poutat se intermolekulárním vodíkovým můstkem, má to obvykle rozhodující vliv na její uspořádání. Přestože vazba vodíkovým můstkem je poměrně slabá, dochází k jejímu uplatnění ve struktuře látky. Vzájemná orientace molekul je (zejména při nižších teplotách) taková, aby síťové vodíkových můstků bylo co nejrozsáhlejší. Stejně jako u kovalentních látek pozorujeme i zde vznik struktur s dutinami, popř. struktur vrstevnatých a řetězovitých. Dobrým příkladem je uspořádání mřížek ledu (str. 224), kyseliny borité (str. 410) a prakticky všech kyslíkatých organických i anorganických kyselin.

● Izomorfie, izotypie a polymorfie látek

Z dosavadního výkladu vyplývá, že o uspořádání částic v krystalové mřížce rozhodují především

1. relace velikosti všech zúčastněných částic,
2. směrová orientace vazeb,
3. stechiometrie sloučeniny.

Dvě sloučeniny téhož stechiometrického typu, obsahující částice s podobným poměrem velikostí a poutané vazebnými silami obdobné směrové orientace, mívají proto dosti často blízkou nebo prakticky stejnou vnitřní krystalovou strukturu.

O látkách, které krystalují v téže krystalografické soustavě a mají tvarově i rozměrově velmi podobné elementární buňky, v nichž jsou stavební jednotky uspořádány tímž způsobem, a které často mívají i krystaly podobného vnějšího vzhledu, říkáme, že jsou *izomorfní (stejnotvaré)*.

Izomorfní látky lze experimentálně poměrně jednoduše identifikovat podle toho, že tvoří *směsné krystaly*, nebo podle toho, že jsou schopné tzv. *přerůstání krystalů*.

Tvorba směsných krystalů probíhá tak, že z roztoku nasyceného oběma látkami nebo z taveniny obou látek se vylučují krystaly jediného typu, obsahující obě komponenty nejčastěji v proměnném a nestechiometrickém zastoupení. Za přerůstání označujeme jev spočívající v tom, že krystal jedné látky po ponoření do nasyceného roztoku (nebo taveniny) druhé látky narůstá dál při zachování původního tvaru.

Typickými a již dávno známými izomorfními látkami jsou mnohé *sírany*. Izomorfní jsou např. K_2SO_4 a $(NH_4)_2SO_4$, krystalující v kosočtverečné soustavě. Jinou izomorfní řadu tvoří Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4 , Ag_2SO_4 a Tl_2SO_4 . Izomorfní je i skupina tzv. *skalíc* – $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ a $MnSO_4 \cdot 7H_2O$. Známou skupinou izomorfních látek jsou *kamenice* – podvojně sírany obecného složení $M^I M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Pro vznik izomorfních řad není nutná vyslovená chemická příbuznost látek a dokonce nemusí být na závalu ani rozdíly v oxidačních stavech zúčastněných atomů a v náboji iontů. Dokladem je známá nesourodá řada izomorfních látek – $K[BF_4]$, YPO_4 , $BaSO_4$, $PbSO_4$, $KClO_4$ a $KMnO_4$.

Celé rozsáhlé skupiny látek se vyznačují dokonalou tvarovou příbuzností elementárních buněk, a to shodným rozvržením stavebních jednotek v nich se vyskytujících; pouze podmínka

jednotných rozměrů stavebních jednotek u nich není splněna. V takových případech látky spolu netvoří (až na výjimky) směsné krystaly a jejich krystaly nejsou schopné vzájemného přerůstání. Říkáme, že tyto látky jsou *izotypické*.

Některé látky se mohou v závislosti na vnějších fyzikálních podmínkách vyskytovat ve dvou i více krystalografických formách, lišících se uspořádáním a parametry základních buněk i vnějším tvarem krystalů. Takové látky se nazývají *polymorfni* (*vicetvaré*). Jejich jednotlivým formám se říká *modifikace* (viz str. 154). Vykazuje-li polymorfii prvek, nazývá se tento jev *alotropie* a modifikace prvku se jmenují *alotropické modifikace*.

Ke změnám ve vnitřním uspořádání některých krystalických látek dochází tehdy, když se změnou fyzikálních podmínek, jmenovitě se změnou teploty, mění i výhodnost jednotlivých struktur z hlediska hodnot Gibbsovy energie, které jim přísluší. Látku lze chápat jako soustavu, která směřuje k dosažení minimální hodnoty Gibbsovy energie (str. 185). Je-li k tomu zapotřebí změn v uspořádání mřížky, mohou tyto změny samovolně probíhat. Při dosažení určité teploty, tzv. *bodů zvrátů*, se jedna modifikace přemění ve druhou, mění-li se pak teplota opačným směrem, může dojít při zhruba stejné teplotě k návratu látky k původní struktuře. Takováto oboustranně uskutečnitelná modifikační přeměna bývá označována jako *enantiotropní*. Rychlost, jakou se modifikační přeměny uskutečňují, závisí stejně jako rychlosti chemických reakcí na velikosti energetické bariéry, oddělující obě formy látky. Je-li bariéra vysoká, může být přeměna velmi zpomalena nebo prakticky znemožněna. Výška bariéry je někdy velmi ovlivňována (většinou snižována) přítomností určitých nečistot.

Některé přeměny modifikací se samovolně uskutečňují jen v jednom směru, říkáme jim *monotropní*. Dochází k nim tehdy, když určitým dynamickým procesem, např. rychlou kondenzací par látky nebo její krystalizací z roztoku či taveniny, vzniká nestálá (metastabilní) modifikace. Ta pak podle velikosti aktivační Gibbsovy energie modifikační přeměny přechází dříve či později v modifikaci stálou za daných fyzikálních podmínek. Přímá zpětná přeměna této stálé modifikace není možná. Chceme-li znovu získat metastabilní modifikaci, musíme ji připravit uvedeným dynamickým procesem.

Příkladem polymorfního chování prvků jsou alotropické modifikace síry (str. 275), uhlíku (str. 281), fosforu (str. 279) aj. U kovů vykazuje alotropii např. cín (krychlový α -Sn, čtverečný β -Sn, šesterečný γ -Sn).

U sloučenin vyskytujících se v přírodě je nejznámější svou polymorfií oxid křemičitý; tvoří osm modifikací – křemen α a β , tridymit α a β , cristobalit α , β_1 a β_2 a při vysokých tlacích uměle připravený stišovit. Také oxid titaničitý vytváří modifikace, jež se v mineralogii rozlišují názvy brookit, rutil a anatas. Polymorfni jsou i některé chalkogenidy, např. Ag_2S a Ag_2Se , a rozsáhlá řada dalších látek. Příkladem polymorfních sloučenin nevyskytujících se v přírodě jsou AgI , Ag_2HgI_4 , PbI_2 , PbO , RbCl . U některých z nich je změna modifikace provázána změnou barvy, elektrické vodivosti, popř. dalších fyzikálních vlastností, čehož se využívá i v technické praxi.

● Uspořádání některých nejběžnějších typů krystalových mřížek

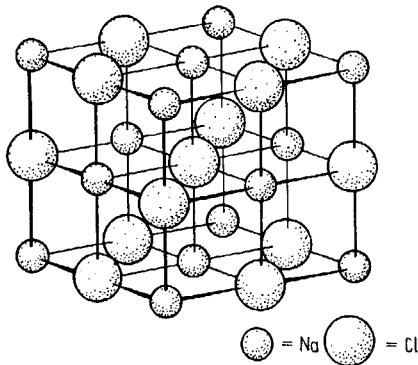
Izotypie krystalových mřížek je u sloučenin velmi rozšířená. Existují rozsáhlé skupiny látek vyznačujících se izotypickým uspořádáním elementárních buněk. Bývá obvyklé označovat skupiny názvem nebo vzorcem nejběžnější látky, která tuto mřížku vytváří. S několika nejdůležitějšími a přitom poměrně jednoduchými typy krystalových mřížek se nyní seznámíme.

Nejdříve si povšimneme těch typů krystalových mřížek, v nichž krystalují *binární sloučeniny obecného stechiometrického vzorce XY*.

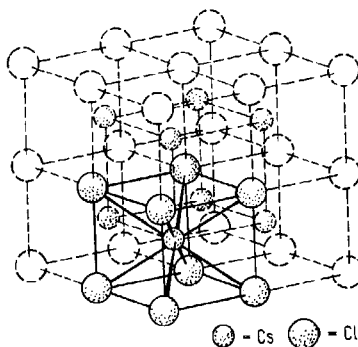
1. Typ NaCl (*minerál halit*). Úsek kubické krystalové mřížky NaCl je znázorněn na obr. 21-11. Na každý ion Na^+ je koordinováno šest iontů Cl^- a naopak každý chloridový ion je

obklopen šesti ionty sodnými. Mřížka NaCl je v podstatě tvořena dvojicí identických kubických plošně centrovaných mřížek, z nichž jedna je vystavěna z iontů Na^+ a druhá z iontů Cl^- . Tyto mřížky jsou proti sobě posunuty o polovinu délky elementární buňky.

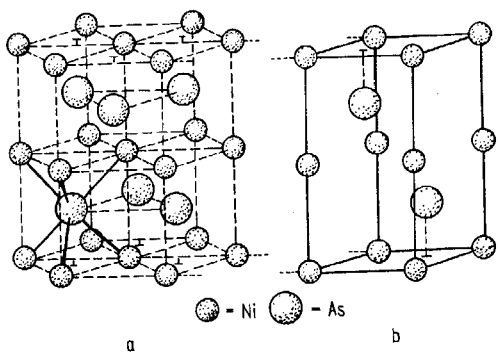
Typ NaCl je velmi rozšířen, krystalují v něm mnohé hydridy a halogenidy alkalických kovů, oxidy, sulfidy, selenidy a telluridy kovů alkalických zemin a dále též AgF, AgCl, AgBr, GaP, SnTe, MnO, MnS, MnSe, FeO, CoO, NiO, CdO, PbS, PbSe, PbTe a některé nitridy a karbidy. K typu NaCl patří i stechiometricky složitější sloučeniny, v nichž uzlové body mřížky NaCl jsou obsazeny složitými (komplexními) ionty přibližně kulového tvaru.



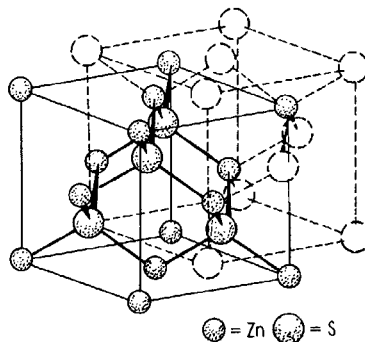
Obr. 21-11. Kubická mřížka NaCl



Obr. 21-12. Kubická mřížka CsCl



Obr. 21-13. a) Hexagonální mřížka NiAs.
b) Elementární buňka mřížky NiAs



Obr. 21-14. Kubická mřížka sfaleritu ZnS

Od mřížky NaCl můžeme formálně odvodit elementární buňky i jiné než kubické soustavy, a to tak, že si představíme uzlové body obsazené ionty nižší než kulové symetrie. Taková mřížka je samozřejmě v jednom nebo více směrech deformována. Deformovanou mřížku NaCl mají některé dusičnany, uhličitany, chloristany, sírany, chromany a karbidy.

2. Typ CsCl. Je poněkud méně rozšířen než strukturní typ NaCl. Každý kation je v mřížce CsCl obklopen osmi anionty, a naopak na každý anion je koordinováno osm kationtů. Situace je zřejmá z obr. 21-12. Lze též říci – a uvedený obrázek to dokazuje – že struktura CsCl je tvořena dvěma mřížkami, primitivní kubickou mřížkou kationtů a primitivní kubickou mřížkou aniontů. Mřížky jsou proti sobě posunuty o polovinu tělesové úhlopříčky elementární buňky.

Uspořádání mřížky CsCl vyhovuje především iontovým sloučeninám, neboť uvádí každý z iontů mřížky do přímého styku s osmi ionty nesoucími opačný náboj. Strukturu CsCl mají především některé chloridy, bromidy a jodidy (Cs^+ , Tl^+ , NH_4^+ aj.).

Stejně jako tomu bylo v případě NaCl, lze i od struktury CsCl odvodit uspořádání mřížek několika složitějších látek, např. $\text{Ag}[\text{NbF}_6]$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SnCl}_6]$.

3. Typ NiAs (*minerál nikelin*). Jeho struktura je znázorněna na obr. 21-13. Atomy As leží v těžišti trigonálních prizmat, z nichž každé je tvořeno šestici atomů Ni. Na atomech Ni je naproti tomu koordinována v podstatě oktaedricky uspořádaná šestice atomů As, ale mimoto také dvojice sousedních atomů Ni. Mřížka tedy uvádí do kontaktu i stavební jednotky téhož druhu, to ovšem nevyhovuje iontovým sloučeninám, ale naopak je vhodné u sloučenin, v nichž se uplatňuje kovová vazba.

Strukturu typu NiAs zjišťujeme u binárních sloučenin XY, ve kterých X je přechodný kov a Y je jiný kov nebo polokov (CoAs , MnAs , FeAs , NiGe , PdGe , IrGe , PtGe , PdSi , PtSi , PdSn , AuGa , ale i CrP , MnP , FeP , CoP , PbSb aj.).

Hexagonální mřížka NiAs může být opět výchozí strukturou pro odvození některých komplikovanějších a méně symetrických uspořádání.

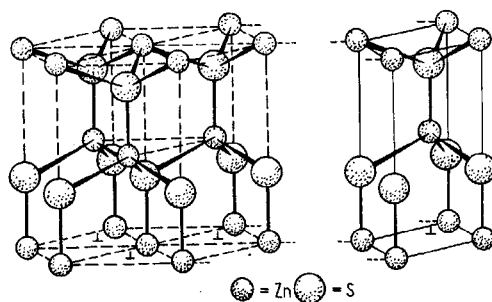
4. Typ α -ZnS (*minerál sfalerit*). Tato kubická mřížka je znázorněna na obr. 21-14. Tvoří ji dvě samostatné plošně centrované krychlové mřížky. Uzlové body jedné z nich jsou obsazeny atomy Zn, druhou mřížku vytvářejí atomy S. Mřížky jsou vzájemně posunuty ve směru tělesové úhlopříčky o čtvrtinu její délky. Každý atom Zn je obklopen tetraedricky uspořádanou čtveřicí atomů S. Také koordinace každého atomu S čtyřmi atomy Zn je tetraedrická.

Struktura tohoto typu se vyskytuje u sloučenin, v nichž alespoň jednomu ze stavebních kamenů vyhovuje – buď ze sterických, nebo z vazebných důvodů – koordinace tetraedrická a jejichž vazba nemá výraznější iontový charakter. Mezi sloučeniny této struktury patří zejména SiC , ZnO , MnS , CdS , HgS , MnSe , ZnSe , CdSe , HgSe , dále některé telluridy a fosfidy a též CuCl , CuBr , CuI a NH_4F .

Sfaleritová mřížka, pokud je obsazena atomy téhož druhu, vytváří strukturu izotypickou s mřížkou diamantu (např. mřížka Ge a Si).

5. Typ β -ZnS (*minerál wurtzit*). I druhá strukturální modifikace sulfidu zinečnatého je významným strukturálním typem. Je hexagonální (obr. 21-15). Z obrázku je zřejmé, že i u této struktury je vzájemná koordinace obou druhů stavebních jednotek tetraedrická. Od předchozího strukturálního typu sfaleritového se liší struktura wurtzitu pouze polohou těchto tetraedrů v prostoru.

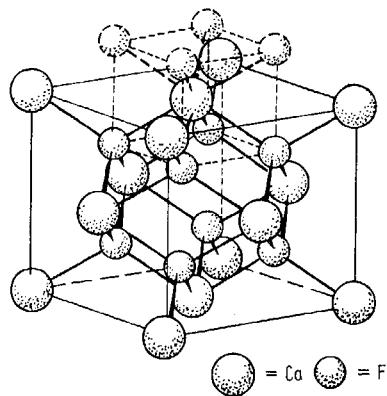
Uspořádání mřížky vyhovuje sloučeninám s určitým podílem iontovosti ve vazbě a s takovými poměry poloměrů stavebních jednotek, jež jsou příznivé pro tetraedrickou koordinaci. Wurtzitová struktura se vyskytuje u některých oxidů (BeO , ZnO), sulfidů, selenidů a telluridů (Zn^{II} , Mn^{II} , Cd^{II}), nitridů (Al^{III} , Ga^{III} , In^{III}) a – stejně jako v případě předešlého typu sfaleritového – u halogenidů měďných a stříbrných.



Obr. 21-15. Hexagonální mřížka wurtzitu ZnS a její elementární buňka

Další strukturální typy mřížek, kterými se nyní budeme zabývat, se uplatňují u sloučenin se stechiometrií XY_2 nebo X_2Y .

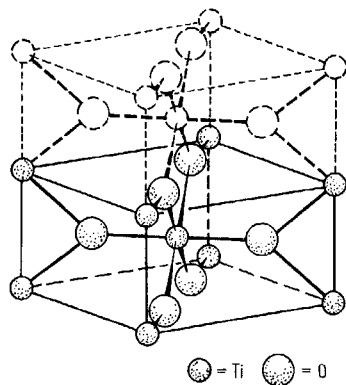
6. Typ CaF_2 (minerál fluorit). Mřížka fluoridu vápenatého je kubická (obr. 21-16). Je tvořena krychlovou plošně centrovanou mřížkou kationtů, do níž je zasunuta krychlová primitivní mřížka vystavěná z aniontů. Tělesové úhlopříčky elementárních buněk obou mřížek přitom splývají a jejich těžiště jsou rovněž totožná. Přitom vrcholy menší aniontové buňky leží ve čtvrtině tělesových úhlopříček větší kationtové buňky.



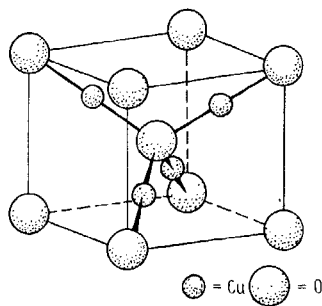
Obr. 21-16. Krychlová mřížka fluoritu CaF_2

Strukturální typ CaF_2 , fluoritový, nacházíme většinou u látek se stechiometrií XY_2 , a to zejména tehdy, když elektropozitivní stavební jednotka X je relativně větší než elektronegativní složka Y. Tato situace není běžná, neboť kationty obvykle mají menší rozměry než anionty, a proto tento typ struktury není u iontových sloučenin rozšířen. Fluoritovou strukturu vykazují např. fluoridy BaF_2 , CdF_2 , HgF_2 , SnF_2 , PbF_2 , SrF_2 , oxidy CeO_2 , PrO_2 , HfO_2 , ThO_2 a některé intermetalické sloučeniny, např. $PtSn_2$, $PtIr_2$ nebo $AuAl_2$. Také sloučeniny vyšší než binární, např. některé koordinační sloučeniny, mohou vytvářet mřížku uvedeného typu. Jsou to např. $[Fe(NH_3)_6]Br_2$, $[Ni(NH_3)_6](ClO_4)_2$, $K_2[PtCl_6]$, $(NH_4)_2[SnBr_6]$, $Cs_2[SiF_6]$. Uzlové body mřížky těchto látek jsou obsazeny skupinami atomů.

Sloučeniny se stechiometrií X_2Y mohou rovněž vytvářet mřížky tohoto typu, avšak s vyměněnou úlohou kationtů a aniontů. Mřížka se v tomto případě nazývá *antifluoritová*. Vyskytuje se



Obr. 21-17. Tetragonální mřížka rutilu TiO_2



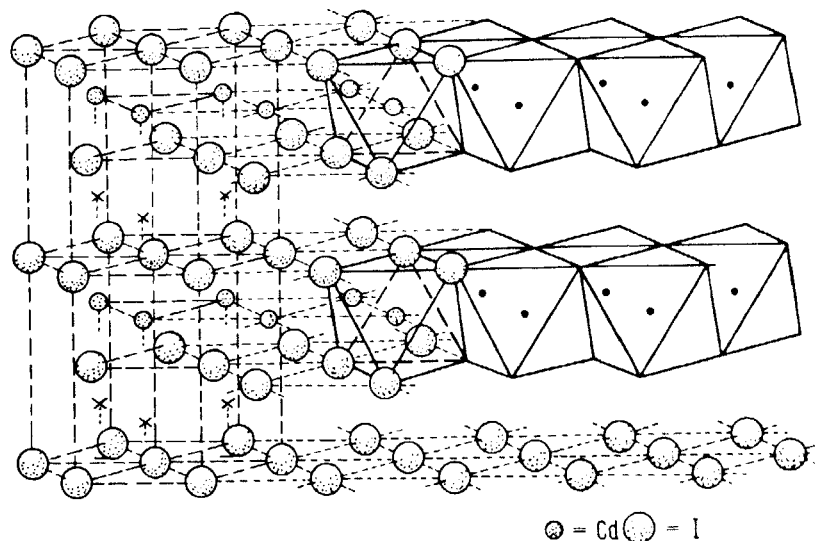
Obr. 21-18. Krychlová mřížka kupritu Cu_2O

např. u oxidů, sulfidů a selenidů lithných, sodných a draselných, u některých sloučenin intermetalického typu (Mg_2Si , Mg_2Ge , Mg_2Sn , Mg_2Pb aj.) a též u sloučenin koordinačních.

7. Typ TiO_2 (minerál rutil). Tetragonální mřížka této modifikace TiO_2 je znázorněna na obr. 21-17. Na atomech Ti jsou v ní koordinovány oktaedricky uspořádané skupiny šesti atomů O, a naopak každý atom O leží ve středu rovnostranného trojúhelníka, tvořeného třemi atomy Ti.

Rutilová struktura je dosti běžná. Vyskytuje se u některých fluoridů (MgF_2 , MnF_2 , FeF_2 , CoF_2 , NiF_2) a u četných oxidů typu XO_2 (VO_2 , NbO_2 , CrO_2 , MoO_2 , WO_2 , MnO_2 , ReO_2 , RuO_2 , OsO_2 , IrO_2 , GeO_2 , SnO_2 , PbO_2 , TeO_2 aj.).

8. Typ Cu_2O (minerál kuprit). Krystalová struktura kupritu je uvedena na obr. 21-18. V této kubické mřížce jsou na každém atomu kyslíku tetraedricky koordinovány čtyři atomy mědi. Na atomech mědi jsou přitom lineárně koordinovány dva atomy kyslíku.



Obr. 21-19. Vrstevnatá hexagonální mřížka CdI_2

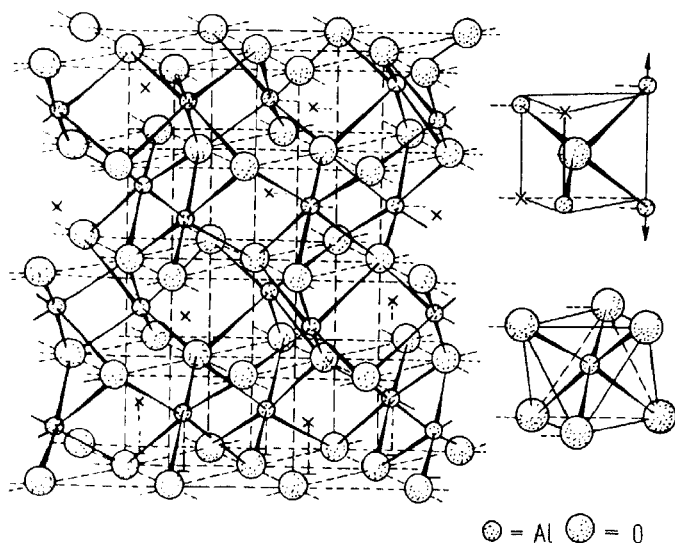
Strukturu kupritu má např. Ag_2O , Pd_2H i několik málo dalších sloučenin. Existují i *antikupritové* struktury, tedy taková uspořádání, v nichž jsou zaměněny polohy částí nebo všech elektropozitivních a elektronegativních stavebních jednotek látek. Tomuto typu mřížky je velmi blízká struktura cristobalitu.

9. Typ CdI_2 . Patří mezi tzv. vrstevnaté struktury. Anionty mají v mřížce nejtěsnější hexagonální uspořádání (str. 425). Kationty jsou umístěny v dutinách mezi anionty tak, že vytvářejí vrstvy. Uspořádání mřížky je vidět z obr. 21-19. Tomuto strukturálnímu typu je velmi blízký typ *vrstevnaté mřížky* $CdCl_2$, která vzniká tak, že kationty vytvářejí vrstvy v mezerách nejtěsnějšího kubického uspořádání aniontů.

Mřížku typu CdI_2 nacházíme např. u sloučenin $CdBr_2$, $Cd(OH)_2$, $MgBr_2$, MgI_2 , CaI_2 , $Ca(OH)_2$, PbI_2 , ZnI_2 , MnI_2 , $Mn(OH)_2$, $FeBr_2$, FeI_2 , $Fe(OH)_2$, $CoBr_2$, CoI_2 , $Co(OH)_2$, $NiBr_2$, $Ni(OH)_2$, $TiCl_2$, VCl_2 , TiS_2 , PtS_2 , SnS_2 a též u některých sloučenin intermetalických.

Sloučeniny *sumárního vzorce* X_2Y_3 nebo XYZ_3 se dosti často vyskytují ve formě dvou dále uvedených strukturálních typů:

10. Typ Al_2O_3 (*minerál korund*). Uspořádání aniontů v mřížce této sloučeniny je téměř shodné s modelem nejtěsnějšího hexagonálního uspořádání koulí. Dvě třetiny z celkového počtu oktaedrických dutin, vyskytujících se v aniontové mřížce, jsou obsazeny kationty. Mřížka Al_2O_3 je uvedena na obr. 21-20. Strukturu Al_2O_3 vykazují i některé látky se stechiometrií XYZ_3 . V těchto



Obr. 21-20. Hexagonální mřížka korundu Al_2O_3

případech je aniontová mřížka vystavěna z elektronegativních stavebních jednotek Z^{-II} (nejčastěji O^{2-}) a elektropozitivní stavební jednotky mřížky X a Y se střídají v oktaedrických mezerách. Musí být přitom splněny zejména dvě podmínky. Součet kladných oxidačních stavů obou atomů X a Y nesmí být jiný než šest a tyto atomy (resp. ionty) musí být dostatečně malé, aby se vešly do dutin mřížky tvořené částicemi Z.

Mřížku typu Al_2O_3 vytváří značná část oxidů X_2O_3 . Z látek typu XYZ_3 v ní krystalují např. FeTiO_3 , MgTiO_3 , MnTiO_3 aj. Uspořádání mřížky látek typu XYZ_3 nasvědčuje tomu, že atomy X a Y v ní z hlediska vazby a způsobu koordinace mají stejnou úlohu a že je třeba považovat tyto látky za podvojně oxidy, a nikoli za soli, v nichž jeden z atomů X a Y je středovým atomem komplexního aniontu¹⁾.

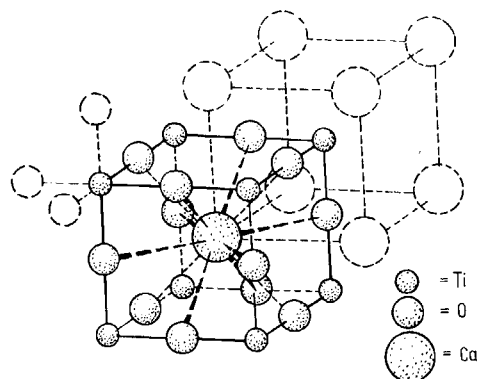
11. Typ CaTiO_3 (*minerál perovskit*). Jeho krystalová mikrostruktura je znázorněna na obr. 21-21. Jednoduchá krychlová mřížka iontů Ca^{2+} je zasunuta do stejné mřížky iontů Ti^{4+} , a to tak, že vrcholy elementárních buněk jedné mřížky leží vždy ve středech elementárních buněk druhé mřížky. V polovině všech hran mřížky tvořené atomy titanu jsou umístěny anionty O^{2-} . Z obrázku lze vyčíst, že každý atom vápníku sousedí v této mřížce s dvanácti stejně vzdálenými atomy kyslíku. Atomy titanu mají takovýchto sousedů šest. Struktura mřížky perovskitu neobsahuje žádné komplexní anionty. Proto všechny s perovskitem izotypické látky se stechiometrickým vzorcem XYZ_3 (kde Z je kyslík) je nutno většinou považovat za podvojně oxidy.

Perovskitový typ mřížky se vyskytuje např. u látek SrTiO_3 , BaTiO_3 , CuZrO_3 , BaZrO_3 , SrHfO_3 , SrSnO_3 , BaCeO_3 , BaThO_3 , NaNbO_3 , AgTaO_3 , KMgF_3 , KNiF_3 aj. Je pozoruhodné, že

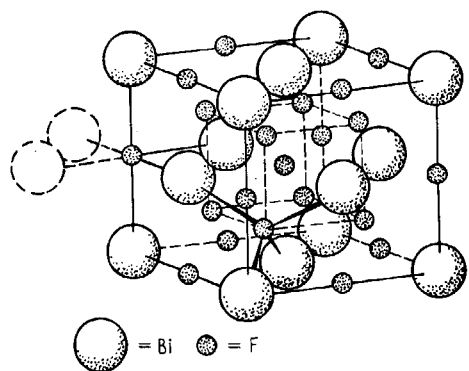
¹⁾ To se samozřejmě projevuje i v nomenklatuře těchto látek. Například FeTiO_3 je oxid železno-titaničitý. Rozhodně jej nelze označit názvem titaničitan železnatý.

perovskitové struktúre se velice blíží i uspořádání mřížky jodičnanu draselného KIO_3 a některých obdobných látek, obsahujících komplexní oxoanionty.

Vzorec XY_3 představuje další stechiometrický typ binárních sloučenin. U látek tohoto složení zjišťujeme poměrně velké množství strukturních typů. Zmíníme se pouze o třech nepřiliš komplikovaných a dosti častých strukturách.



Obr. 21-21. Kubická mřížka perovskitu CaTiO_3



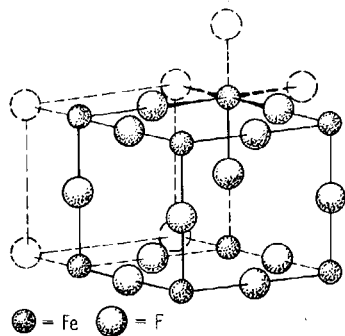
Obr. 21-22. Kubická mřížka BiF_3

12. Typ BiF_3 . Byl prokázán pouze u jediné binární sloučeniny, již je BiF_3 . Avšak vyskytuje se u komplexních sloučenin a dosti běžná je jeho inverzní podoba s vyměněnou úlohou kationtů a aniontů. Uspořádání mřížky BiF_3 je zřejmé z obr. 21-22. Kationty Bi^{3+} vytvářejí nejtěsnější krychlové uspořádání. Anionty F^- pak vyplňují všechny oktaedrické a tetraedrické dutiny v této kationtové mřížce. Uvedenou strukturu má např. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, inverzní uspořádání bylo nalezeno u $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Polohy atomů Bi z mřížky BiF_3 jsou ve struktuře těchto sloučenin obsazeny komplexními ionty, v prvním případě kationtem $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, v druhém případě aniontem $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Kompenzující ionty Cl^- a K^+ v mřížce zaujímají polohy obsazené v původní mřížce ionty fluoridovými.

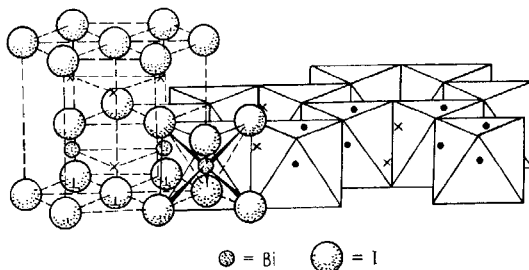
13. Typ FeF_3 . Vyskytuje se u sloučenin se stechiometrií XY_3 , u nichž X je relativně nevelký kation nebo atom. Anionty vytvářejí přibližně nejtěsnější krychlové uspořádání, v němž část (jedna čtvrtina) poloh není obsazena a část oktaedrických dutin v aniontové mřížce je vyplněna kationty, čímž je aniontová mřížka poněkud deformována (obr. 21-23). Každý kation Fe^{3+} je oktaedricky obklopen šesti ionty F^- . Naproti tomu v bezprostředním sousedství každého aniontu

jsou pouze dva kationty Fe^{3+} . Uvedená struktura byla zjištěna u ScF_3 , RhF_3 , WO_3 , ReO_3 a několika dalších látek.

14. Typ BiI_3 . Anionty jsou v této mřížce seskupeny do nejtěsnějšího hexagonálního uspořádání. Velmi malé kationty zaplňují třetinu vzniklých dutin, a to tak, že vznikají vrstvy. Vytváří se mřížka velice podobná vrstevnaté mřížce u strukturního typu CdI_2 . Je znázorněna na obr. 21-24.



Obr. 21-23. Hexagonální mřížka FeF_3

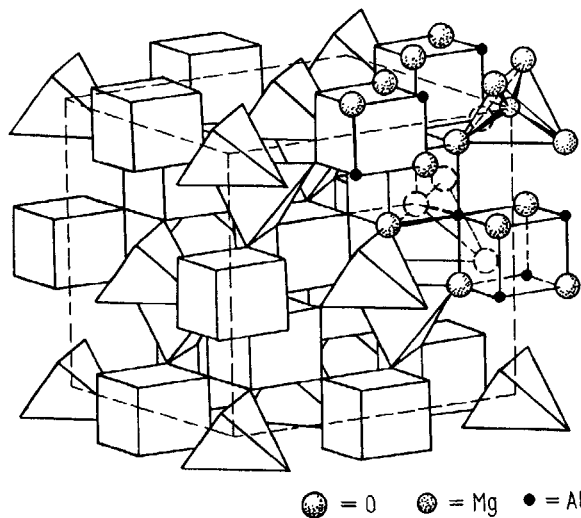


Obr. 21-24. Hexagonální mřížka BiI_3

Strukturu izotypickou nebo téměř izotypickou s BiI_3 vytvářejí mnohé halogenidy kovů v oxidačním stupni III (CrCl_3 , FeCl_3 , AlCl_3 aj.).

Z dalších stechiometricky složitějších sloučenin si povšimneme ještě látek obecného vzorce XY_2Z_4 . Pokud je Z kyslík a pokud je součet oxidačních stavů atomu X a dvou atomů Y roven osmi, jde většinou o podvojně oxidy, mající strukturu typu spinelu.

15. Typ MgAl_2O_4 (minerál spinel). Má krychlové nejtěsnější uspořádání atomů O. Do dutin této mřížky jsou rozmístěny atomy Al a Mg způsobem znázorněným na obr. 21-25. U izotypických sloučenin rozlišujeme podle způsobu rozdělení kationtů do oktaedrických a tetraedrických dutin dva typy spinelové struktury – normální a inverzní. Normální spinelovou strukturu, tedy uspořá-



Obr. 21-25. Kubická mřížka spinelu MgAl_2O_4

dání zcela analogické struktury MgAl_2O_4 , vykazují např. MgMn_2O_4 , Co_3O_4 (tj. $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}}\text{O}_4$), FeAl_2O_4 a CdCr_2O_4 . Inverzní spinclovou strukturu mají Fe_3O_4 (tj. $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$), NiFe_2O_4 , Zn_2TiO_4 , Co_2SnO_4 aj.

Je třeba ještě jednou zdůraznit, že uvedené strukturální typy zdaleka nepředstavují úplný soubor známých krystalografických mřížek. Neuvedli jsme zejména mnohé komplikované struktury vyskytující se u sloučenin se složitou stechiometrií (jako jsou některé minerály, koordinační sloučeniny, organické a organokovové sloučeniny atd.), u sloučenin s lineárním, rovinným nebo prostorovým síťovým kovalentních vazeb a u některých dalších typů sloučenin.

22 Vazba v tuhých látkách

Výklad chemické vazby, který jsme podali v kap. 5, objasňuje podstatu vazebných interakcí uvnitř poměrně malých skupin atomů. Vysvětluje vznik, strukturu i některé vlastnosti molekul a víceatomových iontů, popř. radikálů, ale nemůže být přímo použit k uspokojivému popisu vazebné situace v takových systémech atomů, které se vyznačují velkým počtem jedinců a v nichž navíc nejsou atomy sdruženy do molekul¹⁾. Selhává též při objasňování takových vlastností souborů atomů, které jsou měřitelné – a k nimž má smysl přihlížet – jen při dostatečné velikosti daného souboru. Jsou to např. mechanické vlastnosti tuhých látek, jejich elektrická nebo tepelná vodivost, optické vlastnosti krystalů a řada dalších.

V této kapitole se pokusíme naznačit některé základní myšlenky používané při výkladu vazby a vlastností tuhých látek. Vyjdeme přitom ze zcela stejných principů jako při objasňování vzniku a podstaty vazby v molekulách, avšak do vytvářeného modelu včleníme ještě představu nesmírně rozsáhlé mřížky, v níž se atomy vyznačují vysokými koordinačními čísly a tím, že valenční sféry všech sousedních atomů se vzájemně výrazně pronikají. Poznáme, že takto pojatý výklad dobře objasňuje jak vazebnou soudržnost nemolekulárních mnohoatomových souborů, tak i mnohé jejich fyzikální vlastnosti. Může být dokonce úspěšně použit i k výkladu určitých vlastností takových látek, které jsou vcelku dobře popsány představami klasických chemických vazeb (krystaly iontových látek, vysokomolekulárních látek apod.).

22.1 PÁSOVÝ MODEL ELEKTRONOVÉ STRUKTURY V TUHÝCH LÁTKÁCH

K popisu a výkladu vlastností i vazby tuhých látek byl vytvořen tzv. *pásový model elektronové struktury tuhých látek*. Jeho vznik je spojen se jmény Bloch, Brillouin, Wigner, Seitz, Kronig, Penney a řadou dalších. K navození představ, z nichž uvedený model vychází, lze použít několika cest. Existují dva principiálně rozdílné teoretické přístupy, jež oba vedou k vytvoření pásového modelu a – což je pozoruhodné – poskytují dva vzájemně si velmi blízké obrazy zkoumané skutečnosti. V naší úvaze vyložíme problém způsobem, který přímo navazuje na dosavadní způsob výkladu, avšak nebývá při fyzikálním objasňování uvedené problematiky běžně používán.

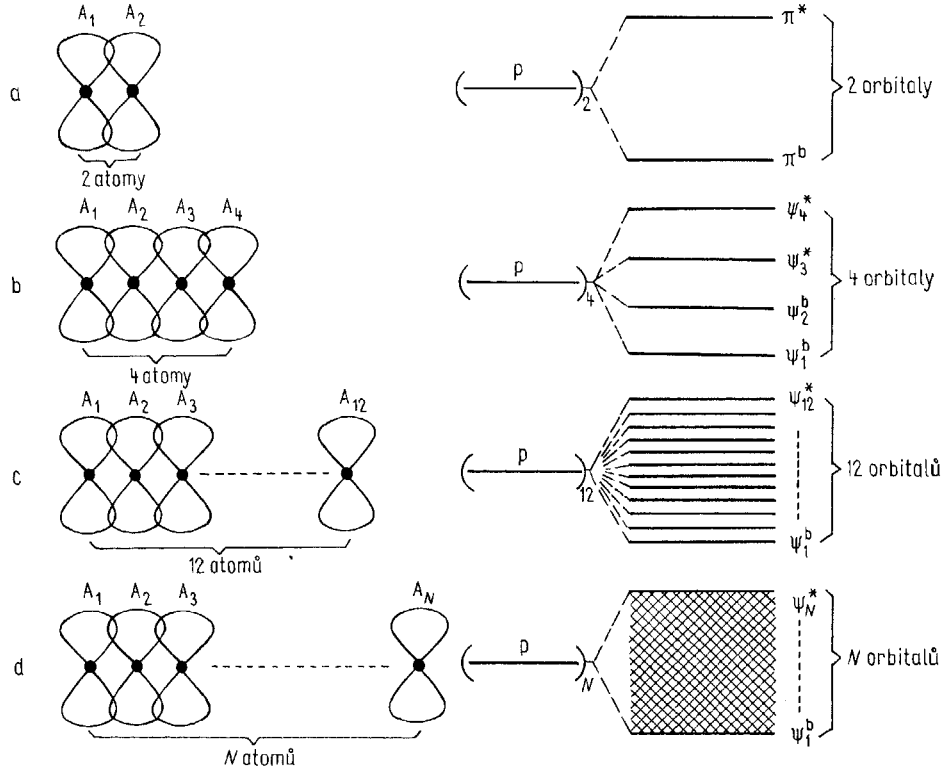
Vyjdeme z nám již známé představy překryvu dvou orbitalů p atomů A_1 a A_2 v orientaci znázorněné na obr. 22-1a. Víme, že takto vznikne nová dvojice orbitalů, jež označíme π^b a π^* . Obr. 22-1a znázorňuje energetické hladiny všech daných orbitalů za předpokladu, že A_1 a A_2 jsou atomy téhož prvku. Uvedený překryv vede – je-li orbital π^b obsazen elektronovým párem a orbital π^* zůstává prázdný – ke vzniku vazby π mezi atomy A_1 a A_2 . Takovouto vazebnou situaci známe např. z popisu elektronové konfigurace molekuly ethenu (str. 108).

Rozšířme nyní počet zúčastněných atomů, a tím orbitalů p , na čtyři a představme si, že se překrývají v polohách znázorněných na obr. 22-1b. V tomto případě překryvem vznikají čtyři nové orbitály, ψ_1^b až ψ_4^* . Obrázek znázorňuje též jejich energii. Uvedený způsob překryvu velmi

¹⁾ Typickým příkladem takových systémů jsou krystalové mřížky elementárních kovů, jejich slitin, sloučenin kovů s kovy, kovů s polokovy, polokovů s polokovy i některých dalších sloučenin.

připomíná situaci v molekule butadienu (str. 109), kde orbitály ψ_1^b a ψ_2^b jsou obsazeny dvěma elektronovými páry¹⁾ a vytvářejí tak delokalizovanou vazbu π .

Další rozšíření počtu zúčastněných lineárně uspořádaných atomů A_1, A_2, \dots např. na dvanáct vede k situaci znázorněné na obr. 21-1c. Tvoří se dvanáct nových orbitalů ψ_1^b až ψ_{12}^b . Přitom energetický rozdíl mezi oběma okrajovými orbitály ψ_1^b a ψ_{12}^b se ve srovnání s rozdílem mezi orbitály ψ_1^b a ψ_4^b z předchozí interakce čtyř atomů (resp. orbitály π^b a π^* z interakce dvou atomů) v podstatě nemění.



Obr. 22-1. Představa překryvu typu π v souboru lineárně uspořádaných atomů.

a) Překryv dvou atomů; b) překryv čtyř atomů; c) překryv dvanácti atomů; d) překryv N atomů. Levé části obrázků znázorňují prostorovou, pravé energetickou stránku překryvu orbitalů p

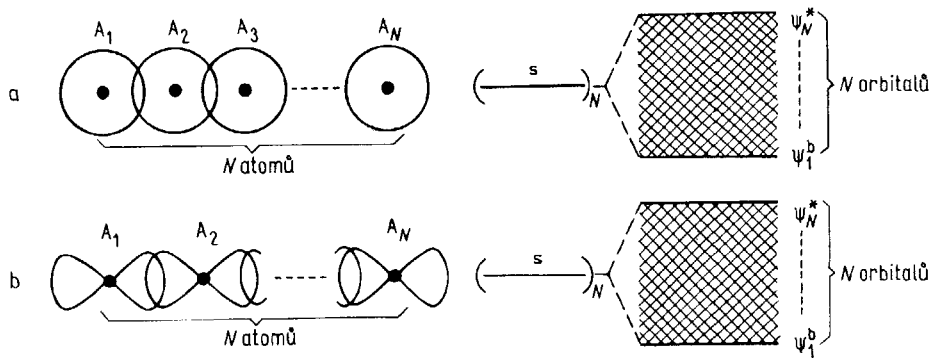
Dospíváme ke zjištění, že překryv orbitalů p v řadě atomů A_1, A_2, \dots, A_N – když N je velmi velké číslo – nutně musí vést ke vzniku souboru N nových delokalizovaných polycentrických orbitalů, které vytvoří v podstatě souvislý (kvazikontinuální) energetický pás (obr. 22-1d).

Představou delokalizovaného překryvu typu π jsme zde zahájili výklad jen proto, že delokalizovanou vazbu π známe z dřívějšího popisu vazby v molekulách. Ve skutečnosti ovšem v lineárně uspořádaných skupinách atomů dochází mezi jejich orbitály též k delokalizovanému

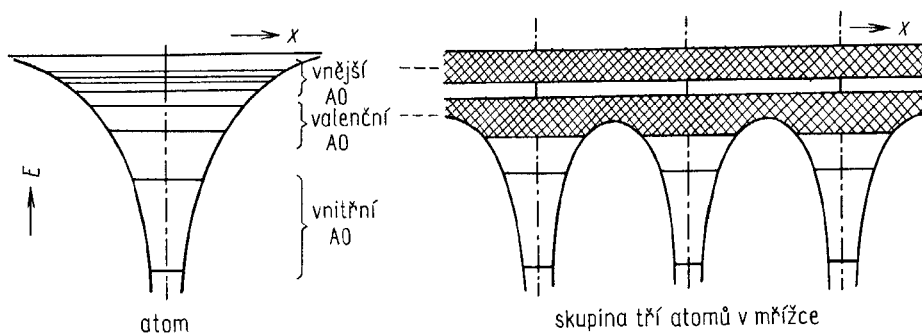
¹⁾ V molekule butadienu nejsou čtyři atomy uhlíku uspořádány lineárně, nýbrž do lomeného řetězce tak, jak to vyžaduje vzniklý systém vazeb σ (obr. 5-38).

překryvu typu σ , popř. i δ (str. 86). Všechny tyto překryvy mají stejné důsledky jako překryv π , tj. vedou ke vzniku delokalizovaných orbitalů, které z energetického hlediska vytvářejí kvazi-kontinuální pás. Na obr. 22-2 vidíme možnosti překryvu orbitalů s a orbitalů p .

Krystaly kovů, popř. i dalších látek nejlevicích molekulární strukturu, jsou prostorové mřížky vystavené z atomů. Lze v nich najít nesčíslné množství atomových řad, jakými jsme se právě zabývali. Na věci nic nemění, že v těchto mřížkách jsou atomy uspořádány trojrozměrně, takže možnosti delokalizovaného překryvu jsou ještě pestřejší a složitější. Předpokládá se, že v mřížkách kovů mohou kromě již uvedených překryvů σ , π a δ existovat v delokalizované formě i překryvy podobné těm, které jsme poznali u boranů (str. 402).



Obr. 22-2. Představa delokalizovaného překryvu typu σ v souboru N lineárně uspořádaných atomů. Překryv vzniká průnikem: a) orbitalů s , b) orbitalů p . Vlevo je znázorněna prostorová, vpravo energetická podstata překryvu



Obr. 22-3. Schematické vyjádření energie orbitalů v izolovaném atomu (vlevo) a v trojici atomů, jež jsou součástí rozsáhlejší atomové mřížky (vpravo). E je energetická a x prostorová souřadnice. Obsazení orbitalů a pásů elektrony není vyjádřeno

Výsledkem složitého způsobu překryvu v prostorově uspořádané mřížce kovu je vždy přeměna původních valenčních AO na energetický pás vystavený z velkého množství nových delokalizovaných orbitalů. Tyto pásy představují svým horním a dolním okrajem rozmezí energií, jakých může nabývat elektron, který se v pásu vyskytuje. Nazývají se proto *dovolené pásy* nebo přesněji *pásy dovolených energií*. Oblasti energií mezi těmito dovolenými pásy se označují jako *pásy zakázané*. Energetická šíře obojích pásů, zejména však pásů zakázaných, má zásadní význam při objasňování některých vlastností látek.

Hlubší teoretická analýza a výsledky experimentálního studia ukazují, že dovolené pásy v libovolné krystalové mřížce mají principiálně takovou strukturu, jakou ukazuje obr. 22-3¹⁾):

a) *AO ležící pod valenční sférou* každého atomu a v základním stavu atomu plně obsazené elektrony jsou minimálně ovlivněny tím, že se atomy uspořádaly do mřížky, a zůstávají beze změny energie lokalizovány na jednotlivých atomech.

b) *AO valenční sféry* atomu se hluboko vzájemně pronikají a mění se na soubory výrazně delokalizovaných orbitalů, vyplňujících poměrně široké energetické pásy. Jak uvidíme dále, způsob obsazení těchto pásů elektrony určuje mnohé fyzikální vlastnosti vzniklé mřížky.

c) *AO vyšších kvantových čísel, situované vně valenční sféry*, také formálně hluboce interagují. Poněvadž jsou energeticky umístěny velmi vysoko a nejsou obsazené elektrony, nemají na vlastnosti souboru atomů vliv.

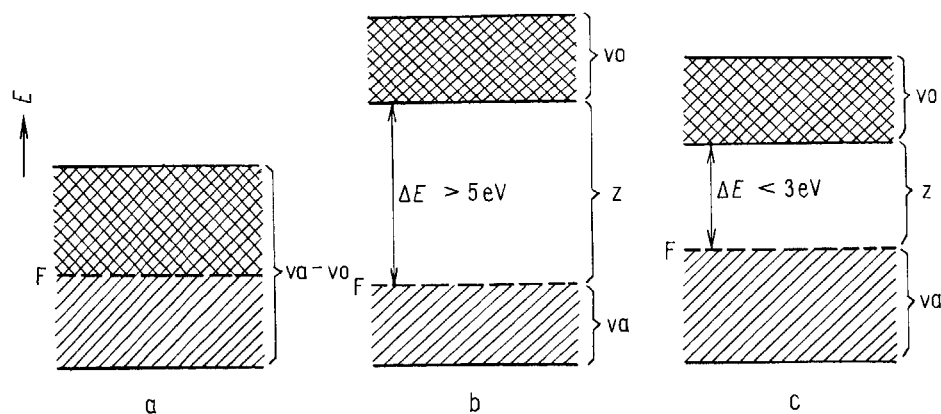
● **Uspořádání elektronů v energetických pásích tuhých látek**

Obsazování dovolených energetických pásů v tuhých látkách se řídí těmiž principy jako obsazování lokalizovaných orbitalů v molekulách. To znamená, že:

1. Elektrony zaplňují jednotlivé hladiny v pásu tak, aby měly co nejmenší energii.
2. Při zaplňování pásu elektrony se uplatňuje Pauliho princip. Do dovoleného pásu o N hladinách může být umístěno maximálně $2N$ elektronů.
3. Teprve po úplném obsazení pásu energeticky nižšího obsazují elektrony pás energeticky vyšší.

Je samozřejmé, že uvedené zásady platí jen tehdy, když v dané soustavě atomů nedochází k velkému tepelnému pohybu nebo když nepůsobí jiné fyzikální vlivy vyvolávající excitaci elektronů v soustavě přítomných. Tak je tomu v tuhých látkách např. při teplotě blízké 0 K, je-li současně zabráněno styku látky s elektromagnetickým zářením apod.

Je-li celý systém elektronů tuhé látky na nejnižších možných hladinách, nabývá zvláštního významu i samostatného označení nejvyšší energetická hladina v dovoleném pásu, která je právě



Obr. 22-4. Hypotetický pásový diagram (při teplotě 0 K):

a) kovu, b) izolantu, c) polovodiče.

Šrafované části pásu označují oblast hladin plně obsazených elektrony. Fermiho hladina je označena F , valenční pás – va , vodivostní pás – vo , valenčně-vodivostní pás – $va-vo$ a zakázaný pás – z

¹⁾ Poněvadž každý reálný soubor atomů uspořádaných do prostorové mřížky by vyžadoval znázornění ve čtyřrozměrném prostoru (3 souřadnice prostorové a 1 souřadnice energie), je na obr. 22-3 schematizován. Znázorňuje vztah mezi jedinou prostorovou souřadnicí a energií orbitalů.

ještě zaplněna dvojicí elektronů. Nazývá se *Fermiho¹⁾ hladina* a podle jejího umístění v dovoleném energetickém pásu při teplotě 0 K můžeme vždy vyslovovat zásadní soud o některých fyzikálních vlastnostech a o povaze vazby v daném souboru atomů:

1. Jestliže Fermiho hladina při teplotě 0 K leží uvnitř dovoleného pásu – jinak řečeno, postačuje-li počet elektronů přítomných v soustavě atomů jen k částečnému zaplnění dovoleného pásu, vytváří se při velmi nízkých teplotách takové uspořádání elektronů, jaké je znázorněno na obr. 22-4a. Tato elektronová konfigurace je charakteristická pro elementární kovy, slitiny, intermetalické sloučeniny a další tuhé látky vyznačující se výbornou elektrickou vodivostí. Zčásti zaplněný pás a relativní snížení energie valenčních elektronů, které se v pásu vyskytují, je příčinou vzniku vysoce delokalizované *kovové vazby* (str. 444), poutající celý soubor atomů v poměrně velmi pevný celek. Pás takto obsazený elektrony bývá označován jako *pás vodivostně-valenční*.

2. Jiná situace nastává, když Fermiho hladina při teplotě 0 K leží na horním okraji dovoleného pásu. Pás je elektrony právě zcela zaplněn (obr. 22-4b). V takovémto pásu nejsou elektrony volně pohyblivé, mřížka není elektricky vodivá. Snížení energie elektronů umístěných do pásu je příčinou vazebné soudržnosti atomů. Takto obsazený pás se nazývá *pás valenční*.

Pokud je energetický rozdíl mezi horním okrajem valenčního pásu a dolním okrajem nejbližšího energeticky vyššího prázdného dovoleného pásu větší než 5 eV, pak ani značný tepelný pohyb v mřížce látky nepostačí k excitaci elektronů z valenčního pásu do prázdného pásu ležícího nad ním. Materiál s takto uspořádanými pásy a elektrony je *izolantem* a zůstává jim i za vysokých teplot. I v tomto případě se neobsazený dovolený pás nazývá *pás vodivostní* a energetický interval mezi jeho dolním okrajem a Fermiho hladinou se označuje jako *šířka zakázaného pásu*.

3. Jestliže stejně jako v předchozím případě Fermiho hladina splývá při teplotě 0 K s horním okrajem valenčního pásu, avšak vodivostní pás je vzdálen o méně než 3 eV, dochází k tomu, že při dostatečném tepelném pohybu nebo při jiném způsobu excitace mohou elektrony z valenčního pásu částečně přecházet do pásu vodivostního. Takovéto materiály vykazují určitou nenulovou elektrickou vodivost a některé vlastnosti typické pro skupinu látek zvaných *polovodiče*.

22.2 ELEKTRICKY VODIVÉ TUHÉ LÁTKY

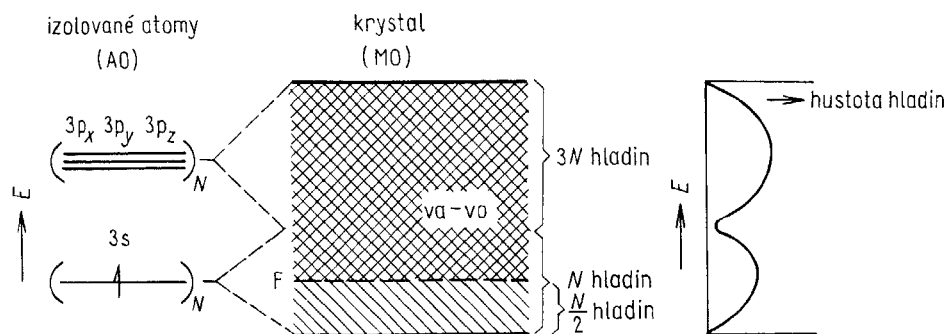
Pod pojmem elektricky vodivé tuhé látky budeme v této kapitole rozumět látky, jejichž *měrná elektrická vodivost (konduktivita)* při vložení stejnosměrného nebo nízkofrekvenčního střídavého elektrického pole leží v rozmezí od 1 do $10^6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Hlavními reprezentanty této skupiny materiálů jsou především kovy, slitiny kovů, intermetalické sloučeniny a vůbec všechny látky, v jejichž struktuře se uplatňuje kovová vazba.

● Kovová vazba

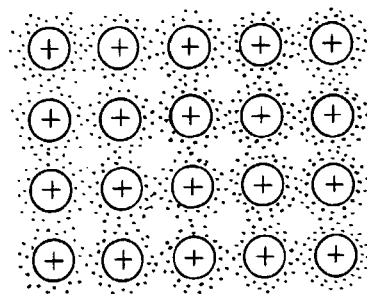
Na obr. 22-5 je schematicky znázorněn vznik a obsazení valenčně-vodivostního pásu u tuhého sodíku. Na tvorbě pásu se podílejí hlavně orbitály 3s a 3p. V základním stavu atomů je na orbitalech 3s po jednom elektronu, na orbitalech 3p elektrony nejsou. Po sdružení atomů do krystalové mřížky přejdou všechny elektrony $3s^1$ do valenčně-vodivostního pásu, ale zaplní jej jen zčásti. V souboru N atomů sodíku tvořících prostorovou mříž sodíkového krystalu vznikne

¹⁾ Energie odpovídající Fermiho hladině se nazývá *Fermiho energie*. Rozlišení těchto dvou pojmů je jen formální a velmi často se proto zaměňují. Je též třeba velmi zdůraznit, že pojmy Fermiho hladina a Fermiho energie mají v textu uvedený význam právě jen pro teplotu 0 K a pro situaci, kdy všechny elektrony jsou na energeticky nejnižších možných hladinách. Při vyšších teplotách, kdy se elektrony statisticky rozdělí (platí Fermiho-Diracova statistika) i na hladiny energeticky vyšší a rozhraní mezi obsazenými a neobsazenými hladinami nabude „difúzní charakter“, jsou oba pojmy definovány jinak.

valenčně-vodivostní pás se $4N$ hladinami (N hladin vytvoří orbitály s , $3N$ hladin orbitály p). Na tyto hladiny by se při jejich úplném zaplnění mohlo umístit nejvýše $8N$ elektronů. Poněvadž každý atom sodíku přináší pouze jediný valenční elektron $3s^1$, bude celý valenčně-vodivostní pás obsazen jen z jedné osminy, tj. N elektrony.



Obr. 22-5. Vznik valenčně-vodivostního pásu z AO jednotlivých atomů Na v krystalu sodíku. Jsou znázorněny obsazené hladiny pásu (šrafováním) a poloha Fermiho hladiny při teplotě 0 K. Připojený graf v pravé části obrázku znázorňuje rozdělení hustoty hladin ve valenčně-vodivostním pásu



Obr. 22-6. Kovová mřížka zjednodušeně chápána jako soubor pravidelně uspořádaných kationtů poutaných elektronovým plynem

Z obrázku je též vidět, že energie elektronů $3s^1$ se při vzniku mřížky z jednotlivých atomů zmenšuje. Tvoří se tak kolektivní chemická vazba, vyznačující se výraznou delokalizací, neboť všechny vzniklé MO jsou polycentrické a rozprostírají se po celém objemu krystalu sodíku. Vzniklá vazba mezi atomy kovu se označuje jako *kovová vazba*.

Na obr. 22-5 je schematicky znázorněna i další zjištěná skutečnost, týkající se struktury valenčně-vodivostního pásu v kovech. Hustota hladin tvořících pás dovolených energií není po celé šířce pásu konstantní. Přibližně ve středu pásu jsou hladiny nejhustší, směrem k okrajům pásu jich ubývá. Pokud se pás valenčně-vodivostního charakteru skládá ze dvou nebo více dílčích dovolených pásů – jak tomu je právě u valenčně-vodivostního pásu sodíku – má tolik maxim hustoty, z kolika dílčích pásů se skládá.

Zcela obecně řečeno, lze na mřížky kovů pohlízet jako na prostorové síť, v nichž jsou uzlové body obsazeny kationty a valenční elektrony, v podstatě oddělené od původních atomů, se v této mřížce pohybují jako tzv. *elektronový plyn* nesoucí záporný náboj (obr. 22-6). Elektrostatická interakce mezi kationty a elektronovým plynem vyvolává soudržné síly v mřížce a převládá nad repulzí stejnojmenně nabitých kationtů. I když je tato představa velmi hrubým zjednodušením skutečnosti, umožňuje kvalitativně vysvětlit některé vlastnosti kovů. Podstatného zpřesnění tohoto modelu

lze však dosáhnout, vělení-li se do jeho matematicko-fyzikálního popisu představa vlnových vlastností elektronů a použije-li se předpoklad, že elektronový plyn, jako soubor částic majících spin, se řídí jiným statistickým rozdělením energií než molekuly plynných látek.¹⁾

● Vlastnosti kovů

K prvním úspěchům pásového modelu patří objasnění řady fyzikálních vlastností kovů, především jejich elektrické a tepelné vodivosti, způsobu interakce kovové vazby s elektromagnetickým zářením a též mechanických vlastností kovů.

K vedení elektrického proudu v kovech dochází pohybem elektronů, a proto říkáme, že *nosiči elektrického proudu jsou v kovech elektrony*. Valenčně-vodivostní pás je v kovech jen zčásti zaplněn elektrony. To umožňuje jejich velmi snadnou excitaci na vyšší hladiny (nad Fermiho hladinu) v pásu. Poněvadž tyto hladiny jsou tvořeny vysoce delokalizovanými orbitály, mohou se na nich elektrony chaoticky pohybovat po celé krystalové mřížce a nabývat poměrně velké kinetické energie. Tepelné kmity mřížky – periodické změny vzdálenosti mezi sousedními atomy – však způsobují, že elektrony musí při putování od atomu k atomu překonávat drobné energetické bariéry proměnlivé výšky.

Vložíme-li na kovový materiál vnější stejnosměrné nebo střídavé elektrické pole, je chaotický pohyb elektronů tímto polem do jisté míry usměrněn. Říkáme, že kovem teče elektrický proud. Množství elektrického náboje, prošlého v materiálu za jednotku času jednotkovou plochou kolmou na směr siločar elektrického pole, je úměrné gradientu elektrického pole a měrné vodivosti kovu. Přitom měrná vodivost materiálu je ovlivňována *koncentrací nositelů proudu* a tím, jak snadno procházejí krystalovou mříží, čili jejich *pohyblivostí*. Koncentrace nositelů proudu v kovech odpovídá počtu elektronů přítomných ve valenčně-vodivostním pásu a nemění se s teplotou, poněvadž počet elektronů je na teplotě nezávislý. Výrazně však na teplotě závisí pohyblivost elektronů. Při zvyšování teploty je znesnadňován pohyb elektronů po krystalové mřížce, neboť vzrůstá průměrná výška drobných energetických bariér, jež elektrony musí překonávat.

Jednoduchá aplikace pásové teorie tak kvalitativně objasňuje, proč *u všech kovů a kovových materiálů elektrická vodivost se stoupající teplotou klesá (tj. se stoupající teplotou vzrůstá měrný odpor kovů)*.

Naopak v oblasti velmi nízkých teplot (od 0 do 10 K) je u kovů velmi častým jevem *supravodivost*. Snížením tepelného pohybu částic v mřížce vzroste u některých kovů prudce pohyblivost elektronů a dojde tak k extrémnímu zvýšení vodivosti. Supravodivost byla až dosud zjištěna u 21 kovových prvků a asi u 500 slitin.²⁾

U některých slitin se supravodivost projevuje i při teplotách nad 10 K. Usilovně se hledají materiály, u nichž by supravodivost zůstávala zachována při ještě vyšších teplotách nebo dokonce při normální teplotě. Technické využití takových látek by nesmírně zrychlilo vývoj elektrotechniky a energetiky.

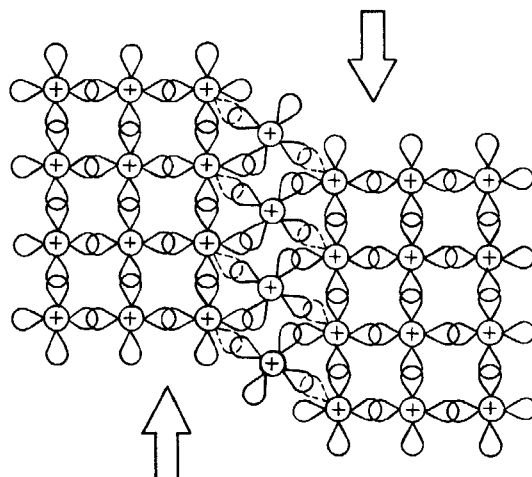
Struktura valenčně-vodivostního pásu u kovů vysvětluje i jejich velkou tepelnou vodivost. Elektrony jsou v pásu velmi pohyblivé a mohou se po krystalu přesouvat značnou rychlostí. Podstatná část tepelné energie tekoucí krystalem v důsledku teplotního gradientu se tak může transformovat na kinetickou energii pohybu elektronů a jejich prostřednictvím se může velmi rychle šířit po krystalové mřížce. Poněvadž u nekovových materiálů nic takového není možné, je tepelná vodivost kovů v průměru podstatně vyšší než u materiálů s jiným charakterem vazby a jiným uspořádáním a obsazením dovolených pásů.

¹⁾ Pro reálné molekuly plynů platí tzv. Maxwellova–Boltzmannova statistika, pro elektronový plyn statistika Fermiho–Diracova.

²⁾ Supravodivé jsou dokonce i některé sloučeniny s vazbou, která má jen částečně kovový charakter (některé sulfidy, karbidy aj.).

Kovy a jejich slitiny *pohlcují elektromagnetické záření* v širokém rozsahu jeho vlnových délek. Je tomu tak proto, že valenční elektrony, které určují, jak bude látka interagovat se zářením, jsou u kovů přítomny ve velmi širokém energetickém pásu. Prakticky pro každou vlnovou délku fotonu existuje v krystalu kovu nějaká dvojice hladin, jejichž energetická vzdálenost odpovídá energii fotonu. Přenesením elektronu mezi těmito hladinami (str. 43) je foton pohlcen. Fotony přitom přenášejí (excitují) elektrony do vyšších vodivostních pásů nebo je dokonce vyřáží mimo krystalovou mříž (vnější fotoelektrický jev).

Dostí typickou a častou vlastností kovů je jejich *kujnost a tažnost*. I tato jejich mechanická vlastnost je podmíněna charakterem vazby uplatňující se v kovech. Kovová vazba se svým složitým způsobem překryvu AO často nemá vyhraněnou směrovou orientaci. V takovém případě nezpůsobí mechanická deformace mřížky, vyvolaná působením vnějších sil, zásadní změnu pevnosti vazby mezi atomy. Lze říci, že jeden způsob překryvu AO je při probíhající deformaci mřížky nahrazován jiným, stejně nebo téměř stejně energeticky výhodným, a soudržnost mřížky kovu není narušena (obr. 22-7).



Obr. 22-7. Deformaci struktury kovové mřížky dochází k novému způsobu překryvu AO, který může být energeticky neméně výhodný; při deformaci nedochází k porušení soudržnosti krystalu. Deformující síly jsou znázorněny šipkami

Stejně jako u všech ostatních látek souvisí i u kovů bod tání a bod varu i mechanické vlastnosti mřížky s energií vazby uplatňující se v látce. Čím pevnější je vazba mezi atomy, tím větší je mechanická pevnost látky a tím vyšší je její bod tání i bod varu. V hrubých rysech platí tvrzení, že vazba v kovech je tím pevnější, čím větší počet elektronů odevzdávají atomy kovů do valenčně-vodivostního pásu. Tento počet lze – opět jen velmi zhruba – odhadnout z nejvyššího běžného oxidačního stavu, ve kterém se daný kov vyskytuje ve svých sloučeninách. Vyšší maximální oxidační stav kovu ve sloučeninách znamená větší pevnost kovové vazby, a tím i vyšší bod tání a bod varu i větší mechanickou pevnost kovu v elementárním, nesloučeném stavu (tab. 22-1).

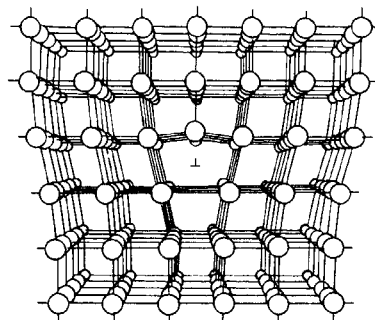
● Poruchy výstavby kovové mřížky

Pevnost v tahu a další experimentálně zjišované mechanické vlastnosti kovů jsou nejméně o 1 až 2 řády nižší, než udává vypočtená teoretická hodnota. Příčinou je to, že mřížky kovů, jak bylo již roku 1934 experimentálně dokázáno, obsahují ve svém uspořádání velké množství nepravidelností. Nejfrekventovanější jsou u kovů poruchy tzv. lineárního typu, nazývané *dislokace*.

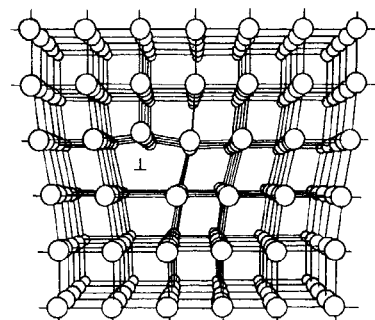
Na obr. 22-8a je znázorněna tzv. *hranová (přímková) dislokace* vytvořená v modelu kubické, resp. čtverečné mřížky. Dislokace vzniká tím, že jedna ze svislých (na obrázku) vrstev atomů končí

na pomyslné přímce procházející krystalem (kolmo na rovinu nákresu). Ostatní vrstvy se pak této anomálii tvarově přizpůsobují.

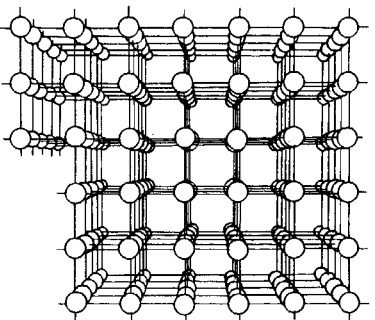
Mechanické síly působící na mřížku mohou vyvolat pohyb hranové dislokace v krystalu ve směru kolmém na dislokační přímku. Hranová dislokace může „vyplout“ až na povrch krystalu (obr. 22-8b, c).



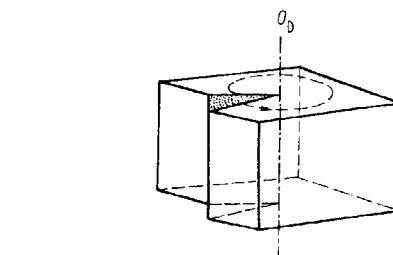
a



b



c



Obr. 22-9. Šroubová dislokace

Obr. 22-8. a) Hranová (přímková) dislokace v modelu kubické, resp. čtvercové mřížky. b) Změna polohy hranové dislokace v krystalu působením sil vyvolávajících plastickou deformaci krystalu. c) „Vyplutí“ hranové dislokace na povrch krystalu

Na obr. 22-9 je schematicky znázorněna tzv. *šroubová dislokace* v reálném krystalu. Podstatu poruchy si lze představit tak, že sled rovnoběžných vrstev atomů v krystalu je jakoby nastřížen až k ose dislokace O_d a atomy, které leží v rovině stříhu, jsou o určitou vzdálenost posunuty. Původní ideálně rovinné vrstvy se tím v podstatě mění na šroubové plochy. Také tato dislokace může být vnějšími mechanickými vlivy v krystalu posouvána, popř. může porucha „vyplout“ až na povrch krystalu.

U některých elementárních kovů a slitin kovů se podařilo vypěstovat tenké jehlicovité krystaly neobsahující prakticky žádné dislokace¹⁾. Jejich pevnost v tahu je již velmi blízká teoretické hodnotě vyplývající z ideální struktury mřížky.

Kromě uvedených poruch lineárního typu se u kovových krystalů vyskytují i poruchy jiného druhu. Nejsou pro kovy příliš typické, a seznámíme se s nimi proto na jiném místě (str. 450).

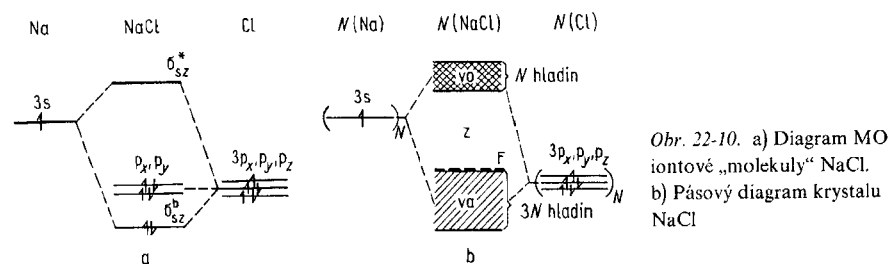
22.3 IZOLANTY

Mezi izolanty řadíme látky, jejichž měrná elektrická vodivost při vložení stejnosměrného nebo nízkofrekvenčního elektrického pole se pohybuje v rozmezí od 10^{-10} do $10^{-20} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Tuto hodnotu vodivosti obvykle nalézáme u všech látek s vazbami iontové, kovalentní nebo iontově kovalentní povahy. Z rámce této skupiny se vymykají všechny tuhé látky, u nichž se – i když jen málo výrazně – uplatňuje kovový charakter vazby nebo ve kterých je přítomna rozsáhle delokalizovaná kovalentní vazba.

● Iontové izolanty

Na obr. 22-10a je uveden diagram MO dvojice atomů Na a Cl, které se k sobě přiblížily a – v důsledku velkého rozdílu elektronegativity – vytvořily dvojici iontů poutajících se iontovou vazbou. Diagram byl sestaven na základě stejných úvah jako obdobné diagramy MO, např. diagram MO LiH nebo HF.

Z obrázku vyplývá, že oba vazebné elektrony, tj. elektrony umístěné na vazebném orbitálu $\sigma_{s,z}^b$, jsou energeticky velmi blízké původnímu orbitálu atomu chloru $3p_z$. Proto je elektronový pár i prostorově lokalizován do oblasti tohoto původního AO.



Zabývejme se nyní tím, jak se uvedený diagram MO změní, pokusíme-li se znázornit tímto způsobem vazebnou situaci v takovém množství atomů Na a Cl, v jakém spolu vytvářejí rozsáhlou iontovou mřížku tuhého NaCl.

Podíváme-li se na prostorové uspořádání mřížky NaCl (obr. 21-11), zjistíme, že každý atom Cl je v ní obklopen šesti atomy Na. Žádný z orbitalů $3p$ atomu Cl proto již nemůže mít výslovně nevazebný charakter, jak tomu bylo u izolované dvojice $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$. Všechny orbitály $3p$ se dostávají do styku s orbitály $3s$ atomů Na. Energetické úrovně orbitalů $\sigma_{s,z}^b$ i $3p_x$ a $3p_y$ v každé jednotlivé dvojici iontů $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ se vytvořením mřížky vyrovnají. Poněvadž vazba nabude do jisté míry delokalizovaného charakteru, energetické hladiny splynou v jediný energetický pás. Aniž bychom vznikající překryv podrobněji analyzovali, můžeme určit počet hladin v tomto pásu přítomných. Vytvořilo-li krystal chloridu sodného N atomů sodíku a N atomů chloru, bude pás obsahovat $3N$ hladin, neboť každá dvojice atomů sodík–chlor přispěje třemi hladinami. Pás na-

¹⁾ K označení těchto krystalů se používá název whiskery.

zvede valenčním. Obdobně se změni i protivazebný orbital $\sigma_{s,z}^*$ na pás obsahující N hladin; budeme jej nazývat vodivostní. Diagram MO krystalu NaCl je uveden na obr. 22-10b.

Povšimneme si nyní počtu elektronů přítomných v systému a jejich umístění do pásů. Každý z N atomů sodíku vnese do systému jediný elektron ($3s^1$), tedy celkem N elektronů. Jeden atom chloru přináší do mřížky 5 elektronů ($3p^5$) z celkového počtu 7 valenčních elektronů. Elektronový pár $3s^2$ je umístěn energeticky velmi nízko a do tvorby pásu pravděpodobně významně nezasahuje. Celkový počet elektronů vnesených do krystalu NaCl atomy chloru tedy bude $5N$. Do pásů na obr. 22-10b musíme umístit $6N$ elektronů. To je přesně tolik, kolik činí maximální kapacita valenčního pásu tvořeného $3N$ hladinami.

Vidíme, že u NaCl nastává situace, kterou jsme již probírali (obr. 22-4b). Je charakteristická pro všechny izolanty. Šířka zakázaného pásu byla pro NaCl experimentálně zjištěna a činí 7,7 eV.

Prakticky všechny iontové látky se vyznačují uvedeným obsazením a uspořádáním valenčního a vodivostního pásu. Iontové látky se proto chovají v tuhé fázi jako elektrické nevodiče¹⁾ a jsou též špatnými vodiči tepla a propouštějí elektromagnetické záření, pokud jeho vlnová délka není tak malá, že energie fotonů postačuje k excitaci elektronů z valenčního do vodivostního pásu.

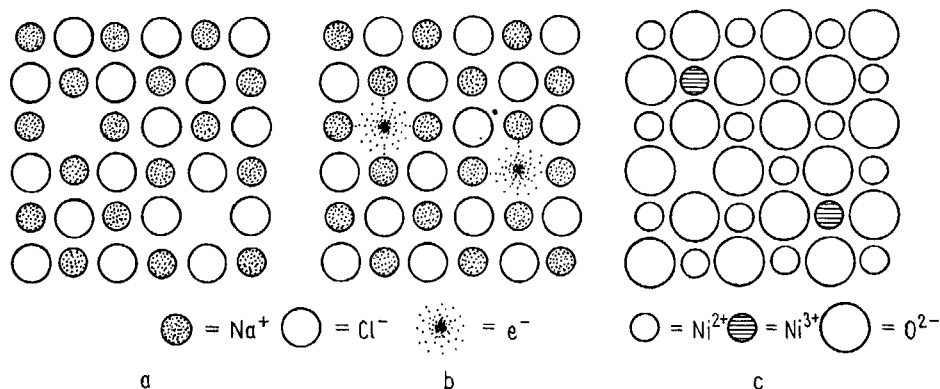
● Poruchy výstavby iontové mřížky

Stejně jako u kovů objevují se i u iontových mřížek poruchy v jejich pravidelné výstavbě. Běžná je u iontových látek tvorba dislokací (str. 446), jež jsme poznali při výkladu o poruchách mřížek kovů.

Poměrně specifické pro iontové mřížky a mřížky iontově kovalentní, ale vyskytující se i v mřížkách kovových, jsou tzv. *bodové poruchy*. Vznikají tak, že v mřížce buď

- a) *chybí atom (ion) na místě, které má být v ideální mřížce obsazeno*, nebo
- b) *v místě, které je v ideální mřížce prázdné, je nadbytečný atom (ion)*.

Poruchy první skupiny – chybějící atomy v mřížce – se nazývají *vakance* a označují se též jako *Schottkyho poruchy*. Vznikají např. tak, že při dostatečně vysokých teplotách (blízkých



Obr. 22-11. Příklady Schottkyho poruch krystalové mřížky.

- a) Kationtové vakance v mřížce NaCl; b) aniontové vakance v mřížce NaCl se zachycenými elektrony;
- c) schematizovaná mřížka NiO s kationtovými vakancemi vykompenzovanými přítomností atomů Ni v oxidačním stavu III

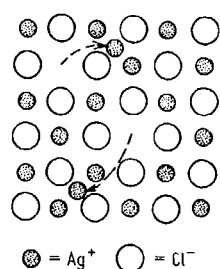
¹⁾ Po roztavení nebo rozpuštění iontových látek se situace podstatně mění. Pohyblivost kationtů a aniontů se stává příčinou elektrické vodivosti.

bodů tání iontového krystalu) opustí některé atomy svou řádnou polohu a difundují na povrch krystalu. Princip elektroneutrálnosti vyžaduje, aby počet kationtových a aniontových vakancí byl v krystalu zhruba stejný (obr. 22-11a).

Vakance mohou v krystalu vznikat i jinou, v podstatě opačnou cestou. Do iontového krystalu vystaveného účinku par kovu, který tvoří kation iontové sloučeniny, difundují atomy kovu a zaujmají polohy a funkce kationtů. Uvolňují přitom elektrony, které se zachytí na vytvářejících se aniontových vakancích (obr. 22-11b).

Právě tak může do mřížky difundovat prvek tvořící elektronegativní komponentu iontové sloučeniny. Jeho atomy se mění v aniony, a proto vznikají kationtové vakance a nedostatek elektronů je nahrazen např. tím, že některé kationty zvyšují svůj oxidační stav – samozřejmě jen tehdy, je-li to principiálně možné (obr. 22-11c).

Druhou skupinou poruch, zvaných též *Frenkelovy poruchy*, tvoří atomy vmezežené do ideální krystalové mřížky. Také ony vznikají migrací iontů po mřížce, tedy tím, že ionty opustí své řádné polohy a proniknou do nestandardních poloh, které označujeme názvem *intersticiální* (obr. 22-12).



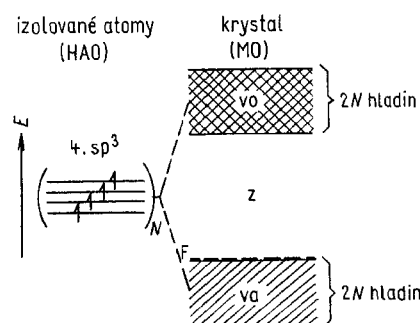
Obr. 22-12. Schematická představa Frenkelových poruch v mřížce AgCl

Poruchy obojího druhu jsou významné i technicky. Ovlivňují zejména optické vlastnosti iontových krystalů. Procesy související s jejich vznikem i zánikem se využívají při indikaci a dozimetrii radioaktivního záření, při aplikaci speciálních druhů skel apod.

● Kovalentní izolanty

Aplikujeme-li představy pásového modelu na krystaly vystavěné z izolovaných molekul nebo na krystaly, ve kterých se vyskytují prostorové kovalentní struktury tvořené síťovým kovalentních vazeb σ , porozumíme příčinám nepatrné elektrické a malé tepelné vodivosti těchto látek.

Na obr. 22-13 je uveden diagram MO krystalu diamantu. Vidíme, že opakující se tetraedrický motiv mřížky diamantu (str. 281) si u jednotlivých atomů uhlíku vynutí hybridizaci sp^3



Obr. 22-13. Vznik valenčního a vodivostního pásu při sdružení N atomů uhlíku do krystalu diamantu

výchozích AO. Každý atom bude mít čtyři HAO sp^3 , které vytvoří čtyři vazby σ poutající jej k jeho čtyřem tetraedricky koordinovaným vazebným partnerům – atomům uhlíku. Sdružením N atomů uhlíku do mřížky diamantu vznikne $4N$ hladin, z nichž $2N$ bude mít vazebný a $2N$ protivazebný charakter. Poněvadž N atomů uhlíku přinese do krystalu diamantu $4N$ valenčních elektronů, zaplní se pás tvořený valenčními hladinami beze zbytku a získá charakter pásu čistě valenčního. Dovolný pás vytvořený z protivazebných orbitalů zůstane neobsazen. Nazveme jej pás vodivostní, ale protože je od elektronů ve valenčním pásu oddělen poměrně širokým zakázaným pásem, bude mít vzniklý krystal vlastnosti izolantu.

K obdobným závěrům – které jsou potvrzovány i experimentálně – dospějeme při analýze uspořádání a obsazení pásů v mnohých dalších kovalentních (nebo i iontově kovalentních) látkách.

Popsané příklady nám umožňují pochopit zásadní rozdíl mezi tvorbou struktury dovolených pásů v kovu a její tvorbou v kovalentní (ale i iontové) látce. Zatímco u kovů splývají valenční orbitály atomů v jediný široký valenčně-vodivostní pás v důsledku vysoce delokalizovaného překryvu, tvoří se při vzniku kovalentního (iontového) krystalu dvojice poměrně úzkých pásů, neboť delokalizace vazeb je malá. Oblast mezi oběma dovolenými pásy je oblastí zakázaných energií a je u kovalentních látek vždy značně široká.

22.4 POLOVODIČE

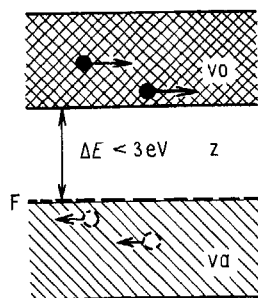
Měrná elektrická vodivost polovodičů ve vloženém stejnosměrném nebo nízkofrekvenčním střídavém elektrickém poli se při normální teplotě pohybuje obvykle v rozmezí od 10^{-10} do $10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Přitom se polovodivost látky projevuje spíše tím, jak je vodivost látky závislá na teplotě, popř. některými dalšími efekty, než samotnou hodnotou měrné elektrické vodivosti.

Z čistě chemického hlediska lze říci, že jako polovodiče se nejčastěji chovají prvky a sloučeniny, v nichž chemické pojítka má charakter kovalentní nebo kovalentně iontové vazby s určitým malým podílem vazby kovové. Tento podíl kovové vazby se projevuje pouze v tom, že překryv valenčních orbitalů atomů tvořících mřížku je poněkud delokalizovanější, než tomu bylo u typicky kovalentních látek. Vzárost delokalizace vede k zúžení zakázaného pásu.

Polovodivé vlastnosti proto nejčastěji zjišťujeme u prvků stojících v periodickém systému blízko rozhraní mezi kovy a nekovy (Si, Ge, Se aj.) a u četných jejich sloučenin (AlAs, AlSb, GaAs, InP, CdTe, ZnSe, CuInSe₂, BiTeI aj.).

● Vlastní polovodiče

Vlastní polovodiče jsou látky, které jako chemická individua, tedy jako látky chemicky čisté, mají polovodivé vlastnosti. Mechanismus vedení elektrického proudu těmito látkami je znázorněn na obr. 22-14. Vlastní polovodič je uspořádáním a obsazením valenčního i vodivostního



Obr. 22-14. Schematické vyjádření uspořádání elektronů v dovolených pásích vlastního polovodiče při teplotě postačující k termické excitaci elektronů

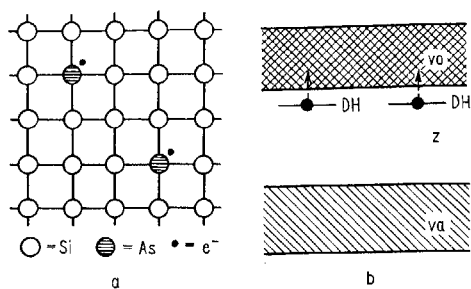
pásmo obdobou izolantů. Rozdíl je ovšem v tom, že šířka jeho zakázaného pásu je malá (méně než 3 eV). Při nízkých teplotách (blízkých 0 K) se proto vlastní polovodič chová jako izolant. Elektronů jsou v plně obsazeném valenčním pásmu, vodivostní pás je prázdný, látka nevede elektrický proud.

Zvýšením teploty se obsazení pásů pozmění. Některé elektrony jsou tepelně excitovány a přejdou přes zakázanou oblast energií do vodivostního pásu. Látka začne vést elektrický proud, a to hned ze dvou důvodů. Především přenášejí náboj elektrony, které se excitací dostaly do vodivostního pásu; říkáme, že nositeli proudu ve vodivostním pásmu jsou elektrony. Dojde však i k vedení proudu elektrony valenčního pásu. Valenční pás odchodem excitovaných elektronů získává charakter a chování pásu valenčně-vodivostního. Obvykle se za nositele proudu považují prázdná místa v tomto pásmu, zbylá po elektronech, tzv. *díry*. Poněvadž pohyb děr ve valenčním pásmu je zprostředkováván posouváním velkého počtu elektronů, které tento pás vyplňují, jsou díry málo pohyblivé. Naproti tomu elektrony ve vodivostním pásmu jsou velmi pohyblivé. Proud je tedy veden ve vlastním polovodiči převážně prostřednictvím elektronů vnesených tepelným pohybem do vodivostního pásu a jen v malé míře prostřednictvím děr vzniklých tímž procesem v pásmu valenčním.

● Nevlastní (příměsová) polovodiče

Připravují se tak, že do mřížky vlastních polovodičů nebo i některých látek majících charakter izolantu se uměle vnesou určité atomy jako příměsi, a tím se podstatně ovlivní určité fyzikální vlastnosti těchto látek.

Dobrym příkladem je *krystal křemíku*, v jehož mřížce je malá část atomů Si nahrazena atomy prvku buď z 5., nebo ze 3. skupiny periodické soustavy.



Obr. 22-15. Křemík jako nevlastní polovodič typu n.

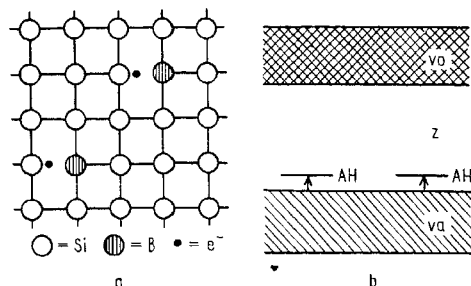
a) Znárodnění substitučních poruch v mřížce křemíku při náhradě některých atomů Si atomy As; b) pásový diagram křemíku s uvedeným typem substitučních poruch při teplotě 0 K.

Donorové hladiny v zakázaném pásmu jsou označeny DH. Možnost tepelné excitace elektronu na donorové hladiny (centra) je znázorněna šipkami

Na obr. 22-15a je symbolicky znázorněn úsek mřížky křemíku se dvěma tzv. *substitučními poruchami*, v nichž polohy atomů Si jsou obsazeny atomy As. Poněvadž atomy As mají o jeden valenční elektron více než atomy Si, zbude na každém atomu As po vytvoření čtyř vazeb s okolními atomy Si právě tento jeden nadbytečný elektron. V pásovém diagramu MO se to projeví tak, že v oblasti zakázaného pásu krystalu křemíku se objeví jednotlivé lokalizované hladiny obsazené těmito elektrony (obr. 22-15b). Poněvadž tyto hladiny jsou od vodivostního pásu energeticky jen málo vzdáleny, jsou pro něj ideálním zdrojem elektronů. Již poměrně velmi malý tepelný pohyb vyzvedne elektrony z těchto tzv. *donorových hladin* do vodivostního pásu a způsobí jeho elektrickou vodivost. Nositeli proudu v polovodiči tohoto typu jsou elektrony, a látka se proto nazývá *polovodič typu n (negativní)*.

Obrázek 22-16a ukazuje jinou obdobnou situaci, kdy substituční poruchy krystalové mřížky křemíku jsou podmíněny přítomností atomů boru. Poněvadž bor má o jeden valenční elektron méně než křemík, bude ve čtveřici jeho vazeb se sousedními atomy chybět vždy jeden elektron.

Mřížka bude elektronově deficitní. MO neobsazené elektrony, vzniklé v místech poruch, se energeticky poněkud vysunou nad valenční pás krystalu křemíku (obr. 22-16b). Tyto hladiny se již při poměrně nízkých teplotách mohou stát akceptory elektronů z valenčního pásu. Říká se jim proto *hladiny akceptorové*. Elektrony, které jsou tepelným pohybem vyneseny na tyto hladiny z valenčního pásu, nemohou vést elektrický proud, protože orbitály tvořící akceptorové hladiny nemají delokalizovaný charakter. Zato díry vzniklé ve valenčním pásu mohou migrovat po celé krystalové mřížce. Říkáme, že látka je *polovodičem typu p (pozitivním)*.



Obr. 22-16. Křemík jako nevlastní polovodič typu p.

a) Znázornění substitučních poruch v mřížce křemíku při náhradě některých atomů Si atomy B; b) pásový diagram křemíku s uvedeným typem substitučních poruch při teplotě 0 K. Akceptorové hladiny v zakázaném pásu jsou označeny AH. Možnost tepelné excitace elektronu z valenčního pásu na akceptorové hladiny (centra) je znázorněna šipkami

Je samozřejmé, že vznik substitučních poruch v krystalových mřížkách látek není jedinou cestou, jak u těchto látek vyvolat nebo ovlivnit polovodivost. Také přítomnost vakancí v krystalové mřížce, uvedení atomů do intersticiálních poloh a další obdobné jevy mohou mít též účinek. Podrobnější popis těchto situací a postupů a jejich klasifikace se vymyká z rámce chemického výkladu této problematiky.

● Vlastnosti polovodičů

Mimořádný význam má charakter závislosti elektrické vodivosti polovodivých látek na teplotě. Stejně jako u kovů je vodivost polovodičů úměrná koncentraci nositelů proudu a jejich pohyblivosti. Avšak koncentrace nositelů proudu ve vlastních i nevlastních polovodičích se na rozdíl od kovů velmi strmě mění s teplotou. Při nízkých teplotách je malá nebo prakticky nulová, teprve tepelný pohyb přenáší do vodivostního pásu elektrony buď z nepříliš energeticky vzdáleného valenčního pásu (vlastní polovodič), nebo z donorových hladin (nevlastní polovodič typu n), a látka se stává elektricky vodivá. Elektrony mohou být také vyzvedávány z valenčního pásu do akceptorových hladin a ve valenčním pásu může vznikat děrová vodivost (nevlastní polovodič typu p). Protože efekt zvyšování koncentrace nositelů proudu při zvětšení tepelného pohybu převládá nad efektem zmenšování jejich pohyblivosti při vzrůstu teploty, pozorujeme, že *vodivost polovodičů je při vyšších teplotách větší*. Tím se polovodiče zásadně liší od kovů.

Na křivkách, které vystihují teplotní závislost vodivosti polovodičů, pozorujeme často náhlé změny jejich charakteru. Je tomu tak proto, že někdy při vzestupu teploty dochází u polovodiče ke změně převládajícího (majoritního) mechanismu vedení proudu. Například u příměsového polovodiče typu p je při relativně nízkých teplotách majoritním mechanismem vedení elektrického proudu dírami ve valenčním pásu. Jakmile se však při vzrůstu teploty zaplní excitovanými elektrony všechna akceptorová centra (hladiny), koncentrace děr ve valenčním pásu s teplotou již dále nevzrůstá, a poněvadž pohyblivost děr se se stoupající teplotou zmenšuje, může vodivost látky přechodně klesnout. Po dosažení určité teploty začne energie tepelného pohybu postačovat k excitaci elektronů přes celou šířku zakázaného pásu do pásu vodivostního. Přítomnost elektronů vyvolá prudký růst vodivosti a jejich pohyb se stane majoritním mechanismem vedení proudu.

Z dalších fyzikálních vlastností a jevů vyskytujících se někdy u polovodičů je velmi významná *fotoelektrická vodivost*. Tento efekt patří do skupiny fotoelektrických jevů. Fotoelektrická vodivost je projevem tzv. *vnitřního (objemového) fotoelektrického jevu*. Polovodič pohlcuje zvenčí přicházející fotony o nižší energii, než jaká by postačovala k vyražení elektronů z valenčního pásu mimo krystal. V takovém případě jsou absorpci světelných kvant elektrony vynášeny do vodivostního pásu a vodivost látky proto při osvětlení vzrůstá. Složitější mechanismus vodivosti polovodiče, popř. složitější interakce elektronů s fotony, mohou vyvolat anomální fotoelektrickou vodivost, při níž s osvětlením materiálu jeho vodivost klesá.

Mimořádný význam má u polovodičů *Hallův jev*. Spočívá v tom, že v polovodiči, kterým protéká proud účinkem vnějšího stejnosměrného elektrického pole a který je přitom umístěn do homogenního magnetického pole, jehož siločáry jsou kolmé k siločáram pole elektrického, se na protilehlých plochách objevují elektrické náboje, a tím i nové elektrické pole (*Hallovo napětí*). Je to způsobeno tím, že na nositele proudu v materiálu polovodiče působí při jejich pohybu v homogenním magnetickém poli Lorentzova síla. Význam Hallova jevu je především v tom, že umožňuje přímo experimentálně určovat jak koncentraci, tak i pohyblivost nositelů proudu v polovodiči.

23 Elementární kovy

Kovové prvky mají mimořádný technický význam. V elementární formě jako čisté kovy nebo ještě častěji jako slitiny se uplatňují především ve strojírenství, v elektrotechnice, ve spotřebním průmyslu a ve stavebnictví. Stejně rozsáhlé je i technické využití sloučenin kovů.

V této kapitole se budeme zabývat průmyslovou výrobou a čištěním kovů, tedy metalurgií a také surovinovou základnou těchto výrob.

● Rozšíření kovů v přírodě

Z tab. 13-1 (str. 262) vyplývá, že mezi prvou desítkou prvků nejrozšířenějších v přírodě je sedm prvků kovových. Jsou to *hliník, železo a vápník*, dále dva nejběžnější alkalické kovy *sodík a draslík* a konečně *hořčík a titan*. Je vidět, že u kovů stejně jako u nekovů jsou v přírodě nejvíce rozšířeny prvky s poměrně malým atomovým číslem.

Relativní zastoupení kovů v přírodě, vyjádřené v hmotnostních procentech, je ve formě periodické tabulky prvků ukázáno v tab. 23-1.

I pro kovy platí, že průměrné zastoupení prvku v zemské kůře v podstatě nerozhoduje o snadnosti nebo obtížnosti jeho výroby v elementárním stavu. Jako u nekovů (a snad dokonce v ještě větší míře) je dostupnost kovu úměrná spíše jeho kumulaci a lokalizaci v ložiskách. S tím a také s chemickými vlastnostmi prvku obvykle souvisí technologická a energetická náročnost postupu, kterým se elementární prvek z rudy získává.

Odhaduje se, že celosvětové zásoby většiny nejběžnějších kovů byly při vzniku zemské kůry rozděleny přibližně takto: 5 % zásob kovů bylo přítomno ve formě velmi bohatých rud, 30 % jako rudy středně bohaté a 65 % zásob kovů je v zemské kůře k dispozici jako rudy vysloveně chudé, jejichž využití dnes mnohdy ještě není technicky možné.

● Exploatace kovů z přírodních zdrojů

Názvem *ruda* se označuje *nerost nebo směs nerostů, z nichž lze v dané etapě technického rozvoje v průmyslovém měřítku a s prospěchem, tedy ekonomicky, vyrábět elementární kovy, jejich slitiny nebo i sloučeniny*¹⁾.

Tabulka 23-2 umožňuje učinit si představu o množství jednotlivých kovů, jež člověk v celosvětovém měřítku z přírody během jediného roku odčerpává, převádí na elementární formu a posléze mění na požadované produkty a výrobky. Exploatace přírody v tomto směru je ohromná a již dnes v některých případech směřuje k rychlému vyčerpání dosavadních zdrojů určitých kovů. Přitom je ovšem třeba velmi zdůraznit, že rudami jsou stále ještě nerosty představující abnormální nahromadění určitého prvku nebo skupiny prvků. Po vyčerpání těchto zdrojů budou těžena a využívána ložiska obsahující žádané komponenty v podstatně menší koncentraci, přejde se na zpracovávání rud jiného chemického složení a na zpracování polykomponentních relativně chudých

¹⁾ Jako rudy se často neoznačují suroviny sloužící pro přípravu lehkých kovů, přestože by tomu tak být mělo. Naopak se název ruda dává některým nerostům, ačkoliv se jich v daném místě a čase k výrobě kovů neužívá. Příkladem je nerost pyrit, je-li používán k výrobě kyseliny sírové a nikoli elementárního železa.

Tabulka 23-1. Poměrné zastoupení kovů v přírodě (hodnoty jsou udány v hmotnostních procentech)

Li	Be																Al
10^{-3}	10^{-4}																7,57
Na	Mg																Ga
2,68	1,95																10^{-3}
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ge	As				
2,40	3,38	10^{-3}	0,41	0,01	0,02	0,08	4,7	10^{-3}	0,02	0,01	0,01	10^{-4}	10^{-4}				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb			
0,03	0,01	10^{-6}	0,02	10^{-3}	10^{-3}	—	10^{-6}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-3}	10^{-4}			
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi			
10^{-3}	0,03	10^{-3}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-7}	10^{-7}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-3}	10^{-5}			
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U												
10^{-21}	10^{-10}	—	10^{-3}	10^{-10}	10^{-4}												
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
10^{-3}	10^{-4}	10^{-3}	—	10^{-3}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-5}				

Tabulka 23-2. Odhadovaná roční celosvětová spotřeba kovů (hodnoty jsou udány v tunách)

Li	10 ³	Be	10 ³														Al	10 ⁷									
Na	10 ⁵	Mg	10 ⁵														Ga	10									
K	10 ³	Ca	10 ²	Sc	10	Ti	10 ⁴	V	10 ⁴	Cr	10 ⁶	Mn	10 ⁷	Fe	10 ⁹	Co	10 ⁵	Ni	10 ⁶	Cu	10 ⁷	Zn	10 ⁷	Ge	10 ²	As	10 ⁴
Rb	10	Sr	?	Y	?	Zr	10 ⁴	Nb	10 ³	Mo	10 ⁵	Tc	—	Ru	?	Rh	?	Pd	?	Ag	10 ⁴	Cd	10 ⁴	Sn	10 ⁵	Sb	10 ⁵
Cs	10	Ba	10	Lan- thano- idy	10 ⁻²	Hf	?	Ta	10 ³	W	10 ⁵	Re	1	Os	?	Ir	?	Pt	10	Au	10 ³	Hg	10 ⁴	Pb	10 ⁷	Bi	10 ³
Fr	—	Ra	10 ⁻⁴	Ac	—	Th	10	Pa	—	U	10 ⁵														Tl	10	

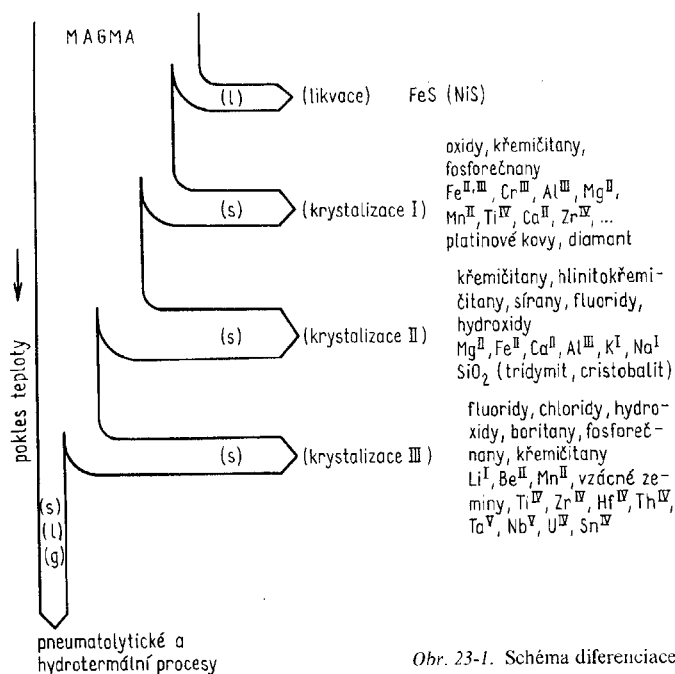
rud vyžadujících uplatnění energeticky a technologicky náročných dělicích procesů. To vše si vyžadá změny dosavadních technologií obohacování a zpracování rud nebo – a to nejčastěji – bude třeba hledat technologie principiálně nové.

Seznámíme-li se podrobně s vývojem nejmodernějších technologií metalurgického průmyslu v posledním desetiletí, zjistíme, že období radikálních změn v této oblasti již začíná. Bude zřejmě spojeno s řadou obtíží, zejména se zřetelem ke zvýšeným požadavkům na energetickou a ekologickou přijatelnost nových procesů.

● Vznik nerostů

Základním pochodem, kterým se vytvořily nerosty obsažené v zemské kůře, bylo tuhnutí magmatu. Z původní kapalné vrstvy magmatu, tvořící svrchní obal Země, při chladnutí vznikla *primární zemská kůra*. Výchozí chemické složení magmatu bylo přitom značně proměnné a měnilo se i při pokračujícím poklesu teploty v důsledku odlučování kapalných i krystalických fází.

Magma, které po celou dobu geologické historie Země a občas ještě i dnes proniká v oblastech zlomů zemské kůry směrem k zemskému povrchu a někdy se vylévá i na něj, je komplikovanou směsí – taveninou převážně křemičitanů mnoha různých kovů. Diferenciace magmatu na jednotlivé fáze je proto rovněž velmi složitý proces, jehož průběh závisí na výchozím složení magmatu, na stavových veličinách systému (především teplotě a tlaku), ale i na dynamice změn těchto veličin a na různých dalších faktorech. Přesto bylo možno na základě výsledků studia struktury *zemské kůry*, zejména jednotlivých *magmatických bazénů*¹⁾, vypracovat obecně platné schéma vyjadřující sled hlavních dějů, které probíhají při *tuhnutí magmatu*. Jednotlivé kroky tohoto procesu byly



Obr. 23-1. Schéma diferenciace magmatu při poklesu teploty

¹⁾ Pod pojmem magmatický bazén se rozumí vyvěřelý magmatický útvar, který prošel procesem chladnutí.

ověřeny experimentálně metodami fyzikální petrografie, tj. především studiem stavových diagramů příslušných vícesložkových tavenin.

Velmi zjednodušené schéma diferenciace magmatu při poklesu teploty je uvedeno na obr. 23-1.

V podstatě homogenní magmatická směs podléhala v první fázi svého chladnutí tzv. *likvaci*, tj. odměšování dvou kapalných fází. Nejčastěji šlo o oddělování kapalného FeS (často s obsahem NiS) od vlastního kapalného magmatu.

Při dalším poklesu teploty začaly probíhat první *krystalizační děje*. Vznikaly především oxidy, křemičitany a fosforečnany kovů (mnohdy se izomorfně zastupujících) Fe^{II} , Fe^{III} , Cr^{III} , Al^{III} , Mg^{II} , Mn^{II} , Ti^{IV} , Ca^{II} , Zr^{IV} atd., a vylučovaly se též elementární platinové kovy. Do této časové fáze chladnutí spadá i krystalizace diamantu, probíhající za výjimečných podmínek.

Minerály, které vznikaly v této etapě krystalizace, se uspořádávaly v stále ještě převážně kapalném magmatu dvojím způsobem podle toho, jak dalece se jejich hustota lišila od hustoty magmatu. Při velkém rozdílu hustot se vznikající krystaly a jejich aglomeráty pohybovaly v gravitačním poli a posléze vytvořily *segregační (oddělená) ložiska*. Při malém rozdílu hustot zůstaly krystaly vznikajících nerostů v magmatu ve vznosu a v později ztuhlé hornině jsou proto přítomny ve velmi rozptýlené formě jako tzv. *akcesorické nerosty*.

V druhé fázi krystalizace magmatu nastalo spontánní tuhnutí valné části dosud kapalného magmatu. Přitom vznikaly krystaly horninotvorných nerostů. Většina těchto minerálů jsou křemičitany a hlinitokřemičitany, popř. oxid křemičitý a v malé míře též sírany. Minerály vznikající na konci této fáze tuhnutí obsahují mnohdy ve své struktuře také ionty F^{-} a skupiny OH. Elektro-positivními součástmi minerálů jsou Mg^{II} , Fe^{II} , Ca^{II} , Al^{III} , K^{I} , Na^{I} a některé další. Oxid křemičitý vzniká ve formě tridymitu a cristobalitu.

Je velmi zajímavé, že křemičitany krystalují z magmatu v pořadí určeném strukturou jejich aniontů. Nejdříve se tvoří křemičitany obsahující v strukturální mřížce izolované tetraedry SiO_4 (str. 391), např. olivin $(Mg,Fe)_2SiO_4$, pak pyroxeny s jednoduchými řetězci tetraedrických křemičitanových aniontů [např. $Mg_2Si_2O_6$, $(Mg,Fe)_2Si_2O_6$, $CaMgSi_2O_6$, $CaFeSi_2O_6$], amfiboly s dvojitými řetězci aniontů [např. $(Mg,Fe)_7Si_8O_{22}(OH)_2$ a obdobné sloučeniny vápenato-hořečnaté], slidy s vrstevnatým uspořádáním aniontů [např. biotit $K(Mg,Fe)_3AlSi_3O_{10}(OH,F)_2$] a nakonec orthoklas a křemen s prostorovou sítí tetraedrů. Jak vyplývá z uvedených vzorců, je v těchto minerálech izomorfně přítomno železo, které jim dodává tmavé zbarvení, a proto někdy bývají označovány názvem *melanokratické*. Orthoklas a další živce, muskovit a modifikace SiO_2 krystalují jako světle zbarvené, *leukokratické* minerály teprve tehdy, když jsou v magmatu vyčerpány železnaté, hořečnaté a do značné míry i vápenaté soli.

Třetí etapou tuhnutí magmatu je krystalizace jeho posledních kapalných zbytků. Je to opět tavenina převážně křemičitanů s kationty kovů, které v původním magmatu byly přítomny jen ve velmi malém zastoupení, ale diferenciací při chladnutí se zkoncentrovaly. Tuhnutím taveniny vznikají nejčastěji již jen žilní nerosty vyplňující mezery mezi bloky horninotvorných minerálů. Tyto nerosty obsahují kromě křemičitanových aniontů hlavně anionty fluoridové a chloridové a hydroxylové skupiny, ale též anion boritanový, titaničitanový a některé další. Charakteristická je přítomnost kationtů Li^{I} , Be^{II} , Mn^{II} , kationtů kovů vzácných zemin a též Ti^{IV} , Zr^{IV} , Hf^{IV} , Th^{IV} , Ta^{V} , Nb^{V} , U^{IV} , Sn^{IV} aj. Nerosty této tzv. *pegmatitové fáze* tvoří rozsáhlou skupinu minerálů velmi pestrého chemického složení, z nichž mnohé jsou technicky významnými rudami. Pro některé je typický velký obsah hliníku, pro jiné velký obsah boru. V uvedeném období vznikaly i nerosty, které svým chemickým složením jsou křemičitany nebo fosforečnany kovů vzácných zemin apod.

Po ztuhnutí veškerého magmatu dochází ke čtvrté etapě tvorby minerálů, tzv. *pneumatolytickým pochodům*. Voda i řada dalších těkavých sloučenin, zejména fluoridy a chloridy těžkých kovů, jsou ve ztuhlém magmatu přítomny jako plynné komponenty. V důsledku teplotního gradientu se plyny pohybují a spolu navzájem nebo s již vzniklými nerosty chemicky reagují (uplatňují

se přitom především hydrolytické děje). Vznikají krystaly dalších minerálů, obsahujících např. Sn, W, Mo, Fe. Jiné nerosty vznikají touto pneumatolytickou cestou, když jsou plyny pod tlakem uzavřeny uvnitř hornin, a další v případě, když plyny pronikají až na zemský povrch.

Poklesne-li teplota v hornině pod kritický bod vody (374 °C), jsou v ní přítomny přehřáté vodné roztoky rozličných sloučenin. Krystalizací z těchto roztoků vznikají pak další minerály. Hovoříme o *hydrotermálních procesech* vzniku nerostů. Tak vzniká křemen, některé uhličitany (Ca^{II}, Mg^{II}, Fe^{II}), fluoridy (Ca^{II}), sirany (Ba^{II}) a především sulfidy těžkých kovů, které tvoří mimořádně významná rudní ložiska (Bi, As, Cu, Zn, Pb, Sb, Hg, Au, U). Ložiska mají nejčastěji polymetalický charakter, což znamená, že jsou tvořena sulfidy skupin kovů.

Ani hydrotermální vznik nerostů neznamená ještě ukončení procesu tvorby minerálů. Mnohé *primárně vzniklé nerosty* nejsou totiž při teplotách a podmínkách působících na zemském povrchu stálé. Kontakt s vodou, s látkami v ní rozpuštěnými a s látkami obsaženými v zemské atmosféře, ale též působení mechanických vlivů a účinky živých organismů způsobují jejich přeměnu na další, *druhotné minerály*.

Dojde-li v místě, kde zemská kůra je již ztuhlá a zchladlá, popř. kde se dokonce již působením hydrosféry a atmosféry vytvořily druhotné minerály, k novému vyvěření magmatu, mění se vlivem chemického a tepelného účinku vyvěřelého magmatu v jeho nejbližším okolí složení a struktura minerálů. Obdobné následky, ale většího rozsahu, má samozřejmě též snesení povrchových oblastí zemské kůry do hloubek při geologických jevech katastrofického rázu, např. při vrásnění zemského povrchu horotvorným procesem. V takových případech se hovoří o *metamorfních procesech* vzniku minerálů.

Nerosty mohou vznikat i různými dalšími cestami, které však podstatněji nepřispívají k vytváření nerostné surovinové základny pro metalurgické účely, a nebudeme se jimi zde proto zabývat.

Z uvedeného výkladu vyplývá, že nerosty ve svrchních vrstvách zemské kůry dostupných člověku nejsou rozptýleny nahodile. Vytvářejí společenstva a struktury řídicí se zcela přísnými zákonitostmi. To umožňuje nejen vyhledávat další lokality surovin, ale i odhadovat celkové jejich zásoby v zemské kůře. Vychází z toho však i skutečnost, že globální složení surovinové základny, jež je důsledkem uspořádání zemské kůry, je neměnné a naše požadavky, dnešní i budoucí, musí s touto realitou počítat.

23.1 OBECNÉ METODY VÝROBY KOVŮ

Průmyslová výroba téměř všech kovů spočívá v uskutečňování řady operací, jež lze obecně rozdělit takto:

1. těžba rudy,
2. nechemické separační postupy sloužící ke zvýšení poměrného zastoupení aktivní komponenty,
3. chemické separační postupy a postupy, kterými se upravuje chemická kvalita suroviny,
4. chemický děj vedoucí přímo ke vzniku surového elementárního kovu,
5. rafinační postupy zlepšující čistotu kovu.

Těžba rudy nespadá do oblasti chemických disciplín, neboť jde o pouhou *mechanickou manipulaci s materiálem*.

Operace druhé skupiny mají nejčastěji charakter mechanicko-fyzikálního nebo fyzikálně-chemického separačního procesu a jsou založeny na fyzikálních a fyzikálně-chemických jevech a principech. Jde např. o *magnetickou separaci, plavení a sedimentaci, flotaci, frakční rozpouštění* a další operace.

Třetí skupinu tvoří děje vysloveně chemické, kterými je aktivní složka suroviny oddělována

od balastních komponent, popř. je převáděna na takovou chemickou sloučeninu, která je vhodná pro uskutečňování finální reakce vedoucí k získání surového kovu. Příkladem je *tavení suroviny s některými látkami, její rozklad kyselinami, roztoky hydroxidů alkalických kovů a roztoky komplexotvorných látek, termické rozklady za nepřístupu vzduchu, pražení suroviny na vzduchu, vylučování sraženin = roztoků* atd. Velmi často jsou tyto chemické děje zakončovány fyzikálně chemickými separačními postupy, jako je *filtrace, destilace, krystalizace, extrakce, sedimentace* a mnohé další.

Do čtvrté skupiny operací patří chemické děje vedoucí přímo k získání elementárního kovu. Obvykle právě podle těchto reakcí rozlišujeme a označujeme způsoby výroby kovů a dělíme je na

- a) *redukční pochody,*
- b) *tepelné rozklady,*
- c) *elektrolýzu.*

Tyto jednotlivé výroby nyní podrobněji probereme a seznámíme se též s podstatou rafinačních postupů zlepšujících čistotu kovu.

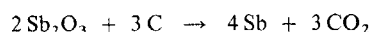
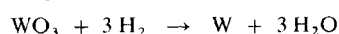
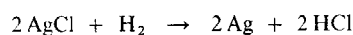
● Výroba kovů redukčními pochody

Tyto pochody spočívají v redukcí sloučeniny kovu, nejčastěji jeho oxidu nebo halogenidu, na elementární kov chemickým účinkem vhodného redukovačla. Většinou se uskutečňují při vyšších teplotách, a mluví se proto často o *pochodech termoredukčních*.

Jako redukovačla se běžně používají

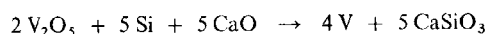
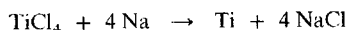
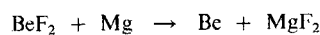
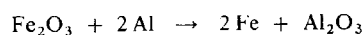
1. elementární nekovy (H₂, C aj.),

např.



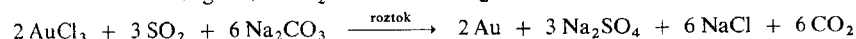
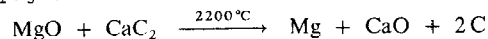
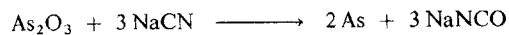
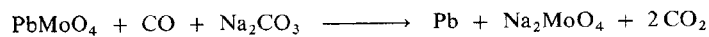
2. elementární kovy a polokovy (Al, Mg, Ca, Ba, Na, Si, Zn, Zr, Fe aj.),

např.



3. sloučeniny (CO, SO₂, CaC₂, KCN aj.),

např.



Redukce vodíkem jsou technicky velmi „elegantní“ a poskytují relativně čisté kovy. Jsou však poměrně drahé a náročné i z hlediska bezpečnosti práce. Uskutečnění redukce spočívá v prostém žhání sloučeniny kovu v proudu vodíku; některé halogenidy se však vodíkem redukuje v plynné fázi. Nejsnáze se redukuje vodíkem oxidy a halogenidy kovů, popř. těžké sloučeniny obsahující oxoanionty. Sulfidy kovů většinou přímo vodíkem neredukujeme, žháním na vzduchu se převádějí nejprve na oxid. Pro přípravu neušlechtilých kovů nelze redukci vodíkem použít.

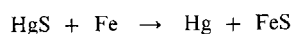
Redukce oxidů kovů uhlíkem patří k běžně užívaným postupům. Směs oxidu a koksu se vyhřívá v elektrické peci nebo se potřebné teploty dosahuje spalováním uhlíku. V reakčním prostoru probíhá řada chemických reakcí. Většinou nejde o přímou redukci uhlíkem, protože největší podíl kovu je obvykle vyredukován účinkem vznikajícího CO; záleží ovšem na podmínkách, v nichž je proces uskutečňován. Výroby založené na tomto principu patří k nejstarším, jsou dobře propracovány a nejsou nákladné, ale čistota takto připravených kovů není vysoká a postačuje jen pro některé účely. Nedostatkem postupu je i to, že silně elektropozitivní kovy tvoří s uhlíkem karbidy, takže se nemohou takto vyrábět. Totéž platí i o některých ušlechtilých kovech. U těch však lze tvorbu karbidů potlačit tím, že se uhlíkem redukuje směs oxidů železa a oxidu žádaného kovu, popř. oxid smíšený. Získá se tak slitina kovů s železem, což není na závadu, zejména má-li být kov použit k zušlechtní oceli apod.

Redukce oxidů kovů elementárními kovy nebo polokovy bývají označovány názvem *metalotermie*, popř. *termitové reakce*. Charakteristické je, že tyto reakce jsou velmi exotermické. Slouží k přípravě málo ušlechtilých kovů, tedy těch, jejichž výroba redukcí vodíkem nebo uhlíkem je obtížná nebo nemožná. Ale mohou se tak vyrábět i četné ušlechtilé kovy. Jako redukující kov se používá hliník, křemík, hořčík aj.

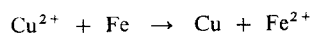
Určitou obdobou metalometrie jsou *redukce halogenidů kovů roztavenými neušlechtilými elementárními kovy, označované jako Krollova metoda*. K redukci slouží roztavený hořčík, vápník, sodík a některé další kovy.

Metalotermie i Krollova metoda jsou dosti drahé postupy, neboť spotřebovávají jiné kovy, které se obtížně připravují. Navíc se někdy musí pracovat za sníženého tlaku nebo pod ochrannou atmosférou inertního plynu.

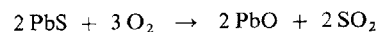
Chemicky obdobné, avšak technickým provedením odlišné jsou technologie založené na *substiučních reakcích*, při nichž je v tavenině nebo v roztoku ušlechtlejší kov vyredukován kovem méně ušlechtilým. Příkladem je „srážení“ rtuti železem v tavenině HgS



nebo „cementace“ mědi z vodného roztoku síranu měďnatého:



Velmi rozmanité, ale jako celek nepříliš využívané jsou technologie, při nichž se kov získává *redukčním působením nějaké sloučeniny*. Patří k nim žíhání v proudu CO, termická reakce s CaC₂ (tzv. karbidotermie), redukční tavení s kyanidy alkalických kovů a řada dalších, ještě méně běžných postupů, mezi nimiž jsou i redukce prováděné v roztocích účinkem peroxidu vodíku, formaldehydu apod. Poměrně velké uplatnění má důvtipný postup používaný při výrobě kovů z kvalitních sulfidických rud, při němž se část rudy převádí pražením na oxid, např.



a po uzavření přívodu vzduchu se vzniklý oxid redukuje zbylým sulfidem za vzniku elementárního kovu:



Kovy připravené chemickými redukcemi bývají vysoce pórovité, popř. houbovitě, nebo to jsou dokonce prášky. Musí se proto někdy *ztavovat* na kompaktní materiál. Převádějí se do vany pod vrstvu některých anorganických solí (boritanů, halogenidů aj.) a směs se roztaví. Mohou se též slinovat účinkem tlaku při zvýšené teplotě, většinou pod ochrannou atmosférou, aby se zabránilo povrchové reakci kovu s komponentami vzduchu (O₂, N₂). Pokud kov vyráběný redukčním postupem destiluje ze zóny svého vzniku nebo vzniká-li kapalný, uvedené operace ovšem odpadají.

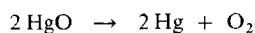
- Výroba kovů tepelným rozkladem sloučenin

Pro rozklad sloučenin, které jsou při teplotě rozkladu v plynném skupenství, se používá jiné zařízení než pro dekompozici tuhých látek.

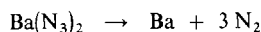
Tepelný rozklad tuhých látek se obvykle provádí v trubcích nebo ve válcích, v nichž je látka uložena na lodičce nebo přímo na dně reakčního prostoru. Reakční prostor se zahřívá zvenčí a destilací, odsáváním nebo procházejícím ochranným plynem se odvádějí těkavé produkty.

Plynné látky se nejčastěji rozkládají na vyhřátém kovovém vláknu, drátu, kontaktním tělese nebo na lokálně vyhříváné části rozkladné trubice. Vlákna a dráty se vyhřívají průchodem elektrického proudu, ohřev trubice a kontaktních těles může být odporový nebo indukční.

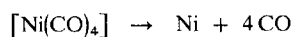
Metalurgicky se nejčastěji využívají *rozklady oxidů a azidů kovů*, výjimečně i některých dalších sloučenin. Oxidy většiny kovů jsou termicky stálé. Labilní, a tedy pro tento postup vhodné, jsou oxidy vysoce ušlechtilých kovů. Například rtuť lze získávat reakcí



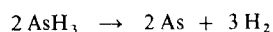
U azidů je termická labilita pravidlem a přípravu kovu rozkladem azidu lze uskutečnit jen tehdy, když azid nemá sklon k explozivnímu rozkladu. Neexplozivní jsou azidy vysoce elektropozitivních, neušlechtilých kovů. Lze tedy tímto postupem vyrábět např. baryum:



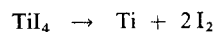
Z rozkladných reakcí plynných látek jsou pro metalurgii významné zejména tepelné dekompozice některých karbonylů, halogenidů a hydridů. Například velmi čistý práškový nikl se vyrábí *Mondovým procesem*:



Arsen lze získat dekompozicí arsanu:



Řada kovů (Ti, Zr, Si, Hf, V, Nb, W aj.) se může připravovat *van Arkelovou–de Boerovou metodou*, tj. rozkladem jodidů (nebo bromidů) na žhaveném vláknu:



Tato metoda a v podstatě i Mondův proces plní v metalurgii úlohu *refinační technologie*. Slouží většinou k přečišťování surových kovů získaných jiným metalurgickým pochodem. Například surový titan získaný redukcí TiCl_4 kapalným hořčíkem se v evakuované nádobě uvede při potřebné teplotě do styku s párami jodu. Vzniklý TiI_4 se rozkládá na žhaveném wolframovém vláknu. Kovový titan vysoké čistoty zůstává na vláknu, uvolněný jod znovu reaguje se surovým titanem a proces neustále pokračuje až do vyčerpání navážky titanu. Podobně se převádí surový nikl, připravený ze sulfidických rud, reakcí s plynným CO na $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ a tato těkavá látka se pak tepelně rozkládá v zahříváném reakčním prostoru na čistý práškový kov.

- Výroba kovů elektrolytickými postupy

Elektrolytické postupy patří k nepoužívanějším metalurgickým technologiím. U některých kovů je elektrolýza jedinou vhodnou cestou jejich průmyslové výroby. Rozlišujeme postupy, při nichž jsou elektrolýzovány *vodné roztoky* jednoduchých nebo komplexních solí, a technologie využívající elektrolýzu *tavenin* obdobných látek.

Elektrolýza vodných roztoků se uskutečňuje většinou při normální teplotě, méně často při teplotách vyšších (do 100 °C). Do roztoku v tzv. elektrolytické vaně jsou ponořeny vodivé elektrody

pod stejnosměrným napětím. Na katodě dochází k redukčním dějům, anoda působí na složky přítomné v roztoku oxidačně.

Za příznivých podmínek se na katodě z vodného roztoku určité soli vylučuje příslušný elementární kov. Roztok může být elektrolytem průběžně doplňován, popř. se může jako anoda použít surový kov, který se v důsledku anodické reakce rozpouští (za vzniku příslušné soli) a je opět na katodě v čisté formě vylučován. Tento proces se nazývá *elektrolytická rafinace kovu*.

Četné kovy se na katodě z vodného roztoku nevylučují. Především to platí o kovech, které jsou vysloveně neušlechtilé a jejichž standardní elektroodový potenciál (str. 211) je vysoce záporný (Cs, Li, K, Ba, Sr, Ca, Na, La, Mg, Be, Al, Zr aj.). Při pokusu vyloučit tyto kovy z vodného roztoku běžným způsobem dochází na katodě přednostně k redukci protonů na elementární vodík:



Plynný vodík uniká z prostoru katody a kov se nevylučuje, neboť na povrchu katody probíhá pouze děj popsáný uvedenou rovnicí. Pouze při použití vrstvy rtuti jako katody lze některé z uvedených neušlechtilých kovů vyredukovat. Vodík se totiž na rtuťové elektrodě vylučuje neochotně, vykazuje tzv. *přepětí*, a tím se mění pořadí elektroodových reakcí. Reakce vybíjení kationtů kovu na povrchu elektrody se tak stává reálnou i pro kationty neušlechtilého kovu, a to tím spíše, že vylučovaný kov se okamžitě rozpouští ve rtuti za vzniku amalgámu.

Některé kovy (Ge, Mo, W, Ti) se z vodných roztoků nevylučují, přestože jejich standardní elektroodový potenciál má přijatelnou hodnotu a naznačuje, že by katodická redukce těchto kovů měla být uskutečnitelná. Příčiny jsou složité a nebyly dosud plně objasněny. Jev pravděpodobně souvisí s kinetickou zábranou, stojící v cestě elektroodové reakci.

O čistotě a krystalitě kovů vyloučených z vodných roztoků rozhoduje řada různých faktorů. Záleží především na tom, o jaký kov jde a při jaké teplotě, proudové hustotě a napětí je vylučován; vliv má složení vodného roztoku, tj. koncentrace iontů kovu, kvalita a koncentrace aniontů, přítomnost povrchově aktivních látek, míchání atd. Přitom tyto závislosti jsou do značné míry pro každý systém specifické.

Elektrolytické rozklady tavenin se samozřejmě uskutečňují při podstatně vyšších teplotách, než tomu bylo při elektrolyze vodných roztoků. Vysokých teplot se dosahuje především vývinem tepla při průchodu proudu lázni, někdy však i vnějším ohřevem. Kov vyredukovávaný na katodě je nejčastěji kapalný, poněvadž proces probíhá při vyšších teplotách, než je bod tání kovu. Kapalný kov se z elektrolyzéra buď odčerpává, nebo je v určitém místě chlazen pod teplotu bodu tání a mechanicky se odstraňuje. Pracuje-li elektrolyzér za teploty menší, než je bod tání kovu, bývá produkt pórovitý a musí se ztvovovat.

Z taveniny se mohou katodickou redukcí získávat i neušlechtilější kovy. Tento postup je proto vhodný pro výrobu alkalických kovů, kovů alkalických zemin a některých dalších. Elektrolyzují se obvykle tavniny halogenidů, halogenokomplexů, hydroxidů a oxidů vyráběných kovů. Mohly by se vyrábět i mnohé ušlechtilé kovy, ale k stejnému účelu lépe slouží materiálově a zejména energeticky méně náročné elektrolyzy vodných roztoků, popř. jiné výrobní postupy.

Energetická náročnost tavných elektrolyzů je skutečně mimořádná. Elektrolyzéry pracují s velkou proudovou hustotou, mnohdy s nepřilíš velkými proudovými výtěžky a v průběhu elektrolyzy musí být neustále nahrazovány obrovské tepelné ztráty elektrolyzéra vyhřátého na několik set stupňů.

Jen výjimečně se při tavných elektrolyzách používají jednosložkové taveniny. Přídavek dalších komponent většinou výrazně snižuje bod tuhnutí taveniny, což umožňuje pracovat při nižších teplotách a za menších tepelných ztrát.

Taveniny kromě úlohy kapalného média, ve kterém migrují ionty k elektrodám, plní i funkci ochrannou, neboť znemožňují přímý styk kapalného neušlechtilého kovu se vzduchem.

Exhalace provázející tavné elektrolyzy jsou ekologickým problémem. Reakce na anodě jsou zdrojem znečištěného kyslíku nebo halogenů a plyny uvolňované z prostoru elektrolyzérů v důsledku koroze elektrod se obtížně zachycují.

● Rafinace kovů

Čistota primárně vyráběného kovu je závislá na tom, o jaký kov jde, jaká metoda byla použita k jeho přípravě, dále na výchozí surovině i na parametrech výrobního postupu. Obecně platí, že primárně vyrobený kov obvykle nevyhovuje svou čistotou účelům, pro které je připravován, a musí se čistit. K tomu slouží rozličné více či méně účinné a více či méně nákladné chemické, fyzikálně chemické a fyzikální postupy, které se nazývají *rafinace*. Pokud se při výrobě určitého kovu používá několika čistících operací, nazývají se první z nich *předrafinace* a název rafinace je vyhrazen pro procesy finální.

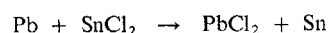
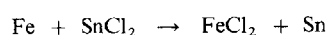
Chemických rafinací bylo vypracováno velmi mnoho. V podstatě jsou založeny na dvou rozdílných postupech.

Podstatou prvního je převedení kovu na vhodnou sloučeninu, která se pak fyzikálně chemickou separační metodou oddělí od reakčních zbytků. Již tím se odstraní mnohé nečistoty, které provázely surový kov. Sloučenina se pak může dále čistit a nakonec redukovat na elementární kov.

Druhou cestou je postup, kdy naopak jsou chemicky atakovány nežádoucí příměsi přítomné v surovém kovu. Reakcí jsou převedeny na snadno separovatelnou formu. Čištěný kov sám reakci nepodléhá.

Příkladem postupů prvního typu je již uvedené čištění surového niklu jeho převedením na $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, který se potom termicky rozloží, a čištění titanu van Arkelovou–de Boerovou metodou. Patří sem též klasická rafinace zlata, při níž se surový kov rozpouští v lučavce královské, načež se z vodného roztoku vysrážejí sulfidy stříbra, olova a mědi, tedy kovů, jež zlato znečišťovaly, a zlato se z roztoku vyloučí v elementární formě redukcí oxidem siřičitým. Na tomto principu je založen i velmi progresivní postup, při němž se surové kovy (Nb, Ta, As, Sb, Si aj.) převedou na příslušný těkavý chlorid, ten se rektifikuje a pak se jeho páry redukuje vodíkem v plynné fázi za získání vysoce čistého kovu.

Příkladem postupů druhého typu je tavení surového cínu s bezvodým chloridem cínatým. Železo a olovo, přítomné jako nečistoty, se odstraňují reakcemi



Obě vzniklé sloučeniny přecházejí do strusky. Obdobně lze vyčistit bismut obsahující olovo tavením s červeným fosforem. Olovo přejde na fosfid, který se shromáždí ve strusce. Surové indium s příměsí thallia se čistí reakcí s chlorem. Za vhodných podmínek reaguje spontánně thallium, kdežto indium zůstává nesloučené. Zcela obdobného typu jsou i známé technologie používané při výrobě železa, kdy se takto odstraňují některé nežádoucí prvky, zmenšuje obsah uhlíku při zkujňování železa apod.

Chemické způsoby čištění kovů se velmi často používají jako postupy předrafinační. Vysoce čisté kovy se tak mohou získat jen výjimečně, protože látky použité k reakcím zanášejí do systému další nečistoty a příměsi. Kovy získané chemickou rafinací vyhovují svou čistotou např. jako konstrukční materiály, jako složky slitin pro konstrukční materiály, jako výchozí látky pro přípravu některých sloučenin apod. Nejsou vhodné pro přímou přípravu materiálů užívaných v polovodičové technice, jaderné technice a jiných speciálních oblastech, kde se požaduje vysoká čistota. Pouze van Arkelovou–de Boerovou metodou a redukcí některých halogenidů v plynné fázi lze získat kovy opravdu vysoké čistoty.

Fyzikálně chemické metody rafinace kovů jsou představovány především elektrolýzou, extrakčními postupy, dělením na měničích iontů, destilací a rektifikací, termickými rozklady a řadou dalších operací. Již z uvedeného výčtu je vidět, že součástí každé fyzikálně chemické metody je téměř vždy děj čistě chemické povahy a že dělení na chemické a fyzikálně chemické metody je vlastně do značné míry jen formální¹⁾.

Z hlediska objemu produkce kovů zaujímají mezi fyzikálně chemickými metodami prvořadé místo především *elektrolýzy*. Jsou dobře propracované a poměrně snadno realizovatelné. Jejich rafinační efekt je založen na tom, že kationty kovů se vylučují na katodě teprve, když dosáhnou svého depolarizačního potenciálu. Významné je použití amalgámové elektrolýzy, při níž katodou je rtuť. Zvlášť výhodné je použití při přípravě vysoce čistých kovů (Ga, In aj.) vicestupňovou elektrolýzou. Čistěný kov se při ní několikrát rozpouští a opět vylučuje. Běžné jsou jednoduché elektrolýzy s rozpustnou anodou, kterou tvoří surový kov (Cu, Pb, Sn, Sb, Cr aj.). K separaci nečistot dochází jak při rozpouštění anody (pod elektrodou se hromadí tzv. anodové kaly), tak i při katodické redukci kovu na katodě. Také tavná elektrolýza může být rafinačním postupem a posloužit ke zlepšení čistoty surového kovu.

Stále více se v průmyslové rafinaci kovů uplatňují postupy, které byly dříve realizovány jen laboratorně. Do této skupiny separačních metod patří především *extrakce*, spočívající v tom, že vodný roztok solí kovů se uvede do styku s určitým organickým rozpouštědlem. Kovy, většinou ve formě komplexního iontu, se v takovémto případě často od sebe liší různou tendencí přejít do organické fáze, čehož se může využít k jejich dělení. Extrakci v kolonách různého typu se jednak dělí chemickými postupy získané koncentráty sloučenin kovů, jednak se rafinuje surový kov (s obsahem nežádoucích kovových složek) po převedení na vhodnou sloučeninu.

Omezené využití mají *měníče iontů*, tj. přírodní nebo umělé nerozpustné vysokomolekulární látky, které mají schopnost zachycovat na svém povrchu v důsledku chemické (acidobazické) reakce ionty z roztoků elektrolytů (str. 233). Měníče iontů se zatím používají hlavně k získávání kovů z odpadních vod, tedy z roztoků velmi zředěných, které by se jinak musely zahušťovat, což je energeticky nákladné. Spíše výjimečně našly měničové ionty upotřebení k dělení některých vzácných kovů.

Fyzikální metody rafinace kovů slouží převážně k získávání materiálů vysoké čistoty. Jsou vždy operacemi finálními. Řadíme mezi ně pochody za sníženého tlaku, zonální rafinace a pěstování monokrystalů kovů.

Pochody za sníženého tlaku využívají k dělení rozdílné těkavosti kovu a komponent jej znečišťujících. Základní materiál se za velmi sníženého tlaku odporově nebo indukčně zahřívá (v poslední době se s velkou výhodou užívá elektronový nebo plazmový ohřev) a dochází k jeho těkání. Kov se takto zbavuje těkavějších komponent a posléze sám těká a zanechává ve zbytku nečistoty netěkavé.

Zonální rafinace spočívá v opakovaném jednosměrném průchodu protáhlého ingotu kovu místem (zónou), kde je kov vyhřát na teplotu blízkou jeho bodu tání. Příměsí dobře rozpustné v kapalném kovu přitom v materiálu migrují a jsou po mnohonásobném opakování operace shromážděny na odlehlejší konci ingotu (tam, kde ingot zónu opouští). Příměsí málo rozpustné se naopak koncentrují na straně, kterou ingot do zóny vstupuje. Střední část ingotu je po skončení rafinace tvořena vysoce čistým materiálem. K podobné segregaci nečistot dochází i tehdy, když se z taveniny kovů, polokovů a jejich sloučenin tažením nebo jiným postupem pěstují jejich monokrystaly.

¹⁾ Van Arkelovu-de Boerovu metodu lze považovat za postup chemický i fyzikálně chemický, stejně jako dělení kovů chlorací jejich taveniny, končící vytěkáním některých chloridů nebo naopak jejich shromážděním ve strusce atd.

23.2 VÝROBA A POUŽITÍ KOVŮ, SUROVINOVÉ ZDROJE

V tomto oddílu uvádíme stručný, zjednodušený přehled hlavních technologií a chemismů výroby jednotlivých kovů, dnes užívané surovinové zdroje a nejdůležitější oblasti použití a spotřeby elementárních kovů. Surovinové zdroje jsou označeny písmenem Z, finální výrobní a rafinační postupy písmenem V a použití kovů písmenem P. Pořadí, v němž kovy za sebou následují, respektuje strukturu periodické soustavy prvků. Kovy jsou uvedeny po skupinách – nejprve nepřechodné a pak přechodné kovy.

● Lithium

Z: Hlavně křemičitany (lepidolit, spodumen $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), mimoto také fosforečnany [trifylin $(\text{Li,Na})(\text{Fe,Mn})\text{PO}_4$] a některá ložiska chloridů (Na^+ , K^+ , Mg^{2+}) s izomorfně přítomným lithiem.

V: 1. *Tavnou elektrolýzou* směsi LiCl a KCl při 400°C ; na grafitové anodě vzniká chlor, na železné katodě kapalné lithium.

2. *Metalotermicky* (působením Ca nebo Al) z Li_2O nebo LiOH při 800 až 1000°C . Rafinace destilací za sníženého tlaku.

P: 1. Zušlechťující a deoxidační přísada v metalurgii Al , Cu , Zn a Fe .

2. Teplonosné médium v jaderných reaktorech.

3. Příprava organolithných sloučenin, redukční prostředek v organické syntéze, polymerační katalyzátor.

● Sodík

Z: Hlavně chloridy (halit NaCl), mořská voda; ostatní v přírodě velmi rozšířené minerály obsahující sodík (křemičitany) se v jeho metalurgii neuplatňují.

V: *Tavnou elektrolýzou* směsi NaCl s některými dalšími halogenidy (CaCl_2 , KCl , NaF aj.) při 600 až 650°C ; na grafitové anodě vzniká chlor, na železné katodě kapalný sodík. Rafinace destilací za sníženého tlaku.

P: 1. Při výrobě tetraethylolova, v organické syntéze.

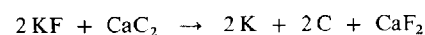
2. K výrobě kovů (Ti , Zr , Th , U) redukcí kapalným sodíkem.

3. K výrobě některých sodných sloučenin.

● Draslík

Z: Hlavně chloridy (sylvín KCl , karnalit $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aj.); ostatní v přírodě velmi běžné minerály s obsahem draslíku se k výrobě kovu prakticky neužívají.

V: 1. *Karbidotermicky* při 600 až 800°C z KF nebo KCl :



2. *Metalotermicky* z KCl redukcí sodíkem při 840°C (vzniká slitina sodíku s draslíkem).

3. *Tavnou elektrolýzou* KOH , KNO_3 nebo K_2CO_3 rozpuštěných v tavenině KCl . Rafinace destilací za sníženého tlaku.

P: 1. Teplonosné médium v jaderných reaktorech.

2. Slitina se sodíkem jako redukovadlo v organické syntéze.

● Rubidium a cesium

Z: Některé draselné soli (karnalit $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, lepidolit aj.) obsahující izomorfně přítomné Rb^+ a Cs^+ . Přímým zdrojem jsou matečné louhy po zpracování karnalitu.

V: 1. *Metalotermicky* redukcí oxidů, chloridů, hydroxidů nebo i chromanů obou kovů působením elementárního Mg, Ca, Zr, Ba nebo Al v proudu vodíku nebo za sníženého tlaku při teplotách 500 až 800 °C.

2. *Tavnou elektrolýzou* chloridů nebo i hydroxidů.

P: 1. Pro výrobu speciálních těžkovatelných skel (Rb).

2. V elektronice (obrazovky, fotonásobiče), v osvětlovací technice (výbojky Rb, Cs).

● Beryllium

Z: Hlinitokřemičitany (beryl $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) a křemičitany (fenakit Be_2SiO_4).

V: 1. *Tavnou elektrolýzou* směsi BeCl_2 a NaCl při 350 °C; na grafitové anodě vzniká chlor, na niklové katodě práškové beryllium.

2. *Metalotermicky* redukcí BeF_2 nebo BeCl_2 roztaveným hořčíkem v elektrické peci.

3. *Redukcí BeO uhlíkem* v elektrické peci při 1400 °C. Po slinutí kovu lisováním. Rafinace destilací za sníženého tlaku.

P: 1. Moderátor neutronů v jaderných reaktorech.

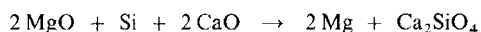
2. Výroba slitin beryllia s některými kovy (zejména s Cu – berylliové bronzy); jsou velmi tvrdé a houževnaté a jsou teplem i chemicky značně odolné.

● Hořčík

Z: Hlavně chloridy (karnalit $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, bischofit $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a uhlčitany [dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, magnesit MgCO_3]. Ostatní minerály obsahující hořčík (křemičitany) nejsou využívány.

V: 1. *Tavnou elektrolýzou* MgCl_2 s přidávkem KCl, LiF, NaF nebo CaCl_2 při teplotách 650 až 750 °C; na grafitové anodě vzniká chlor, na železné katodě kapalný hořčík. Rafinace přetavením a destilací za sníženého tlaku.

2. *Redukcí MgO uhlíkem, karbidem vápenatým nebo křemíkem (ferrosiliciem)* při teplotách 1200 až 2200 °C:



Rafinace destilací za sníženého tlaku.

P: 1. K zušlechťování kovů, zejména hliníku (lehké a pevné slitiny Al–Mg), mědi a železa.

2. Výroba kovů Krollovým způsobem.

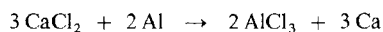
3. Organické syntézy (Grignardova činidla).

● Vápník

Z: Hlavně uhlčitany [vápenec CaCO_3 , dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] a fluorit (kazivec) CaF_2 .

V: 1. *Tavnou elektrolýzou* směsi CaCl_2 a CaF_2 při teplotě 700 až 800 °C; na železné katodě narůstá vrstva vápníku, elektroda se zvolna mechanicky zvedá a z tavniny se vytahuje ingot surového Ca.

2. *Metalotermicky* reakcí CaCl_2 s elementárním hliníkem:



Rafinace destilací za sníženého tlaku.

P: 1. Výroba kovů kalciotermii.

2. Slitina Pb–Ca má použití jako ložiskový kov.

3. Deoxidační přís. •Ja při výrobě oceli.

● Stroncium

Z: Je izomorfně přítomno v některých minerálech obsahujících vápník. Má též vlastní (vzácné) minerály (stroncianit SrCO_3 a celestin SrSO_4).

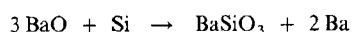
V: 1. *Tavnou elektrolýzou* směsi SrCl_2 a KCl při 700°C .
2. *Metalotermicky* z SrO (aluminotermii).

P: Není významné.

● Baryum

Z: Hlavně síran (baryt BaSO_4) a uhličitán (witherit BaCO_3).

V: 1. *Elektrolýzou vodného roztoku* BaCl_2 za použití rtuťové katody.
2. *Metalotermicky* redukcí BaO účinkem Al nebo Si :



3. *Tavnou elektrolýzou* BaCl_2 ; vrstva roztaveného olova tvoří katodu, vzniká slitina Pb-Ba .

P: 1. Spíše výjimečně v metalotermii.
2. Slitina Pb-Ba se používá jako ložiskový kov.

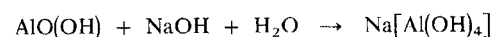
● Radium

Jako kov se nevyrábí. Jeho sloučeniny lze získat z koncentrátů připravených při zpracovávání uranových rud.

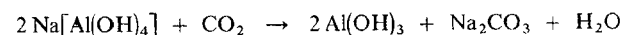
● Hliník

Z: Hlavně oxid-hydroxidy [bauxit $\text{AlO}(\text{OH}) \cdot \text{Al}(\text{OH})_3$ s obsahem Fe^{III} , Mn^{IV} , SiO_2 aj.], výjimečně též hlinítkřemičitany (nefelin $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$); ostatní velmi hojné minerály s obsahem hliníku prozatím neslouží jako surovina pro jeho výrobu.

V: 1. *Tavnou elektrolýzou* Al_2O_3 rozpouštěného v tavenině kryolitu (Na_3AlF_6) nebo chiolitu (Na_2AlF_5). Na katodě (grafitové vaně elektrolýzéro) vzniká kapalný hliník, na anodě (rovněž grafitové) se vyvíjí O_2 a poskytuje s uhlíkem elektrody CO a CO_2 . Čistý Al_2O_3 je připravován z bauxitu, a to nejčastěji *Bayerovou metodou*; na bauxit se působí roztokem NaOH za zvýšeného tlaku a zvýšené teploty:

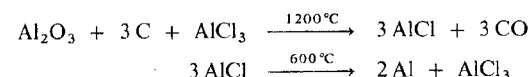


Touto operací se oddělí Fe^{III} , Mn^{IV} a SiO_2 . Karbonatací (zaváděním CO_2) se z roztoku $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ vyloučí $\text{Al}(\text{OH})_3$



a ten se dehydratuje kalcinací při 1200°C . Připravený hliník se rafinuje opět tavnou elektrolýzou; požaduje-li se ještě větší čistota, použije se zonální tavba.

2. Chemickou *subhalogenidovou metodou*, využívající existence nestálého chloridu hliníku AlCl :



AlCl_3 se připraví redukcí chlorací Al_2O_3 . Použitý oxid hlinitý může být značně nečistý. Touto metodou dnes pracují nejvýše tři průmyslové závody na světě. Je velmi náročná na kvalitu materiálu výrobního zařízení.

- P: 1. Výroba slitin hliníku (konstrukční materiál vynikajících parametrů, elektrické vodiče, antikorozi povlaky, výrobky spotřebního průmyslu).
2. Aluminotermie.
3. Organická syntéza.

● Gallium

- Z: Nemá samostatný minerál, je přítomno izomorfne v bauxitu, sfalceritu a spolu s germaniem v některých druzích uhlí.
V: 1. *Elektrolýzou vodných roztoků* gallitanu sodného. Roztoky se nejčastěji získávají úpravou výluhů ze zpracování bauxitu Bayerovou metodou.
2. *Tavnou elektrolýzou* GaCl₃. Rafinuje se operacemi za sníženého tlaku a zonální tavnou.
P: Polovodičová technika, sluneční články.

● Indium

- Z: Provází olovo, zinek a cín v některých jejich rudách.
V: *Cementací zinkem z vodného roztoku síranu inditého*.
P: 1. Polovodičová technika.
2. Zušlechťující komponenta ložiskových kovů.

● Thallium

- Z: Provází olovo a zinek v některých jejich rudách. Přímým zdrojem je ulétavý prach z pražení těchto sulfidických rud.
V: 1. *Redukcí* TiCl₃ kyanidem draselným.
2. *Cementací zinkem z vodného roztoku síranu thallného*.
3. *Elektrolýzou vodného roztoku síranu thallného*.
V předřazených postupech se sloučeniny thallia oddělují od sloučenin olova a zinku extrakcí.
P: K přípravě slitin s některými kovy (Pb, Ag, Au, Hg).

● Germanium

- Z: Hlavně ulétavý prach (popílek) při spalování některých druhů uhlí; provází též některé zinkové rudy.
V: 1. *Redukcí* GeO₂ vodíkem při 550 °C.
2. *Redukcí* GeCl₄ zinkem při 930 °C.
Popílek se přetaví, rozpustí se v kyselině chlorovodíkové a destiluje se GeCl₄ (v proudu Cl₂).
Hydrolyzou lze GeCl₄ převést na GeO₂.
P: V oblasti polovodičové techniky.

● Cín

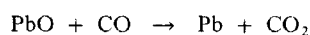
- Z: Hlavně oxid (kassiterit SnO₂), méně běžné je využití nečistých sulfidických rud.
V: *Redukcí* SnO₂ uhlíkem při teplotě 1300 °C:
$$\text{SnO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Sn} + 2\text{CO}$$

Velmi nečistý produkt se rafinuje chemickými metodami, elektrolyticky, popř. při požadavku vysoké čistoty destilací za sníženého tlaku.
P: 1. K protikorozi ochraně kovových materiálů (pocínovaný plech).
2. Pro výrobu pájecích kovů a řady dalších speciálních slitin.

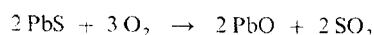
● Olovo

Z: Hlavně sulfidické rudy (galenit PbS); neběžné je využití minerálů odpovídajících složením uhličitanu (cerussit PbCO₃) nebo síranu olovnatému (anglesit PbSO₄).

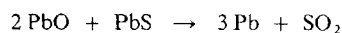
V: 1. Redukcí PbO uhlíkem při 1000 °C:



Pochod se nazývá pražně-redukční, neboť uvedené redukci předchází pražení sulfidické rudy:



2. Redukcí PbO výchozím PbS při teplotě 1000 °C. Pochod se nazývá pražně-reakční, část rudy se nejprve pražením převede na oxid a pak po uzavření přístupu vzduchu dochází k reakci



Rafinace je možná chemickými cestami a elektrolyticky.

P: 1. Surové olovo je meziproductem pro výrobu kovů doprovázejících olovo v jeho rudách (Ag, Au, In, Tl aj).

2. Výroba akumulátorů.

3. Konstrukční materiál pro některá chemická zařízení, pájecí kovy, liteřina, ložiskové kovy atd.

4. Výroba tetraethylolova.

● Arsen

Z: Hlavně sulfidické rudy (arsenopyrit FeAsS), arsenid (löllingit FeAs₂) a odpady vznikající při pražení sulfidických rud jiných kovů.

V: 1. Tepelným rozkladem arsenopyritu při 700 až 800 °C:



2. Tepelným rozkladem löllingitu při 700 °C:



Arsen v obou případech sublimuje z reakčního prostoru, a tím se i čistí.

3. Redukcí oxidu arsenitého uhlíkem při 900 °C (výjimečně též zirkoniem). Rafinuje se krystalizací ze své taveniny za vysokých tlaků, sublimací a pochody za sníženého tlaku.

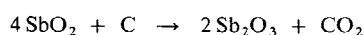
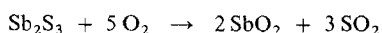
P: 1. Polovodičová technika.

2. Příprava slitin (s olovem aj).

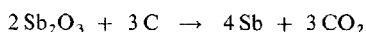
● Antimon

Z: Hlavně sulfidické rudy (antimonit Sb₂S₃), sulfidické rudy olovnaté s obsahem Sb, popř. i oxid (valentinit Sb₂O₃). Většina zdrojů je velmi málo kvalitních, musí se obohatit flotací nebo vytavováním (Sb₂S₃) apod.

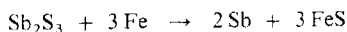
V: 1. Redukcí SbO₂ uhlíkem po předchozím pražení Sb₂S₃ na SbO₂



popř. redukci Sb₂O₃ uhlíkem:



2. Redukcí Sb_2S_3 elementárním železem při 1200 °C (tzv. „srážení“ antimonu železem v tavenině sulfidu):



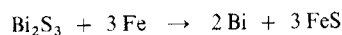
Antimon se předrafinuje buď chemicky, nebo elektrolytickou cestou, a rafinuje se destilací za sníženého tlaku a zonální tavbou.

- P: 1. Výroba slitin (liteřiny, ložiskových kovů, olověných bronzů atd.).
2. Ochranné povlaky na některé kovy.

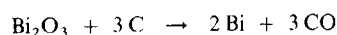
● Bismut

Z: Hlavně sulfidy (bismutinít Bi_2S_3), oxid-soli (bismutit $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) a izomorfní příměsi v sulfidických rudách (Pb, Ni, Co, Sn aj.).

V: 1. Redukcí Bi_2S_3 elementárním železem při 700 °C („srážení“):



2. Redukcí Bi_2O_3 uhlíkem při 900 °C:



3. Cementací vodných roztoků bismutitých solí železem:



Rafinace chemickými cestami a potom elektrolyticky.

P: Výroba mnohých speciálních slitin (pájecích kovů, lehkotavitelných slitin používaných v jaderné technice, magnetické slitiny Bi–Mn).

● Skandium, yttrium a lanthanoidy

Z: Prvky s větším poloměrem kationtů (La, Ce, Pr, Nd, Sm – tzv. ceritové zeminy) tvoří jednu skupinu minerálů – křemičitany (cerit, orthit), fosforečnany (monazit, některé apatity) a fluorid-uhlíčitany (bastnäsit). Ostatní lanthanoidy o menším poloměru iontů (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) a spolu s nimi Sc a Y (tzv. yttriové zeminy) tvoří druhou skupinu – křemičitany (gadolinit, thortweilit), fosforečnany (xenotim) a navíc též niobičnany a tanta-ličnany. Europium naproti tomu provází některé vápenaté soli. Promethium se v přírodě nevyskytuje.

V: 1. Tavnou elektrolýzou soli při relativně vysokých teplotách.
2. Metalotermicky, redukcí alkalickými kovy, hořčíkem, vápníkem, křemíkem, lanthanem aj.
3. Elektrolýzou vodných roztoků příslušných solí za použití rtuťové katody.
Při chemickém zpracování rud se využívá též extrakce organickými rozpouštědly a měničů iontů.

P: Některé lanthanoidy, většinou neoddělené (ve formě slitiny), se používají jako desulfurační a dcoxidační přísady v hutnictví železa, popř. jako součást slitin niklu, hliníku a mědi. Čisté elementární kovy samy o sobě mají malé použití (a jsou velmi drahé), jsou však mezi-stupněm při přípravě svých sloučenin, jejichž aplikace v technice a vědě je stále rozsáhlejší.

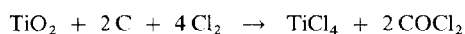
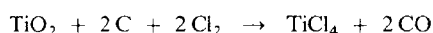
● Titan

Z: Oxidické rudy (rutil, anatas, brookit TiO_2 , perovskit CaTiO_3 , ilmenit FeTiO_3).

V: 1. Redukcí plynného TiCl_4 hořčíkem (méně často sodíkem) při 900 °C (Krollův postup) za sníženého tlaku nebo pod ochrannou atmosférou vzácného plynu (Ar, He). Méně časté jsou dále uvedené postupy.

2. *Elektrolýza* TiCl_4 nebo *tavná elektrolýza* $\text{K}_2[\text{TiF}_6]$.
3. *Redukce* $\text{K}_2[\text{TiF}_6]$ *kapalným sodíkem, redukce* TiO_2 *hydridem vápenatým.*
4. *Metalotermie ilmenitových koncentrátů* hliníkem nebo křemíkem, popř. uhlíkem, za vzniku slitiny železa s titanem (ferrotitan).

TiCl_4 potřebný pro výrobu titanu se vyrábí nejčastěji redukcí chlorací TiO_2 :



Předrafinace destilací TiCl_4 , finální rafinace kovu van Arkelovou–de Boerovou metodou.

- P: 1. Konstrukční materiál vynikajících vlastností (lehký, pevný, chemicky odolný, snáší relativně vysoké teploty atd.).
2. Výroba slitin s železem a hliníkem.

● Zirkonium a hafnium

Z: Křemičitan (zirkon ZrSiO_4), oxid (baddeleyit ZrO_2), popř. s izomorfními příměsmi hafnia.

V: 1. *Redukcí halogenidů obou kovů nebo hexafluorozirkoničitanu draselného* $\text{K}_2[\text{ZrF}_6]$ *kapalnými kovy* (Krollova metoda).

2. *Redukcí koncentrátů s velkým obsahem* ZrO_2 *křemíkem nebo hliníkem* za přítomnosti oxidů železa. Získá se ferrozirkonium nebo ferrozirkoniumsilicum.

Rafinace obou kovů van Arkelovou–de Boerovou metodou. Dělení zirkonia a hafnia se provádí extrakčně.

- P: 1. Zr jako konstrukční materiál vynikajících vlastností (jaderná technika, chemický průmysl, elektrotechnika).
2. Výroba některých slitin zirkonia.
Hafnium je málo významné (elektrotechnika, jaderná technika).

● Thorium

Z: Hlavně fosforečnany vzácných zemin (monazit).

V: 1. *Metalotermicky, redukcí fluoridu, chloridu nebo oxidu thoričitého sodíkem nebo vápníkem.*

2. *Tavnou elektrolýzou směsi* $\text{K}[\text{ThF}_5]$ *s* KCl *a* NaCl *při 750 °C (používá se molybdenová katoda).*

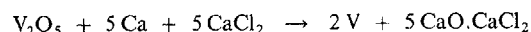
Rafinace postupy za sníženého tlaku a van Arkelovou–de Boerovou metodou.

- P: 1. Součást speciálních slitin.
2. Výchozí látka pro výrobu ^{233}U jaderným processem (^{235}U slouží jako jaderné palivo).

● Vanad

Z: Hlavním zdrojem jsou dnes rudy železa s obsahem vanadu (až 1 %), dále rudy olovnato-měďnato-nikelnaté [vanadinit $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$] a rudy uranové [carnotit $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$]. Surovinovým zdrojem je též příměs vanadu v minerální složce některých rop (např. ve venezuelské).

V: 1. *Kalciotermií* nebo *silikotermií* z V_2O_5 při 900 °C:



Při silikotermii se používá ferrosilicium a připraví se tak slitina ferrovanad.

2. *Redukcí* VCl_3 *nebo* VCl_4 *vodíkem, popř. sodíkem, hořčíkem nebo hydridem sodným.*

3. Tavnou elektrolýzou směsi VCl_3 , KCl a $LiCl$.

Rafinace kovu van Arkelovou–de Boerovou metodou.

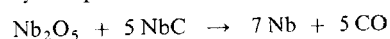
- P: 1. Legování ocelí.
2. Výroba magnetických slitin (Co–Fe–V).

● Niob a tantal

Z: Niobičnan-tantalíčnany [columbit, resp. tantalit $(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6$, samarskit]. Příměsi v ciničito-wolframových a jiných rudách.

V: 1. Redukci Nb_2O_5 uhlíkem za sníženého tlaku (1 000 °C). Prvou operací vzniká karbid:
$$Nb_2O_5 + 7C \rightarrow 2NbC + 5CO$$

Granule připravené slisováním směsi karbidu a původního oxidu se podrobí žhání při vyšší teplotě:



2. Tavnou elektrolýzou $K_2[NbF_7]$ nebo $K_2[TaF_7]$ (používá se ocelová katoda).

3. Redukci $K_2[TaF_7]$ sodíkem při 900 °C nebo redukcí $TaCl_5$ hořčíkem.

4. Redukci Nb_2O_5 nebo Ta_2O_5 hliníkem za přítomnosti oxidů železa vznikají ferroslitiny. Dělení Nb a Ta chemickými postupy a extrakcí. Rafinace van Arkelovou–de Boerovou metodou.

- P: 1. Konstruktivní materiály vysoké pevnosti, chemicky a tepelně odolné (raketová, letecká, jaderná technika, vysokotlaká chemická zařízení, vakuová technika a elektrotechnika).
2. Ferrotantal a ferroنيوب jako přísady do nerezavějících ocelí.
3. Slitina Nb–Al–Ti–Sn jako supravodivý materiál.

● Chrom

Z: Smíšený oxid (chromit $FeCr_2O_4$).

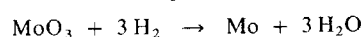
V: 1. Redukci chromitu v elektrické peci uhlíkem (při 1000 až 1300 °C) vzniká ferrochrom.
2. Aluminotermicky z čistého Cr_2O_3 .
3. Elektrolýzou vodných roztoků kyseliny chromové. Rafinace pochody za sníženého tlaku, čištění vodného roztoku pro elektrolýzu pomocí měničů iontů.

- P: 1. Ve formě ferrochromu jako legující přísada do ocelí.
2. Výroba speciálních slitin (s niklem, kobaltem, manganem aj.).
3. Ochranné povlaky na jiný kovový materiál, vytvářené galvanickým pokovováním.

● Molybden

Z: Sulfidické rudy (molybdenit MoS_2); ostatní minerály obsahující molybden jsou prozatím technicky nevýznamné.

V: 1. Redukci koncentrátů obsahujících až 90 % MoO_3 uhlíkem nebo aluminotermicky na ferromolybden.
2. Redukci MoO_3 , resp. MoO_2 vodíkem při teplotě 1200 °C:



3. Tavnou elektrolýzou MoO_3 rozpuštěného v tavenině boritanů, halogenidů nebo fosforečnanů alkalických kovů. MoO_3 se získá pražením:



Surový kov se rafinuje slinutím a kováním.

- P: 1. Legování oceli a litiny (zbrojní průmysl, kolejnice, obráběcí nástroje).
2. Vakuová technika a elektronika.
- **Wolfram**
- Z: Wolframany [wolframit (Fe,Mn)WO₄, scheelit CaWO₄].
- V: 1. Z koncentrátu obsahujícího až 75 % WO₃ redukcí uhlíkem v elektrické peci nebo aluminotermicky. V obou případech se připraví ferrowolfram.
2. Redukcí uhlíkem (1400 °C) nebo vodíkem (1100 °C) z čistého WO₃.
3. Metalotermicky redukcí WO₃ zinkem.
Rafinace kovu slinováním, kováním, popř. van Arkelovou–de Boerovou metodou a zónální tavbou.
- P: 1. Ve formě ferrowolframu na legování ocelí.
2. Výroba slinutých karbidů pro obráběcí zařízení.
3. Výroba speciálních slitin.
- **Uran**
- Z: Minerály, v jejichž struktuře je skupina UO₂ nebo UO₃ (uraninity, smolince), vanadičnany [carnotit K₂(UO₂)₂(VO₄)₂·3H₂O] a tzv. uranové slídy.
- V: Redukcí UF₄ hořčíkem nebo vápníkem:
$$UF_4 + 2Mg \rightarrow U + 2MgF_2$$

Rafinace se provádí ještě před vlastní výrobou kovu destilací UF₄. Při získávání izotopu ²³⁵U se využívá termofúze UF₆. K separaci uranu od provázejících kovů a k jeho izolaci se používají chemické postupy, extrakce a měniče iontů.
- P: Zejména výroba palivových článků pro jaderné reaktory.
- **Mangan**
- Z: Oxidické rudy (burel MnO₂, psilomelan aj.) často v doprovodu železných rud.
- V: 1. Redukcí oxidů manganu uhlíkem v elektrické peci. Vyšší oxidy (MnO₂, Mn₃O₄, Mn₂O₃) se termicky štěpí na MnO, který se dále redukuje:
$$MnO + C \rightarrow Mn + CO$$

Vzniká též karbid Mn₃C. Je-li přítomno železo, tvorba karbidu je poněkud menší, získává se však ferromangan.
2. Aluminotermicky z Mn₃O₄ (nelze použít MnO₂, protože reaguje s Al příliš prudce).
3. Elektrolýzou roztoku síranu manganatého.
Kov se rafinuje destilací za sníženého tlaku.
- P: Deoxidační a zušlechťující přísada k ocelím a ke slitinám niklu.
- **Rhenium**
- Z: Je velmi vzácné; doprovází molybden v MoS₂ a je též přítomno v některých rudách mědi.
- V: Redukcí KReO₄ nebo NH₄ReO₄ vodíkem při 1000 °C:
$$2KReO_4 + 7H_2 \rightarrow 2Re + 2KOH + 6H_2O$$

Rafinace kovu van Arkelovou–de Boerovou metodou.
- P: Slitiny s platinou a wolframem vyznačující se velkou tvrdostí, chemickou odolností.

● Železo

Z: Oxidické rudy [magnetit Fe_3O_4 , hematit Fe_2O_3 , limonit $\text{FeO}(\text{OH})$], uhličitán (siderit FeCO_3), sulfidické rudy (pyrit, markasit FeS_2 , pyrrhotin FeS). Další hojné minerály obsahující železo se pro jeho výrobu většinou nevyužívají.

V: 1. Chemicky čisté železo se získává *redukcí oxidů železa vodíkem* při $1000\text{ }^\circ\text{C}$, *elektrolýzou vodných roztoků železnatých solí a termickým rozkladem* [$\text{Fe}(\text{CO})_5$].

2. *Redukcí oxidů železa uhlíkem (oxidem uhelnatým)* ve vysokých pecích se získává technické železo s obsahem uhlíku (šedé nebo bílé podle toho, zda se uhlík stačil nebo nestačil při chladnutí vyloučit v grafitické formě). Další všeobecně známý způsob zpracovávání surového železa spočívá ve zmenšování obsahu uhlíku a některých dalších prvků. Přetavením s železným odpadem vzniká litina. Značným zmenšením obsahu uhlíku se získávají oceli. Mají výrazně snížený i obsah Si, P aj. Přísadou některých kovů se dosahuje zušlechťení (legování) ocelí.

P: 1. Hlavní, univerzální a široce užívaný konstrukční a nástrojový materiál (ocel, litina) uplatňující se ve všech oblastech průmyslové výroby.

2. Některé speciální účely (ferity, magnetické slitiny atd.).

3. Příprava některých sloučenin, jako katalyzátor.

● Kobalt

Z: Sulfidické rudy železa, mědi, niklu, zinku a olova s obsahem kobaltu [např. linneit $(\text{Co},\text{Ni})_3\text{S}_4$, karolit CuCo_2S_4 aj.]. Jako samostatné rudy se vyskytují arsenidy (smaltin CoAs_2 , kobaltin CoAsS), některé oxidické rudy s komplikovanějším chemickým složením [asbolan $(\text{Co},\text{Mn})\text{O} \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] aj.

V: 1. *Redukcí Co_3O_4 uhlíkem* při $1100\text{ }^\circ\text{C}$, popř. *redukcí vodíkem* nebo *aluminotermicky*.

2. *Elektrolýzou vodného roztoku siranu kobaltnatého*.

Rafinace přetavením nebo elektrolytickou cestou.

P: 1. Speciální vysoce žárovzdorné slitiny (pro raketovou a jadernou techniku, tryskové motory atd.), legování ocelí na výrobu magnetů, výrobu endoprotéz aj.

2. Výroba cermetů (keramickokovových materiálů).

● Nikl

Z: Zejména sulfidické rudy [pentlandit $(\text{Ni},\text{Fe})_9\text{S}_8$, millerit NiS]; méně významným zdrojem jsou rudy křemičitanové a oxidické.

V: 1. *Redukcí NiO uhlíkem* (dřevěným uhlím) při $1260\text{ }^\circ\text{C}$, popř. *redukcí uhlíkem* v elektrické peci, ale při teplotě nad bodem tání niklu.

2. *Redukcí NiO směsí CO a H_2 (vodním plynem)* při $400\text{ }^\circ\text{C}$. Potom se reakcí niklu s CO při $60\text{ }^\circ\text{C}$ získá [$\text{Ni}(\text{CO})_4$], který se v plynné fázi převádí do rozkladné věže a *termicky se rozkládá* při $200\text{ }^\circ\text{C}$ (*Mondův proces*).

3. *Elektrolýzou vodného roztoku siranu nikelnatého*.

Elektrolýza se používá též k rafinaci kovu.

P: 1. Konstrukční materiál pro chemické a elektrochemické aparatury.

2. Legování ocelí a dalších kovů.

3. Výroba slitin variabilních magnetických vlastností.

4. Speciální slitiny pro elektrotechnická zařízení (Ni-Mn , Ni-Cr) a letecký průmysl (Ni-Cr-Ti-Al).

● Platinové kovy

Z: Ryzí přírodní platina provázená ostatními platinovými kovy, ale též niklem, železem a dalšími prvky. Malé příměsi platiny a platinových kovů jsou též obsaženy v některých sulfidických rudách niklu, mědi, v rudách stříbrných a ve zlatě.

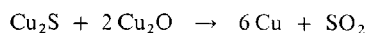
V: *Termickým rozkladem* (při 1000 °C) nebo *redukci vodíkem* (při 1000 °C) ze sloučenin typu $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ (místo Pt též Rh, Ru, Ir), popř. z $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ a $[\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Tyto sloučeniny lze v poměrně čistém stavu připravit složitým chemickým a fyzikálně chemickým separačním postupem, jemuž se podrobí roztok vzniklý rozpuštěním ryzí přírodní platiny (popř. platinonosných anodových kalů po rafinaci Ni, Cu, Ag, Au) v lučavce královské.

P: 1. Rozličná nevelká chemická a elektrotechnická zařízení (Pt vyniká mimořádnou odolností proti korozi).
2. Hydrogenační a jiné katalyzátory (Pt i platinové kovy a jejich slitiny).

● Měď

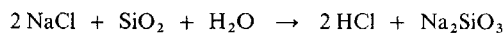
Z: Hlavně sulfidické rudy (chalkosin Cu_2S , chalkopyrit CuFeS_2 , bornit Cu_3FeS_3 , covellin CuS), oxidické a oxid-uhlíčitanové rudy [kuprit Cu_2O , tenorit CuO , malachit $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, azurit $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$], křemičitanové rudy (chrysokol $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a některé další rudy polymetalické.

V: 1. *Redukcí Cu_2O účinkem Cu_2S* v tzv. měďařském konvertoru:

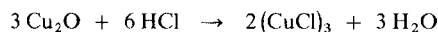


Touto operací končí tzv. žárová výroba mědi při zpracovávání sulfidické suroviny.

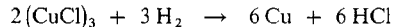
2. *Redukcí plynného chloridu mědného vodíkem* při 800 °C. Pracuje se v reaktoru s oxidickou rudou křemičitanového typu za přítomnosti malého množství NaCl a uhlí. Reakcí vodní páry s uhlím vzniká vodík. Chlorovodík se tvoří reakcí



a reaguje s Cu_2O :



Plynný $(\text{CuCl})_3$ se redukuje vodíkem:



3. *Elektrolýzou vodných roztoků síranu měďnatého.*

Rafinace oxidací roztavené surové mědi kyslíkem (nečistoty se oxidují a přecházejí do strusky). Elektrolýtická rafinace s rozpustnou měděnou anodou.

P: 1. Elektrotechnický průmysl, tepelná technika, potravinářský průmysl.
2. Slitiny se zinkem (mosazi), s cínem a též s hliníkem, beryliem, křemíkem (bronzy).

● Stříbro

Z: Hlavním zdrojem stříbra jsou sulfidické rudy olova, zinku, mědi a niklu. Jen malá část stříbra (20 %) se získává z vlastních stříbrných sulfidických rud (např. z argentitu Ag_2S).

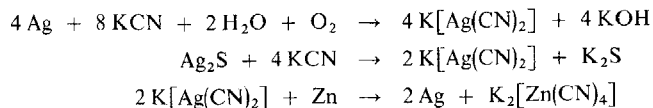
V: 1. *Oddělením stříbra ze surového olova* získaného ze stříbronosných rud, a to buď *krystalizací z taveniny olova (pattinsonováním)*, nebo *separací pomocí zinku (parkesováním)*. Slitiny takto obohacené stříbrem (Ag–Pb a Ag–Zn–Pb) se zbavují olova a zinku jednak oxidací (tzv. „shánění“ za vzniku PbO), jednak destilací zinku.

2. *Amalgamací* elementárního stříbra přítomného v surovině. Obsahuje-li ruda stříbro sloučené, přidávají se látky, které sloučeninu rozloží (elementární železo, měď apod.):



Z amalgámu se získá stříbro oddestilováním rtuti.

3. *Kyanidovým loužením* (ze suroviny obsahující elementární Ag nebo i jeho sloučeninu) a následnou *cementací zinkem*:



Rafinace oxidačním tavením nebo elektrolytickou cestou.

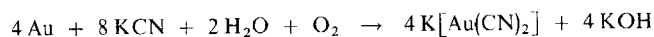
- P:
1. Výroba klenotů, uměleckých předmětů a mincí.
 2. Některá chemická zařízení menší velikosti, katalyzátory, optika (zrcadla), elektrotechnika.

● Zlato

Z: V přírodě se vyskytuje většinou jako elementární kov. Doprovází též některé sulfidické rudy měděné, olověné a zinkové a dostává se při jejich výrobě do surových kovů.

V:

1. *Amalgamací* elementárního zlata přítomného v zlatonosné surovině. Oddestilováním rtuti se získá zlato obsahující zejména příměsi Ag a Cu.
2. *Kyanidovým loužením* podle rovnice



a *cementací zinkem* (byla též vypracována technologie, při níž se zlato z kyanokomplexu zachycuje selektivně měničem iontů).

K rafinaci zlata, k jeho oddělování od stříbra a dalších kovů se používají chemické a elektrochemické postupy.

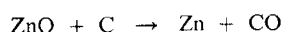
- P:
1. Výroba klenotů a uměleckých předmětů.
 2. Výroba rubínového skla, dekorace porcelánu.
 3. Zubní lékařství.
 4. Některá technická zařízení.

● Zinek

Z: Hlavně sulfidické rudy (sfalerit ZnS). Méně se využívají oxidické a uhličitánové rudy (např. smithsonit ZnCO_3).

V:

1. *Redukcí ZnO uhlíkem* při 1200 °C:



Páry zinku destilují z retortové peci a jsou jímány do předlohy.

2. *Elektrolýzou vodného roztoku síranu zinečnatého* za použití olověné anody a hliníkové katody.

Rafinace chemickými i elektrochemickými postupy.

- P:
1. Pozinkování kovových materiálů (plech, trubky, dráty).
 2. Slitiny s Cu, Al a jinými kovy.
 3. Výroba organických sloučenin zinku.

● **Kadmium**

Z: Hlavním zdrojem jsou zinkové rudy s obsahem kadmia.

V: Prvé frakce zinku destilujícího z retorty při jeho výrobě redukcí uhlíkem obsahují značné množství kadmia. Také kaly při elektrolytické výrobě zinku obsahují kadmium. Kadmium lze z těchto zdrojů získat *vydestilováním za současné redukce uhlíkem* nebo převedením na roztok síranu kademnatého, cementací zinkem, opětným rozpuštěním v H_2SO_4 a *elektrolýzou vodného roztoku $CdSO_4$* . Rafinuje se elektrolyticky.

P: 1. Alkalické akumulátory.
2. Lehkotavitelné slitiny a speciální pájecí kovy.
3. Legování mědi.
4. Pokovování elektrotechnických součástek.

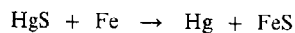
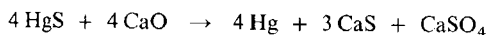
● **Rtuť**

Z: Technicky významným zdrojem je rumělka (cinnabarit HgS). Rtuť se vyskytuje v přírodě i v elementární formě.

V: 1. *Pražením rudy na vzduchu* při $500\text{ }^\circ\text{C}$ a kondenzací rtuťových par:



2. Ruda se může *rozkládat též za nepřístupu vzduchu pálením s oxidem vápenatým nebo tzv. srážením železem*:



Rafinaci lze provést promýváním surové rtuti zředěnou kyselinou dusičnou, ale zpravidla není tato operace nutná.

P: 1. Amalgamační výroba stříbra a zlata.
2. Amalgamové elektrody při elektrolýze.
3. Fyzikální, elektrochemické a elektrotechnické přístroje a zařízení.

24 Chemie nepřechodných kovů

Nepřechodné kovy tvoří v periodickém systému celý blok s a část bloku p prvků. Valenční sféry jejich atomů mají některou z konfigurací ns^1 , ns^2 (blok s) nebo $ns^2 np^1$, $ns^2 np^2$, $ns^2 np^3$ (blok p).

Počínaje hlavním kvantovým číslem $n = 4$ je u kovů patřících do bloku p přítomna pod vnější částí valenční sféry o konfiguraci $ns^2 np^x$ ($x = 1, 2, 3$) ještě energeticky poněkud níže ležící skupina deseti elektronů na orbitalech $(n - 1)d$, které jsou tak úplně obsazeny. U kovů, jejichž valenční sféra má strukturu $6s^2 6p^x$ ($x = 1, 2, 3$), pod touto vnější částí valenční sféry leží kromě plně obsazených orbitalů $5d^{10}$ ještě orbitály $4f^{14}$, zaplněné čtrnácti elektrony (tab. 24-1).

Kovy bloku s spolu s nekovovým prvkem vodíkem vytvářejí skupinu 1A a 2A. Kovy bloku p tvoří částí skupin 3B, 4B a 5B. Pouze hliník řadíme k prvkům skupin A (str. 158). Pod jeho valenční sférou $3s^2 3p^1$ nejsou a ani nemohou být přítomny orbitály $(n - 1)d^1$.

Tabulka 24-1. Elektronové konfigurace valenčních sfér nepřechodných kovů

1A		2A		3A			3B		4B		5B	
Li [He] $2s^1$	Be [He] $2s^2$											
Na [Ne] $3s^1$	Mg [Ne] $3s^2$			Al [Ne] $3s^2 3p^1$								
K [Ar] $4s^1$	Ca [Ar] $4s^2$					Ga [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^1$		Ge [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^2$		As [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^3$		
Rb [Kr] $5s^1$	Sr [Kr] $5s^2$					In [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^1$		Sn [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^2$		Sb [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^3$		
Cs [Xe] $6s^1$	Ba [Xe] $6s^2$					Tl [Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$		Pb [Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$		Bi [Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$		
blok s				blok p								

24.1 ALKALICKÉ KOVY

Alkalické kovy tvoří v periodickém systému skupinu 1A. Jsou to tyto prvky: *lithium, sodík, draslík, rubidium, cesium* a radioaktivní *francium*. Valenční sféry atomů všech alkalických kovů mají v základním stavu *elektronovou konfiguraci* ns^1 .

¹⁾ Byly by to neexistující orbitály 2d.

Chemické chování alkalických kovů je velmi vyhraněné a poměrně jednoduché. Jsou typickými představiteli kovů z hlediska chemického. Pro svou nestálost na vzduchu v elementárním stavu, celkově značnou reaktivitu, malou mechanickou pevnost a nízký bod tání však rozhodně nejsou typickými reprezentanty kovů z technického hlediska.

Mezi chemickým chováním lithia a ostatních alkalických kovů jsou určité nevýrazné rozdíly. Lithium i jeho sloučeniny v souladu s představou úhlopříčných vztahů v periodické tabulce se některými svými vlastnostmi poněkud blíží vlastnostem hořčíku a jeho sloučenin.

● Vazebné možnosti atomů alkalických kovů

Valenční sféry atomů alkalických kovů jsou obsazeny jediným, velmi volně poutaným elektronem. Hodnota ionizační energie alkalických kovů je proto malá a klesá ve skupině směrem shora dolů od lithia k cesiu¹⁾. Alkalické kovy se vyznačují minimálními hodnotami elektronegativity. Říkáme, že jsou to vysloveně elektropozitivní prvky. Nejmenší elektronegativitu vykazují těžké prvky v dolní části skupiny.

Za těchto okolností je nejpřirozenějším a energeticky nejvýhodnějším způsobem tvorby vazeb mezi atomy alkalických kovů a atomy jiných, elektronegativnějších prvků vznik iontové vazby. Přitom elektron atomu alkalického kovu je po spárování s elektronem druhého atomu umístěn na vazebném orbitálu lokalizovaném do značné míry v oblasti atomu elektronegativnějšího vazebného partnera.

Vysoká hodnota druhé ionizační energie atomů alkalických kovů (str. 76) je příčinou toho, že při tvorbě iontové vazby se na ni již další elektrony atomu alkalického kovu nepodílejí. Alkalické kovy mají ve svých běžných sloučeninách výhradně kladný oxidační stav I. Elektronová konfigurace iontů alkalických kovů je přitom shodná s elektronovou konfigurací nejbližších vzácných plynů.

Lithium, z alkalických kovů nejméně elektropozitivní, může s některými vazebnými partnery vytvářet vazby s výraznějším podílem kovalentnosti. Projevuje se to mimo jiné zvýšenou rozpustností četných lithných sloučenin v organických rozpouštědlech. Také sloučeniny dalších alkalických kovů mohou být značně kovalentní, pokud jejich vazebným partnerem je málo elektronegativní prvek. Příkladem jsou prakticky všechny fosfidy alkalických kovů.

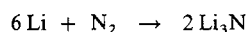
Vysloveně nepolární kovalentní vazby vytvářejí alkalické kovy ve svých dvouatomových molekulách (str. 92), přítomných v plynné fázi.

V tuhých nebo i kapalných elementárních alkalických kovech se uplatňuje kovová vazba, jejíž podstatu jsme vyložili při výkladu o pásovém modelu elektronové struktury tuhých látek (str. 444).

Ionty alkalických kovů mají minimální snahu být středovými atomy v komplexních iontech koordinačních sloučenin. Příčinou je jejich minimální akceptorová schopnost a sklon atomů alkalických kovů vytvářet směrově nespecifikovanou iontovou vazbu. Zcela běžné je naopak jejich vystupování ve funkci kompenzujících iontů v koordinačních sloučenině.

● Chemické vlastnosti alkalických kovů

Jak již bylo uvedeno, charakteristickým znakem alkalických kovů je jejich reaktivita v elementárním stavu, vzrůstající od lithia k cesiu. Všechny alkalické kovy na vzduchu poměrně rychle oxidují na svém povrchu za tvorby oxidů, hydroxidů nebo i uhličitánů. U lithia při laboratorní teplotě probíhá reakce se vzdušným dusíkem za vzniku nitridu:



¹⁾ Poslední člen skupiny alkalických kovů, francium, je velmi vzácný a silně radioaktivní prvek. Z chemického hlediska nemá praktický význam.

Spalováním jednotlivých alkalických kovů na vzduchu a v proudu čistého kyslíku vznikají rozdílné produkty, přehledně uvedené v tab. 24-2. Všechny tyto spalovací reakce jsou exotermické děje, provázené zejména při spalování těžších kovů intenzivním světelným zářením.

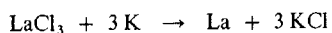
Tabulka 24-2. Produkty spalování alkalických kovů na vzduchu a v prostředí čistého kyslíku

	Li	Na	K	Rb	Cs
	Li ₂ O	Na ₂ O ₂	K ₂ O ₂	Rb ₂ O ₂	Cs ₂ O ₂
Spalování na vzduchu	oxid (znečištěný nitridem a peroxidem)	peroxydy (znečištěné oxidy)			
	Li ₂ O	Na ₂ O ₂	KO ₂	RbO ₂	CsO ₂
Spalování v kyslíku	oxid (znečištěný peroxidem)	peroxid	hyperoxydy		

Reakce alkalických kovů s plynným vodíkem probíhá za vyšších teplot a je dokladem jejich výrazných redukčních vlastností, neboť vede ke vzniku iontových hydridů (str. 220).

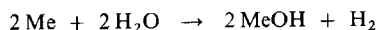
Velmi prudce reagují alkalické kovy s ostatními nekovy, např. se sírou za vzniku sulfidů Me₂S a s halogeny za vzniku halogenidů MeY. S uhlíkem a křemíkem však reaguje pouze lithium, a to za tvorby acetylidu lithného Li₂C₂ a disilicidu hexalithia Li₆Si₂. Reakce sodíku se sírou a její zpětný průběh při průchodu elektrického proudu jsou podstatou dějů probíhajících v tzv. akumulátorech Na-S, které se pro své výhodné parametry možná uplatní již v nejbližší budoucnosti.

Významná je reakce roztavených alkalických kovů s oxidy a halogenidy jiných kovů:



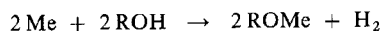
Reakce tohoto typu se využívají při metalotermické výrobě kovů (str. 462).

Všeobecně známá je reakce alkalických kovů s vodou:

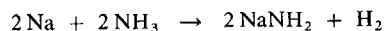


U lithia probíhá nejpomaleji. Ostatní alkalické kovy se při styku s kapalnou vodou taví a zapalují; vzněcuje se, popř. exploduje reakcí vzniklý vodík (jeho směs se vzduchem).

Mnohem pomalejší je obdobná reakce alkalických kovů s alkoholy (označme je obecně ROH), vedoucí ke vzniku alkoholátů:



V kapalném amoniaku se alkalické kovy rozpouštějí za vzniku barevných, silně redukčně působících roztoků. Rovnovážnou reakcí se přitom tvoří solvatované elektrony a kationty Me⁺ (str. 193). Reakce alkalických kovů s plynným amoniakem za vyšší teploty vede ke vzniku amidů a vodíku:



V malé míře probíhá tato reakce i při rozpuštění alkalického kovu v kapalném amoniaku.

Řada dalších anorganických sloučenin podléhá reakci s alkalickými kovy v důsledku jejich mohutného redukčního působení.

● Sloučeniny alkalických kovů

Po přechodu do sloučeného stavu, tj. do oxidačního stavu I, atomy alkalických kovů zcela ztrácejí svou reaktivitu a stávají se vysoce indiferentními částicemi. Mají konfiguraci vzácného plynu, malý kladný náboj a – zejména v případě těžších alkalických kovů – poměrně velký poloměr. To vše jsou faktory podmiňující značnou stabilitu těchto útvarů (Fajansova pravidla, str. 123).

Kationty lithných, sodných, draselných, rubidných a cesných solí jsou bezbarvé, s vodou nehydrolyzují (str. 258), pouze se hydratují (str. 235). Většina solí alkalických kovů má výrazně iontový charakter, dobře se rozpouští ve vodě a chová se jako silné elektrolyty. Zřetelný podíl kovalentnosti je třeba připustit u solí lithných.

Oxidy alkalických kovů lze připravit reakcí peroxidů nebo hyperoxidů (získaných spalováním kovů) s elementárním alkalickým kovem:



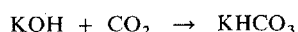
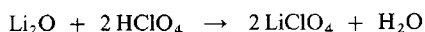
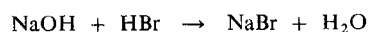
Li_2O se nejlépe připraví rozkladem uhličitanu lithného:



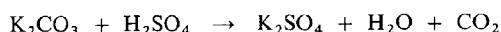
Avšak uhličitany ostatních alkalických kovů této reakci nepodléhají.

Hydroxidy alkalických kovů jsou stejně jako oxidy (až na LiOH) silné báze, přičemž jejich bazicita vzrůstá od hydroxidu lithného k hydroxidu cesnému (str. 258).

Většinu *solí alkalických kovů* lze připravit klasickou neutralizační reakcí příslušné kyseliny a hydroxidu alkalického kovu, rozpuštěním oxidu alkalického kovu v kyselině nebo reakcí kyselého oxidu s hydroxidem alkalického kovu, např.



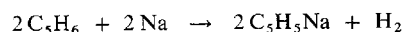
Sůl alkalického kovu s aniontem silné kyseliny se též získá vytěšňováním slabší kyseliny:



Všechny tyto reakce se nejčastěji uskutečňují ve vodných roztocích, ale mohou obdobným způsobem probíhat i v taveninách.

Kromě anorganických solí alkalických kovů jsou běžnými a technicky významnými látkami soli organických kyselin (octan sodný CH_3COONa , benzensulfonan draselný $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{K}$ aj.), alkoholů a fenolů (ethanolát lithný $\text{C}_2\text{H}_5\text{OLi}$, fenolát sodný $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ aj.) a některé další látky.

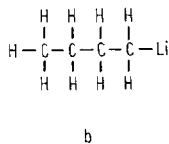
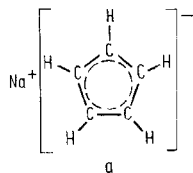
Významné jsou též *organokovové sloučeniny alkalických kovů*, tedy látky s vazbou uhlík—kov. Iontovost této vazby obvykle kolísá kolem 50 %, a proto lze jen v některých případech právem znázorňovat elektronové strukturní vzorce těchto látek se spojovací čárkou mezi uhlíkem a atomem kovu. Příkladem takových látek jsou iontovější cyklopentadienid sodný a kovalentnější butyllithium. Elektronové strukturní vzorce obou látek jsou uvedeny na obr. 24-1. Většinou lze tyto sloučeniny připravit reakcí příslušného uhlovodíku s alkalickým kovem:



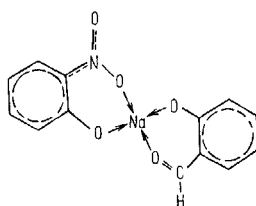
Uvedli jsme již, že pro kationty alkalických kovů je zcela nebezpečná funkce středového atomu koordinační sloučeniny. Příklad této výjimečné struktury nalézáme u smíšených komplexů salicyl-

aldehydu a 2-nitrofenolu s kationtem sodným (obr. 24-2) a u několika dalších obdobných sloučenin s organickými ligandy.

Sodík a draslík jsou významné biogenní prvky, uplatňující se v metabolismu jednotlivých buněk. Sodné a draselné kationty mají klíčovou úlohu v mechanismu vedení vzruchů po nervové synapsi, ovlivňují osmotické tlaky intracelulární i extracelulární kapaliny a jejich přítomnost podmiňuje i další procesy probíhající v živé hmotě.



Obr. 24-1. Elektronové strukturální vzorce:
a) cyklopentadienu sodného (iontovost převyšuje 50 %),
b) butyllithia (iontovost kolem 50 %)



Obr. 24-2. Elektronový strukturální vzorec komplexní částice se středovým atomem Na⁺. Ligandem je ion 2-nitrofenolátový a molekula salicylaldehydu

● Výroba a použití technicky významných sloučenin alkalických kovů

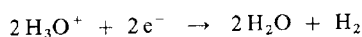
V chemickém průmyslu a technice se uplatňují – posuzováno z hlediska objemu výroby – především sloučeniny sodné a draselné. Méně významné je použití lithných solí a ještě menší význam mají soli rubidné a cesné.

Surovinovým zdrojem pro výrobu sodných solí je zejména minerál halit NaCl a mořská voda, pro výrobu solí draselných sylvin KCl, karnalit $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, kaimit $\text{KMgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, schönit $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a nitrokaliit KNO_3 .

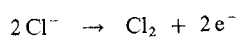
Většina sodných a draselných solí se připravuje reakcemi, popsanými v předchozích odstavcích. Podrobně jsme většinu těchto výrob uvedli při výkladu chemie nekovů (výroba fluoridů, chloridů, chlorečnanů, sulfidů, kyanidů, siřičitanů, síranů, dusitanů, dusičnanů, fosforečnanů, uhličitánů, křemičitanů, boritanů, tetrahydridoboritanů aj.).

Mimofádný význam a objem má výroba hydroxidu sodného a hydroxidu draselného. Usku-tečňuje se elektrolytickou cestou z vodného roztoku NaCl nebo KCl. Elektrolyzéry používané při výrobě pracují na dvojím principu a podle toho se rozlišuje *elektrolýza diafragmová* a *elektrolýza amalgámová*.

V diafragmových elektrolyzérech s železnou katodou se uplatňuje katodová reakce



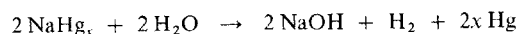
kdežto na anodě se vyvíjí chlor:



Diafragma brání difúzi chloru do katodového prostoru. V elektrolytu kolem katody (katolytu) vzrůstá vybíjením iontů H_3O^+ a migrací iontů Cl^- koncentrace iontů Na^+ (resp. K^+) a OH^- , tj. vzniká roztok NaOH (resp. KOH). Roztok se kontinuálně odvádí a zahušťuje a získává se tak nepřilíš čistý tuhý NaOH (resp. KOH).

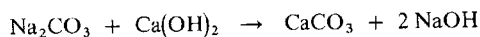
V amalgámovém elektrolyzérovi tvoří katodu rtuť. V důsledku přepětí vodíku (str. 465) na

povrchu kovové rtuti se na katodě redukují ionty Na^+ (resp. K^+) na kov, který se ve rtuti rozpouští na amalgám. Amalgám se odvádí a hydrolyzuje se vodou:

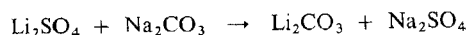


Hydroxidy alkalických kovů získané amalgámovou elektrolýzou jsou velmi čisté.

V souvislosti s celosvětovým nedostatkem ušlechtilých forem energie, zejména energie elektrické, jsou znovu zvažovány možnosti již téměř opuštěného způsobu výroby hydroxidu *kaustifikací* Na_2CO_3 nebo K_2CO_3 vodnou suspenzí $\text{Ca}(\text{OH})_2$ podle rovnice



Kaustifikační postup výroby hydroxidu se běžně používá při získávání *hydroxidu lithného* (ve formě stálého hydrátu $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$). Kromě hydroxidu lithného jsou z lithných solí nejdůležitější *fluorid* a *uhličitan*. Fluorid se vyrábí neutralizací hydroxidu kyselinou fluorovodíkovou. Li_2CO_3 je meziproduktem při výrobě všech lithných solí. Získá se rozkladem spodumenu ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) kyselinou sírovou a konverzí vzniklého síranu lithného uhličitanem sodným:



Sodné i draselné soli mají rozsáhlý význam a použití; uplatňují se ve všech průmyslových výrobcích, v zemědělství, v potravinářství atd. Význam lithných solí v poslední době poněkud vzrůstá v souvislosti s výrobou některých speciálních sloučenin a s jejich použitím k výrobě kyselinovzdorných povlaků, smaltů a glazur a při organické syntéze.

24.2 BERYLLIUM, HOŘČÍK A KOVY ALKALICKÝCH ZEMIN

Tyto kovy tvoří v periodickém systému *skupinu 2A*. Valenční sféry atomů *beryllia*, *hořčíku*, *vápníku*, *stroncía*, *barya* a radioaktivního *radia*¹⁾ mají *elektronovou konfiguraci* ns^2 .

Rozdíl v chemickém chování nejlehčího a nejtěžšího prvku skupiny jsou poněkud větší než u alkalických kovů. Kromě dominujících chemických vlastností, jež plynou z postavení prvků ve skupině, se v jejich chemii výrazněji uplatňují i vlastnosti plynoucí z tzv. úhlopříčných vztahů. Beryllium má po některých stránkách blízko k hliníku, hořčík se poněkud podobá lithiu, vápník, stroncium a baryum jsou blízké těžším alkalickým kovům.

● Vazebné možnosti atomů Be, Mg, Ca, Sr, Ba

Vyplývají z konfigurace valenční sféry těchto atomů. Oba jejich elektrony ns^2 jsou poměrně velmi volně poutány. Jejich odtržením – téměř úplným při vzniku iontového pojítka, a částečným při tvorbě kovalentní vazby – získává elektronový obal atomů konfiguraci nejbližšího vzácného plynu. Stablním oxidačním stavem uvedených atomů je proto oxidační stav II. Elektronegativita nejlehčích kovů skupiny 2A je ve srovnání s elektronegativitou alkalických kovů poněkud vyšší. Proto jsou tyto prvky schopné vytvářet kovalentní vazby i s poměrně elektronegativními vazebnými partnery.

U beryllia dokonce již vůbec nedochází k tvorbě iontových sloučenin obsahujících kation Be^{2+} . Na vzniku polárně kovalentních vazeb atomů beryllia se podílejí orbitály 2s a 2p. Při vysvětlování směrové orientace vazeb ve sloučeninách beryllia vystačíme ve všech případech s představy hybridizace sp , sp^2 a sp^3 .

¹⁾ Výkladem chemického chování radioaktivního radia, jež má vlastnosti velmi blízké vlastnostem ostatních tří kovů alkalických zemin, se zde nebudeme zabývat.

Hořčík sice vytváří iontové sloučeniny, ale stejně běžná je pro něj tvorba polárně kovalentních vazeb, jež bývají v prostoru orientovány buď tetraedricky (hybridizace SP^3), nebo – s využitím účasti prázdných orbitalů $3d$ – i oktaedricky (hybridizace $SP^3 D^2$).

Pro vápník, stroncium a baryum je se zřetelem k jejich malé hodnotě elektronegativity příznačná tvorba iontových vazeb, ale i u těchto kovů se mohou výjimečně vyskytnout obdobné vazebné situace jako u hořčíku.

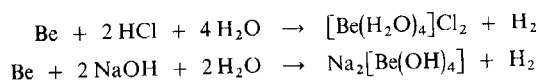
U elementárních kovů skupiny 2A se samozřejmě uplatňuje i vazba kovová. V souladu se závěry plynoucími z teorie MO nebyly v párech těchto kovů pozorovány stále dvouatomové molekuly.

Je pozoruhodné, že některá měření prokázala existenci dvouatomových kationtů typu např. Ca_2^{2+} , vznikajících vazbou atomu Ca na kation Ca^{2+} . Formálně vypočtený oxidační stav atomů kovů v těchto kationtech je I, avšak neodpovídá skutečné vazebné situaci, neboť vzniklé dvouatomové kationty jsou diamagnetické.

- Chemické vlastnosti beryllia, hořčíku, vápníku, stroncia a barya

V chemické reaktivitě těchto elementárních kovů jsou určité rozdíly.

Beryllium je lehký tvrdý kov s vysokým bodem tání. Je z kovů skupiny 2A nejméně reaktivní. Na vzduchu je stálé, neboť jeho povrch se pasivuje. K pasivaci kovu dochází též při pokusu o jeho rozpuštění v koncentrovaných oxidujících kyselinách. Zředěné kyseliny a roztoky alkalických hydroxidů jej však dobře rozpouštějí za vývoje vodíku:



Podstatně nižší bod tání, menší mechanickou pevnost a poněkud větší reaktivitu jeví hořčík. I na jeho povrchu však může za vhodných podmínek nastávat pasivace. S horkou vodou a s roztoky kyselin reaguje za vzniku vodíku. Při vyšších teplotách se slučuje se všemi nekovy.

Vápník, stroncium a baryum jsou měkké, dosti snadno tavitelné a na vzduchu nestálé kovy. Spontánně, i když ne tak bouřlivě jako alkalické kovy, reagují s vodou za vzniku hydroxidů a za vývoje vodíku. Také jejich reakce s nekovy se podobá obdobným reakcím alkalických kovů.

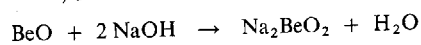
Všem kovům skupiny 2A, snad jen s výjimkou beryllia, lze přisoudit silné redukční schopnosti. Hořčík, vápník a baryum se proto využívají při metalotermických výrobcích kovů.

- Sloučeniny beryllia, hořčíku, vápníku, stroncia a barya

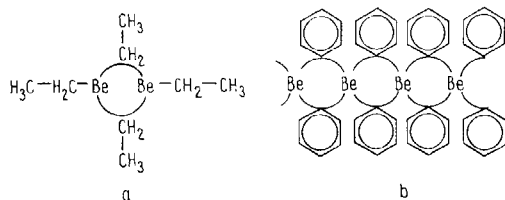
Stejně jako u alkalických kovů pozorujeme i u kovů skupiny 2A, že po přechodu do sloučeného stavu, charakterizovaného oxidačním stavem II, mizí jejich reaktivita a sklon k jakékoliv oxidačně-redukční změně.

Beryllnaté sloučeniny, tedy takové látky, v nichž beryllium zastává funkci elektro pozitivní stavební jednotky (BeCl_2 , BeSO_4 aj.), jeví sklon k hydrolytickým reakcím. Hořečnaté kationty hydrolyzují méně a u kationtů vápenatých, strontnatých a barnatých je hydrolytický děj ještě nevýraznější. Je to důsledek vzrůstající bazicity oxidů a hydroxidů směrem k těžším kovům.

Oxid beryllnatý má kompaktní kovalentní mřížku s prostorovou sítí vazeb, a je proto tvrdou látkou s vysokým bodem tání. Rozpouští se v taveninách hydroxidů alkalických kovů (za vzniku beryllnatanů) podle reakce



avšak ve vodných roztocích hydroxidů tato reakce neprobíhá. BeO je amfoterní oxid. Amfoterní charakter je ještě zřejmější u hydroxidu beryllnatého $\text{Be}(\text{OH})_2$. Tento hydroxid se připravuje z roz-

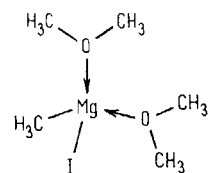


Obr. 24-3. Elektronové strukturální vzorce:

a) diethylberyllia $[\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$.

b) difenylberyllia $[\text{Be}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$.

Obě sloučeniny obsahují třířředové dvouelektronové vazby



Obr. 24-4. Tetraedrické prostorové uspořádání strukturálního motivu z mřížky dietherátu methylmagnesiumjodidu

toků beryllnatých solí přidávkem hydroxidu alkalického kovu. $\text{Be}(\text{OH})_2$ je rozpustný jak v nadbytku hydroxidů alkalických kovů, tak i v roztocích kyselin.

Oxid hořečnatý MgO a hydroxid hořečnatý $\text{Mg}(\text{OH})_2$ stejně jako hydroxidy a oxidy kovů alkalických zemin neprojevují již ani náznak amfoterního chování a jsou dobře rozpustné jenom v kyselinách. Všechny tyto oxidy a hydroxidy jsou silně bazické. Svou bazicitou se blíží – obzvláště v případě $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – hydroxidům alkalických kovů.

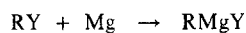
Mnohé binární sloučeniny beryllia (Be_2B , Be_3N_2 , BeS aj.) mají shodně s BeO polymerní kovalentní strukturu, vznikají slučováním prvků při vysokých teplotách a jsou málo reaktivní. Binární sloučeniny hořečnaté a hlavně vápenaté, strontnaté a barnaté mají iontovou strukturu a jsou poněkud reaktivnější.

Ternární kyslíkaté sloučeniny beryllnaté, zejména jejich hydráty, jsou dobře rozpustné ve vodě. Naproti tomu u některých hořečnatých sloučenin a velmi hojně u solí vápenatých, strontnatých a barnatých zjišťujeme malou rozpustnost (F^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} aj.).

Vystupování kationtů kovů skupiny 2A v úloze středových atomů komplexních částic není zdaleka běžné, přesto se s ním však setkáváme, a to především u prvních tří prvků skupiny. Beryllium přitom vykazuje koordinační číslo 4, hořčík a vápník mohou, zřejmě s použitím svých prázdných orbitalů d, dosáhnout koordinačního čísla 6. Za zmínku stojí, že hořčík je obsažen jako středový atom v chlorofylu, tedy látce, která má prvořadý význam v životních procesech rostlin.

Velmi reaktivní látky jsou organokovové sloučeniny prvků skupiny 2A. Zajímavé jsou například dialkylsloučeniny a diarylsloučeniny beryllia obsahující třířředové dvouelektronové vazby. Mají dimerní nebo i polymerní strukturu. Elektronové strukturální vzorce diethylberyllia a difenylberyllia jsou znázorněny na obr. 24-3.

Velký praktický význam mají tzv. Grignardova činidla. Jsou to organokovové sloučeniny hořčíku obecného vzorce RMgY , v němž R je alkyl nebo aryl a Y halogen. Připravují se reakcí halogenovaných uhlovodíků s práškovým hořčíkem v etherickém roztoku:



Alkylmagnesiumhalogenidy, resp. arylmagnesiumhalogenidy lze připravit dokonce i v tuhém skupenství, výhradně však jako solváty s dvěma molekulami etheru $\text{RMgY} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Koordinace na atomu hořčíku v této látce je tetraedrická (obr. 24-4). Grignardova činidla mají velmi významné použití v syntéze organických látek.

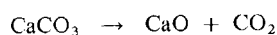
● Výroba a použití technicky významných sloučenin kovů skupiny 2A

Beryllium nachází uplatnění jako kov v elementárním stavu (str. 469). Použití jeho sloučenin není rozsáhlé a má malý význam (BeO jako keramický materiál a složka některých speciálních skel).

Obdobně je tomu i u solí hořečnatých. MgO je materiálem pro bazické vyzdívkové pece

a součástí, většinou spolu s MgCl_2 , některých tmelů. Minerály obsahující hořčík (dolomit $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), popř. strusky s obsahem hořčíku, se používají jako hnojivo.

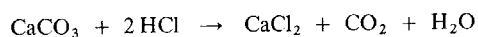
Zdrojem pro výrobu vápenatých sloučenin je vápenec CaCO_3 , sádrovec $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nebo i anhydrit CaSO_4 . Technický význam mají především CaO , Ca(OH)_2 , CaCl_2 , CaC_2 , CaCN_2 .
Oxid vápenatý se vyrábí ve vápenkách žiháním vápence na 900°C :



Má rozsáhlé použití ve stavebnictví, slouží k výrobě Ca(OH)_2 , uplatňuje se jako zásaditá vyzdívka pecí a jako přísada v hutnictví a sklářském průmyslu. Oxid vápenatý, popř. strusky odpadající z některých metalurgií, jsou cenná hnojiva.

Velký význam má *hydroxid vápenatý* Ca(OH)_2 připravovaný reakcí CaO s vodou (hašením). Je nezbytný při výrobě Na_2CO_3 Solvayovým pochodem, při výrobě papíru, hnojiv, zpracování surových kůží, v cukrovarnictví a samozřejmě ve stavebnictví.

Chlorid vápenatý se vyrábí reakcí vápence s kyselinou chlorovodíkovou:

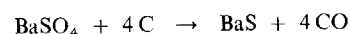


Také se využívají jeho vodné roztoky odpadající při výrobě Na_2CO_3 . Uplatňuje se v metalurgii, při tavných elektrolýzách a jako kondenzační prostředek v organické chemii; jeho vodný roztok se používá v chladicích systémech.

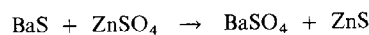
O výrobě CaC_2 a CaCN_2 již byla zmínka dříve (str. 396).

Upotřebení mají i soli barnaté, především BaCl_2 , BaCO_3 , $\text{Ba(NO}_3)_2$, BaSO_4 a BaS . Surovinami pro výrobu barnatých solí jsou baryt (těživec) BaSO_4 a poměrně vzácný minerál witherit BaCO_3 .

Sulfid barnatý BaS se připravuje z barytu redukcí uhlíkem



při teplotě asi 950 až 1100°C a je výchozí látkou pro výrobu dalších barnatých solí. Reakcí suspenze BaS ve vodě s uhličitánem sodným se získá BaCO_3 , obdobnou reakcí BaS s kyselinou chlorovodíkovou se vyrábí *chlorid barnatý* BaCl_2 . Při výrobě *dusičnanu barnatého* $\text{Ba(NO}_3)_2$ se vychází nejčastěji z BaCO_3 , který se rozloží kyselinou dusičnou. Chlorid barnatý se používá v ocelářství i jako složka některých tavných směsí v elektrometalurgii apod. Dusičnan barnatý se vyrábí pro potřeby sklářského průmyslu. Velmi důležitým pigmentem je *litopon*, směs BaSO_4 a ZnS , připravovaná reakcí



Samotný BaSO_4 vyráběný z BaCl_2 v potřebné čistotě a textuře je cenným bílým pigmentem známým pod označením *blanc-fixe*.

24.3 HLINÍK, GALLIUM, INDIUM A THALLIUM

Tato čtveřice prvků tvoří (spolu s polokovem borem) třetí hlavní skupinu periodického systému. Ve smyslu dělení periodické tabulky na skupiny A a B ovšem platí, že *hliník* (a bor) patří do skupiny $3A^1$) a *gallium*, *indium* a *thallium* jsou prvky skupiny $3B$ (str. 158).

Valenční sféry atomů všech čtyř prvků vykazují v základním stavu *elektronovou konfiguraci* $ns^2 np^1$. To je příčinou mnoha jejich společných chemických vlastností. U hliníku se přímo pod

¹⁾ Spolu s přechodnými kovy skandiem, yttriem a lanthanoidy.

valenční sférou $3s^2 3p^1$ vyskytuje elektronová konfigurace vzácného plynu neonu. U gallia, india a thallia tomu tak není, neboť bezprostředně pod valenční sférou je u nich soubor pěti plně obsazených orbitalů $(n - 1)d$. Tato skutečnost vysvětluje některé odlišnosti v chemickém chování gallia, india a thallia na jedné straně a hliníku na straně druhé. Hlavní rozdíl je v tom, že u gallia, india a thallia se projevuje efekt inertního elektronového páru (str. 121) a jejich chemie je charakterizována výskytem dvou oxidačních stavů I a III.

● Vazebné možnosti atomů Al, Ga, In, Tl

Valenční sféra atomu hliníku s elektronovou konfigurací $3s^2 3p^1$ se do tvorby jeho vazeb zapojuje jako celek, tedy všemi třemi elektrony. Znamená to, že jediným stabilním oxidačním stavem hliníku v jeho sloučeninách je stav III. Poněvadž elektropozitivita atomu hliníku je podstatně nižší než např. u alkalických kovů, je pro něj charakteristická tvorba polárních vazeb s prevažujícím podílem kovalentnosti. Pouze při vazbě s nejelektronegativnějšími nekovy, fluorem a do jisté míry i kyslíkem, přibližuje se iontovost vznikajících vazeb hranici 50 % a snad ji i překračuje. Koordinace na atomu hliníku v jeho sloučeninách je tetraedrická (hybridizace SP^3 , koordinační číslo 4) nebo oktaedrická (hybridizace $SP^3 D^2$, koordinační číslo 6), popř. u některých přechodně se tvořících částic trigonálně pyramidální (hybridizace $SP^3 D$, koordinační číslo 5). Při oktaedrické i trigonálně pyramidální koordinaci se tedy na vazbách podílejí prázdné orbitály 3d hliníku, umístěné energeticky jen o málo výše než orbital 3s a trojice orbitalů 3p.

Výjimečný je případ, kdy atom hliníku nabývá oxidačního stavu I. Lze si představit, že elektrony $3s^2$ přitom zůstávají lokalizovány na atomu kovu a na vazbě se podílí jediný elektron $3p^1$. Takovéto sloučeniny jsou velmi nestálé v kondenzovaných stavech a jejich chemické chování lze jen krajně obtížně studovat. Přesto má existence jedné takovéto sloučeniny, intermediárně vznikajícího chloridu hlinného $AlCl$, klíčovou úlohu v průmyslové výrobě kovového Al (str. 470) tzv. subhalogenidovým procesem.

Co jsme poznali jako výjimečný způsob vazby u hliníku, je poněkud běžnější u gallia a india a zcela běžné u thallia. Valenční sféra $ns^2 np^1$, pod níž leží desítka elektronů umístěných na $(n - 1)d$ orbitalech, vykazuje v některých případech jistou odolnost proti odštěpení elektronů ns^2 , resp. proti jejich účasti na vazbě. Do vazby se v takovém případě zapojuje jen elektron np^1 (efekt inertního elektronového páru) a atomy gallia, india a thallia pak vykazují oxidační stav I. Hovoříme o stabilizaci iontu kovu na konfiguraci elektronové „dvacítky“. Čím těžší je atom kovu, tím ochotněji se takto stabilizuje. Naproti tomu účast všech tří elektronů $ns^2 np^1$ na vazbě vede ke vzniku oxidačního stavu III a vzniklá elektronová konfigurace na iontu kovu se nazývá elektronová „osmnáctka“.

Tabulka 24-3. Elektronové konfigurace atomů Ga, In a Tl v oxidačních stavech I a III

Prvek	Oxidační stav I	Oxidační stav III
Ga	$[Ar] 3d^{10} 4s^2 \equiv [Zn]$ nestabilní	$[Ar] 3d^{10} \equiv [Ni]$ velmi stabilní
In	$[Kr] 4d^{10} 5s^2 \equiv [Cd]$ málo stabilní	$[Kr] 4d^{10} \equiv [Pd]$ velmi stabilní
Tl	$[Xe] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 \equiv [Hg]$ velmi stabilní	$[Xe] 4f^{14} 5d^{10} \equiv [Pt]$ nestabilní

Elektronová konfigurace atomů gallia, india a thallia v oxidačních stavech I a III a s těmito konfiguracemi izoelektronové atomy a slovní vyjádření stability oxidačních stavů uvádí tab. 24-3.

Celkově lze vazby vytvářené atomy kovů skupiny 3B, tj. gallia, india a thallia v oxidačním stavu I označit za poněkud iontovější než vazby ve sloučeninách hlinitých. Pokud jsou kovy skupiny 3B ve sloučenině koordinovány více než čtveřicí vazebných partnerů, podílejí se na vazbách neobsazené orbitály *nd* stejně jako u hliníku.

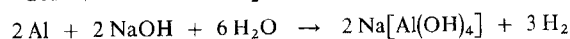
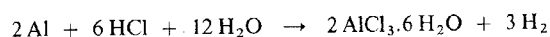
U gallia a india byla též prokázána existence sloučenin s dvouatomovými kationty (např. Ga_2^{4+}), resp. dvojicemi atomů $(\text{Ga}_2)^{IV}$ s vazbou kov—kov, v nichž jeden z atomů je v oxidačním stavu I a druhý ve stavu III. Tyto látky, např. Ga_2Cl_4 , jsou diamagnetické, tedy bez nepárového elektronu, což svědčí o tom, že kov v nich nenabývá oxidačního stavu II, který by zdanlivě nejjednodušeji vysvětloval stechiometrii sloučeniny.

● Chemické vlastnosti hliníku, gallia, india a thallia

Kovový hliník je technicky velmi významný kov. Jeho mechanické vlastnosti lze výrazně zlepšovat legováním. Je sice poměrně elektropozitivní a měl by reagovat s vodou a vzdušnou vlhkostí, ale vznik vrstvičky oxidu na povrchu hliníku i jeho slitin brání průběhu této reakce¹⁾.

Práškový hliník shoří po zapálení oslnivým plamenem na oxid. Poměrně dobře reaguje hliník také s ostatními nekovy, v některých případech se tyto reakce rozbíhají až při vyšších nebo vysokých teplotách. Jako příklad produktů těchto reakcí lze uvést AlCl_3 , AlBr_3 , Al_2S_3 , AlN , AlP , Al_4C_3 aj. Významná je schopnost elementárního hliníku odnímat oxidům kovů jejich kyslík a vyredukovat kovy (aluminotermie, str. 463).

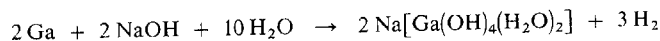
Hliník se rozpouští v neoxidujících kyselinách a hydroxidech alkalických kovů za vývoje vodíku:



Při styku kovu s oxidující kyselinou dochází k jeho pasivaci. Proto jsou slitiny hliníku vhodným materiálem pro výrobu kontejnerů na dopravu koncentrované kyseliny dusičné.

Gallium, indium a thallium jsou snadno tavitelné kovy, gallium má dokonce bod tání jen 30°C , a poněvadž se snadno podchlazuje, bývá za laboratorní teploty často kapalně.

Všechny tři kovy se rozpouštějí v kyselinách obdobně jako hliník. Gallium a indium přitom přecházejí do oxidačního stavu III. Thallium přechází, není-li prostředí silně oxidační, na soli thallné. Gallium se rozpouští v roztocích hydroxidů alkalických kovů za vzniku gallitanů a vodíku:

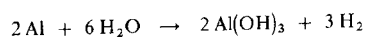


Indium a thallium této reakci nepodléhají.

Gallium a indium jsou na vzduchu stálé. Thallium však reaguje se vzdušnou vlhkostí za přítomnosti kyslíku a přechází na velmi bazický TlOH .

Všechny tři kovy skupiny 3B reagují s nekovy za vyšších teplot obdobným způsobem jako hliník. Gallium a indium přitom přecházejí do oxidačního stavu III, thallium jen na sloučeniny thallné, avšak ochota podlehnout reakci je u thallia nejvyšší.

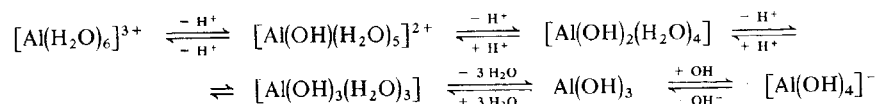
¹⁾ Pokud se pevně ležící vrstvička oxidu průběžně odstraňuje nebo alespoň narušuje (např. amalgamací povrchu hliníku), reakce hliníku s vodou spontánně probíhá:



Naopak umělým vytvořením tlusté a kompaktní ochranné vrstvy oxidu anodickou oxidací (tzv. eloxováním) lze protikoroziní odolnost kovového hliníku podstatně zlepšit.

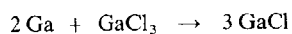
● Sloučeniny hliníku, gallia, india a thallia

Oxid a hydroxid hlinitý jsou amfoterní látky a také oxidy a hydroxidy gallité a indité se chovají obdobně. Kationty Al^{3+} , Ga^{3+} a In^{3+} jsou ve vodném roztoku stále jen v hydratované formě, tedy např. jako ion $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, a pouze tehdy, je-li prostředí silně kyselé. Při vzrůstu pH roztoku probíhá hydrolytická reakce kationtů, odštěpují se z nich protony, vznikají příslušné hydroxokomplexy a eliminací molekul vody se posléze vylučuje jen částečně hydratovaný hydroxid typu $\text{Me}(\text{OH})_3$, tedy např. $\text{Al}(\text{OH})_3$. Vytvoříme-li v roztoku vysloveně alkalické prostředí, rozpouštějí se hydroxidy na hydroxohlinity, hydroxogallity nebo hydroxoindity. Přehledně znázorňuje tyto děje i jejich zpětný průběh toto reakční schéma:



Ve skutečnosti jsou děje tímto schématem vyjádřené ještě dále komplikovány tím, že všechny vznikající aqua-hydroxokomplexy mohou mít polyjaderný charakter.

Uvedli jsme již, že hliník v oxidačním stavu I se běžně nevyskytuje. Také sloučeniny Ga^I a In^I jsou ve vodných roztocích zcela nestálé. V tuhé fázi mohou být získány jen při dostatečně ochranné před stykem se vzdušným kyslíkem a vlhkostí, např. reakcí uskutečněnou v tavenině:

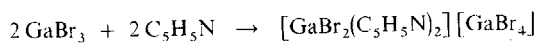


V podstatě opačnou situaci zjišťujeme u sloučenin thallia, kde oxidační stav I je zcela běžný a velmi stálý. Hydroxid thallný TlOH a oxid thallný Tl_2O jsou silně bazické sloučeniny nemající amfoterní charakter. Tyto i další thallné sloučeniny jsou značně iontové, rozpustností se dosti podobají sloučeninám stříbrným. Příprava sloučenin thallitých vyžaduje naopak působení silných oxidačních činidel a sloučeniny thallité ve vodném roztoku jsou silná oxidovadla.

Pro všechny ionty kovů třetí hlavní skupiny periodické soustavy je charakteristická schopnost vystupovat běžně jako středové atomy koordinačních sloučenin. Tendence ke zvyšování koordinačního čísla u atomů těchto kovů se projevuje již ve struktuře jejich prostých binárních sloučenin. Například chlorid hlinitý tvoří v plynné nebo kapalné fázi dimerní molekuly Al_2Cl_6 , jejichž strukturu jsme již objasnili (str. 292). Koordinační číslo atomu Al v molekule této sloučeniny je 4. Obdobná uspořádání nacházíme nejen v dalších sloučeninách hliníku, ale i u gallia a v některých případech i u india. Mnohé z těchto dimerních molekul při vytváření krystalových mřížek ještě více prohlubují svou asociaci a vytvářejí vrstevnaté polymerní mřížky. Příčinou asociace molekul binárních sloučenin kovů třetí hlavní skupiny je především to, že těmto atomům (s výjimkou thallia a částečně india) nevyhovuje stabilizace tvorbou iontových vazeb. Přitom trojice elektronů ve valenční sféře těchto atomů dovoluje vytvořit jenom tři jednoduché vazby σ . Takto vzniklé jednoduché molekuly jsou elektronově deficitní a mají vysloveně charakter Lewisových kyselin. Za těchto okolností sdružení molekul, spojené se zvýšením koordinačního čísla atomu kovu na 4, anebo též vytvoření delokalizované vazby π v molekule, jsou jediné dvě cesty umožňující snížit energii vazeb ve sloučenině. Nekov bor, jak jsme poznali při výkladu vazby jeho sloučenin (BF_3 , BCl_3), dává přednost stabilizaci tvorbou delokalizovaných vazeb π , iontovější sloučeniny hliníku, gallia a india se stabilizují asociací svých molekul.

Z koordinačních sloučenin kovů třetí hlavní skupiny jsou ve vodných roztocích nejběžnější a nejstálější aquakomplexy, hydroxokomplexy a halogenokomplexy a též smíšené komplexy s některými organickými i anorganickými molekulami jako ligandy. Koordinační číslo středových atomů dosahuje hodnoty 4 nebo 6 a v některých intermediárních konfiguracích též 5. Velký podíl elektrostatické interakce na vazbě středového atomu s ligandy se projevuje tím, že větší rozdíl

elektronegativity středového atomu komplexu a donorového atomu ligandu často znamená větší pevnost vznikající koordinační vazby. Proto typickými ligandy jsou u těchto sloučenin halogenidové ionty. Běžnou částicí je např. ion hexafluorohlinitanový $[\text{AlF}_6]^{3-}$ nebo hexafluorogallitanový $[\text{GaF}_6]^{3-}$. Běžné jsou i smíšené komplexní částice vznikající interakcí halogenidů kovů třetí hlavní skupiny s molekulami Lewisových zásad, např.



Také v taveninách halogenidů hliníku, gallia, india nebo thallia za přítomnosti např. halogenidů alkalických kovů vznikají koordinační částice typu $[\text{InCl}_4]^-$, $[\text{InCl}_5]^{2-}$, $[\text{InCl}_6]^{3-}$.

Velmi významné, zejména u hliníku, jsou *organokovové sloučeniny*. Jsou to především látky o stechiometrickém složení, vyjádřeném vzorcem R_3Al , R_2AlY a RAlY_2 (R = alkyl nebo aryl, Y = H, F, Cl, Br, I, OR, CN, PR_2 aj.). Tyto elektronově deficitní látky jsou většinou dimerní a mají stejné prostorové uspořádání a tetraedrickou koordinaci na atomech hliníku, jakou jsme poznali u chloridu hlinitého. Vazbu vysvětlujeme představou dvouelektronových třístředových pojítek v oblasti obou můstků v těchto molekulách. Do skupiny organokovových sloučenin hliníku se řadí též *tetraalkylhlinitan* alkalických kovů $\text{Me}[\text{AlR}_4]$ (R = alkyl, ale v derivátech sloučenin tohoto typu i H, OR aj.; Me = alkalický kov). Jejich struktura je zřetelně iontová. Všechny tyto látky jsou vysoce reaktivní, mnohé jsou na vzduchu samozápalné a vyznačují se silnými redukčními účinky. Využití našly v organické syntéze, katalýze a raketové technice.

Také gallium, indium i thallium tvoří organokovové sloučeniny obdobného typu a vlastností jako hliník. U india a thallia jsou navíc známy látky obecného stechiometrického vzorce RIn a RTl .

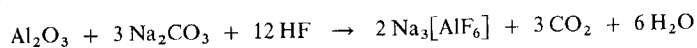
Pokud jde o toxicitu kovů a jejich sloučenin, je třeba upozornit na velkou jedovatost rozpustných sloučenin thallia. Hliník, gallium i indium jsou i ve formě rozpustných sloučenin pro živé organismy málo nebezpečné.

- Výroba a použití technicky významných sloučenin hliníku a kovů skupiny 3B

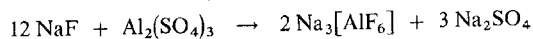
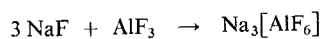
Mimořádně velké technické využití má hliník. Z jeho sloučenin se v největším množství vyrábějí ty, které slouží v metalurgii tohoto kovu. Jsou to především Al_2O_3 , $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ a AlF_3 . Mimo to patří k důležitým sloučeninám hliníku AlCl_3 a hydridohlinitan alkalických kovů.

Hlavním surovinovým zdrojem pro výrobu sloučenin hliníku i kovu je bauxit. Podstatu výroby čistého Al_2O_3 z bauxitu Bayerovým způsobem jsme již uvedli (str. 470).
při výrobě samotného hliníku a jeho slitin i jako významný nosič katalyzátorů, sorpční činidlo a plnivo.

$\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ (*kryolit*) se vyrábí reakcí vodného roztoku kyseliny fluorovodíkové s oxidem hlinitým a uhličitánem sodným:



Někdy se připravuje i reakcí NaF s AlF_3 nebo se síranem hlinitým:



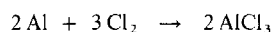
Kryolit má kromě v metalurgii hliníku použití též ve sklářství a při výrobě smaltů.

K průmyslové výrobě *fluoridu hlinitého* AlF_3 se nejčastěji využívá prostá neutralizační reakce

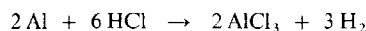


Vyloučený hydrát se zahříváním na 400 až 500 °C převádí na bezvodou sůl. Ta slouží k výrobě kryolitu nebo se přímo použije jako složka tavné lázně při elektrolytické výrobě hliníku.

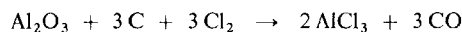
Chlorid hlinitý bývá připravován přímým slučováním hliníku z hliníkového odpadu s chlorem:



Lze též použít reakci hliníku s plynným chlorovodíkem

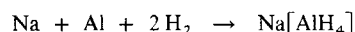


nebo redukční chlorací oxidu:

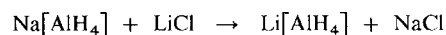


Chlorid hlinitý má velké uplatnění v organické syntéze, především jako katalyzátor Friedelových–Craftsových reakcí, chlorační a kondenzační činidlo a katalyzátor při krakování a dehydrogenaci uhlovodíků.

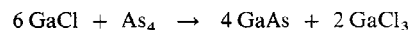
Jako specifická redukční činidla nacházejí v organické i anorganické syntéze upotřebení *tetrahydridohlinitany* a některé jejich deriváty. Náročnou přímou syntézou z prvků se vyrábí $\text{Na}[\text{AlH}_4]$ při 140 °C za tlaku v roztoku tetrahydrofuranu:



Na důležitou lithnou sůl se převádí konverzí s LiCl v etherickém roztoku:



Objemem výroby nepatrná, ale velmi závažná je výroba velmi čistých sloučenin gallia a india. Významné jsou především binární sloučeniny obou kovů s fosforem, arsenem a antimonem, uplatňující se v oblasti polovodičové techniky a elektroniky. Při jejich syntéze se vychází buď z velmi čistých prvků, nebo v některých případech i z jejich sloučenin, např.



24.4 GERMANIUM, CÍN A OLOVO

Prvky *germanium*, *cín* a *olovo* tvoří v periodickém systému skupinu 4B. Elektronová konfigurace valenční sféry jejich atomů je $ns^2 np^2$. Bezprostředně pod ní je u všech tří prvků soubor orbitalů $(n - 1)d$ zaplněný deseti elektrony.

Germanium se po některých stránkách chová jako polokov. Zejména v elementární formě svědčí jeho v podstatě kovalentní a elektricky málo vodivé krystaly s diamantovou strukturou o nevyvinutosti kovového charakteru prvku. Tím se germanium liší od olova a cínu, neboť ty jsou i v nesloučeném stavu výraznými kovy. Tento rozdíl do určité míry zaniká, posuzujeme-li prvky skupiny 4B podle jejich chování ve sloučené formě. Všechny tři prvky běžně plní funkci elektro-pozitivních částí molekul a jsou schopné dosahovat týchž oxidačních stavů, lišících se však stabilitou.

● Vazebné možnosti atomů Ge, Sn a Pb

V důsledku analogické populace elektronů na hladinách valenční sféry v základním stavu a v důsledku toho, že u všech tří prvků se pod valenční sférou $ns^2 np^2$ vyskytuje elektrony plně obsazený soubor orbitalů $(n - 1)d$, jsou vazebné možnosti jejich atomů velmi obdobné. Poněvadž i elektronegativita jen mírně klesá od germania k olovu, neliší se vazby v homologických sloučeninách těchto prvků výrazněji od sebe ani podílem iontovosti.

Germanium, cín i olovo mohou do tvorby vazeb zapojit všechny čtyři valenční elektrony.

V tom případě vykazují jejich atomy oxidační stav IV a jsou stabilizovány na konfiguraci elektronové „osmnáctky“. Takováto vazebná situace je nejběžnější a také nejstabilnější u germania.

Jinak je tomu v případě, že kovy skupiny 4B využijí při vytváření vazeb jen elektrony np^2 . Na jejich atomech zůstane bez výraznější účasti na vazbě elektronový pár ns^2 . Atomy jsou v oxidačním stavu II. Hovoříme o stabilizaci na elektronovou „dvacítku“. Tento způsob stabilizace vyhovuje nejlépe nejtěžšímu z kovů skupiny 4B – olovu.

V tab. 24-4 je přehledně uvedena elektronová konfigurace atomů germania, cínu a olova v oxidačních stavech II a IV, stabilita těchto konfigurací a izoelektronové neutrální atomy.

Tabulka 24-4. Elektronové konfigurace atomů Ge, Sn a Pb v oxidačních stavech II a IV

Prvek	Oxidační stav II	Oxidační stav IV
Ge	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 \equiv [\text{Zn}]$ nestabilní	$[\text{Ar}] 3d^{10} \equiv [\text{Ni}]$ velmi stabilní
Sn	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 \equiv [\text{Cd}]$ stabilní	$[\text{Kr}] 4d^{10} \equiv [\text{Pd}]$ stabilní
Pb	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 \equiv [\text{Hg}]$ velmi stabilní	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} \equiv [\text{Pt}]$ nestabilní

Vazby, jimiž se poutají atomy germania, cínu a olova k vazebným partnerům, jsou značně kovalentní, pokud jsou tyto prvky v oxidačním stavu IV. Nezanedbatelný podíl iontovosti se projevuje ve vytvářených vazbách, jsou-li atomy kovů v oxidačním stavu II, a to tím více, čím těžší je tento kov. Proto nejvyšší iontovost vazeb ve sloučeninách prvků skupiny 4B pozorujeme u solí olovnatých.

Čtveřice vazeb σ v jednoduchých sloučeninách se středovými atomy Ge^{IV} , Sn^{IV} a Pb^{IV} je uspořádána vždy tetraedricky (GeCl_4 , SnF_4 , PbH_4); dvojice vazeb σ v obdobných kovalentních sloučeninách s atomy Ge^{II} , Sn^{II} a Pb^{II} jsou v prostoru orientovány tak, že vytvářejí lomené molekuly (SnCl_2).

Mnohé sloučeniny kovů skupiny 4B v oxidačním stavu II nevytvářejí stabilní jednoduché molekuly a v tuhé fázi jsou jejich stavební jednotky uspořádány do komplikovaných iontově kovalentních mřížek (PbCl_2 , PbBr_2 aj.). Atomy kovů přitom mají poměrně velká koordinační čísla. Vznik těchto mřížek je do jisté míry projevem ochoty atomů germania, cínu a olova zastávat úlohu středových atomů.

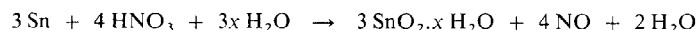
Atomy kovů v oxidačním stavu IV při tvorbě komplexních částic snadno nabývají koordinačního čísla 6. Prostorové uspořádání vazeb je oktaedrické. Je realizováno za účasti vnějších, elektrony původně neobsazených orbitalů nd (hybridizace $SP^3 D^2$). Výjimečně bylo nalezeno i koordinační číslo 8 (hybridizace $SP^3 D^4$).

Pokud je atom kovu v oxidačním stavu II, je jeho tendence dosahovat velkých koordinačních čísel poněkud menší. Maximální hodnota koordinačního čísla bývá nejvýše 4.

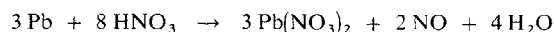
● Chemické vlastnosti germania, cínu a olova

Nejvyšší bod tání z této trojice prvků má nelehčí germanium. Všechny tři prvky jsou poměrně málo reaktivní, na vzduchu se výrazněji nemění, jenom olovo se pokrývá tenkou vrstvou oxidu a uhlíčitanu. Kovy odolávají působení vodných roztoků slabých kyselin a zásad.

Germanium je dosti odolné i k účinkům koncentrovaných roztoků oxidujících kyselin a cín se v nich rozpouští za vzniku hydratovaného oxidu $\text{SnO}_{2,x}\text{H}_2\text{O}$:



Olovo poskytuje příslušnou sůl olovnatou:



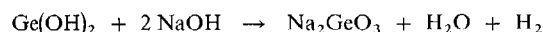
Reakcí kovů se vzdušným kyslíkem za vysokých teplot (spalováním) vznikají GeO_2 , SnO_2 a PbO , resp. Pb_3O_4 . Také slučování s dalšími nekovy nastává jedině při vyšších teplotách. V souladu s tím, co jsme uvedli o stabilitě oxidačních stavů, vznikají těmito reakcemi při dostatečném přísunu nekovu v případě germania sloučeniny germaničité, v případě cínu sloučeniny cínaté nebo ciničité – podle podmínek reakce – a u olova sloučeniny olovnaté. Nejsnáze přitom vstupuje do reakce olovo, ale jeho ochota podléhat chemické reakci zpravidla končí dosažením oxidačního stavu II. Sloučeniny olovičité lze připravit pouze působením silných oxidovadel. Germanium a cín jsou sice méně reaktivní, ale k stabilní vazebné situaci dospívají teprve dosažením oxidačního čísla IV.

Cín a olovo vytvářejí ochotně s jinými kovy slitiny, z nichž mnohé mají značný technický význam.

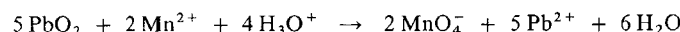
● Sloučeniny germania, cínu a olova

Sloučeniny kovů skupiny 4B jsou tím iontovější a jejich elektropozitivní části tím bazičtější, čím těžší atomy kovů obsahují a čím nižší je oxidační stav, v němž se tyto atomy vyskytují.

Oxidy GeO , SnO a PbO , stejně jako příslušné *hydroxidy*, jsou amfoterní; relativně nejbazičtější je PbO . Oxid germanatý a oxid cínatý jsou redoxně málo stálé, působí jako redukovadla a ochotně se oxidují. Při rozpouštění $\text{Ge}(\text{OH})_2$ ve vodném roztoku hydroxidu alkalického kovu je dokonce hlavním dějem oxidačně-redukční reakce

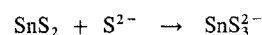


Oxidy GeO_2 , SnO_2 a PbO_2 jsou v podstatě také amfoterní, ale přece jen kyselejší než oxidy typu MeO . PbO_2 je redoxně nejméně stálý. Je velmi silným oxidačním prostředkem:

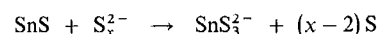


Prakticky všechny kationty těchto kovů jeví sklon k hydrolyze. Velmi snadno hydrolyzují soli germaničité a ciničité, nejmenší sklon k hydrolyze vykazují soli olovnaté. Produkty hydrolyzy jsou hydroxokomplexy. V dostatečně kyselém prostředí vznikají polyjaderné kationty s můstkovými skupinami OH. V konečné fázi hydrolyzy, není-li roztok silně kyselý, vylučují se nerozpustné hydratované oxidy nebo hydroxidy.

Síra se slučuje s germaniem, cínem a olovem na *sulfidy* GeS , GeS_2 , SnS , SnS_2 a PbS . Sulfid olovičítý neexistuje. Oba sulfidy cínu jsou schopny vytvářet při rozpouštění ve vodných roztocích sulfidů a polysulfidů alkalických kovů *thiosoli*:

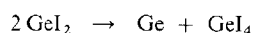


Sulfid cínatý se při rozpouštění v roztocích polysulfidů oxiduje a vzniká *thiociničitan*:



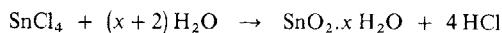
Germanium, cín a olovo tvoří *halogenidy* typu MeY_2 a MeY_4 . Halogenidy typu MeY_2 jsou vesměs látky se značně iontovým charakterem vazby. *Halogenidy germanaté* se v důsledku již uve-

dené nestability oxidačního stavu II snadno oxidují a při vyšších teplotách dokonce mohou samy disproportionovat:



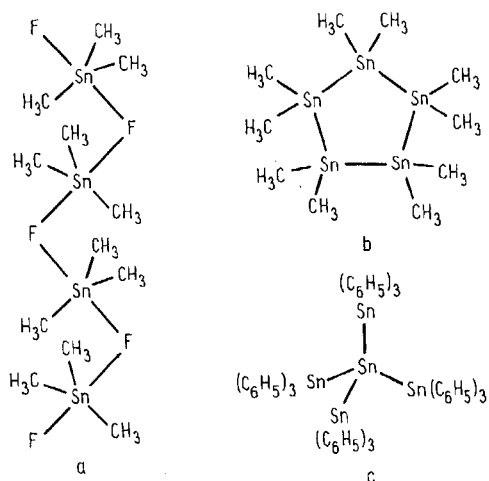
Naopak *halogenidy olovnaté* jsou velmi stálé látky, postrádající sklon k oxidačně-redukčním změnám. Jejich mřížky jsou velmi kompaktní a mají většinou vrstevnatý charakter.

Halogenidy typu MeY_4 jsou nízkomolekulární sloučeniny s kovalentní vazbou. Jsou značně těkavé a rychle se hydrolyzují vodou:



Nejsou známy bromid a jodid olovičtý, neboť oxidační schopnost atomů Pb^{IV} je tak velká, že oxidují Br^{-1} na Br^0 a I^{-1} na I^0 , a nemohou s nimi proto vytvářet vazby a uspořádávat se do krystalové mřížky.

Tvorba *komplexních sloučenin* je velmi běžná u Ge^{IV} a Sn^{IV} . Ve funkci ligandů se uplatňují kromě $\text{O}^{-\text{II}}$ též ionty hydroxidové, halogenidové a řada dalších. Pro Pb^{IV} je tvorba komplexů méně charakteristická, zejména proto, že jeho mohutné oxidační účinky jsou příčinou oxidačně-redukčních změn při kontaktu s četnými oxidovatelnými ligandy. U Ge^{II} , Sn^{II} a Pb^{II} je tomu naopak. Ge^{II} a do značné míry i Sn^{II} snadno podlehnou oxidaci. Soli olovnaté jsou redoxně zcela stálé a ve vodných roztocích koordinaci snadno tvoří ionty $[\text{Pb}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{PbBr}_4]^{2-}$, $[\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ aj.



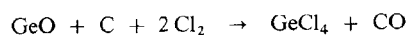
Obr. 24-5. Příklady uspořádání vazeb v organokovových sloučeninách cínu.
a) $\text{Sn}_4\text{F}_3(\text{CH}_3)_{12}$; b) $\text{Sn}_3(\text{CH}_3)_{10}$;
c) $\text{Sn}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_{12}$

Germanium, cín i olovo vytvářejí poměrně velké množství *organokovových sloučenin*. Jsou to především tetraalkylsloučeniny a tetraarylsločeniny typu R_4Me a odvozených typů R_3MeY , R_2MeY_2 a RMeY_3 ($\text{Me} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$; $\text{Y} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OH}, \text{SH}, \text{OR}, \text{CN}, \text{NCO}, \text{NCS}, \text{CNS}, \frac{1}{2}\text{S}, \text{SiR}_2, \text{OSiR}_3, \frac{1}{3}\text{N}, \text{NR}_3, \frac{1}{2}\text{NH}$ aj.). Většina těchto sloučenin jsou těkavé nízkomolekulární látky. Existují i další organokovové sloučeniny se složitější stechiometrií. V některých z nich se dokonce uplatňují vazby kov—kov (obr. 24-5).

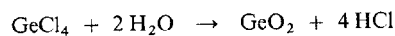
● **Výroba a použití technicky významných sloučenin germania, cínu a olova**

Ze sloučenin germania jsou významné a průmyslově se vyrábějí především ty, které slouží v jeho metalurgii. Surovinovým zdrojem je převážně popílek ulétající při spalování uhlí s obsahem

Ge (obvykle 20 až 70 g Ge v 1 t uhlí), popř. odpadní produkty z výroby zinku. *Chlorid germaničitý* GeCl_4 se získává z GeO obsaženého v přetaveném elektrárenském popílku redukční chlorací:



Čistí se destilací a slouží k výrobě *oxidu germaničitého* GeO_2 hydrolytickým postupem:



GeO_2 vzniká v hydratované formě. Proto se tepelně dehydratuje a používá se k výrobě kovového germania redukcí vodíkem. Je také výchozí sloučeninou pro nerozsáhlou výrobu některých dalších sloučenin germania (např. aktivované fluorogermaničitany měly svého času uplatnění v osvětlovací technice jako luminofory).

Ani sloučeniny cínu nemají rozsáhlé použití, cín se uplatňuje především v elementární formě.

Chlorid ciničitý SnCl_4 se užívá ve sklářském průmyslu a ve výrobě bižuterie při metalizování skel. Uplatnil se i v organické syntéze a ve výrobě organokovových sloučenin cínu. Přípravuje se přímou reakcí kovového cínu s chlorem.

Oxid ciničitý SnO_2 se vyrábí spalováním kovového cínu v proudě vzduchu. Používá se do glazur a smaltů a je součástí leštících past pro průmyslové účely.

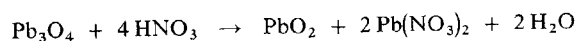
Sloučeniny cínaté jsou používanými redukčními prostředky.

Velmi významné jsou sloučeniny olova.

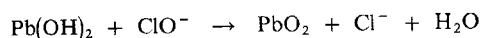
Oxid olovnatý PbO se vyrábí oxidací kovového olova vzdušným kyslíkem a vzniká též jako vedlejší produkt v metalurgii některých ušlechtilých kovů. Je meziproductem při výrobě Pb_3O_4 a užívá se i k výrobě některých dalších antikorozně působících pigmentů, olovnatých skel a glazur.

Oxid olovnato-olovičitý Pb_3O_4 obsahuje olovo v oxidačních stavech II a IV. Nejčastěji se vyrábí oxidací PbO vzdušným kyslíkem při teplotách kolem 500°C . Je významným pigmentem přidávaným do antikorozně působících nátěrů železa a ocelí.

Oxid olovičitý PbO_2 lze vyrábět rozpouštěním Pb_3O_4 v kyselině dusičné podle reakce

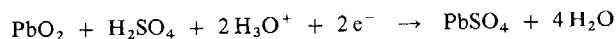


nebo oxidací hydroxidu olovnatého chlorem nebo chlornanem:

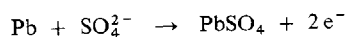


Slouží jako velmi silné oxidační činidlo v organické syntéze (při výrobě barviv aj.).

Elementární olovo a oxid olovičitý jsou komponentami elektrod v *olověných akumulátorech*. Děje probíhající na anodě,



a na katodě,

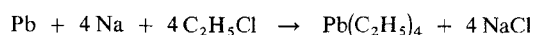


jsou příčinou vzniku rozdílu potenciálu na elektrodách a zdrojem proudu elektronů tekoucích vnějším okruhem při vybíjení akumulátoru. Při nabíjení akumulátoru probíhají obě reakce opačným směrem.

Z dalších sloučenin olova jsou důležité především ty, které se používají jako pigmenty — olovnatá běloba $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$, chromová žluť PbCrO_4 , Turnbullova žluť $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{PbO}$ aj.

Rozsáhlá je výroba *tetraethylolova* $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, jehož potřeba je dána jeho ekologicky velmi

nebezpečným používáním jako antidektonační přísady do paliva pro velmi výkonné benzinové motory. Vyrábí se působením ethylchloridu na slitinu olova se sodíkem



nebo elektrolýzou etherického roztoku ethylmagnesiumchloridu za použití olověné anody.

24.5 ARSEN, ANTIMON A BISMUT

Arsen, antimon a bismut jsou spolu s nekovy dusíkem a fosforem členy skupiny 5B periodického systému. Mají ve valenční sféře pět elektronů. *Elektronová konfigurace* valenční sféry je proto $ns^2 np^3$. Stejně, jako je tomu u gallia, india, thallia, germania, cínu a olova, jsou i pod jejich valenčními sférami zaplněné orbitály $(n-1)d$. Proto se i u arsenu, antimonu a bismutu uplatňuje efekt inertního elektronového páru.

Kovový charakter prvků vzrůstá od arsenu k bismutu. Na chování a vlastnostech těchto prvků, zejména v elementárním stavu, je vidět, že se v periodickém systému vyskytují na hranici mezi kovy a nekovy. Arsen vytváří nestálou modifikaci žluté barvy, jejíž krystalová mřížka je tvořena molekulami As_4 , a obdobně je tomu i u antimonu. Projevují se tak nekovové vlastnosti obou prvků. Stálé modifikace všech tří prvků mají sice kovový charakter, ale i jejich elektrická vodivost je poněkud menší, než je u kovů obvyklé. Svědčí to o omezené delokalizaci vazeb v jejich krystalových mřížkách. Ve sloučeninách se nevyhraněnost kovového charakteru těchto prvků projevuje malou iontovostí vytvářených vazeb a u obou lehčích prvků sníženou bazicitou jejich oxidů.

● Vazebné možnosti atomů As, Sb a Bi

Shodně s prvky skupiny 3B a 4B a ze stejných důvodů se i u atomů arsenu, antimonu a bismutu uplatňuje efekt inertního elektronového páru a existuje možnost jejich stabilizace na elektronovou „osmnáctku“ nebo „dvacítku“. Jsou u nich proto reálné oxidační stavy III a V. Opět i zde platí, že čím je atom prvku těžší, tím ochotněji zachovává inertní pár ns^2 a tím běžnější a stabilnější je jeho oxidační stav III. Tuto skutečnost, spolu s elektronovými konfiguracemi atomů As, Sb a Bi v oxidačních stavech III a V, uvádí tab. 24-5.

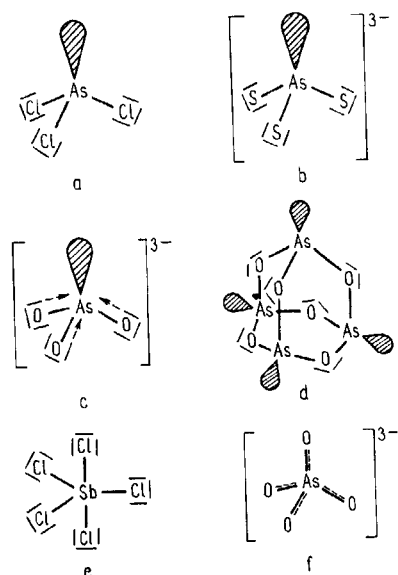
Tabulka 24-5. Elektronové konfigurace atomů As, Sb a Bi v oxidačních stavech III a V

Prvek	Oxidační stav III	Oxidační stav V
As	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 \equiv [\text{Zn}]$ stabilní	$[\text{Ar}] 3d^{10} \equiv [\text{Ni}]$ stabilní
Sb	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 \equiv [\text{Cd}]$ stabilní	$[\text{Kr}] 4d^{10} \equiv [\text{Pd}]$ stabilní
Bi	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 \equiv [\text{Hg}]$ velmi stabilní	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} \equiv [\text{Pt}]$ velmi nestabilní

Atomy As^{III} , Sb^{III} a Bi^{III} , pokud vytvářejí molekuly jednoduchých sloučenin, zapojují do tvorby vazeb své orbitály ns a np (hybridizace SP^3). Vazby jsou v prostoru rozmístěny tetraedricky¹⁾.

¹⁾ U hydridů tvar molekul MeH_3 spíše odpovídá prostému překryvu orbitalů np středového atomu s orbitály $1s$ atomů vodíku. Orbitály ns středového atomu se na vazbě zřejmě nepodílejí. Proto např. úhel vazeb $\text{H}-\text{As}-\text{H}$ v molekule AsH_3 je blízký pravému.

Pokud je středový atom Me^{III} koordinován jenom třemi vazebnými partnery, vzniká pyramidální struktura molekuly, neboť jedna z tetraedrických poloh je obsazena nevazebným elektronovým párem. Příkladem tohoto uspořádání jsou molekuly kovalentních halogenidů typu MeY_3 (obr. 24-6a) nebo oxoanionty, popř. thioanionty typu MeO_3^{3-} (obr. 24-6b). V některých případech, v závislosti na druhu vazebného partnera, je trojice vazeb σ provázána slabou interakcí π , vyvolanou uplatněním překryvu orbitalů nd středového atomu s obsazenými nevazebnými orbitály na koordinujících atomech. Příkladem je struktura aniontu AsO_3^{3-} (obr. 24-6c).



Obr. 24-6. Uspořádání vazeb v některých sloučeninách arsenu a antimonu.

a) $AsCl_3$; b) AsS_3^{3-} ; c) AsO_3^{3-} ; d) As_4O_6 ; e) $SbCl_5$; f) AsO_4^{3-}

Stejné uspořádání vazeb lze předpokládat u četných oligomerních nebo polymerních sloučenin kovů skupiny 5B, vystavěných z tetraedrických strukturálních jednotek, z nichž jedna poloha je obsazena nevazebným elektronovým párem. Příkladem je struktura dimerní molekuly As_4O_6 , obdobná struktura P_4O_6 (obr. 24-6d).

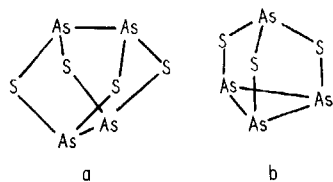
Pokud As^{III} , Sb^{III} a Bi^{III} jsou středovými atomy komplexních částic, mají nejčastěji koordinační číslo 4. Příkladem je anion tetrajodobismutitanový $[Bi_4]^{3-}$. Vyšších koordinačních čísel středových atomů dosahují, jsou-li ligandy např. fluoridové anionty ($[SbF_6]^{3-}$). V takovém případě se tvoří i polyjaderné útvary ($[Sb_2F_{10}]^{4-}$). Na vazbě ve všech těchto iontech vzniklých koordinací se podílejí orbitály nd středových atomů.

Oxidační stav V u kovů skupiny 5B je nejčastěji realizován v jejich trigonálně bipyramidální koordinaci. Příkladem jsou kovalentní molekuly $AsCl_5$, $SbCl_5$ aj. Do tvorby vazeb jsou zde zapojeny orbitály nd (obr. 24-6e) a celkový způsob vytvoření vazeb v molekule je v podstatě stejný jako u obdobných kovalentních sloučenin fosforu (PCl_5).

Jiná situace vzniká, když atomy Me^V mají nižší koordinační číslo, nejčastěji 4. Vazbu pak objasňujeme prostou představou účasti orbitalů ns a np středového atomu. Čtveřice tetraedricky uspořádaných vazeb σ je potom většinou provázána delokalizovanou interakcí π orbitalů nd středového atomu s nevazebnými elektronovými páry ligandů. Příkladem je anion arseničnanový AsO_4^{3-} (obr. 24-6f).

Poměrně charakteristická je pro atomy As, Sb i Bi schopnost vytvářet vazby kov—kov

a poměrně pevné vazby kov—uhlík. To se projevuje existencí velmi rozsáhlé skupiny organokovových sloučenin. Jsou známy sloučeniny s lineárními, větvenými i cyklickými řetězci, v nichž se střídají atomy kovů (nejčastěji As) s jinými prvky (kyslíkem, sírou) a mimoto jsou přítomny vazby kov—kov. Tak vznikají dokonce molekuly se stechiometrií, která nasvědčuje neběžným oxidačním stavům atomů kovů. Je tomu tak v sloučenině As_4S_4 , kde arsenu formálně přísluší oxidační stav II, nebo ve sloučenině As_4S_3 (obr. 24-7), ve které přítomnost tří vazeb As—As vede ke zlomkové hodnotě oxidačního čísla arsenu. Ve skutečnosti je v těchto sloučeninách na jednotlivých atomech arsenu uspořádání vazeb stejné jako např. v molekule AsCl_3 .



Obr. 24-7. Uspořádání vazeb v molekulách:
a) As_4S_4 , b) As_4S_3

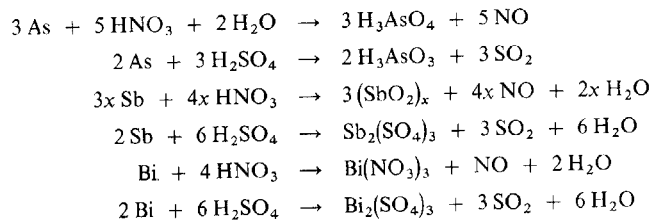
Kovy skupiny 5B tvoří i některé sloučeniny s kovy vysloveně elektropozitivními. Arsenu, antimonu a bismutu v nich přisuzujeme oxidační stav $-III$. Vlastnosti těchto látek však svědčí o tom, že v jejich struktuře se nejvíce uplatňuje kovová vazba.

● Chemické vlastnosti arsenu, antimonu a bismutu

Nejvyšší bod tání v této skupině prvků má její nejlehčí člen — arsen. Skutečně je však méně stálý na vzduchu, jako jediný z této trojice prvků se zvolna oxiduje. Spalováním kovů na vzduchu se v případě arsenu získává oxid arsenitý As_2O_3 , antimon podle podmínek reakce dává buď Sb_2O_3 , nebo $(\text{SbO}_2)_x$, obsahující jak Sb^{III} , tak i Sb^V , a bismut opět poskytuje pouze nižší oxid Bi_2O_3 .

Všechny tři prvky se ochotně slučují s nekovy na binární sloučeniny. Valná část těchto reakcí vede ke vzniku sloučenin arsenu, antimonu a bismutu v oxidačním stavu III. U arsenu a antimonu se mohou při přebytku nekovu a vhodných reakčních podmínkách tvořit sloučeniny As^V a Sb^V .

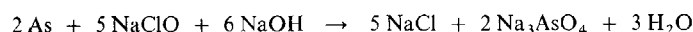
Kovy skupiny 5B jsou pro svou poměrnou ušlechtilost odolné k působení vodných roztoků kyselin, zásad i k samotné vodě. V oxidujících kyselinách, např. v kyselině dusičné nebo v koncentrované kyselině sírové, se za horka rozpouštějí:



Jak je vidět z uvedených rovnic, reakční produkty jsou u arsenu a obou zbylých kovů rozdílné. Arsen tvoří sice amfoterní, ale přece jen převážně kyselé oxidy, které se ve vodě rozpouštějí za vzniku volných kyselin. Oxidy antimonu jsou méně kyselé než oxidy arsenu a jejich rozpustnost ve vodě je proto omezená. Bi_2O_3 je bazický oxid postrádající amfoterní charakter. S kyselinami poskytuje bismutité soli. Stabilita oxidačního stavu V je největší u arsenu.

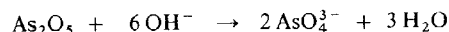
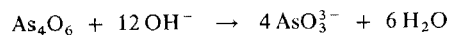
Kovy skupiny 5B se nerozpouštějí v roztocích alkalických hydroxidů, pokud nejsou přítomna vhodná oxidovadla. Avšak při styku kovového arsenu se silně koncentrovaným vroucím

roztokem KOH postačuje přítomnost vzdušného kyslíku, aby rozpouštění zvolna probíhalo. Za přítomnosti chlornanu má reakce spontánní charakter a elementární As je oxidován až na arseničnan:



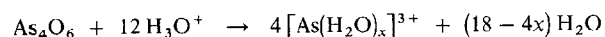
● Sloučeniny arsenu, antimonu a bismutu

Jak již bylo naznačeno, jsou *oxid arsenitý* a *oxid arseničný* amfoterní látky výrazněji kyselé povahy. Rozpouštějí se dobře v roztocích hydroxidů alkalických kovů za vzniku *arsenitanů* a *arseničnanů*:

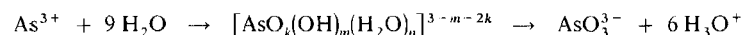


Oxid arsenitý se částečně rozpouští i ve vodě, kyselejší oxid arseničný je ve vodě dokonce dobře rozpustný.

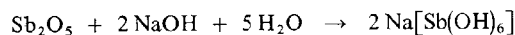
V silně kyselých roztocích sloučenin As^{III} předpokládáme vznik hydratovaného kationtu As^{3+} :



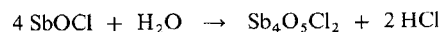
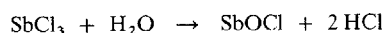
V kyselých roztocích soli As^{V} je přítomna volná *kyselina arseničná* H_3AsO_4 . *Soli arsenité* i *soli arseničné* podléhají ve vodných roztocích hydrolyze. Produktem hydrolyzy jsou oxokomplexy a hydroxokomplexy. Příkladem je hydrolyza kationtu As^{3+} , která přes mezistupně vede v alkalickém prostředí až k arsenitanovému iontu:



Oxidy antimonu – ačkoliv jsou oba amfoterní – jsou ještě méně kyselé, přičemž *oxid antimoničný* je samozřejmě kyselejší než *oxid antimonitý*. Oba oxidy jsou ve vodě nerozpustné. Oxid antimoničný poskytuje vytavením s hydroxidy alkalických kovů *hexahydroxoantimoničnany*:



Soli antimonité se vodou silně hydrolyzují za vzniku málo rozpustných *oxid-solí*:

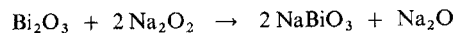
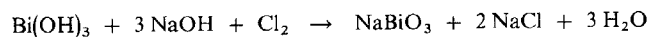


Konečným produktem hydrolyzy v alkalickém roztoku je oxid antimonitý. Je rozpustný v koncentrovanějších roztocích hydroxidů alkalických kovů za tvorby antimonitanů SbO_3^{3-} .

Také *soli antimoničné* se hydrolyzují a mimoto jsou tepelně nestálé a působí silně oxidačně.

Oxid bismutitý již nemá kyselé vlastnosti a není amfoterní. Dobře se rozpouští v kyselinách za vzniku *solí bismutitých*. Sklon k hydrolyze je u těchto solí značný. Tvoří se *oxid-solí* a v alkalickém roztoku je konečným produktem hydrolyzy $\text{Bi}(\text{OH})_3$. *Hydroxid bismutitý* nemá amfoterní charakter, nerozpouští se v roztocích hydroxidů alkalických kovů, ale zato je dobře rozpustný v kyselinách.

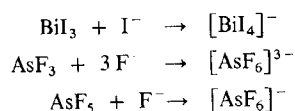
Oxidací suspenze $\text{Bi}(\text{OH})_3$ v alkalickém vodném roztoku silnými oxidačními činidly (nejlépe chlorem nebo chlornanem) nebo oxidací Bi_2O_3 peroxidem sodným v tavenině lze připravit *bismutičnany*:



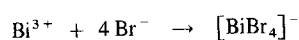
Bismutičnany jsou jediné poměrně stálé sloučeniny bismutu v oxidačním stavu V. Mají velkou snahu redukovat se na soli bismutité, a jsou tedy velmi silným oxidačním prostředkem.

Halogenidy kovů skupiny 5B jsou látky s polárně kovalenými vazbami. Mnohé z nich mají molekulární strukturu, a jsou proto značně těkavé. Oxidačním stavům III a V středových atomů těchto sloučenin odpovídají stechiometrické vzorce typu MeY_3 a MeY_5 . Existují však i jiné halogenidy, např. typu Me_2Y_4 s vazbou $\text{Me}-\text{Me}$.

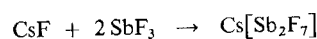
Halogenidy MeY_3 jsou redoxně stálé. Jsou známy *fluoridy*, *chloridy*, *bromidy* i *jodidy* všech tří kovů skupiny 5B. Naproti tomu halogenidy typu MeY_5 jsou termicky nestálé ($\text{MeY}_5 \rightarrow \text{MeY}_3 + \text{Y}_2$) a působí oxidačně. Bromidy a jodidy tohoto typu nejsou dosud vůbec známy, z *fluoridů* a *chloridů* jsou známy AsF_5 , SbF_5 a SbCl_5 . Halogenidy obojího typu hydrolyzují. V kyselých roztocích snadno tvoří s halogenidovými ionty *koordinační sloučeniny*. Středové atomy přitom mají koordinační číslo 4 až 6.



Tyto halogenokomplexní ionty ovšem mohou vznikat i z jakýchkoliv jiných solí a halogenidových iontů, např.



Halogenokomplexy se tvoří také v taveninách příslušných sloučenin, zde se však tvoří i komplexní ionty se složitější polyjadernou strukturou:

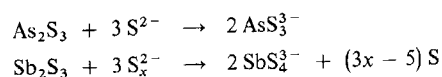


Z *chalkogenidů* kovů skupiny 5B jsou nejběžnější *sulfidy*. Arsen a antimon tvoří sulfidy v obou svých běžných oxidačních stavech, tedy typ Me_2S_3 a Me_2S_5 , bismut jen Bi_2S_3 . Všechny tyto sulfidy jsou ve vodě nerozpustné.

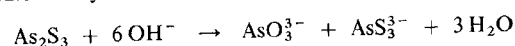
Žlutý *sulfid arsenitý* se vylučuje z kyselých vodných roztoků arsenitých solí srážením sulfanem. Lze jej připravit též přímou syntézou z prvků. Jeho struktura je tvořena molekulami As_4S_6 vystavěnými obdobně jako molekuly P_4O_6 .

Sulfid antimonitý lze také připravit z vodných roztoků antimonitých solí srážením sulfanem jako oranžovou, ve vodě nerozpustnou látku. Připraví-li se Sb_2S_3 syntézou z prvků, je šedočerný. Krystalová struktura sulfidu antimonitého obsahuje lineární řetězce střídajících se atomů Sb a S.

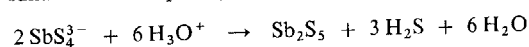
Pro sulfid arsenitý i sulfid antimonitý je charakteristická jejich rozpustnost ve vodných roztocích sulfidů a polysulfidů alkalických kovů



a v roztocích hydroxidů:



Sulfid arseničný a *sulfid antimoničný* se připravují vyloučením z vodných roztoků solí As^{V} a Sb^{V} sulfanem nebo lépe okyslením roztoku thioarseničnanů a thioantimoničnanů:



Poměrně snadno podléhají rozkladu na nižší sulfid a síru.

Zmínili jsme se již o struktuře a uspořádání sulfidů s vazbami kov—kov, např. As_4S_4 , As_4S_3 , jež jsou obdobou struktury sloučeniny S_4N_4 .

Hnědý sulfid bismutitý se v roztocích sulfidů a polysulfidů alkalických kovů nerozpouští. Thiobismutitany typu $MeBiS_2$ ($Me =$ alkalický kov) lze připravit reakcí Bi_2S_3 a Me_2S v tavenině.

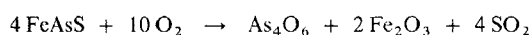
Kovy skupiny 5B vytvářejí velmi rozsáhlou řadu organokovových sloučenin. Jsou to většinou látky molekulární, typu R_3Me , R_2McY a $RMeY_2$, dále pak iontové soli (tzv. oniové soli) typu $[R_4Me]^+ Y^-$ nebo $[R_3HMe]^+ Y^-$, které jsou analogii solí amonných a fosfoniových¹⁾. Běžné jsou i organokovové sloučeniny s vazbami kov—kov a řada dalších. Arsen a antimon tvoří též organokovové sloučeniny R_5Me a R_mMeY_n ($m + n = 5$) a jejich další deriváty.

Sloučeniny arsenu a antimonu lze obecně označit jako jedovaté. Některé našly uplatnění v lékařství. Rozsáhlé upotřebení mají sloučeniny arsenu jako herbicidní a fungicidní prostředky.

- Výroba a použití technicky významných sloučenin arsenu, antimonu a bismutu

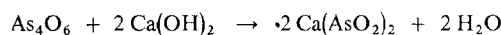
Všechny tři kovy mají poměrně velké použití v elementární formě jako slitiny (s olovem, cínem). Mimořádný význam mají již uvedené sloučeniny arsenu a antimonu s kovy skupiny 3B v oblasti polovodičové techniky.

Oxid arsenitý se získává pražením arsenových rud při $700^\circ C$:

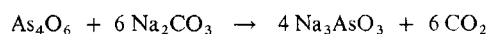


Těkavý jedovatý oxid se přitom zachycuje v usazovacích komorách nebo v elektrostatickém odlučovači. Čistí se sublimací. Používá se k výrobě dalších sloučenin arsenu, ve sklářství a při výrobě kovového As.

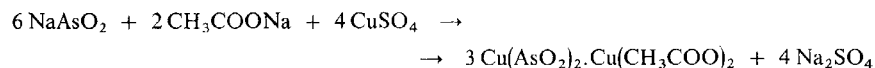
Významnými insekticidy a fungicidy je arsenitan vápenatý a arsenitan trisodný. Prvý z nich se vyrábí reakcí As_4O_6 s $Ca(OH)_2$ ve formě tzv. „vápenného mléka“



a druhý reakcí



Stejné použití má i tzv. *svinibrodská zeleň*, smíšená sůl o složení $3Cu(AsO_2)_2 \cdot Cu(CH_3COO)_2$, dříve užívaná jako pigment. Vyrábí se reakcí roztoku arsenitanu sodného s roztokem octanu sodného a síranu měďnatého:



Jako insekticidy se uplatňují i další sloučeniny — diarseničnan-dihydroxid vápenatý $Ca_3(AsO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$, arseničnan sodný Na_3AsO_4 a arseničnan olovnatý $Pb_3(AsO_4)_2$.

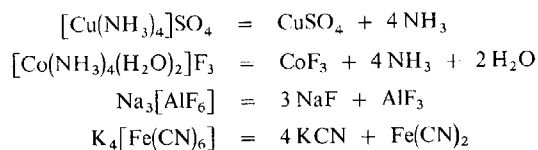
Ze sloučenin antimonu je průmyslově využíván SbF_3 k fluorování organických látek (používají se i smíšené halogenidy SbF_3Cl_2 aj.), Sb_2S_3 k vulkanizaci kaučuku a Sb_2S_3 ve sklářství (rubínové sklo) a při výrobě zápalek.

K významnějším sloučeninám bismutu patří jen Bi_2O_3 , využívaný ve sklářství při výrobě optických skel s velkým indexem lomu a v keramice jako komponenta glazur. Některé další sloučeniny bismutu se uplatňují v lékařství.

¹⁾ Symboly R a Y mají stejný význam, v jakém byly použity při výkladu o organokovových sloučeninách germania, cínu a olova.

25 Koordinační sloučeniny

Pojem koordinační sloučeniny byl v chemii zaveden až v 19. století, ačkoliv některé z těchto látek se již dávno předtím používaly v průmyslové výrobě i v experimentální chemii. Teprve zjištění jejich přesného stechiometrického složení a studium jejich vlastností přispělo k všeobecnému uznání existence tohoto druhu látek. Koordinační sloučeniny se v té době nazývaly *nadmolekulární* nebo *komplexní* (druhý název se užívá dodnes), neboť jejich stechiometrie se zdála nasvědčovat tomu, že jde o adukty dvou nebo více jednoduchých látek¹⁾. Lze se o tom přesvědčit u libovolné koordinační sloučeniny formálním rozepsáním jejího vzorce na vzorce jednoduchých sloučenin, např.



Pro chemiky 19. století bylo na složení koordinačních sloučenin překvapivé to, že šlo – podle tehdejšího názoru – o jakési sloučeniny sloučenin a že jejich existenci byly narušeny představy o maximálních hodnotách „mocenství“ (str. 137) jednotlivých prvků. Překvapovalo i to, že u mnohých těchto látek nelze po jejich rozpuštění např. ve vodě prokázat přítomnost jednotlivých stavebních jednotek (kationtů, aniontů) známými analytickými reakcemi, ba naopak, že jsou zjišťovány reakce nové. Jediným vhodným vysvětlením tohoto jevu bylo přijetí předpokladu, že jednoduché stavební jednotky jsou v některých koordinačních sloučeninách sdruženy do velmi stabilních (komplexních) útvarů, které reagují jako celek, a jeví proto nové chemické vlastnosti.

Počáteční rozvoj chemie koordinačních sloučenin je spojen se jménem A. Wernera (1866–1919) a jeho spolupracovníků. Werner, aby objasnil příčiny existence koordinačních sloučenin, jejich složení a stabilitu, opustil představu o úplném vysycení valenčních sil atomu vazbou s takovým počtem částic, který odpovídá jeho „mocenství“, a zavedl pojem tzv. *vedlejších valencí*. I když se později ukázalo, že i tato koncepce je nesprávná, umožnila ve své době vypracovat velmi plodnou teorii koordinačních sloučenin, shromáždit a kriticky zhodnotit ohromné množství experimentálního materiálu o chemických a fyzikálních vlastnostech těchto látek a v hlavních rysech objasnit jejich vnitřní strukturu. Velmi rychle se koordinační chemie rozvinula v důsledku intenzivní práce řady dalších experimentátorů a teoretiků v první polovině dvacátého století.

S moderním pohledem na tuto poměrně mladou, zajímavou a teoreticky i prakticky velmi významnou oblast chemie se seznámíme v této kapitole.

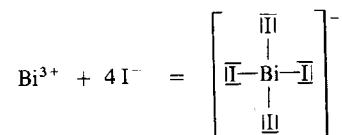
25.1 ZÁKLADNÍ PŘEDSTAVY A POJMY V KOORDINAČNÍ CHEMII

Jedním ze společných znaků struktury všech koordinačních sloučenin je přítomnost atomových skupin, v nichž jsou atomy více či méně pevně vzájemně poutány a některá z pojítek mají

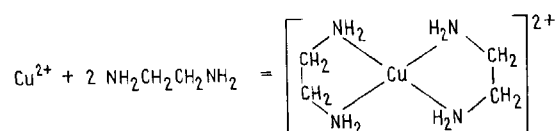
¹⁾ Nazývaly se též sloučeniny II. řádu. Jednoduché látky byly považovány za sloučeniny I. řádu.

charakter donor-akceptorových vazeb. Tyto atomové skupiny obsažené v koordinačních sloučeninách se nazývají *komplexní (koordinační) částice*.

Pro tyto komplexní částice je příznačné, že si vždy lze představit jejich vznik koordinačním procesem, tvorbou donor-akceptorových vazeb. Přitom tato představa u naprosté většiny reálných komplexních částic odpovídá skutečné cestě jejich vzniku. Například ve vodných roztocích čtyři jodidové ionty vytvořením čtveřice donor-akceptorových vazeb s kationtem bismutitým dávají vzniknout komplexnímu iontu tetrajodobismutitanovému:



Nebo v obdobné situaci dvě molekuly 1,2-ethandiaminu koordinací na ion měďnatý poskytnou komplexní kation bis(1,2-ethandiamin)měďnatý:

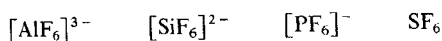


Jestliže určité uskupení atomů vzniká koordinačním procesem, jsme obvykle ochotni považovat je za komplexní částici a sloučeninu, která tyto komplexní částice obsahuje, označit v širším slova smyslu za sloučeninu koordinační. Koordinací však mohou vznikat i některé jednoduché sloučeniny. Hranice mezi jednoduchými a koordinačními sloučeninami se proto takovouto definicí posouvá daleko do oblasti jednoduchých sloučenin a definuje koordinační sloučeniny příliš široce. Historicky se pojmy komplexní částice a koordinační sloučeniny vymezily a jsou i v dnešní chemii chápány poněkud úže. Přitom přesně specifikovány tyto pojmy nejsou.

V dobrém, nikoli však úplném souladu s tradičním chápáním obou pojmů je definice, která jako komplexní částici označuje útvar, který splňuje tyto dva předpoklady:

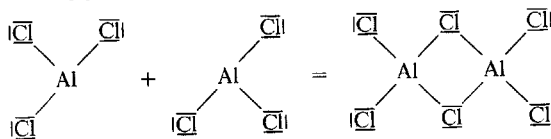
1. vytvořil se koordinací,
2. mezi jeho středovým atomem a obklopujícími jej uskupeními atomů je větší počet donor-akceptorových vazeb, než činí hodnota oxidačního čísla tohoto atomu.

Podle této definice ve čtveřici analogických částic se středovými atomy z třetí periody



je hranice mezi komplexní a prostou částicí za třetím členem této řady. $[\text{AlF}_6]^{3-}$, $[\text{SiF}_6]^{2-}$ a $[\text{PF}_6]^{-}$ vyhovují definici komplexní částice, neboť všechny mohou vznikat koordinací (např. $\text{Al}^{3+} + 6\text{F}^{-} = [\text{AlF}_6]^{3-}$) a počet donor-akceptorových vazeb, u všech těchto částic rovný šesti, je větší než oxidační čísla středových atomů Al^{III} , Si^{IV} a P^{V} . U SF_6 tyto podmínky splněny nejsou.

Uvedená definice však může v některých případech do jisté míry selhávat. Dimerní molekula chloridu hlinitého Al_2Cl_6 má kolem obou atomů Al^{III} čtveřice donor-akceptorových vazeb (str. 137) a také představa vzniku této molekuly např. v párech vzájemnou koordinací dvou monomerních molekul AlCl_3 je reálná:

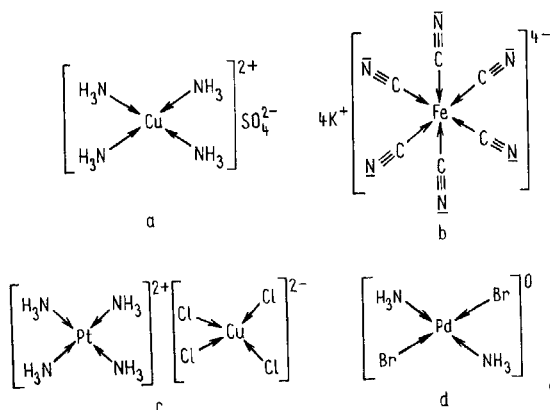


Přesto jsme nakloněni molekulu Al_2Cl_6 obvykle neoznačovat jako klasickou komplexní částici ve smyslu historicky vzniklé kategorie.

● Komplexní částice

Ve struktuře koordinačních sloučenin zastávají komplexní částice buď úlohu elektro pozitivní stavební jednotky – *komplexního kationtu*, nebo úlohu elektronogativní stavební jednotky – *komplexního aniontu*. Je ovšem též zcela běžné, že v koordinační sloučenině má komplexní charakter kation i anion nebo je koordinační sloučenina vystavěna z *nenabitých komplexních částic* – molekul.

Příkladem koordinační sloučeniny s komplexním kationtem¹⁾ je síran tetraamminmědnatý $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, vystavěný z komplexních kationtů $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, majících planární strukturu, a z aniontů SO_4^{2-} , které označujeme jako *ionty kompenzující* („kompenzují“ kladný náboj kationtů; jejich přítomnost je nezbytným předpokladem pro vznik elektroneutrální látky (obr. 25-1a).



Obr. 25-1. Elektronové strukturní vzorce čtyř koordinačních sloučenin v úpravě vyjadřující geometrii komplexních částic: a) síran tetraamminmědnatý, b) hexakynoželeznatán draselný, c) tetrachloromědnatan tetraamminplatnatý, d) diammin-dibromopalladnatý komplex

Typickou koordinační sloučeninou s komplexním aniontem je např. hexakynoželeznatán draselný $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Kompenzujícími ionty jsou kationty draselné K^+ a charakter komplexní částice má oktaedricky uspořádaný anion hexakynoželeznatanový $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ (obr. 25-1b).

Koordinační sloučenina tetrachloromědnatan tetraamminplatnatý $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$ je tvořena planárními komplexními kationty $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ a tetraedrickými anionty $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ (obr. 25-1c). Kompenzující ionty nejsou přítomny stejně jako u další koordinační sloučeniny, diammin-dibromopalladnatého komplexu $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2]$, která je vystavěna z nenabitých komplexních částic (obr. 25-1d).

Elektronové strukturní vzorce na obr. 25-1 jsou upraveny tak, aby poskytovaly obraz i o geometrii uvedených komplexních částic.

● Skladba komplexních částic

Klíčovou úlohu v každé komplexní částici mají *středové (centrální) atomy*. Je-li v komplexní částici jen jeden středový atom, říkáme, že je *jednojaderná (mononukleární)*; je-li středových atomů více, je částice *vícejaderná (polynukleární)*.

V určitém zjednodušení, jehož podstata vyplyne z pozdějšího výkladu, lze říci, že středové atomy v komplexních částicích mají charakter akceptorů, jsou obklopeny atomy donorového

¹⁾ Částice komplexního charakteru se ve vzorci koordinační sloučeniny uvádějí obvykle v hranatých závorkách.

charakteru a poutají se s nimi donor-akceptorovou vazbou. Ve funkci středových atomů vystupují nejčastěji atomy kovů, ale i atomy polokovů a nekovů. Oxidační stav středového atomu bývá běžně kladný, méně obvyklý je oxidační stav nulový nebo záporný.

Atomy donorového charakteru se krátce nazývají *donorové atomy*. Buď samy o sobě, nebo ve spojení s dalšími atomy přítomnými v komplexní částici tvoří uskupení zvaná *ligandy*. To jsou molekuly nebo ionty (vesměš schopné samostatné existence), které koordinaci na středový atom vytvořily komplexní částici.

Podle toho, kolik donorových atomů je přítomno v jediném ligandu, rozlišujeme ligandy *jednodonorové*, *dvoudonorové* a *vícedonorové*.

Jestliže dvoudonorový a vícedonorový ligand vytváří komplexní částici a jeho donorové atomy jsou poutány k jedinému středovému atomu, nazývá se vzniklá komplexní částice *chelát*¹⁾. Středový atom, donorové atomy a zbylé atomy ligandu přitom vytvářejí cyklus.

Je-li donorový atom určitého ligandu poután dvěma donor-akceptorovými vazbami ke dvěma středovým atomům anebo je-li dvoudonorový ligand každým donorovým atomem poután k jinému středovému atomu, vzniká tzv. *místkové uspořádání*. Ligand takto poutaný se nazývá *místkový*. Vzniklá komplexní částice musí být v takovém případě vždy nejméně dvoujaderná.

Jsou též známy polyjaderné komplexní částice s přímým vazebným spojením mezi středovými atomy. Pokud ve funkci středových atomů vystupují atomy kovů, hovoříme o *komplexních částicích s vazbou kov—kov*. V některých případech může být v centrální oblasti komplexní částice přítomno seskupení tří i více vzájemně vázaných atomů kovů. Útvary tohoto typu se nazývají *klastry*²⁾.

Neobvyklá jsou uspořádání některých komplexních částic, v nichž *nejsou* přesně *specifikovány donorové atomy*. Osa donor-akceptorové vazby ligandu a středového atomu sice prochází středovým atomem, ale v ligandu nesměruje přímo k určitému atomu.

Pokud jsou donorové atomy v komplexní částici specifikovány, lze si vždy představit, že vymezují v prostoru geometrický tvar, kterému se říká *koordinační polyedr* středového atomu. Počet vrcholů tohoto polyedru je dán počtem donorových atomů a je shodný s počtem donor-akceptorových vazeb vytvořených mezi středovým atomem a ligandy; tento počet se nazývá *koordinační číslo* středového atomu. Pokud je ve vícejaderné částici přímé pojitko mezi středovými atomy (vazba kov—kov), započítává se i tato vazba do hodnoty koordinačního čísla a dokonce se formálně používá termín donorový atom i pro tyto atomy prvků.

Koordinační čísla většiny komplexních iontů jsou 4 nebo 6. Méně běžná jsou čísla 1, 2, 3, 5, 7 a 8. Jiné, větší hodnoty koordinačních čísel jsou zcela neobvyklé.

Ideální tvary nejběžnějších koordinačních polyedrů, odpovídajících jednotlivým hodnotám koordinačních čísel, jsou uvedeny v tab. 25-1. Z tabulky je vidět, že jednotlivým koordinačním číslům odpovídá i několik koordinačních polyedrů.

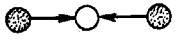
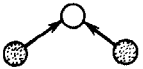
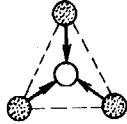
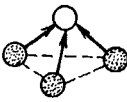
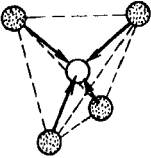
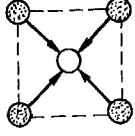
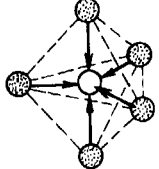
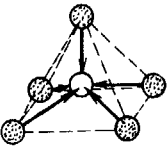
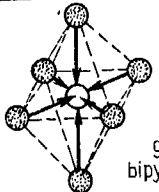
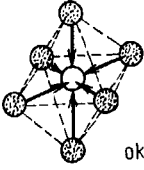
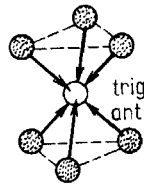
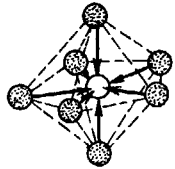
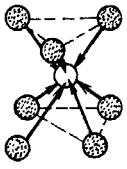
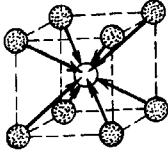
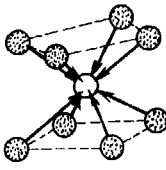
Reálné koordinační polyedry v koordinačních sloučeninách bývají deformovány. Často proto, že vrcholy polyedrů nejsou obsazeny ekvivalentními donorovými atomy (tj. atomy téhož prvku ve stejném oxidačním stavu a v téže vazebné situaci). Jindy to může být způsobeno tím, že komplexní částice byla deformována při zabudování do krystalové mřížky, anebo si deformaci vynutí poměrně komplikovaná vazebná situace ve sloučenině.

Soubor ligandů koordinovaných na určitý středový atom tvoří *koordinační sféru* středového atomu. Sféra může být buď *homogenní*, jsou-li všechny donorové atomy ekvivalentní, nebo *nehomogenní*, jestliže k středovému atomu jsou koordinovány neekvivalentní donorové atomy.

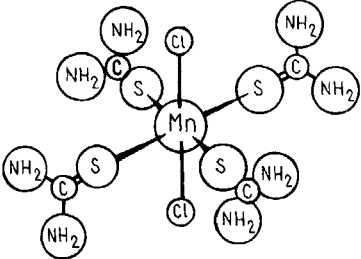
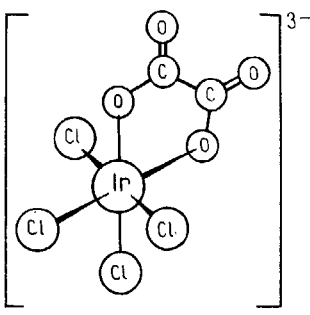
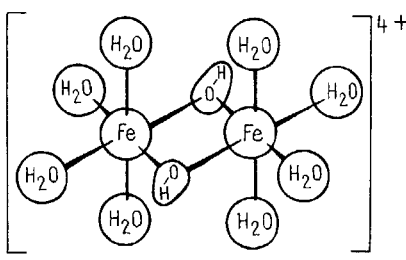
¹⁾ Z řeckého chelós = klepeto.

²⁾ Z angl. cluster — chomáč, roj, hnízdo.

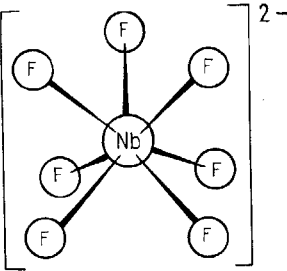
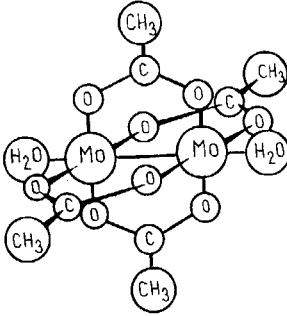
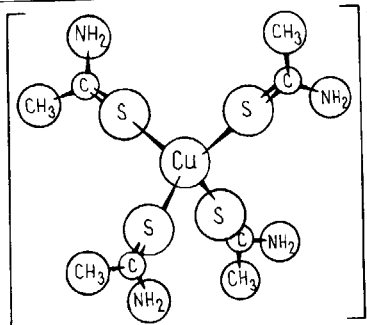
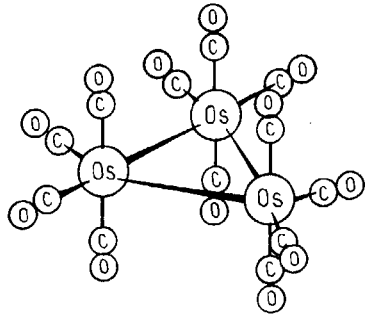
Tabulka 25-1. Ideální tvary nejběžnějších koordinačních polyedrů

Koordinační číslo	Tvar polyedru	
2		lineární
		lomený
3		trigon (trojúhelník)
		trigonální pyramida
4		tetraedr
		tetragon (čtverec)
5		trigonální bipyramida
		tetragonální pyramida
6		tetra- gonální bipyramida
		oktaedr
		trigonální antiprizma
7		pentagonální bipyramida
		deformované trigonální prizma
8		krychle
		tetra- gonální antiprizma

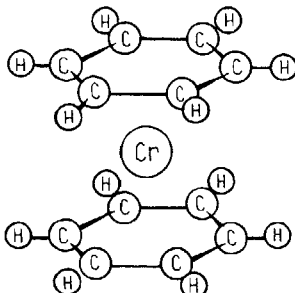
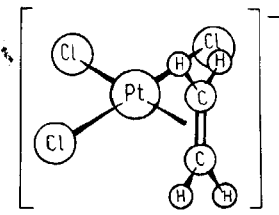
Tabulka 25-2. Příklad komplexních částic různého typu, jejich geometrický vzorec a podrobnější charakteristika

Geometrický vzorec	Charakteristika*)
	<p>T: jednojaderný nenabitý komplex N: <i>trans</i>-dichloro-tetrakis(thiourea)-manganatý komplex V: <i>trans</i>-[MnCl₂{SC(NH₂)₂}₄] SA: Mn^{II} KČ: 6 KP: tetragonální bipyramida L: (NH₂)₂CS (1), Cl (1) DA: S, Cl KS: heterogenní</p>
	<p>T: jednojaderný komplexní anion (chelát) N: anion tetrachloro-oxaláto-iriditanový V: [IrCl₄(C₂O₄)]³⁻ SA: Ir^{III} KČ: 6 KP: deformovaný oktaedr L: Cl⁻ (1), C₂O₄²⁻ (2) DA: Cl, O KS: heterogenní</p>
	<p>T: dvojjaderný komplexní kation N: kation di-μ-hydroxo-bis(tetra-aquaželezitý) V: [Fe₂(OH)₂(H₂O)₈]⁴⁺ SA: 2 atomy Fe^{III} KČ: 6 KP: deformovaný oktaedr L: OH⁻ (1, můstkový), H₂O (1) DA: O KS: heterogenní</p>

*) T - typ komplexní částice, N - název, V - funkční vzorec, SA - středový atom, KČ - koordinační číslo, KP - koordinační polyedr, L - ligandy (donorovost), DA - donorové atomy, KS - typ koordinační sféry.

Geometrický vzorec	Charakteristika*)
	<p>T: jednojaderný komplexní anion N: anion heptafluoroniobičnanový V: $[\text{NbF}_7]^{2-}$ SA: Nb^V KČ: 7 KP: deformované trigonální prisma L: F⁻ (1) DA: F KS: homogenni</p>
	<p>T: dvojjaderný nenabitý komplex s vazbou kov—kov N: tetra-μ-acetáto-bis(aquamolybdenatý) (<i>Mo—Mo</i>) komplex V: $[\text{Mo}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ SA: 2 atomy Mo^{VI} KČ: 6 KP: deformovaný oktaedr L: H₂O (1), CH₃COO⁻ (2) DA: O KS: heterogenni</p>
	<p>T: jednojaderný komplexní kation N: kation tetrakis(thioacetamid)-měďný V: $[\text{Cu}\{\text{CH}_3(\text{NH}_2)\text{CS}\}_4]^+$ SA: Cu^I KČ: 4 KP: tetraedr L: CH₃(NH₂)CS (1) DA: S KS: homogenni</p>
	<p>T: trojjaderný nenabitý komplex (klastr) N: dodekakarbyl-triangulo-triosmium V: $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ SA: 3 atomy Os⁰ KČ: 6 KP: deformovaný oktaedr L: CO (1) DA: C KS: heterogenni</p>

Tabulka 25-2. Pokračování

Geometrický vzorec	Charakteristika*)
	<p>T: jednojaderný nenabíý komplex N: bis(h⁶-benzen)chrom V: [Cr(C₆H₆)₂] SA: Cr⁰ KČ: – KP: – L: C₆H₆ DA: nespecifikovaný KS: homogenní</p>
	<p>T: jednojaderný komplexní anion N: anion trichloro-(h²-ethylen)platnatanový V: [PtCl₃(C₂H₄)]⁻ SA: Pt^{II} KČ: (4) KP: deformovaný čtverec L: Cl⁻ (I), C₂H₄ DA: Cl a nespecifikovaný KS: heterogenní</p>

*) T – typ komplexní částice, N – název, V – funkční vzorec, SA – středový atom, KČ – koordinační číslo, KP – koordinační polyedr, L – ligandy (donorovost), DA – donorové atomy, KS – typ koordinační sféry.

Pojmy zavedené a objasněné v tomto odstavci lze dobře procvičit na konkrétních příkladech komplexních částic, uvedených v tab. 25-2. V levé části tabulky jsou geometrické vzorce těchto částic a vpravo charakteristiky jednotlivých komplexů ve smyslu právě vysvětleného pojmového aparátu.

● Izomerie koordinačních sloučenin

Složitá vnitřní struktura komplexních částic a její velká variabilita jsou faktory, které výrazně přispívají k uplatnění jevu izomerie (str. 154) u této třídy látek.

Velmi častá je izomerie především u stabilních komplexních částic, v nichž velká pevnost vazeb způsobuje, že nedochází k spontánnějším migracím ligandů v koordinačních sférách a jednotlivá strukturální uspořádání za běžných podmínek nepodléhají změnám. Jak poznáme později, takovéto komplexy obsahují jako středový atom nejčastěji přechodný kov. U nich však i malé změny ve způsobu koordinace vyvolávají značné změny fyzikálních a fyzikálně chemických vlastností, např. zabarvení. Izomerie takovýchto látek je proto velmi nápadná. Byla odhalena již v průkopnických pracích Wernerových (1894), tedy mnohem dříve, než byly vypracovány metody pro přímé určování struktury, jako je rentgenostrukturální analýza a další difraktometrické metody. Když Werner u řady koordinačních sloučenin prokázal existenci dvou i více forem, které při

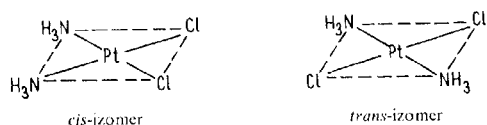
stejném složení mají rozdílné fyzikální a chemické vlastnosti, správně usoudil, že příčinou tohoto jevu může být jen proměnlivost vnitřního uspořádání těchto látek, a že tedy jde o izomerii.

U koordinačních sloučenin lze rozlišit několik typů izomerie. Některé z nich jsou specifické pro koordinační sloučeniny, jiné se vyskytují i u látek dalších tříd. S typy izomerie koordinačních sloučenin se nyní seznámíme.

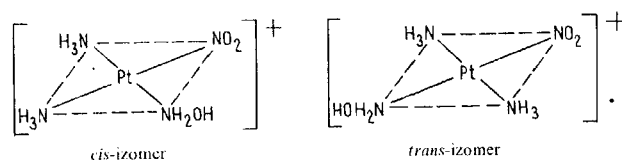
1. *Geometrická izomerie*. Je to izomerie jednotlivých komplexních částic. Může vzniknout tehdy, když koordinační sféra středového atomu je heterogenní, koordinační číslo je vyšší než 3 a koordinační polyedr má vhodný tvar.

Tento typ izomerie si objasníme na komplexních částicích s koordinačními čísly 4 a 6.

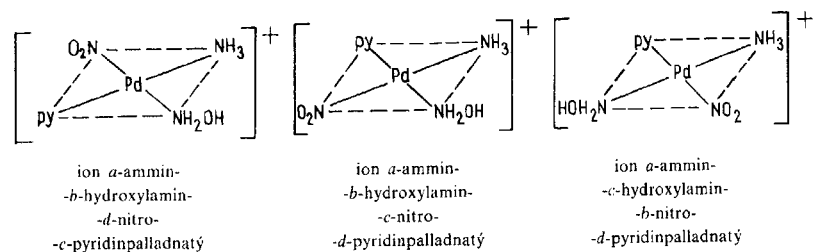
Jestliže je koordinační číslo 4 realizováno planárním (rovinným) obklopením středového atomu čtyřmi jednodonorovými ligandy, jinak řečeno, je-li koordinace na středovém atomu tetragonální (čtvercová), objeví se možnost vzniku a existence izomerů u částic obecného složení MA_2B_2 , MA_2BC a $MABCD$ (M = středový atom, A, B, C, D = nestejně jednodonorové ligandy). V částicích typu MA_2B_2 a MA_2BC mohou být dva stejné ligandy umístěny buď na sousedních, nebo na protilehlých vrcholech čtverce. První z izomerů se označuje *cis* a druhý *trans*. Například prostorové uspořádání izomerů nenabitého diammin-dichlorplatnatého komplexu je vyjádřeno vzorci



a u izomerů kationtu diammin-hydroxylamin-nitroplatnatého vzorci



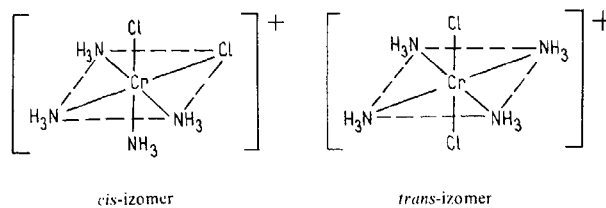
Pokud je v tetragonálním komplexu každý ze čtyř ligandů jiný, mohou se vytvářet dokonce tři izomerní částice. K jejich rozlišení se neuvádějí sufixy *cis*- a *trans*-, nýbrž písmenné značení polohy ligandů. Příkladem jsou izomerní formy kationtu ammin-hydroxylamin-nitro-pyridinpalladnatého:



U komplexních částic s koordinačním číslem středového atomu rovným čtyřem, pokud jsou realizovány tetraedrickým způsobem koordinace, nemohou existovat geometrické izomery.

Rozsáhlé jsou možnosti vzniku izomerních uspořádání u komplexních částic, jejichž středový atom má koordinační číslo 6. Výchozím tvarem koordinačního polyedru je v těchto případech

nejčastěji oktaedr. U komplexních částic typu MA_2B_4 je možnost vzniku dvojice izomerů *cis* a *trans*, např. u kationtu tetraammin-dichlorochromitého:



Dvojice izomerních částic vznikajících u komplexních útvarů typu MA_3B_3 se nomenklaturně rozlišuje pomocí sufixů *fac*- a *mer*- (faciální a meridiální). Například trichloro-tripirydinruthenitý komplex existuje ve formě dvojice izomerů vyjádřených vzorci

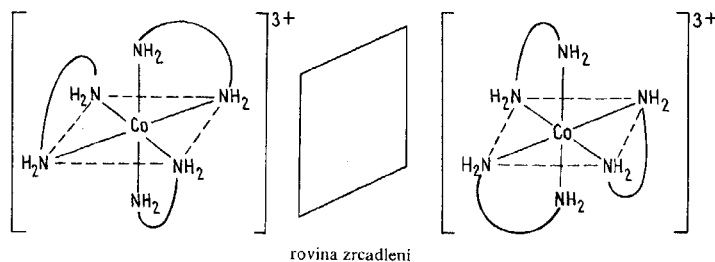


Obdobným způsobem se izomery tvoří i v případě, když polyedr oktaedrického tvaru je obsazen třemi a více druhy ligandů.

Geometrická izomerie se v podstatě může uplatnit i v některých dalších koordinačních polyedrech, tento jev však není běžný, a nebudeme se jím zde zabývat.

2. *Optická izomerie*. Je to opět izomerie jednotlivých komplexních částic. Komplexní ionty, které jsou tak málo symetrické, že nemají střed symetrie ani žádnou rovinu symetrie (str. 414), mohou být opticky aktivní. Znamená to, že soubor těchto částic stáčí rovinu procházejícího paprsku polarizovaného světla. Izomerie má vždy bilaterální charakter, existují dvě izomerní formy, tzv. *enantiomery*, nazývané též *optické antipody*. Enantiomery stáčeji rovinu polarizovaného světla opačným směrem. Atomová konfigurace jednoho enantiomeru je zrcadlovým obrazem konfigurace druhého enantiomeru.

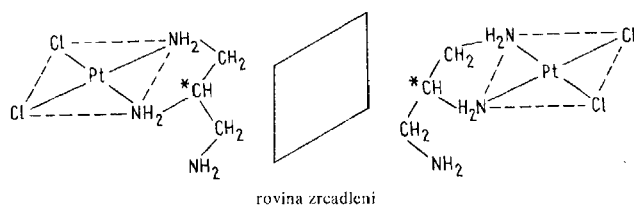
Nejčastěji se vyskytuje optická izomerie u oktaedrických komplexů, zejména jsou-li v nich přítomny dvoudonorové nebo třídonorové ligandy. Příkladem je tris(1,2-ethandiamin)kobaltitý kation, tvořící dvě enantiomerní formy:



V obou vzorcích představují oblouky skupinu $—CH_2CH_2—$.

Také při tetraedrické koordinaci na středovém atomu, je-li každý ze čtyř donorových atomů jiný, vznikají opticky aktivní částice.

Dokonce i v případě, když je v komplexní částici přítomen v asymetrické poloze jiný než středový atom, jeví komplex opticky aktivní chování. Názorným příkladem jsou enantiomerní formy dichloro-(1,2,3-propantriamin)platnatého komplexu, v němž příčinou existence dvojice enantiomerů je zcela asymetrická tetraedrická poloha atomu uhlíku v ligandu (je označen hvězdičkou):



Optická aktivita látek se nejlépe zjišťuje v jejich roztocích. Aby bylo možno pozorovat stáčení roviny polarizovaného světla, musí samozřejmě v roztoku převažovat koncentrace jednoho enantiomeru. Jsou-li oba antipody přítomny ve stejné koncentraci (racemická směs), jejich optická aktivita se vzájemně kompenzuje.

3. *Koordinační izomerie a polymerie.* Na rozdíl od obou předchozích typů izomerie jde o jev, jehož výskyt souvisí s celkovým uspořádáním koordinační sloučeniny. Nutnou podmínkou pro vznik tohoto druhu izomerie je, aby sloučenina obsahovala jak komplexní kation, tak i komplexní anion. Podstatu izomerie tohoto druhu lze objasnit prostým uvedením příkladů. Koordinační izomery jsou např. tetrachloroplatnatý tetraamminměďnatý $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ a tetrachloroměďnatý tetraamminplatnatý $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$, které se od sebe liší pouze funkcí obou středových atomů. Jiným příkladem je dvojice sloučenin s oktaedrickou konfigurací koordinačních sfér – tris(oxalato)kobaltitan hexaamminchromitý $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ a tris(oxalato)chromitan hexaamminkobaltitý $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$.

S jevem koordinační izomerie těsně souvisí tzv. *polymerie* koordinačních sloučenin: kromě monomerní formy komplexní sloučeniny s komplexním kationem i aniontem existují její nízkopolymerní – tzv. oligomerní – formy. Např. vedle monomerní formy nenabitého komplexu triammin-trinitrokobaltitého $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ existuje i dimerní sloučenina s dvojnásobnou relativní molekulovou hmotností, hexanitrokobaltitan hexaamminkobaltitý $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, trimerní bis(diammin-tetranitrokobaltitan) pentaammin-nitrokobaltitý $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_2$, tetramerní tris(diammin-tetranitrokobaltitan) hexaamminkobaltitý $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]_3$ a existuje také pentamerní sloučenina bis(hexanitrokobaltitan) tris(pentaammin-nitrokobaltitý) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]_2$.

4. *Ionizační a hydratační izomerie.* Oba tyto typy izomerie jsou obdobou izomerie koordinační. Neuplatňují se u jednotlivé komplexní částice, nýbrž jen u koordinační sloučeniny jako celku.

V případě ionizační izomerie se izomerní látky rozlišují podle toho, které anionty jsou v koordinační sféře středového atomu a které vystupují jako kompenzující ionty. Ionizační izomery jsou např. bromid tetraammin-dichloroplatičitý $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$ a chlorid tetraammin-dibromoplatičitý $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$. Elektrolytickou disociací prvního izomeru ve vodném roztoku vznikají volné anionty bromidové, v případě druhého izomeru ionty chloridové.

U hydrátové izomerie se jednotlivé izomery od sebe liší tím, že molekuly vody buď mají v koordinační sféře úlohu ligandu, nebo jsou pouze přítomny jako krystalová voda v mřížce. Klasickým příkladem takové izomerie je trojice sloučenin: chlorid hexaaquachromitý $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, monohydrát chloridu pentaqua-chlorochromitého $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a dihydrát chloridu tetraaqua-dichlorochromitého $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

5. *Vazebná izomerie.* Jestliže se komplexní částice vzájemně odlišují pouze tím, který atom ligandu je atomem donorovým, jde o izomerii vazebnou. Například ion SCN^- vystupující v komplexní částici jako ligand může být ke středovému atomu poután vazbou $\text{Me} \leftarrow \text{S}$, nebo vazbou $\text{Me} \leftarrow \text{N}$. Jinak řečeno, funkci donorového atomu v ligandu SCN^- může zastávat buď atom S, nebo atom N. Podobně ve skupině NO_2^- mohou být donorovými atomy jak atomy O, tak i atom N.

Méně běžné a celkově málo prostudované jsou ještě některé další typy izomerie. Především je to izomerie vznikající tím, že pravidelný koordinační polyedr je deformován a jeho vrcholy jsou geometricky neekvivalentní. Záměny donorových atomů na těchto vrcholech mohou vést ke vzniku izomerních látek. Pozoruhodný jev je, že izomery vzniklé deformací koordinačního polyedru mohou být převáděny jeden v druhý působením vnějších faktorů, např. magnetického pole, teploty, elektromagnetického pole.

25.2 VAZBA V KOORDINAČNÍCH SLOUČENINÁCH

Objasnění atomové a elektronové konfigurace komplexních částic a výklad jejich vlastností a reaktivity je jednou z nejnáročnějších kapitol teoretické chemie.

Již sama podstata donor-akceptorové vazby v komplexních částicích může být v některých případech dosti složitá, poněvadž se tato vazba netvoří vždy prostou donací elektronového páru z oblasti donorového atomu, tedy od ligandu, na středový atom.

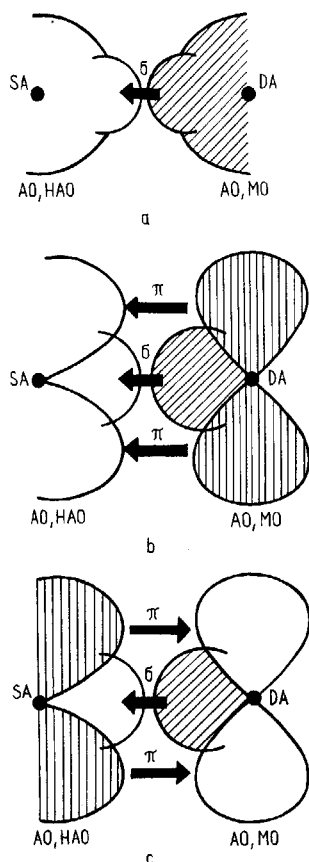
Vazebnou situaci v komplexní částici dále komplikuje to, že jednotlivé donor-akceptorové vazby se vzájemně hluboce ovlivňují. Nejpravdivější popis vznikající vazby lze získat jedině tehdy, řeší-li se elektronová konfigurace částice jako celku. Takové řešení je však teoreticky i početně mimořádně náročné. Přesto se dnes právě tento přístup v chemické teorii stále častěji používá, hlouběji a přesněji rozpracovává a zdokonaluje.

● Donor-akceptorové vlastnosti ligandů

Jen u některých ligandů si můžeme představit, že vytvářejí donor-akceptorovou vazbu prostou donací jediného elektronového páru na středový atom. Jejich vazba má čistý charakter σ a maximum hustoty elektronového oblaku tvořeného vazebným elektronovým párem leží na spojnici donorového a středového atomu (obr. 25-2a). Ligandy, které tímto způsobem vytvářejí vazbu se středovým atomem, se nazývají *donory* σ . Z běžných částic se ve funkci prostého donoru σ často uplatňují např. ion F^- , molekuly H_2O , NH_3 , NH_2OH , RNH_2 , R_2NH a R_3N a jen výjimečně i některé jiné.

Další skupinu ligandů tvoří ty, které obsahují dvojici elektronových párů v molekulových orbitalech orientovaných tak, že ve styku s prázdnými orbitaly středového atomu mohou vytvořit dvě donor-akceptorové vazby, z nichž jedna má charakter vazby σ a druhá vazby π (obr. 25-2b). Ligandy tohoto typu se nazývají *donory* σ i π . Řadí se k nim převážně *anionty*, např. Cl^- , Br^- , I^- , OH^- , O^{2-} , NH_2^- . Prakticky nikdy v této funkci nevystupují neutrální molekuly. Jelikož při vzniku takovéto vazby je směr donace elektronového páru σ i elektronového páru π stejný, vzrostl by vznikem několika takovýchto vazeb značně náboj středového atomu. Vazby se proto většinou plně nevyvíjejí, přesun elektronové hustoty nebývá dokončen a energie takové vazby se neliší od průměrné energie vazby jednoduché.

Poslední skupinu ligandů tvoří ionty a molekuly, které mají elektronovým párem obsazen orbital schopný vytvářet s prázdným orbitalem středového atomu vazbu σ a jejichž energeticky nejnižší neobsazený orbital zároveň může přijmout elektronový pár ze středového atomu za vzniku vazby π . Vazba σ tedy vzniká donací elektronového páru směřující od donorového atomu k atomu



Obr. 25-2. Donor-akceptorová vazba mezi středovým atomem a ligandem, který má charakter:
a) donoru σ , b) donoru σ i π , c) donoru σ a akceptoru π . SA je středový atom, DA – donorový atom. Orbital obsazený elektronovým párem je šrafován. Nešrafované jsou ty orbitály, které byly před vznikem vazby prázdné. Šipka vyjadřuje směr i místo donace, tj. směr a oblast, kde dochází k přesunu elektronové hustoty při vzniku vazby

středovému. Vazba π naopak vzniká donací v opačném směru (obr. 25-2c). Ligandy tohoto typu se nazývají *donory σ a akceptory π* . Jsou to například *ionty* CN^- , NO_2^- , *molekuly* CO , PH_3 , PY_3 , PR_3 , AsH_3 , AsY_3 , AsR_3 ,¹⁾ *ethen, pyridin a řada dalších*. Poněvadž směry přesunu elektronových hustot při vzniku vazeb σ a π jsou opačné, nemění se v podstatě při vzniku takové dvojice vazeb distribuce záporného náboje mezi oběma atomy a vzniklé pojítka se vytváří velmi spontánně a patří k nejpevnějším.

Uvedené tři typy vazby mezi středovým atomem a ligandy se uplatňují u komplexních sloučenin se specifikovanými donorovými atomy. Ale v podstatě obdobně se vytvářejí i vazby u komplexních částic s donorovým atomem nespecifikovaným.

V klastrech a polyjaderných komplexních částicích s přímými vazbami mezi středovými atomy mohou, ale nemusí mít tato pojítka donor-akceptorový charakter. Řád takovýchto vazeb

¹⁾ Y = halogen, R = alkyl, aryl.

je někdy vysoký, 3 nebo i 4, a vazby jsou velmi pevné a krátké. Při dosažení řádu vazby 4 předpokládáme, že jde o uplatnění vazby δ spolu s vazbami π a vazbou σ .

Vznik několika donor-akceptorových vazeb v komplexní částici je se zřetelem na značné vzájemné ovlivnění těchto vazeb komplikovaný a složitý. Vnější stránka celého děje je přitom velmi jednoduchá. Částice podílející se na stavbě komplexního útvaru se prostě jen sdrúží za vzniku takové atomové a elektronové konfigurace, které odpovídá minimální hodnotě Gibbsovy energie. Složitost podstaty jevu vynikne teprve tehdy, když se pokusíme zdůvodnit, proč daný komplex má právě takovou konfiguraci, jaká byla experimentálně prokázána, nebo když hledáme posloupnost energií jednotlivých MO a jejich prostorovou lokalizaci v celé komplexní částici, popř. když se snažíme najít příčiny a výklad určitých fyzikálních, fyzikálně chemických a čistě chemických vlastností komplexních částic.

V uplynulých padesáti letech bylo postupně navrženo několik přístupů k této problematice. Většinou byly poněkud jednostranné, neboť zdůrazňovaly některé z fakticky se uplatňujících efektů na úkor jiných, ve skutečnosti neméně závažných. Teprve v posledních letech se snad daří postupně vytvářet potřebný integrovaný teoretický model. Jeho řešení je početně velmi náročné. Přitom stále ještě není tento model samonosnou teoretickou konstrukcí, a musí se proto opírat o empiricky získané parametry a charakteristiky reálných komplexních částic.

Pokusíme se nyní velmi zjednodušeně, a proto i do značné míry nepřesně, objasnit hlavní faktory uplatňující se při vytváření atomové a elektronové konfigurace komplexní částice. Aby výklad byl co nejnázornější, zvolíme za příklad konkrétní komplexní ionty.

● Elektronová konfigurace oktaedrických komplexů

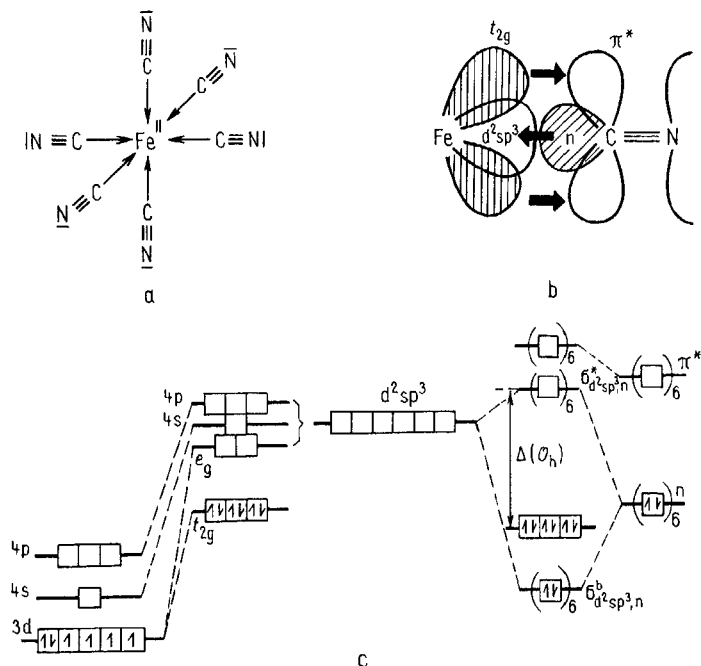
K nejběžnějším a nejfrekventovanějším komplexním částicím patří takové, jejichž středovým atomem je přechodný kov v kladném oxidačním stavu, koordinační číslo má hodnotu 6 a koordinační polyedr má tvar oktaedru. Takovému uspořádání má například anion hexakyanoželeznatový $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Můžeme si jej představit jako kation Fe^{2+} ležící v počátku souřadného systému, k němuž se ze všech šesti kladných a záporných směrů souřadných os přisunuly ligandy, anionty CN^- , způsobem uvedeným na obr. 25-3a. Valenční sféra iontu Fe^{2+} s elektronovou konfigurací $3d^6 4s^0 4p^0$ je zřetelně energeticky ovlivněna fyzikálním působením ligandů. Toto fyzikální působení spočívá v uplatnění kvantově chemické interakce orbitalů ligandu a středového atomu, v působení elektrostatického pole nábojů přítomných na částicích, v působení permanentních a indukovaných dipólů ligandů a v některých dalších interakcích. Souhrnně se celý tento efekt působení ligandů nazývá účinek *ligandového pole*¹⁾.

Integrální ligandové pole vytvořené šesti kyanidových iontů není v oblasti iontu Fe^{2+} homogenní ani nemá kulovou symetrii. Jeho struktura je poznamenána způsobem jeho vzniku, tj. tím, že je vytvářejí ligandy uspořádané do koordinačního polyedru, který má tvar oktaedru. Lze si představit, že v oblasti souřadných os, tedy na spojnicích středového atomu s atomy donorovými, je celková intenzita pole velká, v ostatních směrech pak je menší. Říkáme, že ligandové pole má oktaedrickou symetrii a označujeme je symbolem bodové grupy symetrie O_h , do níž svou souměrností patří oktaedr.

¹⁾ Termín ligandové pole je analogií pojmu krystalové pole, zavedeného Bethem (1929). Bete se zabýval otázkou energetického ovlivnění orbitalů ve valenční sféře iontu vyskytujícího se v krystalové mřížce, které je vyvoláno přítomností všech ostatních iontů. Elektrostatické pole působící na ion zabudovaný v krystalu nazval Bete krystalovým polem. Analyzoval jeho symetrii a působení na jednotlivé typy atomových orbitalů. Představy o krystalovém poli se staly základem a východiskem při objasňování vlivu ligandů na uspořádání a energetickou posloupnost orbitalů středového atomu komplexní částice.

Ligandové pole působí na obsazené a formálně i na prázdné orbitály valenční sféry a zvyšuje jejich energii. Zvýšení energie je pro jednotlivé orbitály rozdílné a závisí především na jejich orientaci k nehomogennímu ligandovému poli. Ty orbitály, jejichž „laloky“ jsou orientovány do míst s největší intenzitou ligandového pole (v našem případě $3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$ a do určité míry



Obr. 25-3. Vazba v komplexním iontu hexakynoželeznatovém $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.
a) Geometrie částice; b) znázornění vzniku interakce σ a π mezi jedním z ligandů a středovým atomem;
c) diagram MO

i $4s$), zvýší značně svou energii. Zřetelně menší je vzrůst energie u orbitalů orientovaných mezi osy ($3d_{xy}$, $3d_{xz}$ a $3d_{yz}$). To znamená, že systém orbitalů $3d$ středového atomu ztratí touto energetickou diferenciací původní pětinasobnou degeneraci a rozpadne se na dvě skupiny orbitalů:

1. orbitály $3d_{z^2}$ a $3d_{x^2-y^2}$, označované souhrnně jako orbitály e_g , umístěné energeticky výše, a
2. orbitály $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ a $3d_{yz}$, označované symbolem t_{2g} , umístěné energeticky podstatně níže.¹⁾

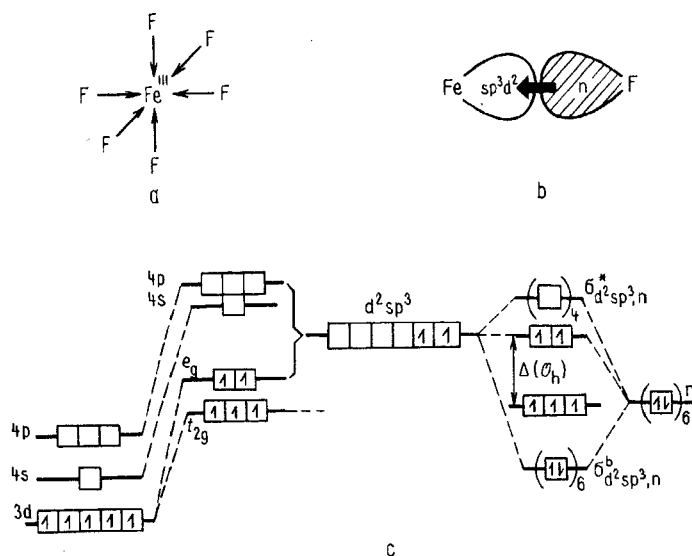
Vzdálenost mezi energetickými hladinami obou skupin orbitalů ve vzniklé komplexní částici se obvykle označuje $\Delta(\mathcal{O}_h)$ (obr. 25-3c).

Umístění šesti valenčních elektronů iontu Fe^{2+} v nově organizované energetické posloupnosti valenčních orbitalů, která se vytvořila působením ligandového pole šesti iontů CN^- , bude jiné než v původním neovlivněném iontu Fe^{2+} . Elektrony zaplní beze zbytku třikrát degenerovaný orbital t_{2g} a valenční sféra iontu nabude konfigurace $(t_{2g})^6$. Naopak orbitály e_g a samozřejmě i již dříve neobsazené orbitály $4s$ a $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$ zůstanou bez elektronů (obr. 25-3c). Avšak právě do nich, do nejnižších elektronů neobsazených orbitalů středového atomu, bude směřovat tok elektronové

¹⁾ Symbody e_g , t_{2g} a některé další, použité v následujícím textu, souvisejí se symetrií a degenerací orbitalů takto označených; jejich přesný význam a smysl objasňovat nebudeme.

hustoty při vzniku donor-akceptorových vazeb σ mezi donorovými atomy ligandů a středovým atomem. Při názorném výkladu vzniku těchto vazeb můžeme říci, že tyto orbitály hybridizují ($D^2 SP^3$) a vytvářejí šestici oktaedricky orientovaných orbitalů, které se překryjí s šesti vhodně orientovanými orbitály ligandů, obsahujícími ne vazebné elektronové páry. Vznikne tak šest vazeb $Fe \leftarrow CN$ typu σ . Těchto šest vazeb je realizováno obsazením šesti vazebných orbitalů $\sigma_{d^2 sp^3, n}^b$ dvanácti elektrony. Protivazebně působící orbitály $\sigma_{d^2 sp^3, n}^*$ zůstanou neobsazené (obr. 25-3b).

Kyanidové ionty však patří do skupiny ligandů se σ -donorovými a současně π -akceptorovými schopnostmi. Proto vytvořením šesti vazeb σ nebude proces vzniku pojítka mezi ligandy a středovým atomem ještě ukončen. Z třikrát degenerovaného souboru orbitalů $(t_{2g})^6$ středového atomu dojde ke zpětné donaci elektronové hustoty do energeticky nejnižších neobsazených orbitalů ligandů, do protivazebných π^* (obr. 25-3b). Tím se vytvoří v komplexní částici ještě jeden systém vazeb typu π . Tato interakce je na obr. 25-3c vyjádřena zmenšením energie orbitalů t_{2g} a vzrůstem energie orbitalů π^* . Výsledkem obou interakcí, σ i π , je vznik velmi pevného pojítka v iontu hexakynoželezitanovém.



Obr. 25-4. Vazba v komplexním iontu hexafluoroželezitanovém $[FeF_6]^{3-}$.

a) Geometrie částice; b) znázornění interakce σ mezi jedním z ligandů a středovým atomem; c) diagram MO

Obdobně, prakticky stejné vazebné uspořádání jako hexakynoželezitanový ion má ion hexakynoželezitanový $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Rozdíl je v tom, že ve vazebném systému této částice je o jeden elektron méně. Valenční sféra železitého kationtu v oktaedrickém poli ligandů má konfiguraci $(t_{2g})^5$ a obsahuje jeden nepárový elektron. Diagram MO, znázorňující vznik vazeb σ v iontu $[Fe(CN)_6]^{3-}$, je tedy týž jako u iontu $[Fe(CN)_6]^{4-}$. Interakce typu π , vznikající překryvem orbitalů t_{2g} středového atomu s protivazebnými orbitály π^* , je zprostředkována jen pěti elektrony. Ion $[Fe(CN)_6]^{3-}$ jeví snahu doplnit si elektron chybějící v orbitalech t_{2g} , a má proto zřetelné oxidační účinky.

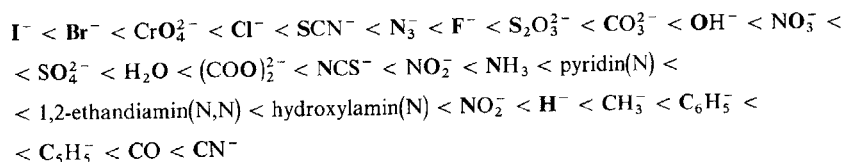
Jiné uspořádání vazeb jsme nuceni předpokládat v hexafluoroželezitanovém iontu $[\text{FeF}_6]^{3-}$. Jeho konfigurace je oktaedrická a ion by měl být obdobou předchozích částic, zejména iontu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, s nímž je izoelektronový. Ale není tomu tak, a to hlavně proto, že ionty F^- vytvářejí mnohem slabší ligandové pole než ionty CN^- , a také proto, že ionty F^- nemají π -akceptorové schopnosti. Vznik vazby v iontu $[\text{FeF}_6]^{3-}$ vysvětluje obr. 25-4, jehož uspořádání a smysl jsou stejné jako u obr. 25-3. Slabé ligandové pole iontů F^- má sice oktaedrické uspořádání a vyvolá energetickou diferenciaci orbitalů 3d iontu Fe^{3+} na orbitály t_{2g} a e_g , ale rozdíl v hodnotách energií $\Delta(\mathcal{O}_h)$ obou těchto skupin orbitalů je jen malý. Jejich obsazení elektrony se proto řídí Hundovým pravidlem a je takové, jako kdyby k diferenciaci vůbec nedošlo. To znamená, že pět elektronů je v souboru tří orbitalů t_{2g} a dvou orbitalů e_g středového atomu umístěno s nevykompenzovanými spiny. Zjednodušeně lze říci, že hybridizací AO středového atomu vznikne šest orbitalů $d^2 sp^3$, směřujících proti původně ne vazebným orbitalům p ligandů, a vzájemným překryvem se vytvoří šest vazebných molekulových orbitalů $\sigma_{d^2 sp^3, n}^+$ a šest protivazebných MO $\sigma_{d^2 sp^3, n}^+$. Vzniklé vazebné orbitály jsou plně obsazeny šesti elektronovými páry, ale současně dva nepárové elektrony z původních orbitalů d (e_g) středového atomu jsou vyneseny na dva přítomné molekulové orbitály $\sigma_{d^2 sp^3, n}^+$ a snižují řád i energii vazeb $\text{Fe} \leftarrow \text{F}$. Poněvadž navíc nedochází k výraznějšímu uplatnění interakce π , není komplexní částice $[\text{FeF}_6]^{3-}$ zdaleka tak pevným útvarem jako $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ nebo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Z výkladu vazby v uvedených komplexních částicích vyplývají zcela obecné závěry:

1. Ligandy vytvářející silné ligandové pole při oktaedrické koordinaci na středovém atomu štěpí soubor jeho orbitalů d na skupiny orbitalů t_{2g} a e_g . Vzdálenost mezi energetickými hladinami obou skupin orbitalů, označovaná $\Delta(\mathcal{O}_h)$, je velká, pětinašobná degenerace orbitalů d je odstraněna a event. přítomné elektrony valenční sféry středového atomu se umísťují v orbitalech t_{2g} . Při více než třech elektronech ve valenční sféře středového atomu vznikají konfigurace s částečně nebo úplně vykompenzovanými spiny a vznikající uspořádání se nazývají *nizkospinová*.

2. Ligandy, jejichž ligandové pole je slabé, také štěpí systém orbitalů d středového atomu na orbitály t_{2g} a e_g , avšak vzdálenost mezi energetickými hladinami těchto dvou typů orbitalů je malá a elektrony se umísťují do celého souboru pěti orbitalů d podle Hundova pravidla. Vzniklá uspořádání se proto nazývají *vysokospinová*.

Vzdálenost mezi energetickými hladinami orbitalů t_{2g} a e_g v komplexních částicích lze stanovit vyhodnocením absorpčních spekter těchto látek ve viditelné nebo ultrafialové oblasti. Přítomný parametr $\Delta(\mathcal{O}_h)$ je veličinou úměrnou síle ligandového pole. Po určení jeho hodnot v rozsáhlé skupině oktaedrických komplexních iontů bylo možno sestavit běžné ligandy do řady podle vzrůstající síly ligandového pole. Podle experimentálního zdroje tohoto pořadníku se nejčastěji hovoří o *spektrochemické řadě ligandů*. Její uspořádání je následující:

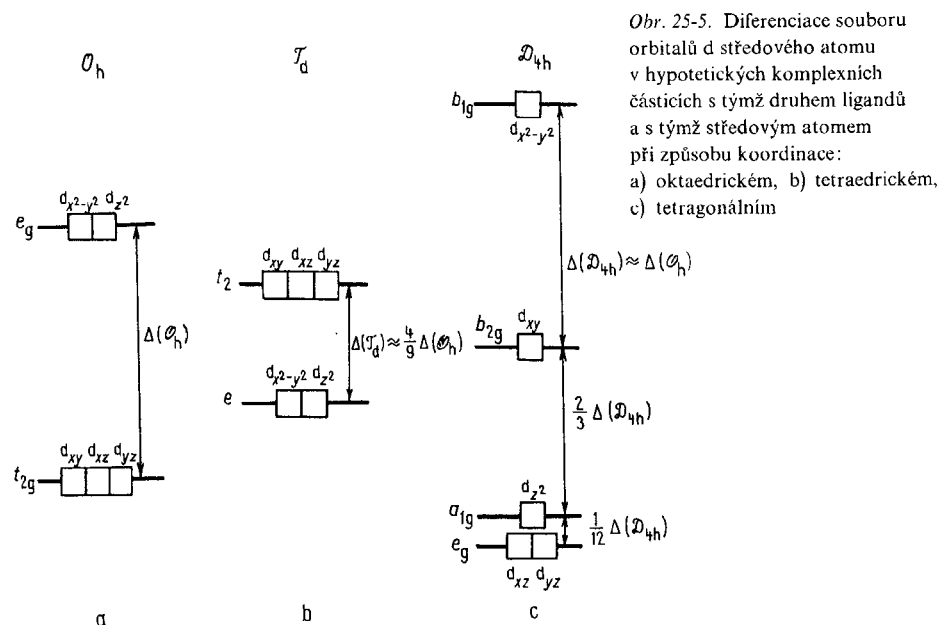


Umístění ligandu v řadě je závislé na tom, který z atomů ligandu zastává funkci donorového atomu, a na tom, zda ligand vystupuje jako jednodonorový či vicedonorový. Donorové atomy jsou proto v řadě vytištěny tučně, popř. se u názvu částice uvádějí v závorce.

Uvedené pořadí ligandů má jen kvalitativní charakter a je do určité míry ovlivňováno středovými atomy a některými dalšími faktory. Při přesné kalibraci na určitou skupinu (typ) komplexních částic může získat význam polokvantitativního parametru.

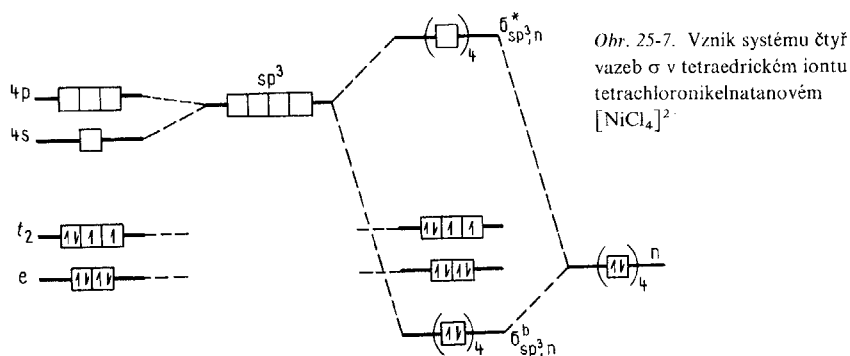
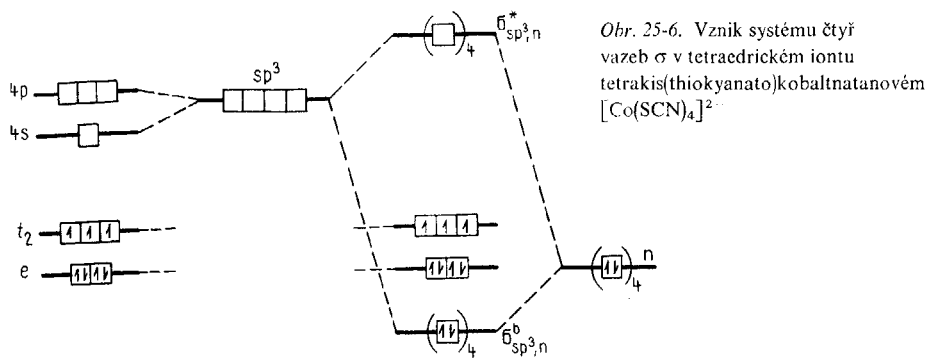
● Elektronová konfigurace tetraedrických a tetragonálních komplexů

Poznatek, že ligandy se od sebe liší intenzitou pole, kterým působí na středový atom a jeho valenční orbitály, i zjištění, že způsob obsazení valenční sféry středového atomu elektrony závisí na tom, jak silné je pole na ni působící, platí zcela obecně. Tyto efekty se projevují v podstatě stejným způsobem i v komplexních částicích s jinými koordinačními čísly a jinými koordinačními polyedry. Pouze diferenciací energií orbitalů d valenční sféry je v těchto případech odlišná od diferenciací u oktaedrického ligandového pole. Nicméně i zde platí, že největší zvýšení energie lze pozorovat u těch orbitalů středového atomu, které svými „laloky“ míří proti souboru orbitalů donorového atomu ligandu a při vzniku komplexní částice se s nimi překrývají.



Na obr. 25-5 je schematicky znázorněno štěpení systému orbitalů d v ligandových polích o některých nejčastěji se vyskytujících symetriích. V levé části obrázku je pro srovnání znovu uvedeno štěpení souboru orbitalů d v poli oktaedrické symetrie (\mathcal{O}_h). Uprostřed a vpravo jsou uvedena štěpení v poli tetraedrickém (\mathcal{T}_d) a tetragonálním (\mathcal{D}_{4h}). Uvedené typy koordinace představují nejčastěji způsoby, jimiž jsou v komplexních částicích realizována koordinační čísla středových atomů rovná 4 a 6. Všechna tři štěpení orbitalů d jsou znázorněna pro též druh ligandů. Z obrázku je vidět, že nejen způsob, ale i míra diferenciací orbitalů d závisí na typu koordinačního polyedru. Vzdálenosti mezi energetickými hladinami skupin orbitalů t_2 a e , vzniklých diferenciací v tetraedrickém poli, činí při zachování stejné délky vazeb i kvality zúčastněných částic pouze čtyři devítiny vzdálenosti mezi energetickými hladinami orbitalů t_{2g} a e_g vytvořených štěpením orbitalů d v oktaedrickém poli. Tetragonální pole za týchž podmínek vyvolá naopak větší vzájemné vzdálení energetických hladin systému orbitalů d. Mezi nejvyššími hladinami b_{1g} a b_{2g} může být v některých případech stejný energetický rozdíl jako mezi orbitály d diferencovanými oktaedrickým polem. Orbitály a_{1g} a e_g vznikající v tetragonálním poli, bývají naproti tomu energeticky velmi blízko sebe. Uvedená schémata štěpení orbitalů d středových atomů v ligandových polích o různé sy-

metrii nám umožňují poměrně jednoduchým způsobem objasňovat vazbu v běžných komplexech. Výklad vazby v oktaedrických komplexních částicích nám na začátku tohoto odstavce posloužil k uvedení do celé problematiky. Nyní uvedeme příklady tetraedrických a tetragonálních komplexů.



Tetraedrické komplexy, v nichž by silné ligandové pole vytvořilo na středovém atomu nízkospinové uspořádání, nejsou známy. Je to zcela pochopitelné, uvážíme-li, že veličina $\Delta(\mathcal{F}_d)$ na obr. 25-5 je méně než polovinou veličiny $\Delta(\mathcal{O}_h)$. Ani ligandy z pravého konce spektrochemické řady nejsou při tetraedrické koordinaci na středovém atomu schopny vyvolat tak rozsáhlou diferenciaci energií jeho orbitalů d, aby zaplňování těchto orbitalů elektrony proběhlo jinak než za respektování Hundova pravidla a aby v případě přítomnosti vhodného počtu elektronů vznikalo nízkospinové uspořádání.

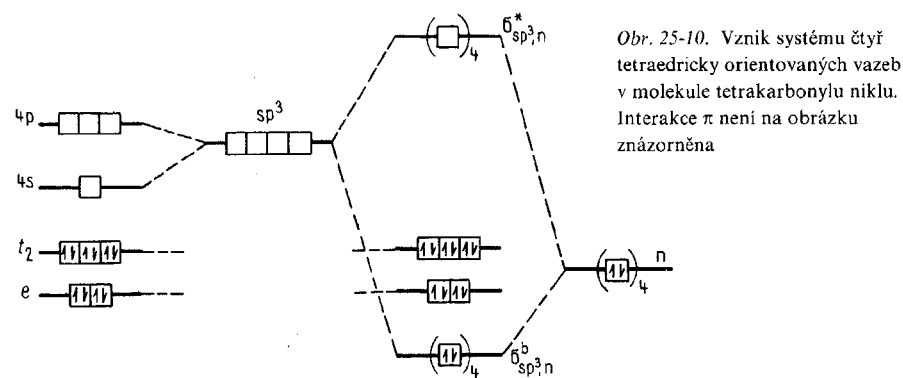
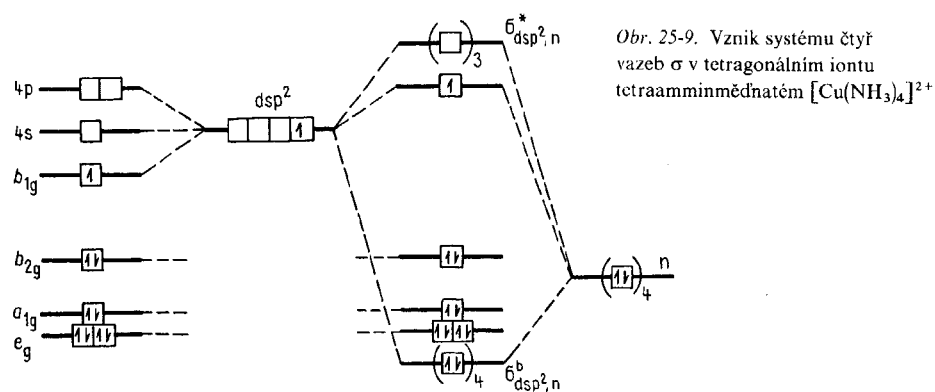
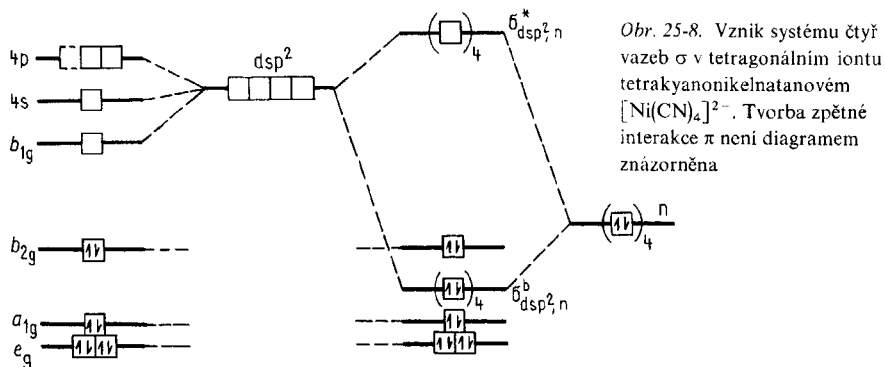
Příkladem vysokospinového tetraedrického komplexu může být ion tetrakis(thiokyanato)kobaltnatanový, stálý v nevodných roztocích. Vazba v této částici je znázorněna na obr. 25-6. Z obrázku vyplývá, že sedm elektronů středového atomu kobaltu v oxidačním stavu II je uspořádáno v systému orbitalů 3d bez výraznějšího podílu na vazbě. Elektronové páry ligandů jsou umísťovány do vazebných orbitalů vzniklých překryvem orbitalů 4s a 4p středového atomu (hybridizace SP^3) s orbitaly ligandů a jsou příčinou vzniku čtveřice tetraedricky orientovaných donor-akceptorových vazeb σ v komplexní částici.

Zcela obdobná je situace a uspořádání vazeb v tetrachloronikelnatanovém iontu (obr. 25-7), jehož atomová konfigurace je také tetraedrická.

U čtvercových komplexů jsou naproti tomu častá nízkospinová uspořádání, neboť i ligandy s nepříliš silným polem vyvolají při tomto uspořádání značnou diferenciaci energií orbitalů d.

Typickým příkladem je tetrakyanonikelnatový ion (obr. 25-8). Osm valenčních elektronů středového atomu niklu v oxidačním stavu II je uspořádáno nízkospinově na orbitalech e_g , a_{1g} a b_{2g} a podílejí se na tvorbě zpětné interakce π mezi středovým atomem a ligandy. (Tvorba interakce π není v diagramu MO znázorněna.) Donace ne vazebných párů z ligandů do čtyř orbitalů d_{sp^2} vzniklých hybridizací a vznik čtyř orbitalů $\sigma_{d_{sp^2},n}^b$, obsazených osmi elektrony, jsou příčinou vytvoření vazeb σ mezi ligandy a středovým atomem.

Poněkud překvapuje, že čtvercově planární konfiguraci má též ion tetraamminměďnatý.

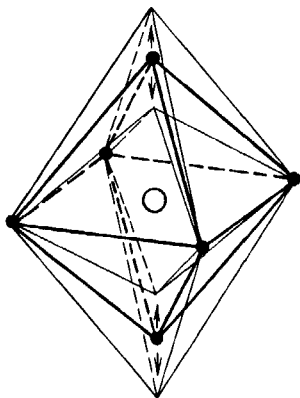


Středový atom mědi v oxidačním stavu II má devět valenčních elektronů. Čtyři ligandy vnášejí do systému vazeb σ další čtyři elektronové páry. Vzniká tetragonálně planární konfigurace. Čtyři elektronové páry jsou ve čtyřech orbitalů $\sigma_{d_{sp^2,n}}^b$, další čtyři elektronové páry jsou na orbitalech středového atomu (e_g)⁴, (a_{1g})² a (b_{2g})². Poslední ze sedmnácti elektronů je umístěn na jednom ze čtyř protivazebně působících orbitalů $\sigma_{d_{sp^2,n}}^*$ (obr. 25-9).

Pěkným příkladem toho, jak počet valenčních elektronů na středovém atomu může v některých případech principiálním způsobem ovlivnit atomovou konfiguraci komplexní částice, je porovnání vazby v již uvedeném tetrakyanonikelnatanovém iontu a v molekule tetrakarbonylu niklu. Atom niklu je v této molekule v oxidačním stavu 0 a jeho valenční sféra obsahuje deset elektronů. Znamená to, že kompletně zaplněné orbitály d se nemohou podílet na tvorbě vazeb σ . Donace typu σ směřuje od ligandů do orbitalů 4s a 4p středového atomu (hybridizace SP^3) a molekula je na rozdíl od tetrakyanonikelnatanového iontu tetraedrická (obr. 25-10). Současně vystupují karbonylové skupiny jako akceptory π a odčerpávají do svých protivazebných orbitalů π^* elektronovou hustotu z orbitalů d středového atomu za vzniku zpětné interakce π .

● Jahnův–Tellerův jev

Zajímavý a důležitý efekt, který lze experimentálně potvrdit studiem jemných detailů atomové konfigurace komplexních částic, předpověděli a teoreticky podložili Jahn a Teller (1937). Podle jejich teorému musí každý soubor atomů, který nemá lineární uspořádání a je elektronově degenerován, podlehnout drobné deformaci, jež snižuje jeho symetrii a sejme jeho degeneraci.



Obr. 25-11. Stabilizace oktaedrické částice s degenerovaným stavem malou deformací za vzniku proti oktaedru protažené nebo zkrácené tetragonální bipyramidy

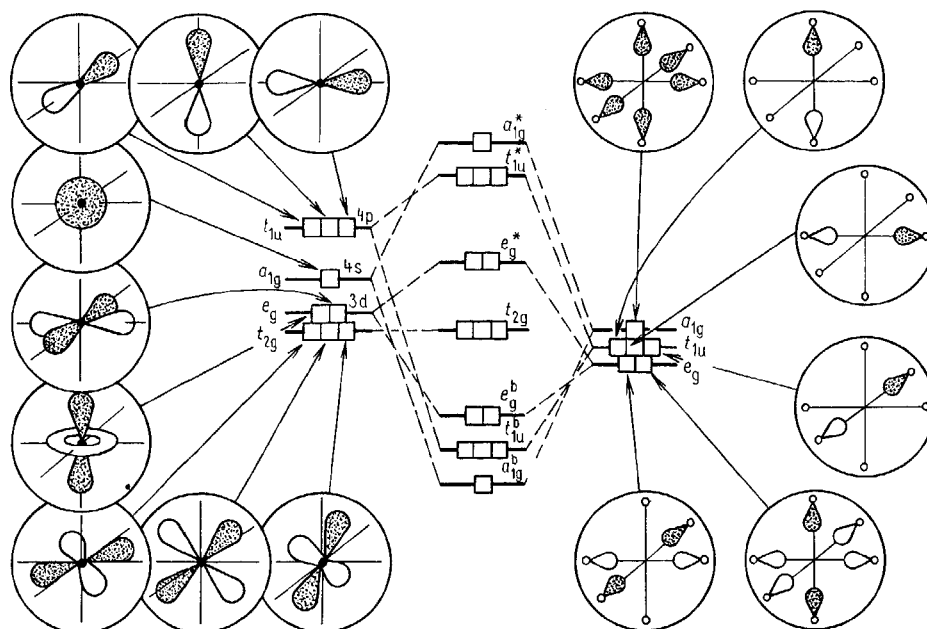
V oblasti komplexních částic je tento jev velmi častý. U oktaedrických komplexů jsou podmínky pro vznik Jahnova–Tellerova jevu splněny tehdy, jestliže populace elektronů na orbitalech e_g nebo t_{2g} je taková, že některý z těchto orbitalů není zaplněn ani úplně, ani z poloviny a ani není prázdný. Je tomu tak u konfigurací $(t_{2g})^r$, jestliže $r = 1, 2, 4$ nebo 5 , a u konfigurací $(t_{2g})^6 (e_g)^q$ při $q = 1$ nebo 3 . Takovéto oktaedrické komplexy jsou nepatrně deformovány, např. protaženy, nebo naopak stlačeny do tvaru tetragonální bipyramidy apod. (obr. 25-11). Příčinou jev je skutečnost, že při uvedených elektronových konfiguracích mají minimální energii stavy, kdy elektronové oblaky nejsou ve skeletu částice rozmístěny zcela souměrně, tedy tak, aby odpovídaly symetrii oktaedru. Výsledkem je zkrácení, resp. protažení některých vazeb mezi donorovými a středovými atomy a deformace původního ideálního tvaru částice jako celku. K Jahnově–Tellerovu jevu dochází pravděpodobně i u koordinačních polyedrů jiného než oktaedrického typu. Jahnův–Tellerův efekt se uplatňuje i tehdy, když elektronově degenerovaný stav vzniká až po elektronové excitaci komplexní částice.

- Popis vazby v koordinačních sloučeninách s využitím představy delokalizovaných MO

Teorie MO-LCAO ve své klasické podobě nepotřebuje při výkladu vazby v jakkoli složitých sloučeninách představu hybridizace ani představu vazeb lokalizovaných mezi jednotlivé dvojice atomů (str. 105). Místo toho pracuje metodou řešení překryvů v systému lineárně se kombinujících AO. Jak jsme poznali při aplikaci tohoto postupu na molekulu vody (str. 223), je takováto cesta velmi málo názorná. Ale je to cesta, která poskytuje skutečnosti nejbližší, a tedy nejpravdivější obraz, jaký si o uspořádání vazeb ve víceatomových částicích můžeme utvořit.

Velmi úspěšně byla tato metoda aplikována na komplexní částice. Úplný popis tohoto postupu, zejména jeho matematické stránky, překračuje rozsah našeho výkladu a nemůže zde být uveden. Můžeme však naznačit jeho základní myšlenky a ukázat, k jaké představě o vazbě v koordinačních sloučeninách vede.

Prvým krokem při aplikaci metody MO-LCAO na komplexní částici je sdružení výchozích orbitalů ligandů (jejich lineárních kombinací) do takových uskupení, která jsou k operacím symetrie příslušejícím grupě symetrie, do které patří daná komplexní částice, buď symetrická, nebo antisymetrická. Říkáme, že z původních orbitalů ligandů vytváříme tzv. *skupinové orbitály*. Na pravé straně obr. 25-12 je tento postup ukázán pro oktaedrickou komplexní částici obecného vzorce MeL_6 (Me je středový atom a L – ligand). Je vidět, že šest nezávislých orbitalů ligandů, připravených vytvořit šest donor-akceptorových vazeb σ se středovým atomem, se vzájemně kombinuje na šestici skupinových orbitalů. Podle chování k některým operacím symetrie grupy symetrie O_h (do které patří oktaedr) a podle jejich energie lze tyto skupinové orbitály rozdělit na dvakrát



Obr. 25-12. Diagram MO částice MeL_6 získaný klasickým postupem MO-LCAO. Oblasti vlnové funkce o kladném znaménku jsou šrafovány. Zaplnění orbitalů elektrony je třeba v diagramu doplnit podle kvality a oxidačního stavu středového atomu

degenerované orbitály e_g , třikrát degenerované orbitály t_{1u} a nede degenerovaný orbital a_{1g} . (Pro náš výklad postačuje vzít na vědomí uvedené značení a nezabývat se jeho významem.) Prostorové uspořádání skupinových orbitalů oktaedrické částice a jejich energie jsou znázorněny v pravé části obrázku.

Druhým krokem při řešení vazby v komplexní částici je předchozímu kroku zcela obdobné roztřídění AO středového atomu. Předpokládejme pro názornost, že jde např. o prvek prvé přechodné řady, konkrétně o atom železa. Orbitály $3d_{xy}$, $3d_{xz}$ a $3d_{yz}$ tvoří skupinu, kterou podle chování k operacím symetrie lze označit symbolem t_{2g} , orbitály $3d_{z^2}$ a $3d_{x^2-y^2}$ jsou dvojicí orbitalů e_g , orbital $4s$ je orbitalem typu a_{1g} a orbitály $4p_x$, $4p_y$ a $4p_z$ představují třikrát degenerovaný systém orbitalů t_{1u} . Z nákresů tvaru orbitalů na obr. 25-12 je vidět, že orbitály stejného značení u středového atomu a ve skupinových orbitalech ligandů skutečně vykazují shodné chování k operacím symetrie.

Vlastní vznik vazeb v komplexní částici si lze představit jako překryv orbitalů téže symetrie. Tento proces, přesně řečeno jenom jeho energetický průběh, je znázorněn ve střední části diagramu MO. Prostorové vyjádření tvaru vznikajících MO není pro pochopení tvorby vazeb v částici bezpodmínečně nutné a jelikož je graficky velmi náročné, na obr. 25-12 je neuvádíme. Dostatek informací poskytuje hladinový diagram MO. Můžeme z něj vyčíst, že trojice orbitalů t_{1u} středového atomu se překrývá s trojicí t_{1u} skupinových orbitalů ligandů za vzniku trojice vazebných t_{1u}^b a trojice protivazebných t_{1u}^* MO komplexní částice. Obdobně překryv obou orbitalů a_{1g} vytváří jeden vazebný orbital a_{1g}^b a jeden protivazebný orbital a_{1g}^* , a překryvem dvou dvojic orbitalů e_g vznikají dva vazebné orbitály e_g^b a dva protivazebné orbitály e_g^* . Pouze tři orbitály t_{2g} středového atomu se nemohou účinně překrýt s žádným ze skupinových orbitalů σ ligandů. To se v diagramu MO komplexu MeL_6 projevuje tím, že jejich energie zůstává v podstatě nezměněná a že zastávají úlohu nevazebných orbitalů.

Porovnáme-li diagram MO z obr. 25-12 s diagramem MO iontu $[Fe(CN)_6]^{4-}$ z obr. 25-6, zjistíme, že mezi nimi není principiální rozdíl. Nový způsob výkladu vazby nás však přesvědčuje o tom, že MO komplexní částice mají polycentrický charakter a vazba v částici je do značné míry kolektivizována.

Obdobným způsobem, jako byl ten, který jsme právě použili, by bylo možné vyjádřit i interakci π v uvedené komplexní částici. Viděli bychom, že orbitály t_{2g} by ztratily funkci nevazebných orbitalů a jejich překryv se skupinovými orbitály π ligandů by byl příčinou vzniku interakce typu π v komplexní částici. Diagram MO, vyjadřující obě interakce, je již značně komplikovaný a nepřehledný.

● Vazba v komplexech s nespécifikovanými donorovými atomy

V posledním dvacetiletí se velmi rozvinula chemie koordinačních sloučenin s nespécifikovanými donorovými atomy. Byla zkoumána vazba v těchto látkách, jejich reakce, struktura a vlastnosti. Některé z nich našly významné technické uplatnění.

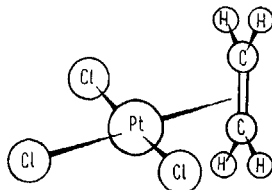
Doposud bylo připraveno několik set sloučenin tohoto typu. Poměrně značná část jich zároveň náleží do skupiny látek organokovových, poněvadž jsou v nich vytvořeny vazby mezi kovem a skupinou atomů uhlíku.

Na obr. 25-13 je znázorněna atomová konfigurace jedné z takovýchto komplexních sloučenin. Je to shodou okolností nejdéle známá látka tohoto typu – trichloro-(h^2 -ethylen)platnatan draselný, tzv. Zeisova sůl (Zeise, 1830). V komplexním aniontu této sloučeniny je přítomna vazba mezi středovým atomem Pt^{II} a molekulou ethenu (ethylenu), která nesměřuje k žádnému z obou atomů uhlíku této molekuly.

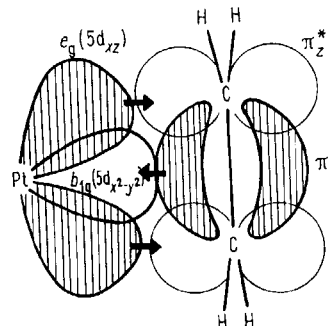
Jednoduchá představa o podstatě a příčině vazby v této komplexní částici je znázorněna

na obr. 25-14. Vazebný orbital π_z^b molekuly ethylenu, obsazený elektronovým párem, se překrývá s neobsazeným valenčním orbitalem b_{1g} (tj. $5d_{xz-yz}$) středového atomu¹⁾.

Překryvem vzniká dvojice nových orbitalů, z nichž jeden jako obvykle působí vazebně, neboť je umístěn energeticky níže než původní orbitály, a působení druhého je protivazebně.



Obr. 25-13. Atomová konfigurace komplexního aniontu Zeisovy soli



Obr. 25-14. Vazba mezi molekulou ethylenu a středovým atomem Pt^{II} v aniontu Zeisovy soli

Elektronový pár, původně přítomný na orbitalu ligandu, samozřejmě přechází do vzniklého vazebného orbitalu. Tím se prostorově posouvá směrem od ligandu ke středovému atomu a je příčinou vzniku donor-akceptorové vazby.

Současně s tímto procesem dochází k vytváření ještě dalšího pojítka, a to tak, že jeden z dvojice orbitalů e_g středového atomu, např. orbital $5d_{xz}$, obsazený elektronovým párem, se zpětně překrývá s orbitalem ligandu. Tak se obdobným mechanismem jako v předešlém případě tvoří další donor-akceptorová vazba, která však má prostorové uspořádání vazby π a elektronový pár se při jejím vzniku posouvá opačným směrem, tj. od středového atomu k ligandu.

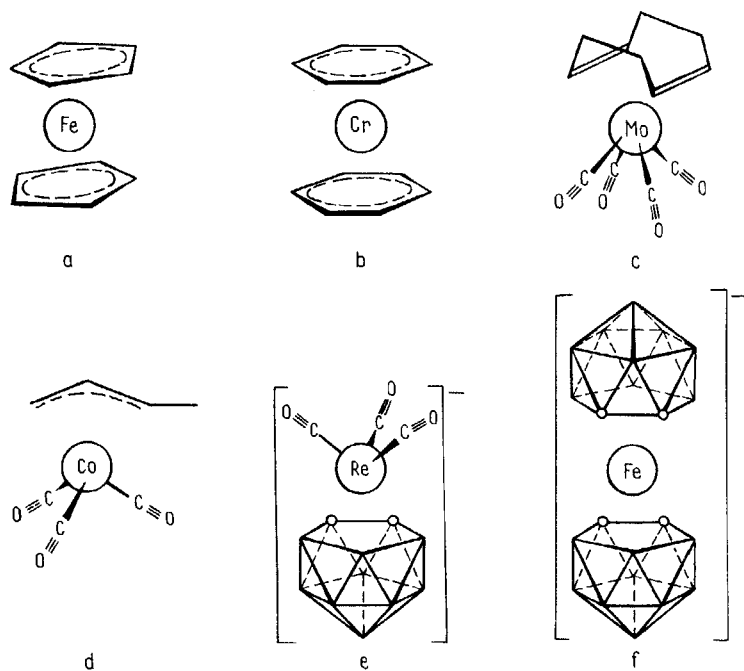
Lze říci, že molekula ethylenu vystupuje jako donor i akceptor elektronů – podél osy vazby elektronový pár poskytuje centrálnímu atomu a vně této osy jiný elektronový pár naopak od centrálního atomu přijímá.

V posledním období byla v odborné literatuře podrobněji probírána otázka, který z prázdných orbitalů ligandu se vlastně podílí na akceptaci elektronového páru středového atomu. Některé analýzy problému, výpočty a vyhodnocení změn délky vazeb, k nimž dochází v molekule ethylenu při jejím zabudování do komplexní částice, nasvědčuje tomu, že tímto orbitalem pravděpodobně není protivazebný orbital π_z^* , jak se dříve předpokládalo (obr. 25-14), ale spíše jsou to prázdné orbitály $3s$ obou atomů uhlíku.

Podobné uspořádání vazeb jako v Zeisově soli lze předpokládat i u všech ostatních látek s nespécifikovanými donorovými atomy. Jde v podstatě vždy o molekulové nebo iontové ligandy, které obsahují orbitály typu π (nejčastěji delokalizované) obsazené elektrony. Elektronová hustota z těchto orbitalů se přesouvá do vakantních orbitalů středového atomu, a tím vzniká vazebná interakce. Ta může, ale nemusí být doplněna zpětným přesunem jiných elektronových párů ze středového atomu do vhodně orientovaných vakantních orbitalů ligandu.

¹⁾ Ligandové pole v dané komplexní částici má tetragonální symetrii (pomineme-li skutečnost, že koordinační sféra je v důsledku přítomnosti dvojího druhu ligandu heterogenní) a čtyři orbitály $5d$ středového atomu na skupiny e_g , a_{1g} , b_{2g} a b_{1g} (str. 524). Valenční elektrony atomu Pt^{II} obsazují v základním stavu tyto orbitály takto: $(e_g)^4$, $(a_{1g})^2$, $(b_{2g})^2$, $(b_{1g})^0$.

Na obr. 25-15 jsou uvedeny některé zajímavé příklady sloučenin komplexního charakteru s nespécifikovanými donorovými atomy a schematicizovaně znázorněny atomové konfigurace molekul bis(h^5 -cyklopentadienyl)železnatého komplexu, bis(h^6 -benzen)chromu, (h^4 -1,5-cyklooktadien)-tetrakarbonylmolybdenu a (h^3 -2-butenyl)-trikarbonylkobaltného komplexu a iontů $[(h^5-C_2B_9H_{11})Re(CO)_3]^-$ a $[(h^5-C_2B_9H_{11})_2Fe]^-$.



Obr. 25-15. Komplexní sloučeniny a ionty s nespécifikovanými donorovými atomy.

- a) Bis(h^5 -cyklopentadienyl)železnatý komplex; b) bis-(h^6 -benzen)chrom;
 c) (h^4 -1,5-cyklooktadien)-tetrakarbonylmolybden; d) (h^3 -2-butenyl)-trikarbonylkobaltný komplex;
 e) ion $[(h^5-C_2B_9H_{11})Re(CO)_3]^-$; f) ion $[(h^5-C_2B_9H_{11})_2Fe]^-$

25.3 VLASTNOSTI KOORDINAČNÍCH SLOUČENIN

K nezávažnějším fyzikálně chemickým vlastnostem komplexních částic patří jejich stabilita – schopnost setrvávat bez porušení komplexní struktury v roztocích, popř. schopnost vznikat koordinačními procesy v soustavách obsahujících jejich stavební jednotky. Významná je též interakce komplexních částic s elektromagnetickým zářením, spojená s absorpcí záření o určitých vlnových délkách, a tím podmíněná barevnost těchto látek a struktura jejich absorpčních spekter. Pro poznání vazby v komplexních částicích má značný význam studium jejich magnetických vlastností.

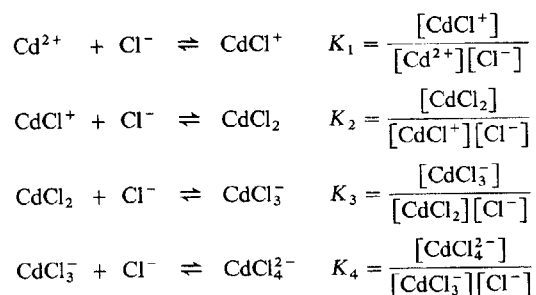
V teorii i praxi se uplatňují výsledky výzkumu chemických reakcí koordinačních sloučenin. Velmi intenzivně se rozvíjí studium koordinačních reakcí v biologických soustavách a při některých katalytických dějích.

S uvedenou problematikou se ve zjednodušené formě seznámíme v tomto oddíle.

● **Stabilita koordinačních sloučenin**

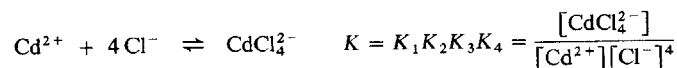
Zatímco stabilita jednoduchých sloučenin se vyjadřuje pomocí standardních slučovacích tepel nebo změnou Gibbsovy energie, provázejícími vznik sloučeniny z prvků, je u koordinačních sloučenin a jmenovitě u komplexních částic v nich obsažených obvyklé vyjadřovat termodynamickou pravděpodobnost jejich tvorby v roztocích změnou Gibbsovy energie, ke které dochází, když se komplexní částice tvoří nikoli z prvků, ale z výchozích stavebních jednotek – středových iontů a ligandů.

Rovnováha tvorby komplexních částic v roztocích se vyjadřuje rovnovážnými *konstantami komplexity (stability)*. Konstanta platná pro děj představovaný připojením nebo odtržením jediného ligandu se nazývá *konsektivní* (postupná nebo dílčí) rovnovážná konstanta. Například pro jednotlivé koordinace chloridového iontu na ion kadmenný jsou konsektivní konstanty stability definovány takto:



Hranaté závorky vyjadřují aktuální (skutečné, okamžité) rovnovážné koncentrace částic v nich uvedených. Rovnovážné konstanty stability jsou tedy konstantami koncentračními.

Souhrnný chemický děj, vznik komplexu s koordinačním číslem rovným v našem případě čtyřem, je vyjádřen celkovou konstantou komplexity, jež se rovná součinu všech čtyř konsektivních konstant stability:



Hodnoty celkových i konsektivních konstant komplexity získáváme z rozličných měření v systémech komplexotvorných částic. Slouží k výpočtu rovnovážných koncentrací komplexních částic v systémech známého složení a umožňují mnohé další početní bilance takových fyzikálně chemických dějů, jejichž součástí je tvorba komplexu, např. rozpouštění sraženiny v důsledku tvorby koordinační sloučeniny. Vztahy pro konstanty komplexity jsou též součástí kinetických rovnic systémů, ve kterých se na reakčním ději podílejí komplexní částice.

Hodnoty konstant komplexity sice obecně souvisejí s pevností vazeb ve vznikajících komplexních částicích, ale současně jsou velmi výrazně ovlivněny změnami provázejícími solvataci všech zúčastněných iontů molekulami rozpouštědla. Mezi hodnotami konstant komplexity a energií vazeb v komplexu proto není přímá úměrnost. Velikost každé konstanty stability je naopak velmi ovlivňována fyzikálně chemickými podmínkami měnicími solvataci, zejména teplotou a koncentrací elektrolytů i neelektrolytů přítomných v roztoku.

Konstanty stability v podstatě charakterizují termodynamickou pravděpodobnost vzniku komplexní částice v daném systému za daných podmínek. Avšak kromě toho má při vzniku i rozpadu komplexní částice významnou úlohu *aktivační energie*. Především je tomu tak tehdy, má-li tato energie velkou hodnotu. Často se stává, že komplexní částice, která je málo stabilní termodynamicky,

se přesto v roztoku nerozpadá, neboť rozpad částice se vyznačuje velkou hodnotou aktivační energie. Říká se pak, že termodynamicky málo stabilní komplexní částice se vyznačuje velkou kinetickou stabilitou.

● Spektra koordinačních sloučenin

Barevnost látek je, jak známo, známkou toho, že při interakci látky s viditelným polychromatickým elektromagnetickým zářením dochází k selektivnímu pohlcování tohoto záření v jedné nebo více oblastech jeho vlnových délek.

Fyzikální podstata absorpce elektromagnetického záření látkami může spočívat v uskutečnění různých konkrétních fyzikálních změn. Všechny však patří do skupiny procesů, při kterých stavební jednotky látky – molekuly, ionty nebo elektrony – mění svůj energetický stav. Zatímco energeticky chudé elektromagnetické záření velkých vlnových délek ($\lambda > 1000$ nm) se spotřebovává na zvýšení vibrační nebo rotační energie molekul, a naopak energeticky bohaté krátkovlnné záření ($\lambda < 100$ nm) vyzvedává elektrony z vnitřních hladin elektronového obalu atomů, souvisí absorpce viditelného světla s excitací valenčních elektronů. Kvantá viditelného elektromagnetického záření o vlnové délce 400 až 700 nm (tj. o vlnočtech v intervalu od 25 000 do 14 285 cm^{-1}) mají energii v rozmezí přibližně od 3,1 do 1,8 eV. Jestliže v látce energetický rozdíl mezi energeticky nejvyššími hladinami obsazenými elektrony a energeticky nejnižšími hladinami neobsazenými elektrony spadá alespoň v jediném případě do uvedeného intervalu energií, může po splnění některých dalších podmínek docházet při interakci látky s viditelným elektromagnetickým zářením k absorpci záření odpovídající vlnové délky. Absorpce přitom obvykle probíhá v širším intervalu vlnových délek, neboť přesné hodnoty energie obou hladin, mezi nimiž přeskakuje elektron, jsou poněkud neurčité („rozmazané“) v důsledku termického pohybu (vibrací) atomů. V absorpčním spektru látky proto pozorujeme přítomnost pásů, a nikoli jednotlivých čar.

U mnohých jednotlivých sloučenin je energetický rozdíl mezi základním stavem a stavy excitovanými větší než 4 až 5 eV. Takovéto látky se nám jeví jako bezbarvé, neboť viditelné světlo neabsorbují, excitaci jejich valenčních elektronů může vyvolat pouze ultrafialové záření obsahující fotony o velké energii.

U sloučenin přechodných kovů a u komplexních částic s iontem přechodného kovu jako středovým atomem je situace zcela jiná. Energetický rozdíl mezi orbitaly nd zčásti zaplněnými elektrony a orbitaly $(n+1)s$ nebo $(n+1)p$, popř. energetický rozdíl mezi ligandovým polem diferencovanými hladinami valenčních orbitalů d u komplexních částic, odpovídá energii fotonů viditelného elektromagnetického záření. Prosté i komplexní sloučeniny přechodných kovů jsou proto vesměs barevné látky. Při porovnávání skupin těchto sloučenin pozorujeme, že změny vazebné situace na středovém atomu jsou často provázány změnami barvy, jež jsou odrazem změn v uspořádání absorpčních spekter.

Typickou možností excitace, která je u koordinačních sloučenin nejčastější příčinou absorpce viditelného světla, je přenos elektronů mezi energeticky diferencovanými hladinami orbitalů d středového atomu – tzv. *přechod $d-d$* . U oktaedrických komplexu jde např. o přenos z energeticky nižší hladiny orbitalů t_{2g} na hladinu orbitalů e_g (str. 522). Vlnová délka absorbovaného světla přitom samozřejmě odpovídá energetickému rozdílu $\Delta(\mathcal{O}_h)$. Obdobně je tomu i u komplexních částic s koordinačními polyedry jiné symetrie.

Rozsáhlý experimentální materiál o přechodech $d-d$ v koordinačních sloučeninách dovoluje vyslovit jisté všeobecné poznatky o závislosti energetické diference orbitalů d (a tím i polohy absorpčních pásů přechodů $d-d$ ve spektrech komplexů) na oxidačních číslech středových atomů, na jejich atomových číslech, na symetrii koordinačního polyedru a na povaze ligandů:

1. Hodnoty $\Delta(\mathcal{O}_h)$, $\Delta(\mathcal{T}_d)$ a $\Delta(\mathcal{D}_{4h})$ obvykle rostou s rostoucí hodnotou oxidačního čísla středového atomu. Například $\Delta(\mathcal{O}_h)$ u komplexních částic kovů prvé přechodné řady se pro středové

atomy v oxidačním stavu II pohybuje v rozmezí od 0,93 do 1,55 eV (tj. v intervalu vlnových délek 1330 až 800 nm a vlnočtů 7 500 až 12 500 cm^{-1}) a pro středové atomy v oxidačním stavu III mezi hodnotami 1,75 a 3,1 eV (715 až 400 nm, 14 000 až 25 000 cm^{-1}).

2. Hodnoty $\Delta(\mathcal{C}_h)$, $\Delta(\mathcal{T}_d)$ a $\Delta(\mathcal{O}_{4h})$ se u středových atomů téže skupiny periodického systému prvků (při týchž hodnotách oxidačního čísla a týchž ligandech) zvětšují přechodem od prvku první přechodné řady k prvku druhé přechodné řady o 30 až 50 % a přechodem k prvku třetí přechodné řady o dalších 30 až 50 %. Dobrým příkladem je hodnota $\Delta(\mathcal{C}_h)$ u oktaedrických komplexů se středovým atomem v oxidačním stavu III a s elektronovou konfigurací valenční sféry $(t_{2g})^6 (e_g)^0$. Zatímco v komplexní částici $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ jsou energetické hladiny obou skupin orbitalů d od sebe vzdáleny asi o 2,85 eV (435 nm, 23 000 cm^{-1}), v izoelektronovém iontu $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ je rozdíl mezi hladinami větší, asi 4,2 eV (295 nm, 34 000 cm^{-1}) a u $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ dokonce 5,1 eV (245 nm, 41 000 cm^{-1}). Prvý z trojice komplexních iontů má absorpční pás v oblasti fialového světla, oba další absorbují v oblasti ultrafialové.

K oběma uvedeným obecným poznatkům je třeba připojit ještě další důležitá zjištění, která jsme uvedli již dříve:

3. Hodnota $\Delta(\mathcal{T}_d)$ činí za jinak stejných podmínek asi 40 až 50 % hodnoty $\Delta(\mathcal{C}_h)$ nebo $\Delta(\mathcal{O}_{4h})$.

4. Velikost energetické diference orbitalů d v ligandových polích všech symetrií velmi závisí na kvalitě ligandů. Formálním vyjádřením míry působení ligandu na systém orbitalů d je postavení ligandu ve spektrochemické řadě (str. 521).

Paradoxní nesporně je, že přechody d–d, které jsou nejčastěji příčinou absorpce viditelného světla komplexními sloučeninami, a tedy i příčinou barevnosti valné části těchto látek, jsou z hlediska tzv. výběrových spektroskopických pravidel procesy „zakázanými“. Pravděpodobnost jejich uskutečnění za předpokladu, že na vytvoření obou hladin, mezi nimiž přechází při absorpci světla elektron, se podílejí pouze orbitály d středového atomu, je nulová. Podíl orbitalů p a některých skupinových orbitalů ligandů na tvorbě MO komplexní částice a do jisté míry i vibrace skeletu atomů jsou příčinou toho, že přece jen se přechody d–d uskutečňují s určitou, i když nepříliš velkou pravděpodobností. Absorpce světla v důsledku přechodů d–d proto nikdy nebývá příliš intenzivní.

U komplexních částic se uplatňují ještě další typy elektronových přechodů, jsou však méně časté, a nebudeme se jimi proto zabývat.

● Magnetické vlastnosti komplexních částic

Paramagnetismus, projevující se tím, že látka je určitou silou vtahována do nehomogenního vnějšího magnetického pole, pozorujeme u komplexních sloučenin, které v souboru svých MO mají nepárové elektrony. Naopak u látek bez nepárových elektronů zjišťujeme velmi slabé vypuzování z magnetického pole (silou asi 100krát menší, než je síla vtahování v případě paramagnetismu). Tento jev se nazývá *diamagnetismus* látky.

Příčinou silového ovlivnění látky magnetickým polem v případě paramagnetismu je převážně interakce mezi spinem v látce přítomných nepárových elektronů a tímto vnějším nehomogenním magnetickým polem. Experimentální měření síly, jakou jsou látky vtahovány do uměle vytvářených nehomogenních magnetických polí potřebné struktury, může posloužit k určení počtu nepárových elektronů v látce a po přepočtu vede ke zjištění počtu nepárových elektronů přítomných v jediné komplexní částici. Nepárové elektrony jsou nejčastěji lokalizovány na její středový atom. Tento atom se často nazývá *paramagnetické centrum*.

Poněvadž uspořádání elektronů vznikající na středovém atomu komplexní částice v silných a slabých ligandových polích (str. 521) se v některých případech ruší počtem nepárových elektronů,

¹⁾ Uvedené hodnoty energie nejsou, přesně vzato, pouhou vzdáleností mezi energetickými hladinami. Je v nich obsažena i energie párování elektronů s opačnými spiny.

je zjištění přítomnosti a míry paramagnetismu látky velmi cennou experimentální metodou umožňující určit počet nepárových elektronů a vyslovit názor na způsob vazby v komplexní částici.

V tab. 25-3 je znázorněno uspořádání elektronů na středových atomech s jedním až s deseti elektrony na orbitalech d, tedy v systémech d^1 až d^{10} , v silném a slabém oktaedrickém ligandovém poli. Vyplyvá z ní, že systémy d^4 až d^7 mají v každé z obou situací jiné uspořádání. Magnetická měření mohou proto oba případy dobře experimentálně rozlišit.

Tabulka 25-3. Uspořádání d^1 až d^{10} systémů v silném a slabém ligandovém poli oktaedrické symetrie

Systém	Silné ligandové pole		Počet nepárových elektronů	Slabé ligandové pole		
	t_{2g}	e_g		t_{2g}	e_g	
d^1	↑		1 stejný	1	↑	
d^2	↑ ↑		2	2	↑ ↑	
d^3	↑ ↑ ↑		3	3	↑ ↑ ↑	
d^4	↑↓ ↑ ↑		2 různý	4	↑ ↑ ↑	↑
d^5	↑↓ ↑↓ ↑		1	5	↑ ↑ ↑	↑ ↑
d^6	↑↓ ↑↓ ↑↓		0	4	↑↓ ↑ ↑	↑ ↑
d^7	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑	1	3	↑↓ ↑↓ ↑	↑ ↑
d^8	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ ↑	2 stejný	2	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ ↑
d^9	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑	1	1	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑
d^{10}	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	0	0	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓

Magnetické chování komplexních částic bývá často komplikováno tím, že interakce spinu elektronu s vnějším magnetickým polem není jediným příspěvkem vyvolávajícím paramagnetické chování látky. Hlavně u středových atomů z druhé a třetí řady přechodných kovů se uplatňuje též interakce mezi magnetickým momentem vznikajícím v důsledku orbitálního pohybu elektronů a vnějším polem. Navíc v látkách, v jejichž struktuře nejsou jednotlivá paramagnetická centra dostatečně oddělena (spojují se např. přímou vazbou kov—kov nebo můstkovým ligandem), dochází k složitým interakcím mezi magnetickými momenty jednotlivých center a výsledné magnetické chování látky je pak superpozicí řady efektů. Nicméně právě tyto složitosti magnetického chování látek jsou zdrojem dalších informací o jejich vnitřní struktuře.

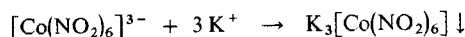
● Rozdělení reakcí koordinačních sloučenin

Reakci koordinační sloučeniny se rozumí jakýkoliv chemický děj, v němž jako reaktant vystupuje koordinační sloučenina. Při ještě širším chápání tohoto pojmu můžeme za reakci koordinační sloučeniny označit i takový děj, ve kterém komplexní částice buď jen přechodně vzniká, nebo je jeho produktem.

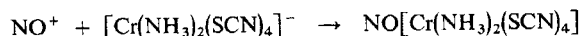
Reakce koordinačních sloučenin, resp. jejich jednotlivé kroky lze nejlépe klasifikovat podle toho, jaký je rozsah změn atomové a elektronové konfigurace částice a na které části komplexní částice jsou tyto změny lokalizovány.

1. Nejmenším změnám podléhá struktura komplexní částice tehdy, když se při reakci mění pouze její vnější koordinační sféra; když např. dochází ke změně kompenzujícího iontu, mění se solvatace částice molekulami rozpouštědla, asociace komplexních částic v roztoku nebo jejich

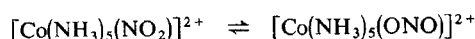
uložení v mřížce tuhé látky. Příkladem reakce tohoto typu je vyloučení žluté sraženiny hexanitrokobaltitanu draselného nebo amonného, když se k vodnému roztoku hexanitrokobaltitanu sodného přidá draselná nebo amonná sůl:



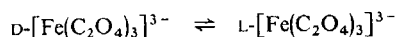
Hexanitrokobaltitanový ion se při tomto ději zbavuje své solvatační sféry a zabudovává se do mřížky tuhé látky. Dochází přitom jen k malým a nepodstatným změnám délky vazeb v komplexní částici. Jiným příkladem je reakce, kdy se z vodného roztoku tzv. Reineckovy soli – diammin-tetrakis(thiokyanato)chromitanu amonného – po vnesení kationtů některých kovů nebo nitrosylového kationtu vylučují analyticky významné barevné „reineckáty“:



2. Velmi malé změny konfigurace komplexních částic zaznamenáváme, když částice podléhají izomeračním dějům. Za izomeraci lze považovat všechny intramolekulární změny struktury komplexní částice, které se neprojevují změnou jejího stechiometrického složení. Známá je izomerační reakce přeměny nitrokomplexu na nitritokomplex:



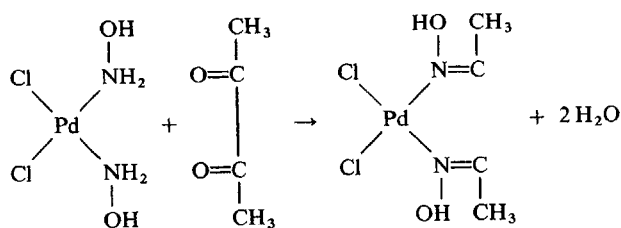
V ligandu NO_2^- dochází ke změně donorového atomu. Ačkoliv do této skupiny reakcí formálně patří i mnohé další izomerační reakce (str. 154), např. u iontu tris(oxalato)železitanových reakce



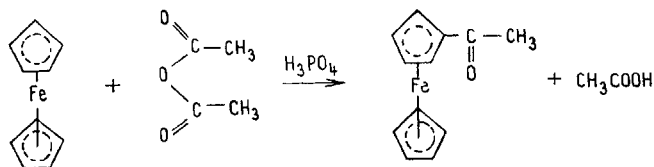
je takovéto jejich zařazení často velmi problematické, protože skutečný mechanismus průběhu těchto reakcí bývá složitější a uplatňují se v něm kroky, které poznáme v dalších bodech tohoto třídění. Například v uvedeném případě dochází při průběhu racemizační reakce tris(oxalato)železitanového iontu obojím směrem nejprve k odpoutávání chelátových ligandů jedním nebo i oběma donorovými atomy a po přechodném obsazení volných míst koordinačního polyedru molekulami rozpouštědla se znovu koordinují původní ligandy za uzavření tří chelátových cyklů.

3. Změnou počtu elektronů komplexní částice jsou provázány všechny oxidačně-redukční reakce koordinačních sloučenin. Rozličné mechanismy přenosu elektronů mezi reaktanty nebo mezi substrátem a elektrodou jsme poznali při popisu elementárních reakčních kroků (str. 190). Jen zřídka je oxidace nebo redukce komplexní částice prostým přenosem elektronu. Příkladem tak jednoduchých dějů jsou pravděpodobně oxidace iontů $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ a $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ na $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ a $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ a samozřejmě i opačně probíhající redukce. Ve většině oxidačně-redukčních reakcí komplexních iontů je i samotný proces oxidačně-redukčního děje komplikovanější a navíc mu mohou předcházet nebo po něm následovat reakce, jako je např. atak ligandu na středový atom, eliminace určitých skupin atomů nebo vzájemné reakce ligandů.

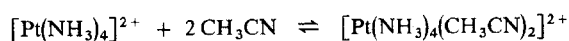
4. Významná je skupina reakcí, při nichž místem v komplexní částici, které podléhá hlavní a největší vazebné změně, je některý z atomů ligandů. Pěkným příkladem reakce tohoto typu jsou interakce palladnatého komplexu s diketony



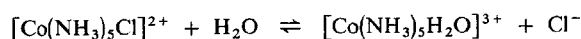
a ferrocenu s acetanhydridem:



5. Nejběžnější jsou u komplexních částic reakce, při nichž vazebné změny postihují středový atom, čímž se často mění i sama podstata uspořádání v dané komplexní částici. Jsou to především samotné reakce vzniku nebo zániku komplexní částice koordinací ligandů na středový atom, popř. rozpadem komplexu na výchozí stavební jednotky. Patří sem i adice dalších ligandů na již existující komplexní částici i opačné děje, např.

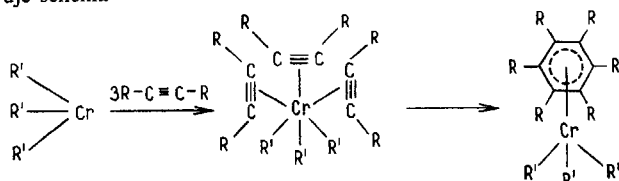


a substituční reakce, probíhající různým mechanismem (str. 192), např.

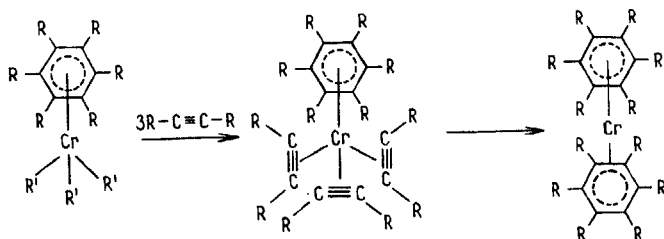


Chceme-li klasifikovat určitou úhrnnou chemickou reakci komplexní sloučeniny, musíme podrobně znát její mechanismus. Každý z kroků tohoto mechanismu lze zařadit do některé z uvedených pěti skupin. Zařazuje-li se reakce bez znalosti jejího skutečného mechanismu, je klasifikace provedená na základě pouhého porovnání výchozího a konečného stavu děje jen čistě formální.

Jako ukázka složitosti průběhu reakce může posloužit příklad reakce substituovaného ethinu s triarylochremem. V její prvé fázi dochází k adici tří molekul ethinu na středový atom Cr (v podstatě lze tento děj chápat jako substituci, protože molekuly ethinu při své postupné koordinaci vytlačují molekuly rozpouštědla). Pak následuje vzájemná reakce dvěma atomy C koordinovaných molekul ethinu za vzniku šesti atomů C koordinované molekuly substituovaného benzenu. Sám tento děj má svůj vlastní mechanismus, který dosud nebyl prostudován. Uvedenou sekvenci reakce vyjadřuje schéma



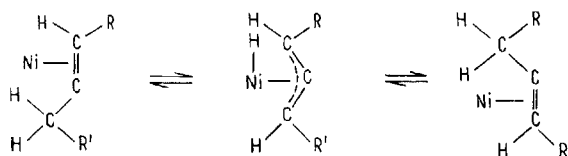
V dalších krocích jsou novými třemi molekulami ethinu vytěsněny z koordinační sféry tři arylové skupiny R' za současné redukce středového atomu chromu na oxidační stav 0. Potom vzniká vzájemnou reakcí ligandů druhá molekula substituovaného benzenu. Produktem reakce je substituovaný bis(h⁶-benzen)chrom:



● Příklady některých technicky významných reakcí koordinačních sloučenin

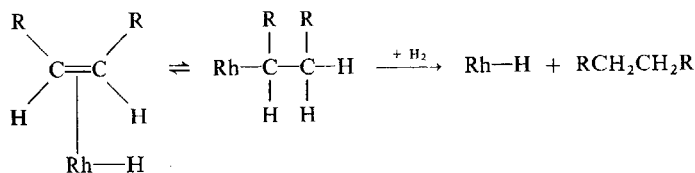
Chemie koordinačních sloučenin má zcela mimořádný teoretický i praktický význam. Je základem valné části biochemických procesů probíhajících ve veškeré živé hmotě. V přítomné době se intenzivně studuje možnost využití koordinačních sloučenin v řadě chemických technologií. Přitom mnohé průmyslově realizované syntézy jsou založeny na katalytických dějích, v nichž hlavní úlohu má vznik koordinačních sloučenin a jejich chemické změny. To platí především u některých organických technologií. Uvedeme stručně příklady atraktivních katalytických procesů z této oblasti, které již jsou průmyslově využívány nebo se s jejich využitím počítá v budoucnosti.

Izomerační reakce alkenů spočívající v tom, že v molekule migruje po řetězci dvojná vazba, nebo v tom, že dochází k izomeraci *cis-trans* alkenů, mohou být katalyzovány hydridy nebo hydridokomplexy některých kovů (Rh, Fe, Ni aj.). Mechanismus děje spočívá v tom, že alken vytvoří přechodně (h^2 -alken)nikelnatý komplex se středovým atomem Ni^{II} . Jeden z atomů vodíku molekuly alkenů přejde jako ligand na středový atom a zbylý skelet alkenů se pak již poutá jako h^3 -alken. Zpětným přechodem atomu vodíku na alken a uvolněním alkenů substitucí vzniká volná molekula alkenů s dvojnou vazbou posunutou o jeden článek řetězce. Zjednodušeně, bez znázornění ostatních ligandů, je tento proces vyjádřen schématem



Velmi obdobný je i mechanismus izomerace *cis-trans*.

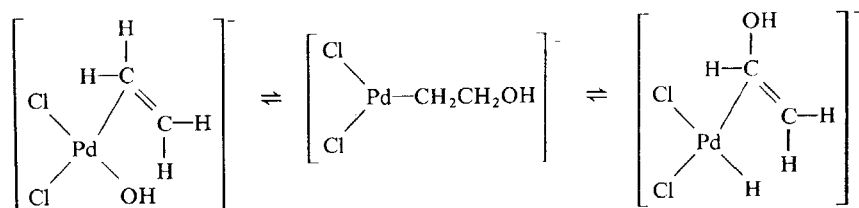
Některé komplexy Ru, Rh, Pd, Ir, Ni a jiných kovů jsou schopné katalyzovat *hydrogenaci alkenů*. Mechanismus katalyzované reakce naznačuje zjednodušeně toto schéma:



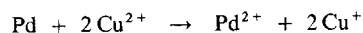
Alken se nejprve jako h^2 -alken koordinuje na středový atom. Krokem nazývaným *inzerce* pak vstoupí do vazby Rh^I-H celá molekula alkenů. Vznikne tak alkyl poutaný vazbou σ na středový atom. Hned nato vstoupí do nově vzniklé vazby Rh^I-C molekula vodíku a vazbu přeruší. Uvolní z koordinační sféry molekulu alkanu a regeneruje původní katalyzátor.

Velmi zajímavý je předpokládaný mechanismus jednoho z nejstarších průmyslově využívaných procesů *oxidace ethylenu (a jiných alkenů) na aldehyd*. Reakce probíhá ve vodném roztoku chloridu palladnatého, chloridu měďnatého a chlorovodíku. V roztoku se tvoří komplexní ionty $[Pd^{II}Cl_4]^{2-}$, které reakcí s plynným ethylenem, uváděným do reakční směsi pod tlakem, poskytují v prvním reakčním kroku částici $[Pd^{II}Cl_3(h^2-C_2H_4)]^-$, jejíž struktura je zcela obdobná struktuře aniontu Zeisovy soli (str. 527). V druhém kroku reakce je hydrolytickou reakcí substituován jeden z chloridových iontů vzniklé částice molekulou vody. Ta však ztratí jeden ze svých protonů

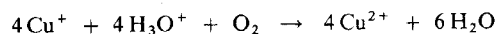
a vzniká tak nakonec komplex $[\text{Pd}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{OH})(\text{h}^2\text{-C}_2\text{H}_4)]^-$. Inzercí molekuly ethyleny do vazby Pd—OH je potom zahájen děj znázorněný schématem



Poslední z uvedených částic se rychle rozpadá za vzniku acetaldehydu CH_3CHO , elementárního palladia, chlorovodíku a chloridových iontů. Vzniklé palladium okamžitě podléhá oxidaci přítomnou solí měďnatou:



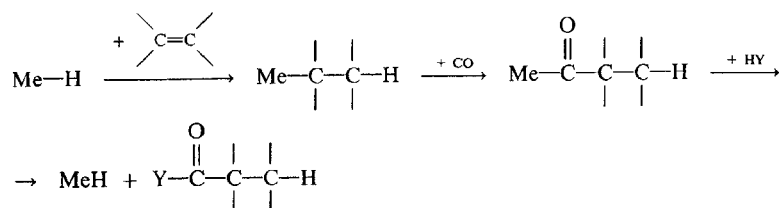
Měďná sůl se spontánně oxiduje vzduchem:



Ion Pd^{2+} je koordinován přítomnými ionty Cl^- a děj se opakuje.

V podstatě obdobnými katalytickými mechanismy probíhají i některé další průmyslově významné procesy, jmenovitě dimerace, oligomerace a polymerace molekul alkenů a dienů, popř. i cyklizace a kopolymerace těchto látek.

Mezi selektivními procesy zavádění kyslíku do uhlovodíkových řetězců mají významné místo reakce s účastí oxidu uhelnatého, tzv. *hydroformylace*. Při styku některých elementárních kovů se směsí H_2 , CO , alkenu a některých dalších látek pod tlakem se tvoří komplexní sloučeniny typu $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}]$, $[\text{Rh}(\text{CO})\text{H}(\text{PPh}_3)_3]$ ¹⁾, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ aj. Tyto látky mají klíčovou úlohu ve vlastním katalytickém mechanismu. Jeden z těchto poznaných sledů reakčních kroků si nyní uvedeme. Do vazby kov—vodík, znázorníme ji $\text{Me}-\text{H}$, vstoupí inzerčním mechanismem molekula alkenu. Hned poté, opět inzercí, vstoupí do nově vzniklé vazby kovu s uhlíkovým atomem molekula CO . Reakce je dokončena regenerací výchozího komplexu účinkem sloučeniny s aktivním vodíkem, kterou označíme HY . Celý uvedený děj je vyjádřen schématem



Podle toho, jaká sloučenina je použita ve funkci HY , vznikají jako konečné produkty reakce aldehydy, kyseliny, alkoholy, amidy kyselin, ketony nebo estery.

Velmi intenzívně se dnes zkoumá možnost technického využití katalytických reakcí, při nichž do koordinační sféry středového atomu vstupují molekuly O_2 nebo N_2 a jsou katalytickým procesem včleňovány do uhlovodíkových řetězců, nebo, v případě dusíku, jsou hydrogenovány za vzniku amoniaku, hydrazinu, alkylaminů apod.

¹⁾ Ph = fenyl.

26 Chemie přechodných kovů

Jako přechodné jsou označovány prvky zařazené v periodické tabulce ve skupinách 3A až 1B. V poslední době k nim bývají počítány i kovy ze skupiny 2B (Zn, Cd, Hg), ačkoli nespĺňují definici přechodného prvku. Podle definice je přechodným takový prvek, jehož atomy alespoň v jednom ze svých reálných oxidačních stavů (včetně oxidačního stavu 0) vykazují neúplně obsazení orbitalů d nebo f valenční sféry. Přitom za neúplně obsazení se považuje přítomnost jednoho až devíti elektronů na orbitalech d a jednoho až třinácti elektronů na orbitalech f.

Přechodné prvky, v jejichž valenční sféře nejsou přítomny neúplně obsazené orbitály f, bývají nazývány prvky bloku d (str. 158). Pokud mají neúplně zaplněné orbitály 3d, jsou to prvky první přechodné řady:

21Sc	22Ti	23V	24Cr	25Mn	26Fe	27Co	28Ni	29Cu	30(Zn)
------	------	-----	------	------	------	------	------	------	--------

Je-li součástí jejich valenční sféry neúplně obsazený soubor orbitalů 4d, jde o druhou přechodnou řadu:

39Y	40Zr	41Nb	42Mo	43Tc	44Ru	45Rh	46Pd	47Ag	48(Cd)
-----	------	------	------	------	------	------	------	------	--------

Elektrony neúplně obsazený systém orbitalů 5d mají prvky třetí přechodné řady:

57La	72Hf	73Ta	74W	75Re	76Os	77Ir	78Pt	79Au	80(Hg)
------	------	------	-----	------	------	------	------	------	--------

Přechodné prvky mající neúplně zaplněné orbitály f, popř. orbitály f, jejichž zaplňování bylo právě dokončeno, označujeme jako prvky bloku f. V případě souboru orbitalů 4f jde o tzv. lanthanoidy, prvky následující v periodickém systému po lanthanu:

58Ce	59Pr	60Nd	61Pm	62Sm	63Eu	64Gd	65Tb	66Dy	67Ho	68Er	69Tm	70Yb	71Lu
------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

Neúplně zaplnění orbitalů 5f je charakteristické pro skupinu tzv. aktinoidů, do níž se obvykle zahrnují, byť s určitými výhradami (viz dále), prvky následující v přirozené posloupnosti prvků po aktiniu:

90Th	91Pa	92U	93Np	94Pu	95Am	96Cm	97Bk	98Cf	99Es	100Fm	101Md	102No	103Lr
------	------	-----	------	------	------	------	------	------	------	-------	-------	-------	-------

Všechny prvky mající přechodný charakter jsou prvky kovové, a proto se běžně nazývají přechodné kovy.

26.1 OBECNÁ CHARAKTERISTIKA PŘECHODNÝCH KOVŮ

Přechodné kovy v elementárním stavu jsou většinou obtížně tavitelné a mechanicky značně pevné. Vysokým bodem tání a velkou mechanickou pevností se vyznačují především kovy ze střední části bloku d. Také jejich tepelná a elektrická vodivost je velká.

Z technického hlediska jsou přechodné kovy a jejich slitiny většinou typickými kovovými materiály. Chemicky tomu tak není, neboť až na kovy skupiny 3A nevykazují přechodné kovy dostatek elektropozitivity, jejich oxidy a hydroxidy nejsou vyhraněnými zásadami, a naopak mnohé z těchto sloučenin, zejména je-li kov ve vyšším oxidačním stavu, jsou amfoterní nebo kyselé.

Všeobecně platí, že oxidační stavy přechodných kovů jsou velmi proměnlivé a pestré, neboť atomy těchto prvků se stabilizují dosažením nejrůznějších nepravidelných elektronových konfigurací. Přihlédneme-li k existenci neběžných, výjimečných sloučenin přechodných kovů a zjednodušíme-li poněkud celou skutečnost, můžeme říci, že přechodným kovům jsou dostupné všechny nebo téměř všechny kladné oxidační stavy počínaje oxidačním číslem I a konče oxidačním číslem, které odpovídá číslu skupiny, do níž je prvek v periodickém systému zařazen. Mimoto jsou u přechodných kovů v některých jejich sloučeninách (vesměs komplexního charakteru) reálné dokonce i záporné oxidační stavy. Je samozřejmé, že přechodné prvky se od sebe liší jak stabilitou jednotlivých oxidačních stavů, tak i jejich frekvencí ve sloučeninách. Výklad stability oxidačních stavů přechodných kovů nebývá s výjimkou maximálních kladných oxidačních stavů jednoduchý, neboť obvykle nejde o prosté dosažení nějaké obecně inertní elektronové konfigurace.

Neúplné obsazení valenčních orbitalů d elektrony u přechodných kovů je hlavní příčinou značné variability jejich oxidačních stavů. Mimoto podmiňuje ještě další dva charakteristické rysy sloučenin přechodných kovů. Neúplně zaplněné orbitály d nebo f často obsahují nepárové elektrony. To se projevuje paramagnetismem takovýchto látek (str. 532). Navíc dochází v těchto systémech snadno k přechodům elektronů (str. 531) spojeným s absorpcí viditelného světla. S tím souvisí známá barevnost valné části sloučenin přechodných kovů, komplexních iontů atd.

Při celkovém pohledu na chemii přechodných kovů a jejich sloučenin si lze povšimnout, že tyto prvky, uspořádané v periodické tabulce, vykazují podobnost svých chemických vlastností jak v periodách, tak i ve skupinách. Podobnost vlastností přechodných prvků sousedících spolu v periodě je vyvolána malým rozdílem hodnot elektronegativity a poloměrů atomů nebo izosterních iontů. Podobnost vertikálně sousedících prvků ve skupinách je způsobena analogickou strukturou valenčních sfér těchto prvků. V bloku d prvků převládá podobnost vertikální až na výjimky, jako je triáda železa. Přitom platí, že nejvyhraněnější vlastnosti mají nejlehčí kovy z těchto skupin, tedy kovy první přechodné řady. V bloku f tvořeném lanthanoidy a aktinoidy jednoznačně převládá horizontální podobnost. Zcela extrémní je u lanthanoidů, mnohem méně patrná a řadou výjimek porušená je vzájemná podobnost prvků skupiny aktinoidů.

Uvedené skutečnosti budeme respektovat i při výkladu chemie přechodných kovů. Přechodné kovy budeme probírat po skupinách periodického systému. Lanthanoidy a aktinoidy vyložíme jako dva oddělené soubory prvků, přiřazující se ke skupině 3A a k jejím dvěma členům, lanthanu a aktiniu.

26.2 SKUPINA SKANDIA, LANTHANOIDY A AKTINOIDY

Skandium, yttrium, lanthan a aktinium jsou prvky skupiny 3A periodického systému. Vyznačují se elektronovou konfigurací valenční sféry $ns^2(n-1)d^1$. Se zřetelem k pozoruhodnému jevu výstavby vnitřních orbitalů f je třeba do skupiny navíc zařadit dalších 28 prvků.

Čtrnáct prvků následujících v přirozené řadě prvků po lanthanu zaplňuje (s určitými drobnými nepravidlostmi) orbitály 4f. Mají tedy konfiguraci $6s^2 5d^1 4f^1$ až 14 . Poněvadž obsazování

systemu orbitalů 4f, skrytého uvnitř atomů, nemá vliv na jejich vazebné možnosti, a naopak ta část valenční sféry, která způsob vazby u těchto atomů ovlivňuje, zůstává v podstatě nezměněna, jsou chemické vlastnosti lanthanoidů výrazně uniformní. Přitom všech čtrnáct prvků je vyslovenou analogií lanthanu.

Obdobně čtrnáct prvků následujících po aktiniu zaplňují vnitřní orbitály 5f, a jsou proto analogy aktinia. Poněvadž však u nich zaplňování podléhá velkým nepravidlostem, je podobnost těchto prvků s aktiniem v některých případech velmi nezřetelná. Mnohé z aktinoidů se blíží svými chemickými vlastnostmi prvkům v jiných skupinách periodického systému.

Charakteristickým rysem chemie skandia, yttria, lanthanu, lanthanoidů, aktinia a některých aktinoidů je to, že se dosti výrazně odchyluje od představy chemického chování typického přechodného kovu, jak jsme je popsali v předchozím oddíle. Tyto kovy jsou poměrně značně elektro- pozitivní (nejelektropozitivnější ze všech přechodných kovů) a elektronová konfigurace jejich valenční sféry se stabilizuje odtržením tří elektronů na konfiguraci vzácného plynu. Je tak dosaženo oxidačního stavu III. Ke stabilizaci jiným způsobem nedochází. Pouze u lanthanoidů a aktinoidů jsou poměrně stále i jiné oxidační stavy než III. Tedy u prvků skupiny 3A chybí proměnlivost oxidačních stavů charakteristická pro přechodné kovy. Poněvadž při oxidačním stavu III je u skandia, yttria, lanthanu a aktinia dosaženo konfigurace vzácného plynu a jejich valenční orbitály d jsou prázdné, nejsou sloučeniny těchto prvků barevné ani paramagnetické. I tím se tyto prvky odlišují od typických přechodných kovů.

● Skandium

Jeho atomy mají elektronovou konfiguraci valenční sféry $4s^2 3d^1$. Při vytváření vazby se stabilizují odtržením tří elektronů na konfiguraci argonu a dosahují oxidačního stavu III.

I když v rámci skupiny je skandium nejméně elektropozitivním prvkem, řadí se k málo ušlechtilým kovům. Snadno reaguje s vodou, vzdušným kyslíkem, oxidem uhličitým a kyselinami. Má výrazný sklon vytvářet iontové vazby a kovalentní polární vazby s velkým podílem iontovosti. Poměrně snadno tvoří též komplexní ionty a má v nich koordinační číslo 4 až 6. Jako donorové atomy se v těchto částicích uplatňují nejčastěji O a F.

Oxid skanditý Sc_2O_3 a hydroxid skanditý $Sc(OH)_3$ jsou amfoterní a ve skupině 3A nejméně bazické.

Fluorid, uhličitán, síran, fosforečnan a štavelan skanditý jsou málo rozpustné látky. Rozpustné soli skandité, např. dusičnan, snadno hydrolyzují a vznikají tak oxid-soli, hydroxid skanditý nebo oxid skanditý.

Technický význam sloučenin skandia je malý.

● Yttrium

Atomy yttria v základním stavu mají elektronovou konfiguraci valenční sféry $5s^2 4d^1$. Stejně jako skandium uvolňují velmi ochotně celou trojici valenčních elektronů, nabývají elektronové konfigurace kryptonu a dosahují oxidačního stavu III. Poněvadž je yttrium ještě elektropozitivnější než skandium, jsou jeho sloučeniny poměrně iontovější, oxid a hydroxid jsou bazičtější a elementární yttrium je ještě méně ušlechtilé než skandium.

Sloučeniny yttria, zejména Y_2O_3 (tzv. yttriový granát) našly významné použití v elektrotechnice (mikrovlnná technika, lasery) a v jaderné technice (moderátory).

● Lanthan a lanthanoidy

Dalším prvkem skupiny 3A je lanthan s elektronovou konfigurací valenční sféry $6s^2 5d^1$. Nabývá stabilního oxidačního stavu III a svým chováním se neliší od předchozí dvojice prvků. Jeho oxid a hydroxid jsou však již velmi silně bazické a zcela postrádají amfoterní charakter. Jsou

proto také velmi dobře rozpustné ve vodě. Poněvadž kation lanthanitý má elektronovou konfiguraci xenonu, jsou lanthanité soli vesměs bezbarvé a diamagnetické. Lanthanité ionty jeví jen malou tendenci k tvorbě komplexních částic.

Elektronové konfigurace atomů lanthanoidů, tedy čtrnácti prvků následujících po lanthanu a lanthanu chemicky velmi příbuzných, jsou spolu s konfiguracemi vznikajícími při dosažení poměrně stálých oxidačních stavů uvedeny v tab. 26-1.

Tabulka 26-1. Elektronové konfigurace atomů lanthanoidů a vyjádření stability jejich oxidačních stavů

Prvek	Elektronová konfigurace valenční sféry			Oxidační stav		
	4f	5d	6s	II	III	IV
$_{57}\text{La}$	0	1	2		○*)	
$_{58}\text{Ce}$	2	0	2		○	○
$_{59}\text{Pr}$	3	0	2		○	○
$_{60}\text{Nd}$	4	0	2		○	
$_{61}\text{Pm}$	5	0	2		○	
$_{62}\text{Sm}$	6	0	2	○	○	
$_{63}\text{Eu}$	7	0	2	○	○	
$_{64}\text{Gd}$	7	1	2		○	
$_{65}\text{Tb}$	9	0	2		○	○
$_{66}\text{Dy}$	10	0	2		○	
$_{67}\text{Ho}$	11	0	2		○	
$_{68}\text{Er}$	12	0	2		○	
$_{69}\text{Tm}$	13	0	2	○	○	
$_{70}\text{Yb}$	14	0	2	○	○	
$_{71}\text{Lu}$	14	1	2		○	

*) Velikost kroužků kvalitativně odpovídá stabilitě uvedeného oxidačního stavu.

Z tabulky vyplývá, že kromě hlavního oxidačního stavu III se u lanthanoidů vyskytují oxidační stavy II (u Sm, Eu, Tm a Yb) a IV (u Ce, Pr a Tb). Opět je potvrzována správnost již dříve uvedeného poznatku, že poměrně stále jsou z poloviny a úplně zaplněné skupiny degenerovaných orbitalů. Kladné oxidační stavy jsou charakterizovány výskytem elektronových konfigurací f^7 a f^{14} , jakož i f^0 . Vznikají i tehdy, musí-li být přitom poněkud porušen výstavbový princip nebo dosaženo jiného oxidačního stavu než III.

Poněvadž lanthanoidy mají neúplně obsazený systém orbitalů 4f umístěný hlouběji v elektronovém obalu atomu a vnější část valenční sféry, rozhodující o rozměrech atomu, je naopak neměnná, pozorujeme při postupu v řadě prvků od lanthanu až k luteciu, že poloměry jejich atomů a iontů ($3+$) se nejen nezvětšují, ale naopak poněkud zmenšují. To proto, že se vzrůstem náboje jádra je elektronový obal, jmenovitě jeho vnější část, lokalizován blíže k jádru. Jev jsme již dříve uvedli jako tzv. *lanthanoidovou kontrakci* (str. 123).

Typická je pro skupinu lanthanoidů výrazná uniformita jejich chemických i fyzikálních vlastností. Svým chemickým chováním se velmi blíží lanthanu. Stejně jako lanthan poskytují tyto kovy při spálení na vzduchu oxidy typu Me_2O_3 ; výjimkou je cer, tvořící CeO_2 .

Jsou neušlechtilé, značně reaktivní a mají pro svou výraznou elektropozitivitu sklon tvořit převážně iontové vazby. V jejich vzájemných slitinách a ve slitinách s jinými kovy se tvoří vazba kovová.

Oxidy a hydroxidy těchto kovů jsou silně bazické.

Atomy lanthanoidů v oxidačním stavu III obsahují většinou nepárové elektrony, a jsou proto paramagnetickými centry. U praseodymu, neodymu, promethia a samaria a u dysprosia, holmia, erbia a thulia je přítomnost nepárových elektronů též příčinou barevnosti jejich sloučenin.

Komplexotvornost lanthanoidů není sice jejich výraznou vlastností, ale komplexy vytvářejí; mají v nich dokonce vysoká koordinační čísla (6 až 9), avšak stabilita těchto komplexních částic bývá malá.

Technický význam lanthanu a lanthanoidů (difúzně se vyskytujících v zemské kůře, a proto velmi vzácných a obtížně připravitelných¹⁾) byl v minulosti mizivý. Nyní jejich uplatnění dosti rychle vzrůstá. Lanthanoidy se používají jednak v elementárním stavu, např. v metalurgii (str. 473), jednak ve formě sloučenin. Oxidy některých lanthanoidů jsou složkami keramických materiálů a skel, popř. se používají k jejich barvení. Další sloučeniny lanthanoidů se uplatnily v katalýze, v elektrotechnice a elektronice (ultrafialové, viditelné a infračervené lasery, barevné obrazovky aj.).

● Aktinium a aktinoidy

Aktinium je radioaktivní prvek vyskytující se v přírodě v nepatrném množství v uranových rudách. Vzniká v nich rozpadem protaktinia, které zase vzniká radioaktivním rozpadem thoria. Chemicky je velmi příbuzné s lanthanem. Má elektronovou konfiguraci valenční sféry $7s^2 6d^1$ a stabilizuje se dosažením oxidačního stavu III za vzniku elektronové konfigurace radonu. Jeho sloučeniny jsou vysloveně iontové. Oxid i hydroxid patří k nejbazičtějším látkám vůbec.

Z prvků následujících v přirozené řadě za aktiniem — aktinoidů — se v přírodě vyskytuje ještě thorium, protaktinium a uran. I tyto prvky jsou radioaktivní. Ostatní aktinoidy, tzv. *transurany*, se v přírodě nevyskytují a byly připraveny jadernými reakcemi.

Jak již bylo uvedeno, je skupina aktinoidů z hlediska chemických vlastností mnohem méně uniformní než lanthanoidy. Uvolňování elektronů a vytváření stabilních elektronových konfigurací je značně nepravidelné. Přitom tendence poskytovat valenční elektrony do vytvářených vazeb a dosahovat vysokých kladných oxidačních stavů je u některých aktinoidů velká a do značné míry souvisí i s jejich značnou elektropozitivitou. Přehled více či méně stabilních oxidačních stavů aktinoidů podává tab. 26-2. Jak vidíme, thorium je nejstálejší v oxidačním stavu IV, a proto se řadí svým chemickým chováním k prvkům skupiny 4A; obdobně protaktinium s poměrně velmi stálým oxidačním stavem V se přimyká ke skupině 5A a uran, běžně se vyskytující v oxidačním stavu VI, bývá často zařazován do skupiny 6A. Také u neptunia a plutonia existuje vztah ke skupině 7A a projevuje se tím, že u nich může být dosaženo oxidačního stavu VII. Další prvky následující v přirozené řadě po plutonu mají opět chemicky velmi blízko k aktiniu, a jsou tedy typickými představiteli aktinoidů. Také u aktinoidů se zmenšují poloměry izosterních iontů v přirozené řadě prvků, jde o tzv. *aktinoidovou kontrakci*.

Všechny aktinoidy v elementárním stavu jsou velmi elektropozitivní a neušlechtilé kovy, reagující se vzduchem i s vodou. Chemie nižších oxidačních stavů aktinoidů je chemií iontových sloučenin. Pro vyšší oxidační stavy je charakteristická tvorba oxoaniontů s výraznějším uplatněním kovalentní vazby. Běžná je u aktinoidů tvorba komplexních částic; středové atomy v nich mají velká koordinační čísla, obdobně jako u lanthanoidů, ale tyto komplexy nejsou příliš stabilní. Čistě chemické uplatnění v technické a průmyslové praxi není u aktinoidů s výjimkou některých sloučenin uranu a thoria velké. Avšak zcela mimořádný význam i uplatnění mají aktinoidy —

¹⁾ Promethium se v přírodě nevyskytuje a bylo připraveno uměle.

ať již v elementární formě, nebo ve formě sloučenin — v jaderném inženýrství a jaderné energetice, v lékařství, biologii a biochemii, v zemědělství i v řadě dalších oborů vědy a techniky.

Tabulka 26-2. Elektronové konfigurace atomů aktinoidů a vyjádření stability jejich oxidačních stavů

Prvek	Elektronová konfigurace valenční sféry			Oxidační stav						
	4f	5d	6s	II	III	IV	V	VI	VII	
⁸⁹ Ac	0	1	2		○*)					
⁹⁰ Th	0	2	2	○	○	○				
⁹¹ Pa	2	1	2		○	○	○			
⁹² U	3	1	2		○	○	○	○		
⁹³ Np	4	1	2	○	○	○	○	○	○	
⁹⁴ Pu	5	1	2	○	○	○	○	○	○	
⁹⁵ Am	6	1	2	○	○	○	○	○		
⁹⁶ Cm	7	1	2		○	○				
⁹⁷ Bk	8	1	2		○	○				
⁹⁸ Cf	9	1	2	○	○					
⁹⁹ Es	10	1	2	○	○					
¹⁰⁰ Fm	11	1	2	○	○					
¹⁰¹ Md	12	1	2	○	○					
¹⁰² No	13	1	2	○	○					
¹⁰³ Lr	14	1	2		○					

*) Velikost kroužků kvalitativně odpovídá stabilitě uvedeného oxidačního stavu.

26.3 SKUPINA TITANU

Tuto skupinu tvoří prvky titan, zirkonium a hafnium. Chemickým chováním a elektronovou konfigurací se k ní přimyká aktinoid thorium a zřejmě je jejím členem i prvek s atomovým číslem 104 — kurčatovium. O thoriu jsme se zmínili při výkladu chemie aktinoidů a uměle připravené kurčatovium je prozatím chemicky zcela bezvýznamné, proto se zde uvedenými dvěma prvky nebudeme zabývat.

Skupině titanu přísluší v periodickém systému prvků označení skupina 4A. Její prvky mají elektronovou konfiguraci valenční sféry $ns^2(n-1)d^2$. Mohou se proto stabilizovat odtržením čtyř elektronů na elektronovou konfiguraci vzácných plynů a dosahovat maximálního oxidačního stavu IV, který je u všech tří prvků hlavním oxidačním stavem. Z trojice těchto prvků nejsnáze vytváří nižší oxidační stavy a dokonce i stavy záporné titan. Prokazuje tak svou příslušnost ke skupině přechodných kovů. Zirkonium a hafnium mají vzájemně velmi podobné chemické chování. Oba prvky jsou totiž přibližně stejně elektropozitivní, oba stejně neochotně nabývají oxidačních stavů nižších než IV a poloměry atomů Zr^{IV} a Hf^{IV} jsou si velmi blízké.

Oxidační stav IV je absolutní hodnotou příliš vysoký, aby mohl být realizován vysloveně iontovou vazbou. Vazby vytvářené titanem jsou proto vazbami převážně kovalentními. Ionťovost obdobných vazeb zirkonia a hafnia je zřetelně vyšší.

Značná elektropozitivnost titanu, zirkonia a hafnia se projevuje tím, že jsou v elementárním stavu málo ušlechtilé. Přitom je pozoruhodné, že všechny tři kovy, ačkoli by měly reagovat i s vodou, se velmi obtížně rozpouštějí v kyselinách. Příčinu je třeba vidět v kinetických zábranách mechanismu rozpouštění a v pasivaci povrchů kovů. Svědčí o tom to, že odolnost konkrétního kovového materiálu velmi závisí na jeho čistotě a na mechanickém zpracování povrchu.

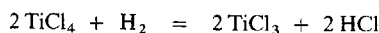
● Titan

Atomy titanu mají elektronovou konfiguraci valenční sféry $4s^2 3d^2$ a mohou nabývat oxidačních stavů IV, III, II, 0, -I a -II. Stálý je pouze oxidační stav IV s elektronovou konfigurací vzácného plynu argonu a formálně prázdnými orbitaly d (konfigurace d^0).

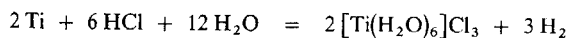
V běžných jednoduchých sloučeninách se atomy Ti^{IV} poutají k vazebným partnerům čtyřmi kovalentními tetraedricky orientovanými vazbami (hybridizace D^3S). Příkladem je vazba v molekule $TiCl_4$. Atomy Ti^{IV} mohou být i šestivazné. Šestice vazeb σ je přitom orientována oktaedricky (hybridizace $D^2 SP^3$). Tuto strukturu má např. ion $[TiCl_6]^{2-}$. Jen výjimečně jsou atomy Ti^{IV} pětivazné; pokud k této neběžné koordinaci dochází, má koordináční polyedr tvar trigonální bipyramidy (hybridizace DSP^3). V několika případech mají atomy Ti^{IV} koordináční číslo 7 nebo 8. Jde o komplexní částice, v nichž jsou ligandy ionty F^- , popř. O^{2-} .

Obdobnými způsoby jako atomy Ti^{IV} se vážou i atomy Ti^{III} (elektronová konfigurace d^1). Atomy Ti^{II} (konfigurace d^2) bývají koordinovány téměř výhradně oktaedricky, stejně jako velmi nestálé a jen v komplexních částicích existují atomy Ti^0 (konfigurace d^4), Ti^{-I} (konfigurace d^5) a Ti^{-II} (konfigurace d^6).

Sloučeniny Ti^{IV} jsou až na výjimky bezbarvé a diamagnetické. Sloučeniny titanu v nižších oxidačních stavech jsou barevné (modré, fialové, hnědé), paramagnetické a vždy velmi snadno oxidovatelné na sloučeniny Ti^{IV} . Redukce Ti^{IV} na nižší oxidační stavy vyžaduje naopak použití silných redukadel:



Reaktivita elementárního titanu je zejména při vyšších teplotách značná. Titan reaguje s vodíkem, kyslíkem, halogeny, dusíkem, uhlíkem, křemíkem a borem za vzniku binárních sloučenin, z nichž mnohé jsou velmi pevné, tvrdé a tepelně odolné látky. Spalováním kovového titanu v kyslíku vzniká TiO_2 , avšak při určitých podmínkách spalování se tvoří i řada nižších oxidů. V kyselinách se titan rozpouští neochotně, zvláště je-li čistý a jeho povrch je mechanicky vyleštěn. Reakcí s kyselinou chlorovodíkovou za nepřístupu kyslíku vzniká sůl Ti^{III} :



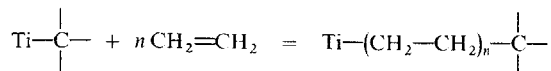
Produktem oxidace kovového titanu kyselinou dusičnou je hydratovaný oxid titaničitý. Titan se dále rozpouští i v kyselině fluorovodíkové (vznikají fluorokomplexy Ti^{III} a Ti^{IV}) a v horké koncentrované kyselině sírové (tvoří se $TiOSO_4$, zředěním se vylučuje TiO_2 v hydratované formě). Odolává však působení roztoků a tavenin hydroxidů alkalických kovů.

Oxid titaničitý je málo bazický. Titaničitany poskytuje pouze s oxidy alkalických kovů. Tvorba komplexních sloučenin není u titanu výrazná. Snadno se koordinuje ligandy F^- , O^{2-} , SO_4^{2-} aj. Byla popsána i řada nižších oxidů, které se vyznačují barevností a složitou krystalovou mřížkou, obsahující atomy Ti v nižších oxidačních stavech.

Prvé organokovové sloučeniny titanu byly izolovány a identifikovány teprve před třiceti lety. Až dosud byly popsány látky, v nichž titan vykazuje oxidační stav IV, III a II. Jsou to sloučeniny obecných vzorců R_4Ti , R_3Ti a R_2Ti , kde R je alkyl nebo aryl. Část ze skupin R v molekule typu R_4Ti ovšem může být nahrazena halogenem, alkoxylovou skupinou apod. Proto např. kromě $(C_6H_5)_4Ti$ existuje i $(C_6H_5)_3Ti(OCH_2CH_2CH_3)$ a kromě $(CH_3)_4Ti$ též $(CH_3)_2TiCl_2$ atd. Organokovové sloučeniny typu R_3Ti a R_2Ti jsou podstatně méně stálé a méně běžné než sloučeniny typu

R₄Ti. Poměrně dobrou stabilitu vykazují organokovové sloučeniny s nespécifikovanými donorovými atomy uhlíku, např. [(h⁵-C₅H₅)₂Ti] a [(h⁵-C₅H₅)₂Ti]Br₂. Všeobecně jsou však organokovové sloučeniny titanu extrémně snadno hydrolyzovatelné na vazbě Ti—C, a pokud obsahují atom Ti v nižším oxidačním stavu, okamžitě se oxidují při styku se vzduchem.

Velký význam má intermediární tvorba vazeb Ti—C v klasické Zieglerově–Nattově katalyzované polymeraci alkenů. Jde o děj, při němž do vazby Ti—C vstupují inzerčním mechanismem další a další molekuly ethenu za vzniku rozsáhlého lineárního uhlikatého řetězce:



Při tomto heterogenně nebo i homogenně realizovaném výrobním procesu se do systému tvořeného TiCl₃ a R₃Al zavádí ethen nebo jiný alken. Dnes se však již široce uplatňují katalytické systémy s jinými komponentami.

Také TiO₂ patří k technicky významným sloučeninám titanu. Vyskytuje se v přírodě ve třech modifikacích. Redukční chlorací se TiO₂ převádí na TiCl₄. Tato kapalina se destiluje a potom hydrolyzuje na čistý TiO₂. Pod názvem *titanová běloba* slouží tento jemně krystalický oxid jako pigment v keramice, při výrobě barev, smaltů aj.

Podvojně oxidy Ti^{IV} a Me^{II} (Me = Ca, Sr, Ba, Zn, Fe, Mn, Mg) o složení MeTiO₃, označované často nesprávně jako titaničitany, našly použití jako keramický materiál na výrobu kondenzátorů. BaTiO₃ je piezoelektrický materiál a používá se v ultrazvukových generátorech.

Kovalentní karbidy a nitridy titanu, připravované redukcí TiO₂ uhlíkem nebo přímým sloučováním titanu s dusíkem, vyznačující se kompaktní kovalentní mřížkou typu NaCl, jsou mimořádně tvrdé a netěkavé materiály uplatňující se při obrábění kovů.

- Zirkonium a hafnium (viz na str. 572)

26.4 SKUPINA VANADU

Vanad, niob a tantal jsou prvky skupiny 5A. K této skupině bývá též přiřazován jeden z aktinoidů — *protaktinium* — a patří do ní i uměle syntetizovaný prvek o atomovém čísle 105.

Prvky skupiny vanadu mají *elektronovou konfiguraci* valenční sféry ns²(n-1)d³. Formální ztrátou všech pěti elektronů valenční sféry získají elektronovou konfiguraci vzácných plynů a nabývají maximálního oxidačního stavu V. U prvků skupiny 5A je tento nejvyšší oxidační stav stavem nejstabilnějším. Avšak zejména vanad snadno dosahuje též oxidační stavy nižší. Vanad tedy vykazuje typické chování přechodného kovu. Podstatně méně je vyvinuta variabilita oxidačních stavů u niobu a tantalu. Oba prvky si jsou chemicky velmi blízké. Důvod je stejný jako u prvků skupiny 4A (zirkonia a hafnia) — malé rozdíly v atomových i iontových poloměrech obou prvků, nepatrný rozdíl hodnot elektronegativity a malá ochota stabilizovat se v nižších oxidačních stavech.

Již u prvků skupiny 4A jsme konstatovali, že jejich nejvyšší oxidační stav nemůže být realizován iontovou vazbou. Totéž tím spíše platí pro prvky skupiny vanadu a pro jejich oxidační stav V.

Všechny tři kovy jsou v elementárním stavu poměrně ušlechtilé, ale navíc se jejich povrch při styku s vodou a s roztoky kyselin pasivuje. Výsledkem je velká odolnost všech tří kovů k oxidujícím kyselinám.

- Vanad

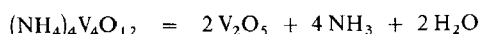
Vanad má elektronovou konfiguraci valenční sféry 4s²3d³. Jeho atomy mohou nabývat oxidačních čísel V, IV, III, II, I, 0 a -I. Velmi stabilní je oxidační stav V (elektronová konfigurace d⁰), zejména když vazebnými partnery atomu vanadu jsou atomy vysoce elektronegativní.

Atomy vanadu v oxidačním stavu V mohou mít tetraedrickou (VOCl_3 , VO_4^{3-}), trigonálně bipyramidální (VF_5), oktaedrickou ($[\text{VF}_6]^-$) a dodekaedrickou ($[\text{V}(\text{O}_2)_4]^{3-}$) koordinaci. Sloučeniny V^{V} jsou diamagnetické, kdežto u sloučenin vanadu v nižších oxidačních stavech pozorujeme naopak paramagnetické chování a barevnost. Atomy vanadu v oxidačních stavech V, IV a III jsou stále ve formě oxokomplexů, hydroxokomplexů a aquakomplexů ve vodných roztocích, zatímco sloučeniny V^{II} ve vodném roztoku jeví značnou nestabilitu, neboť redukují protony na elementární vodík. Ještě nižší oxidační stavy jsou u vanadu stále výhradně jen v některých neběžných komplexních částicích. Jako ligandy v nich vystupují částice s vyslovenými σ -donorovými i π -donorovými schopnostmi a zvětšují hustotu elektronového oblaku na středovém atomu.

Elementární vanad je odolný proti působení kyselin a vodných roztoků hydroxidů. Snadno se rozpouští jen v kyselině fluorovodíkové. Mimoto jej rozpouštějí pouze koncentrované oxidující kyseliny, avšak jen za horka. V taveninách hydroxidů alkalických kovů se vanad rozpouští za vývoje vodíku a vzniku vanadičnanů.

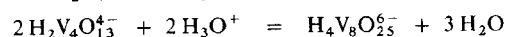
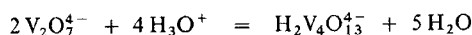
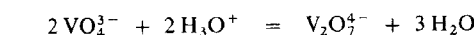
Jsou známy jeho oxidy V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 a VO . V_2O_5 je oxid kovalentního charakteru s kyselými vlastnostmi, ale VO je již iontový a zřetelně bazický. Zbývá dva oxidy tvoří přechod mezi oběma extrémny.

Oxid vanadičný V_2O_5 se nejlépe připraví termickým rozkladem tetravanadičnanu amonného:



Vzniká též spalováním vanadu v kyslíku. Ostatní oxidy se získávají poměrně snadno redukcí V_2O_5 oxidem siřičitým, vodíkem nebo přímo kovovým vanadem.

Jako chemická individua jsou známy dvě kyseliny vanadičné, HVO_3 a $\text{H}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$. Od nich a od dalších hypotetických kyselin polyvanadičných se odvozuje složení rozsáhlé skupiny vanadičnanů, např. Me^nVO_3 , Me^3VO_4 , $\text{Me}_4^2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Me}_4^1\text{V}_4\text{O}_{12}$ atd. Ve vodných roztocích vanadičnanů nastává v závislosti na hodnotě pH roztoků kondenzace na polyvanadičnany:



Mimoto se tvoří i pentavanadičnanové ionty $\text{H}_4\text{V}_5\text{O}_{16}^{3-}$ aj.

Velmi zajímavý je pohled na stabilitu halogenidů vanadu. Fluor dokáže svou velkou elektro-negativitou stabilizovat vanad především v jeho nejvyšších oxidačních stavech. Jsou proto známy sloučeniny VF_5 , VF_4 a VF_3 . Fluoridy vanadu v nižším oxidačním stavu nebyly připraveny. Opačně je tomu u jodidů. Jod stabilizuje nízké oxidační stavy atomů vanadu, a proto známe pouze jodidy VI_3 a VI_2 . Halogenidy vanadu v oxidačním stavu V, IV a III vesměs ve vodě hydrolyzují. Hydrolyza vanadičných sloučenin je přitom značná; soli vanadité naproti tomu hydrolyzují jen nepatrně. Při hydrolyze halogenidů vanadičných vznikají v první fázi halogenid-oxidy, při úplné hydrolyze v alkalickém prostředí se tvoří vanadičnanové ionty. Halogenidy vanadnaté, stejně jako ostatní vanadnaté soli, jsou schopny redoxní reakce s protony ve vodných roztocích. Jejich redukčním působením vzniká vodík a vanad se oxiduje na vyšší oxidační stav.

K stálým sloučeninám vanadu patří síran vanaditý, podvojný síran vanaditý typu $\text{Me}^n\text{V}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, sulfidy a polysulfidy vanadu v různých oxidačních stavech a zejména jeho karbidy a nitridy, které mají intersticiální uspořádání mřížek a jsou velmi tvrdé a netěkavé.

Poměrně pestrá je chemie koordinačních sloučenin vanadu. Vanad v oxidačním stavu V se ochotně stává středovým atomem fluorokomplexů a oxokomplexů. V nižších oxidačních stavech pak vytváří velmi rozsáhlou řadu komplexních částic a podobá se svou komplexotvorností atomům Fe^{II} , Fe^{III} , Cr^{III} . V takovýchto komplexech má nejčastěji koordinační číslo 4 nebo 6.

Z organokovových sloučenin vanadu je třeba připomenout karbonyly, např. $[\text{V}(\text{CO})_6]$, a cyklopentadienidy s nespécifikovanými donorovými atomy uhlíku, např. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}]$, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{VY}]$ a $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{VY}_2]$ ($\text{Y} = \text{Cl}$, alkyl, aryl aj.). Některé z těchto sloučenin se stejně jako podobné sloučeniny titanu uplatňují při katalytických kopolymeracích směsí alkenů.

Významné upotřebení v katalýze má V_2O_5 (str. 203). Velmi rozsáhlé je již uvedené použití kovového vanadu v ocelářství.

● Niob a tantal

Podle výstavbového principu by atomy těchto prvků měly mít elektronovou konfiguraci valenčních sfér $5s^2 4d^3$ a $6s^2 5d^3$. Předpokládá se, že v atomech niobu je tato konfigurace přesmyknuta na energeticky poněkud výhodnější uspořádání $5s^1 4d^4$. Chemické chování niobu tím není nijak ovlivněno.

Oba prvky nejnáze nabývají oxidačního stavu V. Způsoby vazby jsou přitom obdobou vazeb vytvářených atomy vanadu V^{V} . Nižší oxidační stavy jsou u niobu a tantalu málo obvyklé a značně nestálé.

Elementární niob a tantal jsou velmi odolné k působení kyselin. Koncentrované oxidující kyseliny je dokonce ani za horka nerozpouštějí. Oba kovy odolávají i působení lučavky královské. Jedině kyselina fluorovodíková je rozpouští za vzniku vysoce stálých fluorokomplexních aniontů. Reagují však s roztavenými hydroxidy alkalických kovů.

Bezvodý oxid niobičný a oxid tantaličný lze připravit dehydratací hydrátů těchto oxidů nebo spalováním kovů v proudu kyslíku. Jsou amfoterní. Vodou se pouze hydratují. Přestože kyselina niobičná ani kyselina tantaličná neexistují, s hydroxidy alkalických kovů poskytují oba oxidy jejich soli – niobičnany a tantaličnany.

Niob i tantal v oxidačním stavu V se ochotně stávají středovými atomy fluorokomplexů a oxidokomplexů a mají v těchto částicích velká koordinační čísla.

Nejvyššího oxidačního stavu dosahují niob a tantal i ve svých halogenidech. Halogenidy niobičné a tantaličné jsou velmi stálé látky.

Nižší oxidační stavy vykazují atomy niobu a tantalu v poměrně stálých oxidech NbO_2 , NbO , TaO_2 . Připravují se redukcí Nb_2O_5 , resp. Ta_2O_5 vodíkem nebo hořčíkem. Mezi stabilní látky patří i halogenidy typu NbY_4 a TaY_4 ($\text{Y} = \text{F}$, Cl). Stejně jako u vanadu jsou významnými sloučeninami niobu a tantalu karbidy NbC a TaC , používané v obráběcí technice pro svou velkou tvrdost a tepelnou stálost.

Chemie organokovových sloučenin niobu a tantalu je velmi málo prozkoumána. Studována byla tvorba a vlastnosti karbonylů, cyklopentadienidů a alkylovů.

26.5 SKUPINA CHROMU

Skupina 6A periodického systému obsahuje kovy *chrom*, *molybden* a *wolfram*. Svým chemickým chováním se k ní přimyká též aktinoid *uran*. Valenční sféra prvních tří kovů této skupiny by při respektování výstavbového principu měla mít *elektronovou konfiguraci* $ns^2(n-1)d^4$. U chromu a molybdenu lze pozorovat přesmyknutí jediného elektronu za vzniku elektronové konfigurace $ns^1(n-1)d^5$. Na chemické chování obou prvků tato skutečnost nemá vliv.

Všechny prvky skupiny 6A se mohou stabilizovat formálním odtržením šesti elektronů za vzniku elektronové konfigurace vzácného plynu a dosažení maximálního oxidačního stavu VI. Stejně jako tomu bylo v předchozích skupinách periodické tabulky prvků, je i zde tento nejvyšší možný oxidační stav stavem nejstálějším. Není nikdy realizován tvorbou iontové vazby, nýbrž

výhradně vznikem vazeb kovalentních. Relativně nejmenší stabilitu tohoto vysokého oxidačního stavu vykazuje chrom. Sloučeniny Cr^{VI} jsou vesměs silná oxidovadla. Liší se tak od obdobných sloučenin molybdenu a wolframu, jejichž oxidační působení je mnohem slabší.

Kromě nejvyššího oxidačního stavu VI dosahují prvky skupiny chromu řady dalších nižších oxidačních stavů, a jsou proto typickými představiteli přechodných kovů. Přitom největší variabilitu oxidačních stavů pozorujeme u chromu.

Odolnost kovů skupiny chromu proti působení chemických prvků a sloučenin vzrůstá s rostoucím atomovým číslem prvku, tedy od chromu k wolframu. Například chrom reaguje se všemi halogeny, molybden již nepodléhá reakci s jodem a wolfram je i při vyšších teplotách odolný proti působení jodu i bromu. Také ochota reagovat s kyslíkem, chalkogeny, uhlíkem, křemíkem nebo borem je největší u chromu. Za povšimnutí stojí, že žádný z těchto kovů nereaguje s vodíkem. Podobným způsobem se mění ve skupině 6A i schopnost kovů reagovat s kyselinami.

Aktinoid uran, pokud jej ke skupině přiřadíme, porušuje všechny uvedené relace, vykazuje velkou reaktivitu k prvkům i sloučeninám, reaguje s kyselinami i hydroxidy a podléhá reakci s vodíkem. Může být označen za velmi reaktivní, značně elektropozitivní a neuschletilý kov.

● Chrom

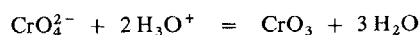
Chrom má elektronovou konfiguraci valenční sféry 4s¹ 3d⁵. Nejstálejšími a nejběžněji dosahovanými oxidačními stavy chromu jsou VI (konfigurace d⁰) a III (konfigurace d³). Za nepřítomnosti redukovatelných látek je stálý též oxidační stav II (konfigurace d⁴). Relativní stálost byla prokázána ještě u oxidačních stavů V, IV, I, 0, -I a -II. Atomy chromu v oxidačním stavu VI vykazují výlučně tetraedrickou (anion CrO₄²⁻) nebo deformovanou tetraedrickou (anion Cr₂O₇²⁻, molekula CrO₂Cl₂) koordinaci. K vytvoření čtyř vazeb σ přispívají na atomu chromu orbitály 4s a 3d (hybridizace D³S). Na slabé interakci π se vedle orbitalů 3d v menší míře podílejí i orbitály 4p.

Velmi stálý oxidační stav III je realizován u atomu chromu výhradně jen oktaedrickou nebo deformovanou oktaedrickou koordinací (mřížka Cr₂O₃, anion [Cr(CN)₆]³⁻ aj.).

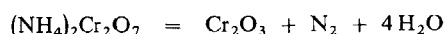
Ostatní, méně běžné oxidační stavy jsou charakterizovány vytvářením dvou druhů koordinačních polyedrů: tetraedrického, je-li dosaženo koordinačního čísla 4, a oktaedrického při koordinačním čísle 6. Jsou možná i některá další prostorová uspořádání.

Elementární chrom je za laboratorní teploty na vzduchu zcela stálý, neboť se jeho povrch pasivuje. Rozpouští se ochotně ve zředěné kyselině chlorovodíkové a kyselině sírové. Při styku s taveninami hydroxidů alkalických kovů za přítomnosti vzdušného kyslíku poskytuje chromany.

Chrom tvoří dva významné oxidy. Oxid chromový CrO₃, který je silně kyselý, má kovalentní charakter a s vodou dává roztok kyseliny chromové. Oxid chromitý Cr₂O₃ je naproti tomu amfoterní látka a ve vodě se nerozpouští. Je-li vyžhán, nereaguje s kyselinami. Oxid chromový je vysloveným oxidačním činidlem, s mnohými látkami schopnými oxidace reaguje dokonce explozivně. Oxid chromitý je naopak redoxně indiferentní. Oxid chromový lze připravit kondenzací chromanů v silně kyselém prostředí:

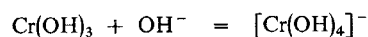


Oxid chromitý se nejčastěji připravuje rozkladem dichromanu amonného



nebo – především v průmyslu – redukcí chromanů a dichromanů (např. uhlíkem nebo sírou).

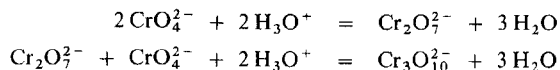
Také hydroxid chromitý Cr(OH)₃ je amfoterní látka. Se silnými zásadami poskytuje hydroxochromitany



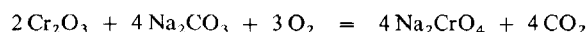
a s kyselinami naopak dává soli chromité. Lze je připravit hydrolyzou solí chromitých v alkalickém prostředí.

Oxidy a hydroxidy obsahující atomy chromu v dalších, méně běžných oxidačních stavech jsou vesměs látky málo stálé.

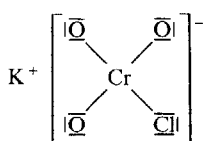
Chromany jsou soli kyseliny chromové H_2CrO_4 . Žlutě zbarvený chromanový anion podléhá v kyselém roztoku kondenzační reakci



kteřá vede ke vzniku oranžově zbarvených polychromanových aniontů. Od nich se odvozuje stechiometrické složení dichromanů, trichromanů a dalších sloučenin tohoto typu. Chromany i polychromany jsou silná oxidovadla. Chromany lze připravit neutralizací vodných roztoků kyseliny chromové, lze je též získat oxidací Cr_2O_3 v tavenině Na_2CO_3 vzdušným kyslíkem, dusičnanem apod.:



Formální náhradou atomu kyslíku v chromanovém aniontu atomem halogenu vzniká anion halogenochromanový. Je přítomen v halogenochromanech, např. v chlorochromanu draselném



který se připraví varem kyseliny chlorovodíkové s dichromanem:

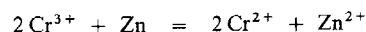


Nahrazením dvou atomů kyslíku v chromanovém iontu atomy chloru se získá molekula dichlorid-dioxidu chromového CrCl_2O_2 . Tuto červenou kapalnou látku lze připravit reakcí



Obdobné sloučeniny obsahující brom nebo jod však připravit nelze.

Při přímém slučování halogenů s chromem lze u chromu dosáhnout nejvýše oxidačních stavů V a IV, a to jenom při vzniku fluoridů (existují CrF_5 a CrF_4), ostatní halogeny poskytují halogenidy chromité (CrCl_3 , CrBr_3 a CrI_3). Jejich redukcí např. vodíkem se připraví halogenidy chromnaté (CrCl_2 , CrBr_2 a CrI_2). Ve vodných roztocích lze redukovat všechny chromité sloučeniny na sloučeniny chromnaté účinkem kovového práškového chromu nebo zinku, popř. katodickou redukcí, např.



Modře zbarvené soli chromnaté jsou extrémně účinná redukovadla, schopná stejně jako soli vanadnaté redukovat za vhodných podmínek protony z vodného roztoku na elementární vodík.

Sulfidy chromu ve vyšších oxidačních stavech nejsou známy. Stálý je sulfid chromitý Cr_2S_3 , který lze získat přímou syntézou z prvků.

Známý jsou též nitridy a karbidy chromu, jmenovitě CrN , CrN_2 a Cr_3C_2 .

Komplexní sloučeniny chromu jsou jednou z nejrozsáhlejších a nejrozmanitějších skupin komplexních sloučenin. Nejčastěji v nich vystupuje v roli středového atomu kation chromitý.

Obvyklými ligandy jsou molekuly vody, amoniaku, aminů, pyridinu, močoviny a ionty F^- , Cl^- , Br^- , CN^- , SCN^- , $C_2O_4^{2-}$, NO^+ i řada dalších.

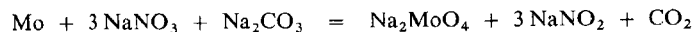
Zajímavou skupinu látek tvoří estery kyseliny chromové. Také třída organokovových sloučenin chromu je velmi rozsáhlá a pestrá. Kromě hexakarbonylu chromu $[Cr(CO)_6]$ a jeho derivátů, např. typu $[Cr(CO)_x Y_y]^{3-y}$ ($x + y = 6$, $Y = CN^-, SCN^-, NCS^-, Cl^-, Br^-, I^-, PR_3, NH_3$ aj.), byly připraveny bis(h^6 -benzen)chrom $[(h^6-C_6H_6)_2Cr]$, chromocen $[(h^5-C_5H_5)_2Cr]$ a další sloučeniny smíšeného typu, např. $[(h^5-C_5H_5)Cr(CO)_3H]$, $[(h^5-C_5H_5)Cr(CO)_3]$ aj.

Technický význam sloučenin chromu je značný. Oxid chromový je složkou pokovovacích lázní, používá se jako oxidační činidlo a může být výchozí látkou pro přípravu některých organokovových sloučenin a esterů kyseliny chromové. Chromocen a estery kyseliny chromové se uplatňují v katalytické chemii, zejména v organické syntéze. Soli chromité a chromany slouží k vybarvování tkanin, k moření a leptání kovů a v kožedělném průmyslu při vyčiňování kůží. Chromany se též užívají při výrobě organických barviv. Některé sloučeniny chromu mají upotřebení jako anorganické pigmenty (Cr_2O_3 , $PbCrO_4$ aj.). V ocelářství, při výrobě slitin neželezných kovů a při protikoroziční ochraně kovových součástí je použití chromu, jak jsme se již dříve zmínili, velmi významné. Ale surovinové zdroje chromu se vyčerpávají a mimoto jsou jeho sloučeniny (Cr^{VI}) toxické, a tedy ve výrobě velmi nebezpečné, a proto se v poslední době usiluje o jejich nahrazení jinými materiály vhodných vlastností.

● Molybden

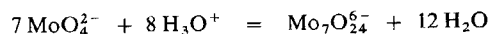
Atomy molybdenu mají elektronovou konfiguraci valenční sféry $5s^1 4d^5$. Snadno se stabilizují dosažením oxidačního stavu VI (konfigurace d^0), v němž formálně mají konfiguraci vzácného plynu kryptonu. Stálý je též oxidační stav IV (konfigurace d^2). Poměrně běžné jsou sloučeniny molybdenu v oxidačních stavech V (konfigurace d^1), III (konfigurace d^3) a II (konfigurace d^4). V některých sloučeninách vesměs komplexního charakteru byla prokázána existence oxidačních stavů I (konfigurace d^5), 0 (konfigurace d^6) a $-II$ (konfigurace d^8).

Kovový molybden je velmi odolný proti působení kyselin. Kov však není ušlechtilý a příčinou odolnosti molybdenu ke kyselinám je především pasivace jeho povrchu. Rozpouští se v horké kyselině chlorovodíkové a v kyselině sírové. Dobře jej rozpouštějí také některé další kyseliny a směsi oxidujících kyselin. Molybden neodolává ani působení oxidujících zásaditých tavenin. Podléhá například reakci



Jeho oxidy, hlavně oxid molybdenový MoO_3 , se chovají jinak než sloučeniny chromu. MoO_3 je nerozpustný ve vodě, má vysoký bod tání a také jeho kyselost a oxidační účinky jsou podstatně menší než u oxidu chromového. Odchylné chování je vyvoláno polymerním charakterem mřížky oxidu molybdenového, vyšší elektropozitivitou molybdenu ve srovnání s chromem a podstatně větší stabilitou oxidačního stavu VI. Redukcí MoO_3 vodíkem lze získat oxid molybdeničitý MoO_2 . Jako mezistupně této reakce vznikají smíšené tuhé oxidy obsahující atomy Mo^{VI} , Mo^V a Mo^{IV} .

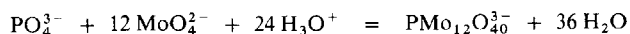
Reakcí MoO_3 s oxidy nebo hydroxidy alkalických kovů lze připravit molybdenany, které patří mezi nejstálější sloučeniny molybdenu. Jejich oxidační účinky ve srovnání s účinky chromanů jsou zřetelně slabší. Výrazný je sklon molybdenanového aniontu k polykondenzaci, kterou lze pozorovat v neutrálních a kyselých roztocích. Prostý tetraedrický anion molybdenanový MoO_4^{2-} je stálý pouze v alkalickém prostředí. Dojde-li k otupení bazicity roztoku přidávkou kyseliny, nastává kondenzace na heptamolybdenan



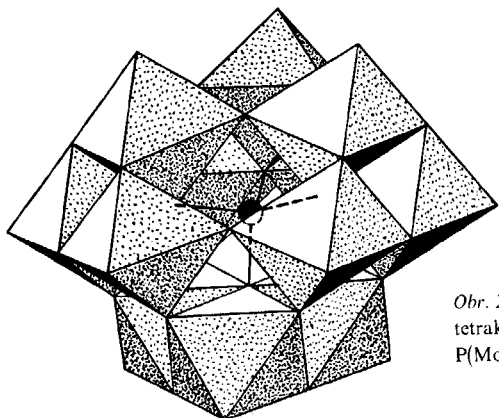
nebo oktamolybdenan:



Kondenzační reakci podléhá molybdenanový anion někdy i za spoluúčasti cizích aniontů, které mají podobnou kondenzační schopnost. V takovém případě se tvoří tzv. *heteropolyanionty*, např.



Zajímavou strukturu vzniklého heteropolyaniontu zachycuje obr. 26-1. Jednotlivé oktaedry na obrázku znázorněné představují skupiny MoO_6 , vytvářející strukturu složitějšího aniontu. Ve středu celého útvaru je tetraedricky koordinovaný atom P^V.

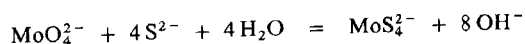


Obr. 26-1. Prostorová struktura iontu tetrakis(trimolybdato)fosforečnanového $\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4^{3-}$

Kyselina molybdenová $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ na rozdíl od kyseliny chromové prakticky postrádá oxidační účinky. Je velmi málo rozpustná ve vodě. I tím se výrazně liší od kyseliny chromové. Kyselinu molybdenovou lze připravit vytěsněním silnou minerální kyselinou z molybdenanu.

Halogenidy molybdenu se odvozují od jeho oxidačních stavů VI, V, IV, III a II. Fluor v důsledku velké hodnoty elektronegativity lépe stabilizuje vyšší oxidační stavy molybdenu (existují MoF_6 , MoF_5 , MoF_4 a MoF_3), jod naproti tomu poskytuje jodidy molybdenu v nižších oxidačních stavech (existují MoI_4 , MoI_3 a MoI_2). Struktura nižších halogenidů molybdenu je velmi složitá, např. MoCl_2 má polyjadernou strukturu s vazbami Mo—Mo. Atomy Mo^{II} nejsou ve struktuře této sloučeniny ve skutečnosti vůbec přítomny. Podobné uspořádání mají i halogenidy Mo^{III}, Mo^{IV} a Mo^V. Všechny halogenidy molybdenu podléhají při styku s vodou hydrolyze a halogenidy molybdenu v nižších oxidačních stupních se za přítomnosti vzdušného kyslíku i oxidují.

Molybden vytváří dva stálé sulfidy – MoS_2 a MoS_3 . Pro molybdenanový anion je charakteristická jeho schopnost nahradit své atomy kyslíku atomy síry za vzniku aniontu tetrathio-molybdenanového:



Stejně jako chrom a kovy skupiny 5A tvoří i molybden intersticiální nitridy a karbidy (Mo_2N , MoC), vyznačující se velmi kompaktní mřížkou, velkou tvrdostí a malou těkavostí.

Molybden se vyznačuje velkou schopností k tvorbě komplexních částic, a to především molybden v oxidačních stavech VI, V a IV. Molybden jako středový atom dosahuje vysokých koordinačních čísel (často se vyskytuje koordinační číslo 8). Jako ligandy se uplatňují CN^- , SCN^- , F^- , Cl^- , O^{2-} , OH^- , některé organické anionty a molekuly (cheláty) a anorganické oxoanionty

Rozsáhlá je skupina organokovových sloučenin molybdenu. Molybden se váže se skupinami CO za vzniku karbonylů a jejich derivátů a je schopen vazby s anionty $C_5H_5^-$, s anionty boranů a karboranů i s alkyly a aryly. V organokovových sloučeninách se vyskytují též vazby Mo—Mo a Mo—halogen.

Největší použití má molybden v elementárním stavu v ocelářství při výrobě některých speciálních slitin vynikajících velkou chemickou odolností. Určité uplatnění našly jeho sulfidy (jako maziva), heteropolymolybdenany (v analytické chemii) a smíšené oxidy, vyznačující se intenzivně modrým zbarvením (analytická chemie, barvářství).

● Wolfram

Atomy wolframu s elektronovou konfigurací valenční sféry $6s^2 5d^4$ jeví výraznou snahu stabilizovat se na oxidační stav VI (konfigurace d^0). Přestože jsou pro wolfram dosažitelné i nižší oxidační stavy, tendence k jejich realizaci je minimální.

Oxid wolframový a wolframany nemají téměř žádné oxidační účinky. Kyselina wolframová je ve vodě nerozpustná a může se připravovat vytěsněním ze svých solí – wolframů – silnějšími minerálními kyselinami. Je málo kyselá a také nemá oxidační účinky. Wolframany polykondenzují v kyselém prostředí a kromě izopolyaniontů vytvářejí za přítomnosti vhodných cizích aniontů i heteropolyanionty.

Redukcí wolframů alkalických kovů se tvoří intenzivně zbarvené tuhé fáze, tzv. wolframové bronzy, v nichž je část atomů wolframu redukována na oxidační stav W^V , a složení těchto látek je proto nestechiometrické.

Celá chemie wolframu připomíná chemii molybdenu, a to jak existencí a vlastnostmi binárních sloučenin, tak i chováním wolframů a dalších ternárních sloučenin.

Méně rozsáhlá je chemie jeho organokovových sloučenin i variabilita typů těchto látek. Totéž platí i o komplexních sloučeninách wolframu. Wolfram v oxidačním stavu VI může být koordinován jen několika málo druhy ligandů. Nižší oxidační stavy, které by se mohly v tvorbě komplexních částic výrazněji uplatnit, nejsou, jak již bylo uvedeno, u wolframu běžné.

Wolfram má technické využití především v elementárním stavu jako konstrukční materiál na výrobu některých zařízení používaných ve vědě a technice. Uplatňuje se především pro svou nesnadnou tavitelnost a malou chemickou reaktivitu. Některé sloučeniny slouží jako pigmenty, např. $BaWO_4$, nebo jako komponenty skloviny pro výrobu skel nepropouštějících rentgenové záření a záření γ . Nižší halogenidy wolframu se uplatňují v katalýze, např. WCl_4 je katalyzátorem disproportionačních reakcí alkenů.

● Uran

Uran patří do skupiny aktinoidů. Svědčí o tom i uspořádání jeho valenční sféry $7s^2 5f^3 6d^1$. Chemickým chováním se však blíží prvkům skupiny chromu. Poněvadž jak kovový uran, tak do určité míry i jeho sloučeniny mají technický význam, uvedeme jeho podrobnější charakteristiku.

Nejvyšší oxidační stav, jakého může uran dosáhnout, je VI (elektronová konfigurace $d^0 f^0$). Mimoto jsou stejně jako u ostatních prvků skupiny chromu stále jeho oxidační stavy V, IV a III.

Elementární uran je kov velmi málo ušlechtilý a dosti elektropozitivní. Na vzduchu se povrchově oxiduje, při spalování shoří na smíšený oxid U_3O_8 .

Oxid uranový UO_3 , který lze připravit termickým rozkladem dusičnanu uranylu $UO_2(NO_3)_2$, je slabě amfoterní. Rozpouští se v kyselinách na uranylové soli a s roztoky hydroxidů alkalických kovů poskytuje uranany. Diuranan sodný $Na_2U_2O_7 \cdot 6H_2O$ má použití jako pigment (uranová žluť).

Z halogenidů uranu je důležitou sloučeninou UF_6 , který v důsledku kompaktní struktury své oktaedrické molekuly je látkou těžkou. Toho se využívá při dělení izotopů ^{235}U a ^{238}U při získávání jaderného paliva.

Uran ve svých komplexních sloučeninách dosahuje velmi vysokých koordinačních čísel (8 až 12). Tvorba komplexů uranu je velmi důležitým jevem v procesech dělení komponent „vyhořelého“ jaderného paliva a při získávání uranu a jeho sloučenin z přírodních zdrojů.

26.6 SKUPINA MANGANU

Jejimi členy jsou *mangan, technecium a rhenium*. Mangan a rhenium mají *elektronovou konfiguraci* valenční sféry $ns^2(n-1)d^5$. U technecia je jeden elektron převeden z orbitalu s do orbitalu d. V periodickém systému prvků vytváří skupina manganu *skupinu 7A*.

Mangan, technecium a rhenium jsou těžko tavitelné, ale poměrně reaktivní a neušlechtilé kovy. Vykazují velkou proměnlivost dosahovaných oxidačních stavů, a jsou proto typickými představiteli přechodných prvků. Nejvyšší oxidační stav, kterého mohou dosáhnout, je VII a odpovídá číslu skupiny. U manganu je nepřilíh stálý a sloučeniny Mn^{VII} mají velmi silné oxidační účinky. Sloučeniny Tc^{VII} a Re^{VII} jsou mnohem stářejší. Variabilita oxidačních stavů je největší u manganu. Jsou popsány sloučeniny manganu v celém rozsahu oxidačních stavů od VII až do $-III$.

Valná část sloučenin manganu, technecia a rhenia má kovalentní charakter. Výraznější podíl iontovosti lze předpokládat jen u takových sloučenin, v nichž je kov v nízkém kladném oxidačním stavu (II).

Mangan patří k prvkům v přírodě dosti rozšířeným, a je proto poměrně dostupný. Radioaktivní technecium se v přírodě sice vyskytuje (vzniká v nepatrné míře rozpadem jader uranu), ale tak vzácně, že se je donedávna v přírodě nedařilo prokázat. Hlavním jeho zdrojem byly a jsou nukleární syntézy, spočívající v bombardování jader molybdenu deuterony.

Rhenium patří k nejvzácnějším kovům, vyskytujícím se v přírodě ve velmi malém množství.

● Mangan

Atomy manganu se vyznačují elektronovou konfigurací valenční sféry $4s^2 3d^5$. Při formálním odtržení všech sedmi valenčních elektronů nabývá mangan maximálního oxidačního stavu VII (konfigurace d^0). Prakticky ve všech sloučeninách Mn^{VII} jsou atomy manganu koordinovány tetraedricky (hybridizace D^3S) a systém vazeb σ je provázen interakcí π . Příkladem je uspořádání aniontu MnO_4^- nebo molekul $HMnO_4$, Mn_2O_7 aj. Oxidační stav VII u manganu zdaleka není stálý, atomy Mn^{VII} se ochotně redukují na nižší oxidační stavy.

Velmi stabilní je oxidační stav II (konfigurace d^5). Koordinacním polyedrem atomů Mn^{II} bývá běžně tetraedr, čtverec i oktaedr. Jestliže jsou vazebnými partnery atomu Mn^{II} silně elektro-negativní atomy nebo skupiny atomů, má vzniklá vazba výraznější iontový charakter.

Stálý je u manganu též oxidační stav IV (konfigurace d^3). Je nejčastěji realizován oktaedrickou koordinací. Atomy Mn^{IV} mají zřetelné oxidační účinky a jeví snahu přejít na velmi stálý oxidační stav II.

U manganu se vyskytují i další oxidační stavy VI (konfigurace d^1) a V (konfigurace d^2), např. v oxoaniontech MnO_2^{2-} a MnO_4^{2-} nebo v některých komplexních částicích. Oxidační stav III (konfigurace d^4) má mangan jak v některých binárních sloučeninách (např. MnF_3), tak i v komplexních částicích ($[Mn(CN)_6]^{3-}$).

V komplexních sloučeninách s ligandy CO, NO, CN^- , některými organickými molekulami a ionty se mohou stabilizovat i neobvyklé oxidační stavy I (konfigurace d^6), 0 (konfigurace d^7), $-I$ (konfigurace d^8), $-II$ (konfigurace d^9) a $-III$ (konfigurace d^{10}).

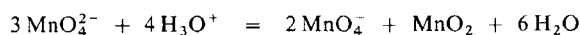
Mangan je obtížně tavitelný neušlechtilý kov. Rozpouští se ve vodných roztocích kyselin a hydroxidů alkalických kovů za uvolnění vodíku a vzniku sloučenin Mn^{II} . Nejeví sklon k pasivaci svého povrchu.

Zeleně zbarvený oxid manganatý MnO má zřetelně bazické chování. Ani bílý a ve vodě nerozpustný Mn(OH)_2 není amfoterní, má bazický charakter a rozpouští se v kyselinách za vzniku manganatých solí. Při styku se vzdušným kyslíkem se oxiduje na nestálý hnědý hydratovaný oxid manganitý, popř. až na černý MnO_2 .

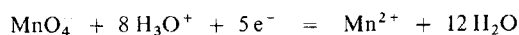
Oxid manganičitý MnO_2 je sloučenina vyznačující se zejména v kyselém prostředí silnými oxidačními účinky. Je zřetelně amfoterní.

Oxidy, resp. hydratované oxidy manganu v oxidačních stavech V a VI nejsou známy.

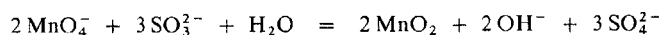
Hypotetickou nebo jen intermediárně vznikající kyselinu manganovou je nutno považovat za silnou kyselinu. Známe jsou její soli – manganany. Manganany jsou v tuhém stavu stálé, v roztocích však pouze v případě, když prostředí je silně alkalické. V kyselých roztocích disproportionují:



Oxid manganitý Mn_2O_7 je explozivní, silně kyselá zelená kapalina. S vodou poskytuje velmi silnou kyselinu manganistou HMnO_4 , která je stejně jako Mn_2O_7 silným oxidovadlem. Kyselina manganistá je stálá jen ve vodném roztoku. Její soli – manganistany – jsou rovněž silná oxidovadla. V kyselém prostředí se redukují až na sůl manganatou:



V alkalickém prostředí nastává redukce na hydratovaný oxid manganičitý:



Naopak oxidovat sůl manganatou nebo oxid manganičitý na manganistanový anion je možné jen nejsilnějšími oxidačními činidly, např. PbO_2 , PrO_2 , CeO_2 , některými peroxosloučeninami (avšak nikoliv peroxidem vodíku), BiO_3 , FeO_4^{2-} , ClO^- , BrO^- , nebo anodickou oxidací. K uskutečnění oxidace se podle použitého oxidačního činidla musí pracovat buď v kyselém, nebo v zásaditém prostředí. Téměř všechny tyto oxidace jsou katalyzovány přítomností stop těžkých kovů ve výchozích chemikáliích.

Halogenidy manganu se odvozují pouze od jeho oxidačních stavů II a III, fluoridy též od oxidačního stavu IV. Sulfidy manganu jsou dva: MnS a MnS_2 . Oba lze připravit přímou syntézou z prvků, prvý navíc ve formě tří různých modifikací srážením vodného roztoku soli manganaté sulfanem.

Vznik karbidu Mn_3C přímým sloučením prvků je příčinou toho, proč nelze vyrábět kovový mangan redukcí jeho oxidů uhlíkem. Mn_3C je netěkavá intersticiální sloučenina.

Dusík tvoří s manganem dva nitridy, Mn_2N a Mn_4N .

Existuje i řada dalších binárních sloučenin manganu s nekovy a s polokovy.

Karbonyl manganu má složení $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ a odvozuje se od něj velká skupina dalších sloučenin, např. $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$, $[\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{L}]$ ($\text{L} = \text{PF}_3$, PCl_3 , $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ aj.). Tyto látky lze přiřadit do velmi početné skupiny organokovových sloučenin typů RMnY (např. CH_3MnCl), MnR_2 (např. $\text{Mn}(\text{CH}_3)_2$) a MnR_3 (např. $\text{Mn}(\text{CH}_3)_3$), MeMnR_3 (např. $\text{LiMn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) aj. Je známa i skupina organokovů s nespécifikovanými vazbami, např. acetylidy, allylidy a cyklopentadienidy manganu.

Technický význam mají sloučeniny MnO_2 , Mn_3O_4 a KMnO_4 jako oxidovadla. Velké uplatnění našel kovový mangan v ocelářství při legování ocelí a závažně je i jeho použití při výrobě slitin neželezných kovů.

● Technecium a rhenium

Valenční sféra atomů technecia má elektronovou konfiguraci $5s^1 4d^6$, u rhenia obdobně jako u manganu má valenční sféra uspořádání $6s^2 5d^5$. Oba prvky se přesto od sebe velmi málo

liší svými chemickými vlastnostmi a vlastnostmi svých sloučenin. Rozhodující vliv na chemické chování technecia a rhenia má především stabilita jejich jednotlivých oxidačních stavů, která je u obou prvků obdobná.

Na rozdíl od manganu je u technecia a rhenia stálý především jejich nejvyšší oxidační stav VII. To je patrné i z existence a relativní stability některých jejich binárních sloučenin.

U technecia jsou známy dva oxidy – černý TcO_2 a žlutý Tc_2O_7 . U rhenia byla zjištěna existence tří oxidů – černého ReO_2 , červeného ReO_3 a žlutého Re_2O_7 . Zatímco Tc_2O_7 je dosti silným oxidovadlem, je u Re_2O_7 tato vlastnost již značně utlumena. Nejvyšší oxidy obou prvků mají silně kyselé vlastnosti. S vodou poskytují kyselinu techneciovou a kyselinu rheniovou. Od těchto kyselin se odvozují příslušné soli – technecistany a rhenistany. Kyseliny a jejich soli mají oxidační schopnosti, avšak zdaleka ne tak mohutné jako obdobné sloučeniny manganu.

Zatímco jsou známy halogenidy manganu v oxidačních stavech II, III a jen výjimečně IV, pozorujeme u technecia a rhenia tvorbu halogenidů odvozených od značně vyšších oxidačních stavů (Tc – IV, VI; Re – III, IV, V, VI, VII). Většina těchto halogenidů vzniká přímým slučováním z prvků, popř. redukcí nebo termickým rozkladem vyšších halogenidů.

Analogická je i tvorba sulfidů u technecia a rhenia. Byla prokázána existence sulfidů TcS_2 , Tc_2S_7 , ReS_2 a Re_2S_7 . Již sama skutečnost, že Tc_2S_7 a Re_2S_7 jsou stále látky nepodléhající vnitřní redoxní změně, při níž by se snižoval oxidační stav kovu a sulfidový anion by se oxidoval na elementární síru, svědčí o tom, jak stálý je oxidační stav VII u obou kovů.

Rhenium a technecium tvoří karbonyly a organokovové sloučeniny obdobných typů jako mangan. Ve srovnání se sloučeninami manganu jsou tyto látky poněkud méně prostudovány.

Podobná situace je i u komplexních sloučenin je u technecia a především u rhenia poměrně malá. Rhenium vytváří komplexy pouze s anionty F^- , OH^- a O^{2-} , dále též s některými organickými anionty a s molekulami, jako je amoniak, pyridin, aminy a některé další.

Technický význam sloučenin technecia a rhenia je nevelký. Rhenium jako elementární kov nebo ve formě slitin se uplatňuje v některých speciálních přístrojích (termoelektrické články, topná zařízení) ve vědě a technice. Sloučeniny rhenia a kovové rhenium mají upotřebení v katalýze (katalýza hydrogenačních a dehydrogenačních procesů v organické chemii).

26.7 TRIÁDA ŽELEZA

*Osmou skupinu*¹⁾ periodického systému tvoří devět prvků, rozdělených do tří trojic, tzv. *triád*. Prvá z nich – *triáda železa* – obsahuje prvky železo, kobalt a nikl z prvé přechodné řady.

Prvky triády železa mají vysloveně kovový charakter vazby v elementárním stavu, jsou obtížně tavitelné a málo těkavé. Ve sloučeninách vykazují proměnné oxidační stavy. Jsou typickými představiteli přechodných kovů. Žádný z této trojice prvků není schopen dosáhnout maximálního oxidačního stavu vyplývajícího z postavení v osmé skupině a přítomnosti osmi, devíti nebo desíti valenčních elektronů v neutrálním atomu. Jejich sloučeniny jsou vesměs kovalentní, barevné, v řadě případů obsahují nepárové elektrony, a jsou proto paramagnetické. Atomy železa, kobaltu i niklu v kladném oxidačním stavu jeví sklon koordinovat se ligandy a vytvářet většinou velmi stále komplexní částice.

V přírodě se tyto prvky vyskytují poměrně kumulované v ložiskách, takže jsou dobře do-

¹⁾ V názvu této skupiny se obvykle vynechává značení písmenem a skupina vzácných plynů se v tom případě označuje jako skupina nultá. Užívá se však i jiný způsob značení, při němž se vzácné plyny považují za skupinu 8B a prvky z triád železa, lehkých a těžkých platinových kovů za prvky skupiny 8A.

stupně. Nejvíce je rozšířeno železo, pak nikl a na posledním místě v této trojici prvků je nejmeně hojný kobalt.

Velký technický význam těchto kovů, zejména železa, je všeobecně známý.

● Železo

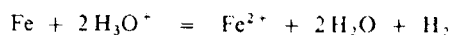
Atomy železa mají elektronovou konfiguraci valenční sféry $4s^2 3d^6$. Železo dosahuje oxidačních stavů II (konfigurace d^6) a III (konfigurace d^5). Jednoduché soli železnaté jsou sice stále, ale mají redukční schopnosti, a proto velmi snadno podléhají oxidaci vzdušným kyslíkem nebo jinými oxidovadly na soli železitě. U komplexních částic se středovými atomy Fe^{III} je tomu naopak, tyto koordinační sloučeniny jsou většinou dosti silnými oxidovadly a redukují se ochotně na stálejší komplexní částice se středovým atomem Fe^{II} . Tento jev byl již na str. 520 vysvětlen.

Kromě uvedených nejběžnějších oxidačních stavů se atomy železa mohou stabilizovat dosažením poměrně vysokého kladného oxidačního stavu VI. Oxidační schopnosti sloučenin obsahujících atomy Fe^{VI} jsou extrémní.

Dalšími zcela netypickými a výjimečnými oxidačními stavy železa jsou V (konfigurace d^1), IV (konfigurace d^2), I (konfigurace d^7), 0 (konfigurace d^8) a $-II$ (konfigurace d^{10}).

Oba nejstálější oxidační stavy, II a III, se u atomu železa realizují vesměs při tetraedrické nebo oktaedrické koordinaci (hybridizace D^3S a D^2SP^3).

Čisté železo je poměrně měkký, kujný kov. Je feromagnetické. Není kovem ušlechtilým a v kyselinách se rozpouští za vývoje vodíku a vzniku solí železnatých:



V přítomnosti kyslíku nebo při rozpouštění v oxidujících kyselinách se tvoří soli železitě. Velmi odolné je železo proti působení roztoků hydroxidů alkalických kovů nebo jejich tavenin.

Při vyšších teplotách se železo slučuje se všemi nekovy na binární sloučeniny a s mnohými kovy poskytuje intermetalické sloučeniny nebo slitiny. Na vzduchu podléhá působení vzdušného kyslíku a vlhkosti a rezaví. Vysocě čisté železo s kompaktní polykrystalickou strukturou nebo naopak slitiny železa s jinými kovy a také železo s obsahem karbidů a grafitické formy uhlíku mohou být proti korozi velmi odolné.

Jsou známy dva jednoduché oxidy železa – oxid železnatý FeO a oxid železitý Fe_2O_3 , a jeden smíšený oxid železnato-železitý Fe_3O_4 .

Oxid železnatý FeO je bazičtější než Fe_2O_3 . V kyselinách se dobře rozpouští za vzniku solí železnatých, pokud není přítomen vzdušný kyslík, který by je velmi rychle zoxidoval na soli železitě. Již sám FeO má v tuhé fázi nestechiometrické složení, neboť obsahuje kromě atomů Fe^{II} též atomy Fe^{III} , a to i tehdy, když příprava např. termickou dehydratací hydroxidu železnatého nebo rozkladem uhličitanu železnatého probíhala za nepřístupu vzduchu.

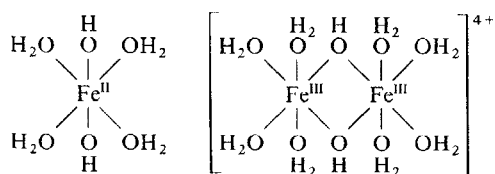
Červený oxid železitý je v jedné ze svých modifikací feromagnetický. Rozpouští se v kyselinách za vzniku solí železitých. Jeho tavení s oxidy jiných kovů vede k vzniku podvojných oxidů se spinelovou nebo „obrácenou“ spinelovou strukturou.

Tavením FeO nebo Fe_2O_3 s oxidy nebo hydroxidy alkalických kovů se tvoří nepříliš stálé železnatany a železitany. To svědčí o částečně amfoterním charakteru obou oxidů.

Bílý hydroxid železnatý, stálý jen za nepřítomnosti vzdušného kyslíku a oxidovadel, a rezavě zbarvený hydroxid železitý vznikají při alkalizaci vodných roztoků železnatých a železitých solí v důsledku hydrolyzy obou kationtů. Acidobazické chování hydroxidu železnatého a hydroxidu železitého je stejné jako u příslušných oxidů.

Halogenidy železa se odvozují od oxidačních stavů II a III. Pouze jodid železitý je jedinou z látek této skupiny, kterou nelze připravit se zřetelem k oxidačně-redukčnímu ději, při němž atomy Fe^{III} oxidují jodidy na elementární jod. Halogenidy železa v obou oxidačních stavech stejně

jako všechny ostatní soli železnaté a železité hydrolyzují ve vodných roztocích v závislosti na hodnotě pH roztoku a koncentraci soli na částice různého typu, např.



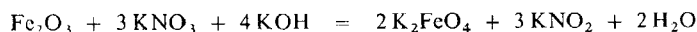
Hlubší a rozsáhlejší hydrolyze podléhají soli železité.

Oxidační schopnost atomů Fe^{III} je tak velká, že postačuje k oxidaci $\text{S}^{-\text{II}}$ na elementární síru. Proto existují sulfid železnatý FeS a disulfid železnatý FeS_2 , ale existence sulfidu železitého Fe_2S_3 prokázána nebyla. Sulfid železnatý i disulfid železnatý se nejlépe připravují syntézou z prvků.

S uhlíkem poskytuje železo karbidy, jmenovitě karbid triželeza Fe_3C , který se tvoří při rozpouštění uhlíku v roztaveném železe. Je přítomen v polykrystalické struktuře oceli a velmi ovlivňuje její mechanické vlastnosti.

S dusíkem tvoří železo intersticiální nitridy Fe_2N a Fe_4N .

Tvorba vyšších kladných oxidačních stavů není u železa běžná. Lze jich dosáhnout jenom velmi intenzivní oxidací. Například oxid železnatý i oxid železitý poskytují v oxidujících bazických taveninách železany:



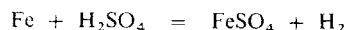
Tyto červenofialové látky jsou stálé jen v tuhé fázi nebo v silně alkalickém vodném roztoku. Železany patří k nejmohutnějším oxidačním prostředkům. Jejich termickým rozkladem nebo naopak oxidací nižších oxidačních stavů železa v taveninách cestami blízkými té, již bylo použito k přípravě železanů, lze připravit nestálé železičnany a železičitany.

Železo v oxidačních stavech II a III velmi ochotně vytváří komplexní sloučeniny. V komplexních částicích dosahuje spíše výjimečně koordinačního čísla 4 nebo 5, nejběžnější jsou jeho oktaedrické komplexy s koordinačním číslem 6. Při tvorbě komplexních částic se nejvíce uplatňují ligandy CN^- , SCN^- , NO^+ , NO_2^- , H_2O , CO , SO_3^{2-} , Cl^- , F^- , Br^- , ale i mnohé další. Komplexními sloučeninami železa jsou také látky, které mají nesmírně významné uplatnění v živé hmotě (krevní barvivo hemoglobin).

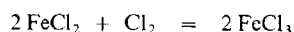
Neobyčejně rozsáhlá je chemie organokovových sloučenin železa. Kromě klasických organokovových sloučenin s vazbou $\text{Fe}-\text{C}$ typu σ , komplexních karbonylů, hydridokarbonylů, halogenokarbonylů a dalších obdobných látek tvoří nejrozsáhlejší skupinu ty sloučeniny, které nemají specifikovanou vazbu mezi určitým atomem uhlíku a atomem železa. Nejvýznamnějším reprezentantem látek tohoto typu je bis(h^5 -cyklopentadienyl)železo, tzv. ferrocen. Jeho molekula je formálně tvořena dvojicí planárních cyklopentadienidových iontů, které leží ve dvou rovnoběžných rovinách a uzavírají mezi sebou ion Fe^{2+} . Vazba v tomto uskupení nemá iontový charakter. Molekula ferrocenu má podobné chemické vlastnosti jako molekuly aromatických uhlovodíků s delokalizovanými systémy vazeb π . Vodíky obou kruhů mohou být u ferrocenu substituovány organickými i některými anorganickými substituenty. Cyklopentadienidové ionty se mohou nahradit molekulami benzenu nebo jiného aromátu, cyklobutenu, cyklobutadienu, skupinami molekul CO a řadou dalších.

V technické praxi se uplatňují především oxidy železa, zejména Fe_2O_3 , užívané jako pigment a jako komponenta při výrobě ferritů nebo jako leštící prostředek pro úpravu povrchu materiálů. Fe_3O_4 se používá na výrobu elektrod pro některé tavné elektrolýzy. Oba oxidy se používají jako mírná oxidovadla, katalyzátory a slouží i při výrobě velmi čistého železa.

Soli železité i železnaté, získávané průmyslově rozpouštěním železa, jeho oxidů nebo uhlíkatu v kyselinách, mají v chemické praxi rozsáhlé upotřebení. Hydroxid železitý $\text{Fe}(\text{OH})_3$ vyloučený alkalickou hydrolyzou slouží k čištění vody a k výrobě dalších sloučenin železa. Heptahydrát síranu železnatého $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ se vyrábí rozpouštěním železa ve zředěné kyselině sírové:



Uplatňuje se při výrobě modrého pigmentu, tzv. berlínské modře, v barvářství, ke konzervování dřevěných předmětů a v zemědělství jako insekticid. Stálejší než všechny ostatní železnaté sloučeniny je podvojná sůl síran amonno-železnatý $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Chlorid železitý v bezvodém stavu se připravuje průmyslově přímou syntézou z prvků. Jako hydrát krystaluje z vodných roztoků po rozpouštění železa v kyselině chlorovodíkové a následné oxidaci plynným chlorem:



Bezvodý FeCl_3 se užívá v organických technologiích jako oxidovadlo, jako katalyzátor Friedelových–Craftsových syntéz, v textilním průmyslu jako mořidlo. Uplatnění našel i v průmyslu fotografickém, v elektrotechnice při výrobě tištěných spojů a v řadě dalších oblastí.

Z komplexních sloučenin jsou technicky významné kyanokomplexy, především hexakyanoželeznatan draselný $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Získává se tak, že se kyanovodík obsažený v koksárenském plynu vypírá amoniakálním vodným roztokem FeSO_4 . Vzniklý kyanokomplex se oddělí srážením vápenatou solí a pak se konvertuje solí draselnou. Hexakyanoželeznatan draselný slouží k výrobě hexakyanoželezitanu draselného a již uvedeného modrého pigmentu berlínské modře.

Z karbonylů je významný $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, připravovaný průmyslově reakcí velmi jemně rozptýleného železa s oxidem uhelnatým za zvýšeného tlaku. Kapalný $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ se užívá k získání vysoce čistého železa (termickým rozkladem) anebo k přípravě jemného Fe_2O_3 (spalováním). Některé z organokovů našly uplatnění v organické katalýze, podobně jako i velmi čisté elementární železo.

● Kobalt

Kobalt je druhým prvkem triády železa. Jeho valenční sféra má elektronovou konfiguraci $4s^2 3d^7$. Stejně jako pro železo je pro něj charakteristická schopnost dosáhnout nižších oxidačních stavů II (konfigurace d^7) a III (konfigurace d^6) a setrávat v nich jako ve stavech relativně nejstabilnějších. Oxidační stav II je u kobaltu běžnější a stálejší ve sloučeninách nekomplexního charakteru, oxidačního stavu III tento prvek nejčastěji dosahuje v komplexních částicích. Oxidační stav II je častěji realizován při tetraedrické koordinaci na atomech Co^{II} . Příkladem je uspořádání iontu $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. Oktaedrická koordinace na atomu Co^{II} je méně běžná, a pokud se vytvoří, jsou vzniklé částice redoxně málo stabilní. Ion $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ se velmi snadno oxiduje na sloučeninu kobaltitou. Oktaedrická koordinace na atomech Co^{III} je naproti tomu uspořádání velmi stálé.

Další oxidační stavy V (konfigurace d^4), IV (konfigurace d^5), stejně jako I (konfigurace d^8), 0 (konfigurace d^9) a $-I$ (konfigurace d^{10}), byly sice u kobaltu popsány, avšak jsou zcela neběžné a vyskytují se jen v několika málo sloučeninách.

V porovnání s elementárním železem je kobalt poněkud ušlechtilějším kovem. To se projevuje jeho stálostí na vzduchu. Rozpouští se v kyselinách, ale pokud mají oxidační schopnosti, je rozpouštění značně zpomalováno pasivací povrchu kovu. S kyslíkem se slučuje až při vysokých teplotách. Podléhá též reakci s nekovy, opět za vyšší teploty, ale i v tomto případě je jeho reaktivita menší než reaktivita elementárního železa. Kobalt je feromagnetický, těžkotavitelný a mechanicky velmi pevný kov.

Tvoří dva jednoduché oxidy – oxid kobaltnatý CoO a oxid kobaltitý Co_2O_3 . Mimo to je znám i smíšený oxid Co_3O_4 .

Oxid kobaltnatý CoO lze připravit termickým rozkladem hydroxidu nebo uhličitanu kobaltnatého. Je olivově zelený, má ve srovnání s Co_2O_3 poněkud vyšší iontovost a je bazičtější. Jeho složení většinou jen přibližně odpovídá uvedenému vzorci, neboť část atomů Co^{II} v jeho mřížce je nahrazena atomy Co^{III} .

Oxid kobaltitý Co_2O_3 lze získat odstraněním vody z jeho hydrátu nebo dehydratací $\text{Co}(\text{OH})_3$. Při mírné dehydrataci reakce probíhá jen částečně a vzniklá tuhá fáze má složení odpovídající nejlépe vzorci $\text{CoO}(\text{OH})$. Intenzivnější dehydratace na vzduchu vede k tvorbě smíšeného oxidu Co_3O_4 černé barvy. Jeho mřížka obsahuje atomy Co^{II} tetraedricky obklopené atomy O^{II} a atomy Co^{III} uložené v oktaedru atomů O^{II} .

Hydroxid kobaltnatý $\text{Co}(\text{OH})_2$ je modrá, časem růžovějící látka, kterou lze vyloučit z roztoků kobaltnatých soli účinkem zásad. Snadno, např. i vzdušným kyslíkem, se oxiduje na lučď $\text{Co}(\text{OH})_3$. Hydroxid kobaltnatý je poněkud amfoterní.

Halogenidy kobaltu se odvozují od jeho oxidačního stavu II. Jsou známy jak v bezvodé, tak i v hydratované formě. Z halogenidů kobaltitých je dostupný bezvodý CoF_3 připravovaný přímou syntézou z prvků a $\text{CoF}_3 \cdot \frac{7}{2}\text{H}_2\text{O}$, který může být získán anodickou oxidací roztoku CoF_2 v kyselině fluorovodíkové. Ostatní halogenidové anionty podléhají oxidačnímu působení atomů Co^{III} , a odpovídající halogenidy kobaltité se proto netvoří ani v roztoku, ani v tuhé fázi.

Obdobně se i ostatní binární sloučeniny kobaltu – sulfidy, karbidy a nitridy – odvozují od oxidačního stavu II, např. CoS , Co_3C . Byly však popsány i smíšené sloučeniny typu Co_3S_4 .

Velmi zajímavou skupinu látek tvoří karbonyly kobaltu. Až dosud byly poznány tři sloučeniny – $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ a $[\text{Co}_6(\text{CO})_{16}]$. Odvozuje se od nich rozsáhlá skupina derivátů – hydridokarbonylů, halogenokarbonylů a dalších sloučenin vesměs komplexního charakteru. Jsou známy organokovové sloučeniny kobaltu s vazbami $\text{C}-\text{Co}$ typu σ i sloučeniny s nespécifikovanými vazbami a donorovými atomy. Analogií ferrocenu, o němž byla zmínka při výkladu chemie železa, je sloučenina kobaltocen $[\text{Co}(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$. Existuje i řada jiných obdobných sloučenin, v nichž jako ligandy s nespécifikovanými donorovými atomy vystupují aromatické molekuly, allylová skupina, molekuly dienů apod.

Jak atomy Co^{II} , tak i atomy Co^{III} se ochotně stávají středovými atomy komplexních částic. Všeobecně lze říci, že ve vodných roztocích se tvoří a jsou stabilní komplexní částice s oktaedrickou koordinací atomu Co^{III} . Pokud je oktaedricky koordinován atom Co^{II} , bývá vzniklá komplexní částice značně redoxně labilní, zejména když koordinující ligandy vytvářejí silné ligandové pole. Příkladem je již zmíněný ion hexakyanokobaltitanový $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, který se velmi snadno oxiduje na ion hexakyanokobaltitanový $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ tím, že uvolní jeden elektron. V roli ligandů nejčastěji koordinovaných na atomy kobaltu Co^{II} a Co^{III} vystupují částice CN^- , SCN^- , NH_3 , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , H_2O , OH^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} a řada organických sloučenin a jejich aniontů.

Technické uplatnění kobaltu a jeho sloučenin není rozsáhlé. Elementární kobalt je složkou některých tvrdých a tepelně odolných slitin, popř. i speciálních slitin, určených pro dlouhodobý styk s živými tkáněmi (endoprotézy). Některé sloučeniny komplexního charakteru se uplatňují v analytické chemii, např. $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Křemičitany kobaltnaté jsou hlavní složkou modrých smaltů a modrého (tzv. kobaltového) skla.

● Nikl

Nikl má elektronovou konfiguraci valenční sféry $4s^2 3d^8$ a je třetím prvkem triády železa. Ve svých jednoduchých i komplexních sloučeninách se vyskytuje především v oxidačním stavu II (konfigurace d^8). Atomy Ni^{II} jsou redoxně zcela stálé. Při dosažení oxidačního stavu II se mohou

kolem atomu Ni^{II} vytvářet nejrůznější koordinační polyedry. Bývá to čtverec, trigonální bipyráma, tetragonální pyramida, oktaedr i trigonální antiprizma. Tetraedrická koordinace atomu Ni^{II} nebyla dosud popsána.

Ostatní oxidační stavy jsou u niklu naopak velmi málo stálé. Až dosud byly popsány sloučeniny s atomy Ni vykazujícími oxidační čísla IV (konfigurace d⁶), III (konfigurace d⁷), I (konfigurace d⁹) a 0 (konfigurace d¹⁰). Formálně se vytváří v komplexních sloučeninách i oxidační stav -I.

Nikl je ušlechtlejším kovem než železo. Na vlhkém vzduchu nekoroduje, čehož se využívá při ochraně kovů proti korozi poniklováním. V kyselinách se nikl rozpouští, ale za příznivých okolností dochází k pasivaci jeho povrchu. Velmi dobře odolává působení vodných roztoků i tavenin hydroxidů alkalických kovů. S některými nekovy reaguje a tvoří binární sloučeniny, má však k této reakci mnohem menší sklon než např. železo. Jako kov je velmi málo těžký, obtížně se taví, je feromagnetický.

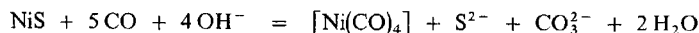
Zelený oxid nikelnatý NiO obsahuje ve své mřížce stejně jako FeO a CoO část atomů ve vyšším oxidačním stavu (Ni^{III}). Jeho stechiometrické složení je proto vždy poněkud porušeno a rozpouští-li se v kyselině chlorovodíkové, vzniká v důsledku oxidace chloridových iontů atomy Ni^{III} malé množství elementárního chloru.

Termickým rozkladem dusičnanu nikelnatého nebo oxidací vodné suspenze Ni(OH)₂ chloranem či peroxosíranem lze připravit černý nerozpustný produkt, který obsahuje nikl v oxidačním stavu III, popř. IV. Složení tuhé fáze bývá vyjadřováno vzorci Ni₃O₂(OH)₄, NiO(OH) nebo NiO₂.nH₂O.

Hydroxid nikelnatý lze vyloučit z roztoků nikelnatých solí účinkem hydroxidů alkalických kovů jako světle zelenou objemnou sraženinu. Jejím rozpouštěním v kyselinách se opět získají soli nikelnaté.

Také halogenidy, sulfidy, karbidy a další binární sloučeniny niklu se vesměs odvozují od jeho oxidačního stavu II. Ovšem např. i u sulfidů existuje výjimka v podobě sloučeniny se strukturou spinelu a obsahem atomů Ni^{II} i Ni^{III} a stechiometrii odpovídající vzorci Ni₃S₄.

Nikl stejně jako kobalt a železo tvoří řadu organokovových sloučenin. Některé z nich patří k typům látek s vazbou C—Ni typu σ, v jiných jsou donorové atomy nespecifikovány. Příkladem látek této druhé skupiny je nikelocen [Ni(h⁵-C₅H₅)₂] a další obdobné komplexy atomu Ni^{II} s alkeny, alkyly, allylovou skupinou aj. Technicky významnou látkou je tetrakarbonyl niklu [Ni(CO)₄] vyráběný v Mondově procesu reakcí CO s práškovým niklem nebo reakcí CO se suspenzí NiS v alkalickém vodném roztoku:



Závažné je i použití některých organokovových sloučenin niklu a solí nikelnatých při průmyslové oligomeraci alkenů.

Byly popsány i komplexní sloučeniny niklu v některých neběžných oxidačních stavech, ale nejrozsáhlejší skupinu komplexů tvoří částice se středovým atomem Ni^{II}. U částic stálých v roztocích se nejčastěji vyskytují koordinační čísla 4 (čtverec) nebo 6 (oktaedr). Komplexy niklu v oxidačním stavu II jsou redoxně zcela stálé. Jako ligandy se v nich uplatňují především částice NH₃, CN⁻, H₂O, SCN⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₂⁻, deriváty fosfanu a arsanu, pyridin, thiomčovina i řada dalších organických ligandů.

Elementární nikl má významné použití při výrobě speciálních slitin (pro elektrotechnický a potravinářský průmysl). Práškový nikl se uplatňuje jako katalyzátor při katalytické hydrogenaci tuků. Síran nikelnatý, vyráběný rozpouštěním jemně rozptýleného niklu nebo Ni(OH)₂ v H₂SO₄, je složkou většiny niklovacích lázní a slouží jako výchozí surovina pro výrobu prakticky všech katalyzátorů obsahujících nikl.

26.8 PLATINOVÉ KOVY

Prvky druhé a třetí triády 8. skupiny periodického systému se označují souhrnným názvem platinové kovy. Přitom prvky druhé triády (Ru, Rh, Pd) se nazývají *lehké* a prvky třetí triády (Os, Ir, Pt) *těžké platinové kovy*.

V této šestičlenné skupině kovů převládá vertikální podobnost chemických vlastností. Dosahovanými oxidačními stavy a chemickým chováním vůbec se sobě podobají prvky ve dvojicích ruthenium – osmium, rhodium – iridium a palladium – platina.

Společným znakem všech platinových kovů je jejich ušlechtilost, proměnnost dosahovaných oxidačních stavů a mimořádný sklon k tvorbě komplexních částic. Lze dokonce říci, že chemie těchto kovů je do značné míry chemií jejich komplexních sloučenin.

Platinové kovy jsou velmi odolné proti působení nekovů. Reagují s nimi až při vyšších teplotách a ani pak tyto reakce nejsou nijak spontánní. K podstatnému zvýšení jejich reaktivity dochází, jsou-li kovy použity ve formě jemných prášků. Platina v kompaktní formě velmi odolává působení kyslíku, ruthenium se neslučuje s roztavenou sírou ani s jejími párami. Podobně jsou iridium a rhodium odolné k působení halogenů.

Platinové kovy se obtížně rozpouštějí těž v kyselinách. Kompaktní rhodium odolává účinkům lučavky královské. Jedině palladium se rozpouští v samotné kyselině dusičné.

Všechny platinové kovy jsou obtížně tavitelné a velmi málo těkavé. Chemická vazba mezi atomy platinových kovů v elementárním stavu má čistě kovový charakter.

Na rozdíl od většiny ostatních kovových prvků jsou platinové kovy v přírodních zdrojích přítomny většinou v neslučené formě. V přírodě jsou málo rozšířené a jejich výskyt má vysloveně difúzní charakter.

Technický význam platinových kovů je poměrně značný. Zejména v poslední době vzrostlo používání těchto kovů a jejich sloučenin v katalytické chemii tak, že kapacita jejich přírodních zdrojů již nestačí.

● Ruthenium a osmium

Atomy ruthenia mají elektronovou konfiguraci valenční sféry $5s^1 4d^7$, atomy osmia $6s^2 5d^6$. Chemicky jsou si oba prvky velice blízké.

Ruthenium i osmium mohou ve svých sloučeninách dosáhnout vysokého kladného oxidačního stavu VIII (konfigurace d^0). Přitom se tyto sloučeniny s atomy Ru^{VIII} a Os^{VIII} vyznačují velkou redoxní stálostí a jsou poměrně velmi dobře dostupné. Dobrou stabilitu vykazují i oxidační stavy VI (konfigurace d^2) a IV (konfigurace d^4). O proměnlivosti oxidačních stavů obou prvků svědčí skutečnost, že jsou u nich známy a popsány i všechny další oxidační stavy od VIII do $-II$. Některé z nich, zejména II a III, jsou opět poměrně stálé.

Ruthenium tvoří dva běžné oxidy – oxid rutheničitý RuO_2 a oxid rutheničelý RuO_4 . RuO_2 je modročerná krystalická látka. Vzniká spalováním ruthenia v kyslíku. RuO_4 je oranžová kapalina. Její struktura je tvořena tetraedrickými molekulami RuO_4 (bod tání $25^\circ C$). RuO_4 lze připravit intenzivní oxidací (např. MnO_4^- , Cl_2 nebo IO_4^-) sloučenin ruthenia v kyselém prostředí. RuO_4 má velmi silné oxidační účinky a velmi snadno se explozivně rozkládá.

Také u osmia jsou nejdostupnějšími oxidy oxid osmičelý OsO_4 a oxid osmičitý OsO_2 . Prvý z nich, žlutě zbarvený a kapalný OsO_4 , vzniká slučováním osmia s kyslíkem za vysoké teploty. Černý oxid osmičitý OsO_2 lze získat redukcí OsO_4 , a to nejlépe přímo kovovým osmiem. OsO_4 má podstatně mírnější oxidační účinky než RuO_4 a také jeho sklon k explozivnímu rozkladu je mnohem menší.

Z oxoaniontů ruthenia jsou nejdůležitějšími a nejstálejšími látkami ruthenany (anion RuO_4^{2-}) a ruthenistany (RuO_4^-). Zelené ruthenany se tvoří při tavení kovového ruthenia nebo RuO_2 se

směsi hydroxidu a dusičnanu alkalického kovu. Vodný roztok ruthenanů je červený. Jeho oxidací chlorem nebo i pouhým oksylením roztoku vyvolávajícím disproportionaci ruthenanů lze získat tmavozelené ruthenistany. Osmiany lze získat obdobnými cestami jako ruthenany. Zatímco ruthenany mají oxidační účinky, osmiany je téměř zcela postrádají. V kyselém prostředí osmiany na rozdíl od ruthenanů disproportionují na oba nejstálější oxidy, OsO_2 a OsO_4 . Rozpuštěním OsO_4 v roztocích hydroxidů alkalických kovů lze získat osmičelany vyznačující se silnými oxidačními účinky.

V halogenidech, sulfidech a některých dalších binárních sloučeninách je ruthenium v oxidačním stavu III, IV nebo V, kdežto osmium poskytuje poměrně stabilní halogenidy osmia v oxidačních stavech II, III, IV, VI a VIII. I to je důkazem menších oxidačních účinků a větší stability oxidačního stavu VIII u osmia.

Většina komplexních sloučenin ruthenia i osmia se odvozuje od oxidačních stavů II, III a IV. Koordinační číslo středových atomů v těchto komplexech nebývá větší než 6. Jako ligandy se uplatňují v podstatě stejné částice jako v komplexních sloučeninách železa. Zvláště pevná je koordinace atomu ruthenia ligandem NO^+ . Velmi zajímavými a nezvyklými komplexními částicemi se středovými atomy Os^{VIII} nebo Os^{VI} jsou smíšené nitrido-oxokomplexy nebo halogeno-nitrido-komplexy. Jejich příkladem je anion $[\text{OsNO}_3]^-$, vyznačující se tvarem deformovaného tetraedru a trojnou vazbou mezi atomy dusíku a osmia. Jiným příkladem je anion $[\text{OsCl}_5\text{N}]^{2-}$ s deformovanou oktaedrickou strukturou.

Ruthenium i osmium tvoří též organokovové sloučeniny. Velmi zjednodušeně lze říci, že jsou to vesměs látky obdobného typu jako u železa.

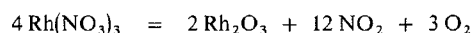
Ruthenium i osmium v elementárním stavu i jejich sloučeniny mají použití v katalýze. Kovy se uplatňují při hydrogenačních reakcích, např. při hydrogenaci alkinů a dienů. Ruthenium katalyzuje Fischerovu–Tropschovu reakci hydrogenace oxidu uhelnatého na methan, hydrogenaci benzenu a dalších aromátů i redukci cukrů na polyalkoholy. Také oxid osmičelý, vyráběný spalováním osmia v proudu kyslíku v červeném žáru, nalezl použití v organické katalýze.

● Rhodium a iridium

Valenční sféra rhodia má elektronovou konfiguraci $5s^1 4d^8$. U iridia je orbital $6s$ prázdný, a elektronová konfigurace je tedy $6s^0 5d^9$. Přitom oba kovy se sobě svými chemickými vlastnostmi a chováním svých sloučenin velmi blíží.

Nejběžnější a nejstálější oxidační stav rhodia je III (konfigurace d^6). Iridium má dva stabilní oxidační stavy III (konfigurace d^6) a IV (konfigurace d^5). Běžné jsou též některé sloučeniny s atomy Rh^{I} a Ir^{I} . Vyšších oxidačních stavů, jmenovitě V a VI, dosahují oba kovy jen výjimečně v binárních sloučeninách s fluorem (RhF_6 , IrF_6) a ve fluorokomplexech. Také další oxidační stavy, II, 0 a $-I$, jsou nejběžné a jen omezeně stálé v některých sloučeninách komplexního charakteru.

Z oxidů je u rhodia znám oxid rhoditý Rh_2O_3 a málo stálý hydratovaný oxid rhodičitý $\text{RhO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Oxid rhoditý lze získat slučováním kovového rhodia s kyslíkem v žáru nebo termickým rozkladem některých solí rhoditých:



Pokud se stejnými cestami pokusíme připravit oxid iridia, získáme vždy oxid iridičitý IrO_2 . Oxid iriditý Ir_2O_3 lze získat hydrolytickým vyloučením z roztoků solí iriditých za nepřístupu vzdušného kyslíku.

Oxidy rhoditý, iridičitý i iriditý se v kyselinách rozpouštějí na příslušné soli. Za přítomnosti nadbytku kyselin nebo aniontů těchto kyselin se tvoří aniontové komplexy, např. $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, $[\text{IrCl}_6]^{2-}$, event. $[\text{IrCl}_6]^{3-}$. Jako ligandy se v tomto případě mohou uplatnit i ostatní halogenidové ionty, CN^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} a řada dalších.

Kation Rh^{3+} je schopen vytvářet též podvojně sírany typu kamenců – $\text{Me}^1\text{Rh}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Reakce rhodia s chlorem vede ke vzniku RhCl_3 . Stále jsou i ostatní halogenidy rhodité. Iridium poskytuje dokonce dvě řady halogenidů – iridité a iridičité. Mimoto je znám též fluorid iridiový IrF_6 .

Rhodium a iridium tvoří i řadu organokovových sloučenin. Jsou vesměs stejného typu jako ty, které jsme popsali u kovů triády železa. Vzácnost rhodia i iridia však způsobuje, že chemie těchto látek není zdaleka dobře prozkoumaná jako u prvků dostupnějších.

Technický význam rhodia a iridia je nevelký a je velmi omezen jejich malým rozšířením v přírodě. Rhodium a slitiny rhodia s platinou se uplatňují v oblasti chemické katalýzy. Čisté rhodium se v menší míře používá v elektrotechnice a má drobně speciální užití ve fyzikálním výzkumu. Iridium v elementární formě nebo ve slitinách s dalšími platinovými kovy slouží jako mechanicky i chemicky vysoce rezistentní materiál.

● Palladium a platina

Valenční sféra atomů palladia má elektronovou konfiguraci $5s^0 4d^{10}$, atomů platiny $6s^1 5d^9$.

Pro palladium ani pro platinu není charakteristická snaha dosahovat vyšších kladných oxidačních stavů. Jejich valenční sféry mají konfiguraci elektronové osmnáctky (str. 120), která je stabilní elektronovou konfigurací, na niž se stabilizují atomy stojící v periodickém systému vpravo od palladia a platiny. To se projevuje velkou ušlechtilostí obou kovů a tím, že vcelku neochotně vytvářejí jakékoliv sloučeniny.

Palladium nabývá nejčastěji oxidačního stavu II (konfigurace d^8) a v koordinačních sloučeninách též IV (konfigurace d^6). Pro platinu jsou tyto dva oxidační stavy také charakteristické a navíc oxidační stav IV je stálý i u jejich jednoduchých sloučenin. Vcelku výjimečná je u obou kovů stabilizace na oxidační stavy I, III a VI.

Zahříváním práškového palladia v proudu kyslíku vzniká oxid palladnatý PdO . Je nerozpustný v kyselinách. Jeví výraznou tendenci k opětovnému štěpení na kyslík a kov. Pokud se oxid palladnatý připraví v hydratované formě alkalizováním vodného roztoku palladnatých solí, jeví amfoterní chování a dobře se rozpouští v kyselinách i v hydroxidech alkalických kovů.

Platina tvoří tři jednoduché oxidy – PtO , Pt_2O_3 a PtO_2 . Nejstálější je oxid platičitý. Spalování platiny v kyslíku probíhá obtížně a vzniká při něm směs všech tří oxidů.

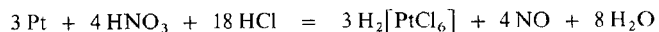
PtO lze získat dehydratací $\text{Pt}(\text{OH})_2$ vyloučeného z vodného roztoku tetrachloroplatinatanu zalkalizováním. Oxiduje se poměrně snadno vzdušným kyslíkem.

Oxid platičitý PtO_2 je možno připravit intenzivní hydrolyzou vodného roztoku chloridu platičitého PtCl_4 za varu.

Halogenidy palladia jsou odvozeny vesměs od oxidačního stavu II. U platiny známe dvě řady halogenidů, odvozené od oxidačních stavů II a IV. Výjimečně složení a oxidační stav kovu vykazují halogenidy PdF_3 , PtF_6 , PtCl_3 a PtCl .

Výrazná je schopnost palladia i platiny tvořit komplexní sloučeniny. Oxidační stav II je v částicích vzniklých koordinací nejčastěji realizován tetragonálním způsobem obklopení středových atomů Pd^{II} a Pt^{II} . Je tomu tak např. v částicích $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ nebo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. Vzniklé komplexní částice mohou být kationty, anionty i nenabitě komplexy.

Jsou-li středové atomy v oxidačním stavu IV, je koordinační číslo vyšší, obvykle bývá rovno šesti. Vzniklé komplexní částice mají charakter aniontových komplexů a vyznačují se oktaedrickou strukturou. Příkladem jsou částice $[\text{PdCl}_6]^{2-}$ a $[\text{PtBr}_6]^{2-}$. Takovouto komplexní sloučeninou je i kyselina hexachloroplatičitá, vznikající při rozpouštění kovové platiny v lučavce královské:



Nejčastějšími ligandy v komplexních sloučeninách palladia a platiny jsou anionty Cl^- , Br^- , molekula NH_3 , dále pyridin, aminy, anionty NO_2^- , CN^- a řada dalších.

Organokovové sloučeniny s vazbou kov—uhlík typu σ jsou u palladia a platiny málo běžné. Zato velmi rozsáhlá je skupina komplexů s donorově nespecifikovanými ligandy — molekulami ethenu, dienů, alkinů, oxidu uhelnatého, substituovaného fosfanu nebo arsanu apod.

Mimořádně rozsáhlé použití má elementární platina ve vědě a technice. Využívá se její odolnost ke kyselinám a toho, že tato odolnost zůstává zachována i při vyšších teplotách. Vysoce chemicky odolným materiálem je slitina platiny s rhodiem. Kovová platina se uplatňuje jako výtečný nespecifický katalyzátor v řadě anorganických i organických reakcí. Hlavním faktorem omezujícím její ještě rozsáhlejší použití v těchto oblastech je vysoká cena prvku i jeho sloučenin a malá kapacita přírodních zdrojů. Palladium není dostatečně odolným kovovým materiálem, avšak i ono má určité použití v oblasti katalýzy.

26.9 SKUPINA MĚDI

Skupinu mědi tvoří trojice prvků skupiny 1B periodického systému — *měď, stříbro a zlato*.

Společným znakem valenčních sfér atomů těchto tří prvků je, že obsahují 19 elektronů, tedy elektronovou osmnáctku $(n-1)s^2 (n-1)p^6 (n-1)d^{10}$ plus jeden přebývajícím elektronem ns^1 ¹⁾. Všechny tři prvky se proto mohou stabilizovat odtržením tohoto jediného elektronu a dosáhnout oxidačního stavu I (konfigurace d^{10}). U stříbra je tento způsob stabilizace způsobem hlavním. U mědi a zlata není elektronová osmnáctka nejstabilnější elektronovou konfigurací. Oba prvky překvapivě dávají přednost různým jiným nepravidelným uspořádáním. V případě mědi je to konfigurace d^9 , vznikající při dosažení oxidačního stavu II, a u zlata konfigurace d^8 , ustavená při dosažení oxidačního stavu III. U všech tří prvků jsou známy ještě některé další, zcela výjimečné oxidační stavy. Tím se spolu s barevností svých sloučenin a v některých případech jejich paramagnetismem měď, stříbro i zlato řadí k typickým přechodným kovům.

Kovy skupiny mědi mají malou snahu vytvářet sloučeniny. V tom se značně podobají platinovým kovům. Jsou velmi ušlechtilé. Jejich ušlechtilost vzrůstá od mědi k zlatu. Ve stejném směru naopak klesá reaktivita těchto kovů.

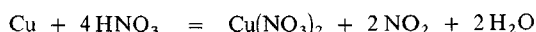
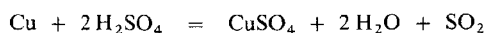
Body tání jsou vysoké, tékavost minimální, mechanicky jsou všechny tři kovy pevné, ale kujné a vyznačují se velkou tepelnou a elektrickou vodivostí.

Atomy mědi, stříbra i zlata ve svých běžných oxidačních stavech jsou vysoce komplexotvorné. Stejně jako u platinových kovů má většina jejich nejdůležitějších sloučenin komplexní charakter. Všechny tři prvky mají značný technický význam.

● Měď

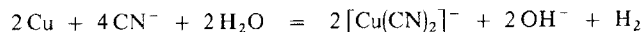
Atomy mědi mají valenční sféru s elektronovou konfigurací $4s^1 3d^{10}$. Stálé jsou oxidační stavy I (konfigurace d^{10}) a II (konfigurace d^9). Atomy mědi v oxidačním stavu I se velmi snadno oxidují (např. vzdušným kyslíkem) na Cu^{II} . Kromě těchto dvou hlavních oxidačních stavů je u mědi relativně dostupný, ale málo stálý oxidační stav III (konfigurace d^8) a 0 (konfigurace $s^1 d^{10}$).

Jako ušlechtilý kov se měď nerozpouští v neoxidujících kyselinách. Částečná rozpustnost se může objevit, je-li v systému přítomen vzdušný kyslík. Reakci s horkými koncentrovanými roztoky kyselin podléhá měď velmi snadno:



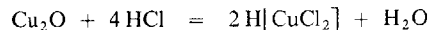
¹⁾ Zjednodušeným vyjádřením této elektronové konfigurace je zápis $ns^1 (n-1)d^{10}$, který budeme používat v dalším výkladu.

Měď se též rozpouští v koncentrovaných roztocích kyanidů alkalických kovů za vývoje vodíku:



Při vyšších teplotách reaguje měď také s většinou nekovů. Neslučuje se přímo pouze s uhlíkem, vodíkem a dusíkem.

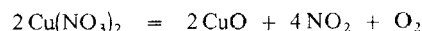
Měď tvoří dva jednoduché oxidy. Červený oxid mědný Cu_2O lze nejnáze získat redukcí solí měďnatých ve vodném roztoku. Nerozpouští se ve vodě, ale je rozpustný v kyselinách za vzniku komplexních částic:



V kyselinách, jejichž anion není vhodný jako ligand a koncentrace kyseliny je taková, že nepůsobí oxidačně, oxid mědný disproportionuje:



Poměrně snadno se Cu_2O oxiduje na druhý stálý oxid – černě zbarvený oxid měďnatý CuO . Lze jej připravit i termickým rozkladem některých měďnatých sloučenin:



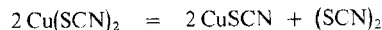
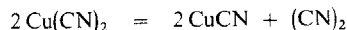
V kyselinách se CuO rozpouští za vzniku solí měďnatých. Při zahřátí CuO snadno odštěpuje kyslík a přechází na Cu_2O .

Hydroxid mědný není znám. Světle modrý hydroxid měďnatý $\text{Cu}(\text{OH})_2$ vzniká alkalizací vodných roztoků měďnatých solí. Rozpouští se v kyselinách za opětné tvorby měďnatých solí. Je poněkud amfoterní. V koncentrovaných roztocích hydroxů alkalických kovů se částečně rozpouští na nestálé měďnatany.

Měď tvoří dva typy halogenidů. Odvozují se od jejich dvou oxidačních stavů, I a II. Dosud nebyl připraven fluorid mědný CuF . CuI_2 patří k vysoce nestálým látkám, neboť snadno podléhá vnitřnímu oxidačně-redukčnímu ději, při němž se rozpadá na CuI a I_2 . Halogenidy měďné jsou bezbarvé sloučeniny známé pouze v bezvodém stavu. Barevné halogenidy měďnaté existují jednak jako bezvodé, jednak jako hydráty.

Z ostatních sloučenin mědi v oxidačních stavech I a II je třeba připomenout sulfidy Cu_2S a CuS , připravované přímou syntézou z prvků. CuS se může získávat i srážením měďnatých solí ve vodném roztoku sulfanem. Cu_2S vzniká z CuS redukcí vodíkem.

Kyanidy a thiokyanatany měďnaté jsou látky vysoce nestálé. Stejně jako CuI_2 podléhají vnitřní oxidačně-redukční změně a rozpadají se po svém přechodném vzniku za uvolnění dikyanu nebo dirhodanu:



Vzniklý kyanid, resp. thiokyanatan mědný jsou polymerní kovalentní látky vyznačující se velkou stabilitou i odolností proti oxidaci vzdušným kyslíkem.

Většina ostatních solí měďnatých jsou stálé a dobře dostupné sloučeniny. Patří k nim síran, dusičnan, chlorid, chloristan aj. Nerozpustné jsou uhličitany, uhličitán-hydroxidy, křemičitany aj. Charakter intermediárních sloučenin mají hydrid mědi CuH a nitrid mědi Cu_3N .

Atomy mědi v obou stálých oxidačních stavech ochotně tvoří komplexní částice. Atomy Cu^{I} v komplexních částicích dosahují koordinačních čísel 2, 3 a 4, atomy Cu^{II} pak koordinačních čísel 4, 5 a 6. Zcela výjimečná jsou koordinační čísla vyšší. Atomy Cu^{I} bývají v závislosti na hodnotě koordinačního čísla koordinovány lineárně, trigonálně nebo tetraedricky. U komplexních sloučenin

Cu^{II} je soubor možných koordinačních polyedrů velmi rozsáhlý. Jsou známy sloučeniny s tetraedrickou, tetragonální, tetragonálně pyramidální, trigonálně bipyramidální, oktaedrickou a tetragonálně bipyramidální koordinací na středovém atomu.

Typickými ligandy v komplexech mědi jsou ionty Cl⁻, Br⁻, CN⁻, SCN⁻, OCN⁻, S₂O₃²⁻, OH⁻, molekuly NH₃, H₂O, močovina, thiomčovina, aminy a řada dalších organických ligandů.

Oxidačního stavu III se může u mědi dosáhnout jen působením silných oxidačních činidel. Například působením fluoru na směs KCl a CuCl₂ při vyšší teplotě lze získat hexafluoroměditan draselný K₃[CuF₆]. Oxoměditanové anionty (měditany) se tvoří reakcí probíhající při vyšší teplotě v kyslíkové atmosféře:



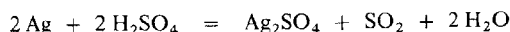
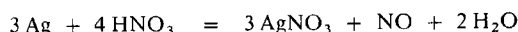
Tvorba organokovových sloučenin není pro měď nijak charakteristická. Teprve v nedávné době byly připraveny prvé alkylové sloučeniny mědi. Výjimečná je koordinace na atomech mědi molekulami alkenů, dienů, oxidu uhelnatého a karboranovými skelety, ještě méně běžné jsou případy, kdy vzniká donorově nespecifikovaná vazba mezi ligandem a atomem kovu.

Použití elementární mědi je velmi rozsáhlé. Největší množství mědi v elementárním stavu spotřebovává elektrotechnický průmysl a hutní výroba neželezných slitin. Podstatně menší množství mědi se používá ve formě sloučenin. CuO slouží jako oxidovaadlo. CuCl a CuCl₂ jsou katalyzátory používané v anorganické i organické syntéze, CuCl se uplatňuje i jako redukovadlo, např. při odstraňování nebezpečných organických peroxidů z reakčních směsí. V katalytické chemii a při deoxygenaci plynů má významné použití elementární čistá měď. Síran měďnatý má upotřebení jako mořidlo, insekticid a výchozí látka pro výrobu dalších sloučenin mědi. Některé komplexní sloučeniny mědi se uplatňují v analytické chemii, ve fotografickém průmyslu a jako pigmenty a barviva. Hydroxid tetraamminměďnatý [Cu(NH₃)₄](OH)₂ ve vodném roztoku rozpouští celulosu, a je proto rozsáhle využíván při výrobě umělého hedvábí.

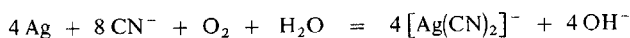
● Stříbro

Valenční sféra atomů stříbra má elektronovou konfiguraci 5s¹ 4d¹⁰. Atomy stříbra tedy mohou odtržením jednoho elektronu nabýt struktury elektronové osmnáctky a dosáhnout tak oxidačního stavu I (konfigurace d¹⁰). Tento oxidační stav je vysoce stabilní, atomy Ag^I nemají výraznější oxidačně-redukční vlastnosti. Jen zcela výjimečně nabývá stříbro oxidačního stavu II (konfigurace d⁹). Je tomu tak např. ve fluoridu stříbrnatém AgF₂, oxidu stříbrnatém AgO a v některých komplexních sloučeninách se středovým atomem Ag^{II}. Všechny tyto sloučeniny jsou velmi silná oxidovaadla.

Elementární stříbro je ušlechtlejší než měď. Nerozpouští se v neoxidujících kyselinách a má velmi malou snahu přecházet z elementárního do sloučeného stavu. Rozpouštění stříbra v roztocích oxidujících kyselin o střední a velké koncentraci vede ke vzniku příslušných stříbrných solí:



Roztokům hydroxidů alkalických kovů stříbro odolává. Za přístupu kyslíku reaguje podobně jako měď s roztoky kyanidů alkalických kovů, nevzniká však vodík:

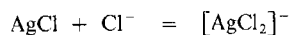
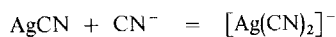


Stříbro tvoří jediný relativně stálý oxid. Je jím oxid stříbrný Ag₂O, který lze připravit dehydratací velmi nestálého AgOH vznikajícího alkalizací roztoků stříbrných solí. Oxid stříbrný

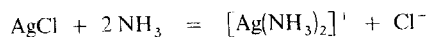
se při zvýšené teplotě rozkládá na prvky. I tím se projevuje vysoká ušlechtilost stříbra a jeho neochota tvořit sloučeniny. Oxid stříbrný je silně bazický. S kyselinami poskytuje soli stříbrné, v zásadách se nerozpouští.

Ve vodě nerozpustnými sloučeninami stříbra jsou AgCN, AgSCN, AgCl, AgBr, AgI, Ag₂S₂O₃, Ag₂S, Ag₃N a některé další. Naopak dusičnan, chloristan a částečně i siran stříbrný jsou látky rozpustné. Některé z uvedených sloučenin, zejména ty, které mají charakter binárních látek, lze připravit syntézou z prvků. Ostatní se připravují konverzí stříbrných solí ve vodném roztoku.

Komplexotvornost atomu Ag^I je značná. Projevuje se např. tím, že valná část uvedených stříbrných solí nerozpustných ve vodě se rozpouští v nadbytku roztoku obsahujícího v dostatečné koncentraci příslušný komplexotvorný anion:



Středový atom Ag^I přitom nabývá koordinačních čísel 2, 3 nebo 4. Velmi dobře se také tvoří amminkomplexy stříbrné. Tvorba amminkomplexu může být příčinou rozpouštění jinak nerozpustných stříbrných solí



Diamminstříbrný kation má stejně jako všechny ostatní komplexy stříbra s koordinačním číslem 2 lineární tvar (hybridizace SP). Vyšší koordinační čísla se realizují trigonální nebo snad i tetraedrickou koordinací.

Tvorba organokovových sloučenin není pro stříbro typická. Byla popsána pouze existence skupiny komplexů Ag^I s alkeny, alkiny a aromatickými uhlovodíky. Jde většinou o útvary s nespécifikovanými donorovými atomy.

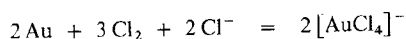
Elementární stříbro má použití ve vědeckém výzkumu, ve šperkařství a v mincovnictví. Ze sloučenin stříbra se v praxi nejvíce uplatňují ve fotografickém průmyslu halogenidy stříbrné, citlivé na světlo.

● Zlato

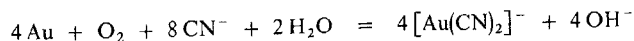
Atomy zlata mají v základním stavu elektronovou konfiguraci valenční sféry 6s¹5d¹⁰. Stejně jako u mědi a stříbra je nejpřirozenějším způsobem vazebné stabilizace atomů odtržení jednoho elektronu, dosažení oxidačního stavu I a vytvoření konfigurace elektronové osmnáctky. Je pozoruhodné, že kromě toho se atomy zlata stabilizují ještě dalším způsobem. Uvolňují formálně tři elektrony a nabývají oxidačního stavu III s nepravidelnou elektronovou konfigurací d⁸. Atomy zlata Au^{III} jeví sice výrazné oxidační účinky, ale po určité stránce je oxidační stav III stálejší a v jednoduchých sloučeninách zlata běžnější než oxidační stav I.

Elementární zlato vyniká snahou setrvat v nesloučeném stavu, je na vzduchu zcela stále a nereaguje s většinou nekovů. Je vysloveně ušlechtilým kovem.

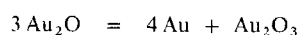
Rozpouští se ve vodném roztoku chlorovodíku nasyceném chlorem za vzniku kyseliny tetrachlorozlatité, popř. jejích solí:



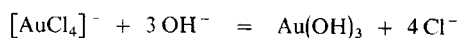
Stejný reakční produkt vzniká rozpouštěním zlata v lučavce královské. Ještě snadněji se zlato rozpouští za přístupu vzdušného kyslíku ve vodných roztocích kyanidů alkalických kovů:



Fialový oxid zlatný Au_2O vzniká hydrolyzou silně alkalického vodného roztoku AuCl . Při rozpouštění Au_2O v kyselinách vznikají sloučeniny zlatné. Při vyšších teplotách je oxid zlatný nestálý a disproportionuje:



Hnědý oxid zlatitý Au_2O_3 lze nejlépe získat opatrnou dehydratací žlutohnědého hydroxidu zlatitého $\text{Au}(\text{OH})_3$. Ten se vylučuje z roztoků tetrachlorozlatitanů alkalickou hydrolyzou:



I oxid zlatitý je termicky dosti nestálý, při vyšších teplotách se rozkládá na kov a kyslík. V roztocích hydroxidů alkalických kovů se Au_2O_3 i $\text{Au}(\text{OH})_3$ rozpouštějí za vzniku hydroxozlatitanů.

Zlato vytváří halogenidy typů AuY a AuY_3 . Všechny tyto halogenidy se snadno termicky rozkládají na elementární kov a halogen. Halogenidy typu AuY_3 se vyskytují i v hydratovaných formách. Rozpouštěním halogenidů zlatitých v roztocích s halogenidovými ionty vznikají halogenozlatitany. Známe i volnou kyselinu tetrachlorozlatitou $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, tvořící žluté krystaly.

Existuje též řada dalších binárních sloučenin zlata – sulfidy, nitridy, azidy, fosfidy aj.

Běžnější než tyto sloučeniny binárního typu jsou komplexní sloučeniny se středovými atomy Au^{I} a Au^{III} . Nejčastěji v nich zlato dosahuje koordinačního čísla 4, výjimečně 6. Typickými ligandy jsou halogenidové ionty, CN^- , SCN^- , NO_3^- , S^{2-} , O^{2-} , OH^- , aminy, alkyfosfan a řada organických ligandů.

Organokovových sloučenin zlata není mnoho. Vesměs jde o látky s vazbou $\text{Au}-\text{C}$ typu σ jako R_2AuY a RAuY_2 ($\text{R} = \text{alkyl}$, $\text{Y} = \text{halogen}$, kyanoskupina, hydroxylová skupina aj.). Většina těchto sloučenin má dimerní, popř. i polymerní strukturu.

Velké použití v technické praxi má elementární zlato. Uplatňuje se i ve šperkařství, v mincovnictví a v lékařství. Ze sloučenin zlata je významná kyselina tetrachlorozlatitá, tetrachlorozlatitany, dikyanozlatnany a tetrakyanozlatitany, užívané při galvanickém pozlacování předmětů. Další sloučeniny zlata slouží k malbě na sklo a porcelán, ve fotografii a v lékařství.

26.10 SKUPINA ZINKU

Jejími členy jsou prvky skupiny 2B periodické soustavy – zinek, kadmium a rtuť. Vnější část elektronového obalu těchto atomů je tvořena obsazenou $(n-1)$ -kvantovou sférou s konfigurací $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}$ a dvojicí elektronů v n -kvantové sféře ns^2 ¹⁾. Zinek, kadmium a rtuť se tedy vyznačují přítomností elektronové dvacítky, jež je známa jako stabilní elektronová konfigurace. Běžným a v podstatě jediným způsobem stabilizace prvků skupiny zinku je odtržení dvojice elektronů ns^2 (inertního elektronového páru) a dosažení konfigurace elektronové osmáctky a oxidačního stavu II.

Všechny tři prvky v oxidačním stavu II i v nesloučeném stavu s oxidačním číslem 0 mají úplně zaplněné orbitály d, a nemohou tedy být ve smyslu definice považovány za přechodné kovy. Chemické chování všech tří kovů tomu plně odpovídá. Jak jsme však uvedli na začátku této kapitoly, bývá přesto obvyklé přiřazovat výklad chemie prvků skupiny 2B k výkladu chemie přechodných kovů, a proto tak učiníme i my.

Kromě uvedeného způsobu prosté stabilizace na oxidační stav II existuje u prvků skupiny zinku, jmenovitě u rtuti ještě její neobvyklá modifikace. Značná inertnost elektronového páru ns^2 u těžkých atomů je příčinou toho, že v případě rtuti může dvojice jejich atomů při současném vytvoření vazby kov–kov odvrhnout jenom jeden z elektronových párů ns^2 . Dvojice atomů tak

¹⁾ Zjednodušený zápis této elektronové konfigurace je $ns^2(n-1)d^{10}$.

dosáhne jako celek oxidačního stavu II, což rozpočteno na oba atomy znamená čistě formální dosažení oxidačního stavu I u každého z nich.

Z trojice kovů skupiny zinku je nejušlechtilější rtuť. Rozpouští se pouze v oxidujících kyselinách, kdežto zinek i kadmium reagují s neoxidujícími kyselinami za vývoje vodíku. Všechny tři kovy jsou značně těžké, lze je dobře destilovat. Rtuť je za laboratorní teploty, jak známo, kapalná.

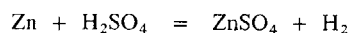
Úplné zaplnění orbitalů d atomů tří kovů v jejich sloučeninách je příčinou toho, že tyto sloučeniny jsou většinou bezbarvé (je vyloučen vznik přechodů elektronů d-d) a diamagnetické. Je pozoruhodné, že zaplněné orbitály d kovů se většinou nemohou podílet na tvorbě zpětné interakce π u komplexních sloučenin těchto prvků. Proto jsou typickými ligandy částice o charakteru donorů σ , bez π -akceptorových schopností. Tvorba komplexních částic je u zinku, kadmia a rtuti častá.

Neschopnost těchto atomů vytvářet zpětnou interakci π se projevuje tím, že nevznikají komplexní karbyony ani komplexy s nespecifikovanými donorovými atomy.

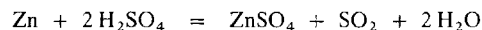
● Zinek

Valenční sféra atomu zinku má elektronovou konfiguraci $4s^2 3d^{10}$. Stálý je u zinku pouze oxidační stav II (konfigurace d^{10}).

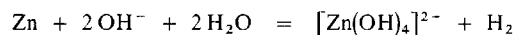
Zinek je neušlechtilý kov. V neoxidujících kyselinách nebo v roztocích oxidujících kyselin, zředěných natolik, že jejich oxidační schopnosti vymizely, se rozpouští za vzniku vodíku:



V dostatečně koncentrovaných roztocích oxidujících kyselin probíhá jeho rozpouštění bez vzniku vodíku:

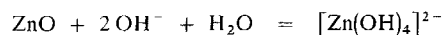


Velmi dobře se zinek rozpouští i v roztocích hydroxidů alkalických kovů:

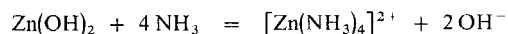


Na vlhkém vzduchu se zinek pokrývá vrstvou oxidu, ale současně se průběh další reakce v podstatě zastavuje. Celkově lze zinek označit za velmi reaktivní kov. Při vyšších teplotách podléhá působení většiny nekovů s výjimkou dusíku, vodíku a uhlíku. Vytváří též velké množství slitin s ostatními kovy.

Bílý oxid zinečnatý ZnO vzniká spalováním zinku nebo dehydratací bílého $\text{Zn}(\text{OH})_2$, vyloučeného alkalickou hydrolyzou z roztoků zinečnatých solí. ZnO i $\text{Zn}(\text{OH})_2$ mají vysloveně amfoterní charakter. Rozpouštějí se v kyselinách na soli zinečnaté, v roztocích hydroxidů alkalických kovů poskytují tetrahydroxozinečnatany:



Při rozpouštění ZnO, resp. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ v roztocích obsahujících amoniak vznikají amminkomplexy:



Většina solí zinečnatých je ve vodě rozpustná. Do této skupiny patří především halogenidy (mimo fluorid), dále dusičnan, síran, octan a chloristan. Většina těchto solí tvoří při krystalizaci z vodných roztoků hydráty. K nerozpustným zinečnatým sloučeninám patří bílý sulfid zinečnatý ZnS, uhličitán zinečnatý ZnCO_3 , křemičitany zinečnaté Zn_2SiO_4 a ZnSiO_3 , fluorid zinečnatý ZnF_2 a některé další.

Velmi výrazná je tendence atomů Zn^{II} k tvorbě komplexních částic. Běžný je vznik aniontových komplexů s ligandy Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , NO_2^- , OH^- , CH_3COO^- aj. Velmi pevné komplexy tvoří též s molekulami amoniaku, hydrazinu, thiomocoviny, aminů a mnohých dalších

organických sloučenin. Pokud má zinek ve svých komplexech koordinační číslo 4, mají tyto komplexní částice tvar tetraedru. Při koordinačním čísle 6 je koordinace na atomech Zn^{II} oktaedrická. Koordinační číslo 4 bývá časté u aniontových komplexů (např. $[ZnCl_4]^{2-}$) a u komplexních částic vyskytujících se v roztocích. Koordinačního čísla 6 je často dosaženo u komplexních částic stálých pouze v tuhé fázi (např. $[Zn(NH_3)_6]Cl_2$) nebo i v roztoku, pokud v úloze ligandů vystupují chelataující dvoudonorové organické ligandy. Vyskytuje se i koordinace trigonálně bipyramidální, při níž má atom Zn^{II} koordinační číslo 5.

Základními typy organokovových sloučenin zinku jsou látky o složení R_2Zn nebo $RZnY$ (kde Y je halogen, kyanoskupina nebo skupiny typu OR, SR, NR_2 , PR_2 aj.). Některé z těchto látek mají značný význam v technické praxi. Uplatňují se jako výchozí látky pro přípravu katalytických systémů polymerujících např. propen, butadien nebo isopren a užívaných pro získání polyakrylátů, polystyrenu, polyakrylonitrilu a dalších polymerů.

Z ostatních sloučenin zinku je významný ZnO , který se používá ve farmaceutickém průmyslu, ve sklářství (mléčné sklo), při výrobě speciálních fotografických papírů, v kosmetice, jako bílý pigment (zinková běloba) aj. Chlorid, síran i octan zinečnatý mají upotřebení v papírenském průmyslu (výroba pergamenu), v textilním průmyslu (bělicí prostředky, potiskování tkanin). ZnO a $ZnCl_2$ jsou též významnými katalyzátory (výroba methanolu), křemičitan zinečnatý slouží k výrobě televizních obrazovek. ZnS ve směsi s $BaSO_4$ tvoří bílý pigment, tzv. litopon. Velký technický význam má již uvedené použití zinku k pokovování železných součástek a plechů, k výrobě pájek a dalších slitin s neželeznými kovy (např. bronzů). Zinkový prach se uplatňuje v organické syntéze i při některých anorganických výrobcích jako významné redukovaadlo.

● Kadmium

Atomy kadmia s valenční sférou $5s^2 4d^{10}$ se obdobně jako zinek stabilizují ve svých sloučeninách dosažením oxidačního stavu II.

Kadmium se řadí k neušlechtilým kovům. V kyselinách se rozpouští stejným způsobem jako zinek. Vzniká vodík nebo produkt redukce kyseliny, podle povahy a koncentrace použité kyseliny a podle teploty. Na vlhkém vzduchu podléhá kadmium pouze povrchové oxidaci, která ani při vhodných podmínkách nepokračuje do hloubky materiálu.

Oxid kademnatý stejně jako hydroxid kademnatý lze získat alkalickou hydrolyzou vodných roztoků kademnatých solí. Obě látky jsou podstatně méně amfoterní než obdobné sloučeniny zinku. Oxid i hydroxid se proto jen velmi nepatrně rozpouštějí v roztocích hydroxidů alkalických kovů. Jejich rozpouštění v kyselinách je naproti tomu spontánní a vede ke vzniku kademnatých solí.

Žlutý sulfid kademnatý a bílý uhličitan kademnatý jsou nerozpustné, málo rozpustné jsou též fluorid, kyanid a kyanatan kademnatý. Ostatní sloučeniny kademnaté, jmenovitě halogenidy, síran, chloristan, dusičnan a některé další, jsou vesměs rozpustné.

Atom Cd^{II} se ochotně koordinuje ligandy, které mají σ -donorový charakter. Nejčastěji dochází k tetraedrické koordinaci a dosažení koordinačního čísla 4. Některé organické polydonorové ligandy, ale i močovina, thiomčovina a jejich deriváty, se mohou na atom Cd^{II} koordinovat i oktaedricky při dosažení koordinačního čísla 6. Typickými ligandy atomu Cd^{II} jsou v podstatě stejné částice jako u zinku.

U kadmia bylo prokázáno, že stejně jako rtuť je schopno modifikovaného způsobu stabilizace na dvojici atomů Cd^{II} , při níž je formálně odtržen jen jeden ze dvou přítomných elektronových párů $5s^2$. Druhý naopak zprostředkovává vazbu mezi oběma atomy kadmia. Tyto sloučeniny, obsahující formálně kadmium v oxidačním stavu I, byly získány např. z tavenin tetrachlorohlinitanu sodného nebo halogenidů alkalických kovů, v nichž byly rozpouštěny $CdCl_2$ a roztažené kovové kadmium.

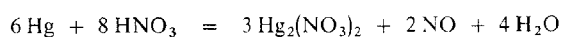
Organokovové sloučeniny kadmia jsou málo běžné látky. Jediným běžnějším typem těchto sloučenin je R_2Cd (kde R je alkyl, popř. jedna ze skupin R může být alkoxylo nebo jiná obdobná skupina).

Technický význam kadmia není příliš velký. Sulfid kademnatý CdS slouží jako žlutý pigment. Kovové kadmium se v menší míře užívá v jaderné technice k absorpci neutronů, a slouží též k pokovování při protikorozní ochraně některých elektrotechnických součástí (kondenzátorů); k některým účelům jsou vhodné a používají se akumulátory Ni–Cd.

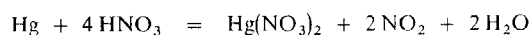
● Rtuť

Valenční sféra atomů rtuti má elektronovou konfiguraci $6s^2 5d^{10}$. Stabilizuje se na konfiguraci elektronové osmnáctky ztrátou dvou elektronů a dosažením oxidačního stavu II. Mimoto je u rtuti poměrně běžný již uvedený způsob stabilizace, při kterém se vzájemně vážou dva atomy rtuti vazbou zprostředkovanou jedním ze dvou elektronových párů $6s^2$, přičemž druhý pár $6s^2$ se uvolňuje. Vzniká tak dvojice atomů rtuti v celkovém oxidačním stavu II. Formálně je tím u atomů rtuti dosaženo oxidačního stavu I.

Chemie rtuti se poněkud odlišuje od chemie obou lehčích kovů ze skupiny zinku. Především je rtuť na rozdíl od obou prvků ušlechtilá. Reaguje jen s kyselinami, které mají oxidační účinky. Podle toho, jak velká je oxidační schopnost roztoku kyseliny, a podle toho, zda kyselina je, či není přítomna v přebytku, dochází buď k tvorbě rtuťných, nebo rtuťnatých solí. Například při rozpouštění rtuti v nepříliš koncentrované kyselině dusičné, nepoužije-li se tento roztok v přebytku, nastává reakce



Koncentrovanější a v přebytku použitá kyselina dusičná vede posléze k uskutečnění děje



Rtuť sice reaguje s většinou nekovů, např. s halogeny a sírou, i při běžných teplotách (viz pozn. na str. 195), ale některé její sloučeniny mají sklon rozpadat se zpět na prvky (HgO , HgS aj.). Velmi dobře odolává rtuť působení vzdušného kyslíku, vodným roztokem hydroxidu alkalických kovů a neoxidujícím sloučeninám. Poskytuje s jinými kovy slitiny, z nichž mnohé jsou stejně jako elementární rtuť za běžných teplot kapalné. Nazývají se amalgámy.

Žlutý oxid rtuťnatý HgO je látka, která se vylučuje při silném zalkalizování roztoku soli rtuťnaté:

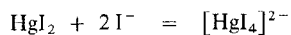


Lze ji připravit též přímou syntézou z prvků, v tom případě je však vznikající oxid rtuťnatý zbarven červeně. HgO se rozpouští v kyselinách za vzniku solí rtuťnatých. Ve vodě a v alkalických vodných roztocích je nerozpustný.

Sloučeninou zcela nerozpustnou ve vodě je HgS , který lze připravit srážením roztoků solí rtuťnatých sulfanem nebo i přímou syntézou z prvků. Nerozpustnou látkou je též jodid rtuťnatý HgI_2 , vznikající přidávkem jodidů k roztoku soli rtuťnaté jako červená sraženina.

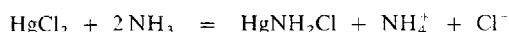
Rozpustné soli rtuťnaté, např. chlorid rtuťnatý HgCl_2 a kyanid rtuťnatý $\text{Hg}(\text{CN})_2$, jsou vesměs ve vodném roztoku velmi málo disociovány.

Rtuť v oxidačním stavu II, stejně jako atomy Zn^{II} a Cd^{II} , velmi ochotně vytváří komplexní částice s ligandy σ -donorového charakteru. I nerozpustné sloučeniny rtuti, jako je HgO nebo HgI_2 , mohou v důsledku tvorby koordinačních sloučenin přecházet do roztoku:



V aniontových komplexech rtuť běžně dosahuje tetraedrické koordinace a koordinačního čísla 4.

Pozoruhodným a analyticky využívaným rozdílem mezi chováním rtuťnatých solí a solí většiny přechodných kovů je průběh jejich reakce s amoniakem za přítomnosti chloridů. Zatímco kationty přechodných kovů tvoří amminkomplexy, rtuťnatá sůl se sráží jako velmi málo rozpustný amid-chlorid rtuťnatý. Ve vodném roztoku probíhá reakce



Sloučeniny rtuti v oxidačním stavu I obsahují vždy atomové skupiny Hg_2^{II} s vazbou kov—kov. Lze je označit všeobecně jako velmi málo stabilní útvary. Oxid ani hydroxid rtuťný nejsou známy. Při pokusu o jejich vyloučení z roztoku rtuťných solí účinkem hydroxidů alkalických kovů vzniká vždy HgO a volná rtuť:



Dosud nebyly připraveny ani chalkogenidy rtuťné. Známé jsou a poměrně velmi dobrou stabilitu i v tuhém stavu vykazují halogenidy rtuťné Hg_2Y_2 , acetylid rtuťný $\text{Hg}_2\text{C}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a chloristan rtuťný $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Některé další sloučeniny jsou stále jen ve vodném roztoku, např. $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ nebo $\text{Hg}_2(\text{NO}_2)_2$. Působením tepla, světla nebo i pouhou krystalizací z roztoku se mnohé rtuťné sloučeniny rozpadají na elementární rtuť a sloučeninu rtuťnatou. Působením oxidačních činidel lze rtuťné sloučeniny převést na rtuťnaté, aniž by docházelo k jejich disproportionaci za vzniku elementární rtuti.

Komplexní sloučeniny, v jejichž středu stojí dvojice atomů Hg_2^{II} , jsou sice známy, ale nejsou běžné ani stálé. Většinou se snadno rozpadají stejným způsobem jako ostatní rtuťné sloučeniny. Větší stabilitu vykazují pouze komplexní částice, v nichž jako ligandy vystupují difosforečnanové a trifosforečnanové anionty, anionty organofosforečnanové a některé organické ligandy.

Organokovové sloučeniny rtuti v oxidačním stavu II jsou poměrně běžné. Vesměs jde o látky R_2Hg a RHgY , v nichž plní funkci skupiny Y nejrůznější atomová uskupení.

Elementární rtuť má velmi významné použití ve vědě i technice jako kapalný ušlechtilý kov, vyznačující se dobrou tepelnou a zejména elektrickou vodivostí a schopností rozpouštět mnohé jiné kovy.

Některé organokovové sloučeniny rtuti se uplatňují ve farmacii, HgO slouží jako fungicid, další sloučeniny rtuti se používají jako detonátory. Upotřebení rtuti je poněkud omezovalo jednak její jedovatostí v sloučeném i nesloučeném stavu, jednak tím, že rtuť začíná patřit k nedostatkovým kovům, neboť její přírodní zdroje již nestačí krýt rostoucí spotřebu.

● Zirkonium a hafnium

Valenční sféry atomů těchto prvků mají elektronovou konfiguraci $5s^2 4d^2$ a $6s^2 5d^2$. Zirkonium a hafnium ve svých sloučeninách běžně nabývají oxidačního stavu IV, který je stavem dominantním. Nižší oxidační stavy jsou u obou prvků velmi nestálé. Oxidačních stavů III nebo II dosahují obvykle jen ve sloučeninách tvořících tuhou fázi, např. v halogenidech. Existence hydratovaných kationtů Zr^{3+} a Hf^{3+} , stejně jako Zr^{2+} a Hf^{2+} nebyla ve vodných roztocích prokázána.

Poněvadž rozměry atomů Zr a Hf jsou větší než Ti a oba kovy jsou elektropozitivnější, předpokládáme, že vazby v jejich sloučeninách jsou obecně iontovější. To se projevuje v řadě případů větší pevností jimi vytvářených vazeb. Proto jsou např. oba oxidy ZrO_2 a HfO_2 velmi málo těkavé látky. ZrO_2 se uplatňuje jako žárovzdorný materiál a jako bílý pigment pro výrobu smaltů. Je zřetelně bazičtější než TiO_2 , proto je v roztocích hydroxidů prakticky nerozpustný. Srážením z roztoků zirkoničitých a hafničitých solí přidávkem hydroxidů vznikají hydratované oxidy, dobře rozpustné v kyselinách.

Stejně jako u titanu jsou i u zirkonia známy podvojně oxidy se strukturami typu perovskitu nebo spinelu. Vznikají tavením oxidů, dusičnanů nebo uhličitanů kovů se ZrO_2 . Nalezly nepříliš rozsáhlé uplatnění jako elektrokeramické materiály.

Iontové halogenidy ZrY_4 a HfY_4 jsou, stejně jako oxidy, velmi málo těkavé a liší se tím od obdobných sloučenin titanu. V bezvodé formě je lze připravit redukční halogenací oxidu. Bezvodé fluoridy je možné získat reakcí chloridu zirkoničitého nebo hafničitého s bezvodým fluorovodíkem. Při pokusu o přípravu halogenidů z vodných roztoků se tvoří hydráty halogenid-oxidu, známý je například $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Sklon ke spontánní hydrolyze je u halogenidů zirkoničitých méně výrazný než u $TiCl_4$.

Velmi tvrdými těžkotavitelnými materiály jsou boridy, karbidy a nitrity obou kovů. Jejich kompaktní krystalové struktury se vyznačují tím, že atomy kovů v nich tvoří nejtěsnější hexagonální uspořádání a bor, uhlík nebo dusík zaujímají pozice v některých oktaedrických dutinách.

Zirkonium i hafnium poskytují se sírou sulfidy MeS_2 , vykazující vrstevnatou strukturu typu jodidu kademnatého a jevíci polovodivé vlastnosti.

Oba kovy v oxidačním stavu IV mají velký sklon k tvorbě komplexních sloučenin. Typickými ligandy jsou halogenidové anionty, hlavně F^- , anionty O^{2-} , OH^- , molekula H_2O a některé další částice. Koordinační číslo bývá obvykle 7, 8, popř. 6. Běžná je tvorba polyjaderných komplexních aniontů s propojením středových atomů můstky.

Organokovové sloučeniny zirkonia a hafnia nejsou běžné, vazba mezi kovem a uhlíkem je obvykle málo pevná. Poměrně stabilní jsou komplexy s nespécifikovanými donorovými atomy. Například $[(\eta^5-C_5H_5)_2Zr]Br_2$ a $[(\eta^5-C_5H_5)_2Hf]Cl_2$ jsou na vzduchu stálé látky, jejichž příprava není obtížná.

Zr a Hf jsou v přírodě velmi málo zastoupeny, rozšíření hafnia je asi stokrát menší než zirkonia. Oba prvky a jejich sloučeniny se proto využívají v technické praxi jen sporadicky.

Dodatek

Názvy, symboly a relativní atomové hmotnosti chemických prvků¹⁾

Atomové číslo	Název český	Název latinský	Symbol	Relativní atomová hmotnost
1	vodík	hydrogenium	H	1,007 9 ²⁾
2	helium	helium	He	4,002 60
3	lithium	lithium	Li	6,941
4	beryllium	beryllium	Be	9,012 18
5	bor	borum	B	10,81
6	uhlík	carboneum	C	12,011
7	dusík	nitrogenium	N	14,006 7
8	kyslík	oxygenium	O	15,999 4 +
9	fluor	fluorum	F	18,998 40
10	neon	neon	Ne	20,179 +
11	sodík	natrium	Na	22,989 77
12	hořčík	magnesium	Mg	24,305
13	hliník	aluminium	Al	26,981 54
14	křemík	silicium	Si	28,086 +
15	fosfor	phosphorus	P	30,973 76
16	síra	sulphur	S	32,06
17	chlor	chlorum	Cl	35,453
18	argon	argon	Ar	39,948 +
19	draslík	kalium	K	39,098 +
20	vápník	calcium	Ca	40,08
21	skandium	scandium	Sc	44,955 9
22	titan	titanium	Ti	47,90 +
23	vanad	vanadium	V	50,941 4 +
24	chrom	chromium	Cr	51,996
25	mangan	manganum	Mn	54,938 0
26	železo	ferrum	Fe	55,847 +
27	kobalt	cobaltum	Co	58,933 2
28	nikl	niccolum	Ni	58,71 +
29	měď	cuprum	Cu	63,546 +
30	zinek	zincum	Zn	65,38

¹⁾ Převzato z Pure and Applied Chemistry 30, 639 (1972).

²⁾ Hodnoty relativních atomových hmotností jsou určeny s přesností ± 1 na poslední uváděné číslici, pokud je za poslední číslici znak +, s přesností ± 3 .

Atomové číslo	Název český	Název latinský	Symbol	Relativní atomová hmotnost
31	gallium	gallium	Ga	69,72
32	germanium	germanium	Ge	72,59 +
33	arsen	arsenicum	As	74,921 6
34	selen	selenium	Se	78,96 +
35	brom	bromum	Br	79,904
36	krypton	krypton	Kr	83,80
37	rubidium	rubidium	Rb	85,467 8 +
38	stroncium	strontium	Sr	87,62
39	yttrium	yttrium	Y	88,905 9
40	zirkonium	zirconium	Zr	91,22
41	niob	niobium	Nb	92,906 4
42	molybden	molybdaenum	Mo	95,94 +
43	technecium	technetium	Tc	(97) ¹⁾
44	ruthenium	ruthenium	Ru	101,07 +
45	rhodium	rhodium	Rh	102,905 5
46	palladium	palladium	Pd	106,4
47	stříbro	argentum	Ag	107,868
48	kadmium	cadmium	Cd	112,40
49	indium	indium	In	114,82
50	cin	stannum	Sn	118,69 +
51	antimon	stibium	Sb	121,75 +
52	tellur	tellurium	Te	127,60
53	jod	iodum	I	126,904 5
54	xenon	xenon	Xe	131,30
55	cesium	caesium	Cs	132,905 4
56	baryum	barium	Ba	137,34 +
57	lanthan	lanthanum	La	138,905 5 +
58	cer	cerium	Ce	140,12
59	praseodym	praseodymium	Pr	140,907 7
60	neodym	neodymium	Nd	144,24 +
61	promethium	promethium	Pm	(145)
62	samarium	samarium	Sm	150,4
63	europium	europium	Eu	151,96
64	gadolinium	gadolinium	Gd	157,25 +
65	terbium	terbium	Tb	158,925 4
66	dysprosium	dysprosium	Dy	162,50 +
67	holmium	holmium	Ho	164,930 4
68	erbium	erbium	Er	167,26 +
69	thulium	thulium	Tm	168,934 2
70	ytterbium	ytterbium	Yb	173,04 +
71	lutecium	lutetium	Lu	174,97
72	hafnium	hafnium	Hf	178,49

¹⁾ Čísla v závorkách udávají nukleonové číslo nejstáblejšího izotopu daného prvku.

Atomové číslo	Název český	Název latinský	Symbol	Relativní atomová hmotnost
73	tantal	tantalum	Ta	180,947 9 +
74	wolfram	wolframium	W	183,85 +
75	rhenium	rhenium	Re	186,2
76	osmium	osmium	Os	190,2
77	iridium	iridium	Ir	192,22 +
78	platina	platinum	Pt	195,09 +
79	zlato	aurum	Au	196,966 5
80	rtuť	hydrargyrum	Hg	200,59
81	thallium	thallium	Tl	204,37 +
82	olovo	plumbum	Pb	207,2
83	bismut	bismuthum	Bi	208,980 4
84	polonium	polonium	Po	(209)
85	astat	astatium	At	(210)
86	radon	radon	Rn	(222)
87	francium	francium	Fr	(223)
88	radium	radium	Ra	226,025 4
89	aktinium	actinium	Ac	227,027 8
90	thorium	thorium	Th	232,038 1
91	protaktinium	protactinium	Pa	231,035 9
92	uran	uranium	U	238,029
93	neptunium	neptunium	Np	237,048 2
94	plutonium	plutonium	Pu	(244)
95	americium	americium	Am	(243)
96	curium	curium	Cm	(247)
97	berkelium	berkelium	Bk	(249)
98	kalifornium	californium	Cf	(251)
99	einsteinium	einsteinium	Es	(254)
100	fermium	fermium	Fm	(257)
101	mendelevium	mendelevium	Md	(258)
102	nobelium	nobelium	No	(258)
	joliotium	joliotium		
103	lawrencium	laurentium	Lr	(256)
104	kurčatovium	kurcatovium		
	rutherfordium	rutherfordium		
105	nielsbohrium	nielsbohrium		
	hahnium	hahnium		

Podle návrhu komise II. pro názvosloví anorganické chemie IUPAC mají být u prvků s atomovým číslem větším než 100 užívány názvy a symboly odvoditelné z jejich atomových čísel:

Atomové číslo	Plný název ¹⁾	Zkrácený název	Symbol
101	un-nil-unium	unium	Unu
102	un-nil-bium	bium	Unb
103	un-nil-trium	trium	Unt
104	un-nil-quadium	quadium	Unq
105	un-nil-pentium	pentium	Unp
106	un-nil-hexium	hexium	Unh
107	un-nil-septium	septium	Uns
108	un-nil-oktium	oktium	Uno
109	un-nil-ennium	ennium	Une
110	un-un-nilium	unnilium	Uun
:			
120	un-bi-nilium	binilium	Ubn
130	un-tri-nilium	trinilium	Utn
140	un-quad-nilium	quadnilium	Uqn
150	un-pent-nilium	pentnilium	Upn
160	un-hex-nilium	hexnilium	Uhn
170	un-sept-nilium	septnilium	Usn
180	un-okt-nilium	oktnilium	Uon
190	un-en-nilium	ennilium	Uen
200	bi-nil-nilium		Bnn

¹⁾ Pomlčky nejsou součástí názvů, jsou zde uvedeny proto, aby přispěly ke srozumitelnosti a k snazší výslovnosti názvů.

Rejstřík

- acetylace 171
acetylidy 378
acidita kyselin 254
– vodných roztoků 250
adice antarafaciální 198
– suprafaciální 197
afinita elektronová 76
akceptor 137, 516
aktinium 542
aktinoidy 158, 542
aktivita 207
alchymie 20
alkylhalogensilany 392
altait 277
amfibol 391, 460
amid křemičitý 387
– kyseliny dusičné 364
amidy 353
amoniak 350
–, vodný roztok 350
analogie 18
anatas 473
anglesit 472
anhydrit 489
anion kyanidový, vazba 96
antimon, chemické vlastnosti 501
–, sloučeniny 502
–, vazebné možnosti 499
antimonit 472
apatit 278
argentit 478
argon 266, 284
Aristoteles 19
arsen, chemické vlastnosti 501
–, sloučeniny 502
–, vazebné možnosti 499
arsenopyrit 472
arylhalogensilany 392
asbest 391
asbolan 477
asociáty iontové 236
astat 270, 288
atmosféra 262
atom donorový 508
–, elektronový obal 41
–, jednoelektronový 55
–, stabilita jádra 34
– středový 507
– víceelektronový 57
– vodíku, energie orbitalů 54
atomové jádro, stabilita 34
– orbitaly, obsazení elektrony 53
atributy hmoty 12
autoionizace 246
autokatalýza 202
azidy 354
azoimid 352
azurit 478
baddeleyit 474
baryt 273, 470
bastnäsit 473
bauxit 470
bazén magmatický 459
bazicita roztoků, vyjadřování 250
– vodných roztoků 250
– zásad 256
Becquerel H. 37
beryl 390, 469
beryllium, chemické vlastnosti 487
–, sloučeniny 487
–, vazebné možnosti 486
berzelianit 276
biosféra 262
biotit 460
bischofit 469
bismut, chemické vlastnosti 501
–, sloučeniny 502
–, vazebné možnosti 499
bismutit 473
bor 401
–, binární sloučeniny 404
– elementární 282
–, chemické vlastnosti 404
–, sloučeniny s dusíkem 409
– – s uhlíkem 409

- bor, ternární sloučeniny 409
- , vazba v molekule B₂ 92
- , vazebné možnosti 401
- boracit 282
- borany 405
- borax 282, 411
- boridy 407
- boritany 410
- bornit 478
- Broglie L. de 45
- brom 288
- elementární 268
- bromičnany 304
- bromid křemičitý 385
- bromistany 304
- bromnany 304
- brookit 473
- buňka bazálně centrovaná 425
- elementární 421
- plošně centrovaná 425
- prostorově centrovaná 425
- primitivní 425
- základní 421
- buňky Bravaisovy 425
- burel 476
- butadien, výklad vazby 109

- carnotit 474, 476
- celestin 470
- cer 541
- cerit 473
- cerussit 472
- cín, chemické vlastnosti 495
- , sloučeniny 496
- , vazebné možnosti 494
- cinnabarit 273, 480
- colemanit 282, 411
- coloradoit 277
- columbit 475
- covellin 478
- crystalit 460
- Curie P. 37
- Curie-Sklodowska M. 37
- curoidy 158
- cyklus primárního doplnění 158
- sekundárního doplnění 158
- typických prvků 158
- základní 158

- čas 13
- částice elektrofilní 127
- elementární 25
- izoelektronové 140

- částice izosterní 140
- komplexní 506, 507
- , nízkospinové 521
- , skladba 507
- , vysokospinové 521
- nukleofilní 137
- četnost osy symetrie 416
- číslo atomové 26
- - efektivní 59
- koordinační 508
- kvantové 49
- neutronové 26
- nukleonové 26
- oxidační 137
- protonové 26
- solvatační 236

- debye 128
- délka vazby 126
- , výpočet 127
- vodíkové vazby 149
- Demokritos 19
- diagram korelační 198
- molekulových orbitalů 83
- diamagnetismus 93, 532
- diamant, struktura 281
- , výroba 280
- diamid kyseliny sírové 354
- diazanidy 354
- didusnany 362
- difosfan 359
- difosforitany 366
- dichlorid-oxid uhlíčitý 388
- dichlorid-sulfid křemičitý 386
- dikyan 382
- dipól 97, 128
- indukovaný 145
- permanentní 128, 144
- Dirac P. 52
- disiřičitany 334
- dislokace hranová 446
- šroubová 448
- disociace elektrolytická 233
- disproporcionace 176
- dithioničitany 337
- dolomit 469
- donor 137, 516
- dusičnany 363
- dusík 345
- , binární sloučeniny 349
- elementární 277
- , chemické vlastnosti 349

- dusík, sloučeniny s halogeny 355
 – , – se sírou 358
 – , ternární sloučeniny 362
 – , vazba v molekule N_2 92
 – , vazebné možnosti 345
 dusitany 362
 dvacítká elektronová 120
 dysprosium 541
- efekt Debyeův 145
 – Keesonův 145
 – Londonův 146
 Einstein A. 15, 44
 ekvivalent chemický 142
 elektroda vodíková 212
 elektrolyt 233
 – potenciální 233
 – pravý 233
 – silný 235
 – slabý 235
 elektrolýza 465
 – amalgamová 485
 – diafragmová 485
 – tavenin 464
 elektron 25
 – nepárový 65
 elektronegativita 98
 Empedokles 19
 enantiomery 514
 energie 14
 – aktivační 186
 – atomových orbitalů 54
 – Fermiho 443
 – Gibbsova 185, 204
 – ionizační 73
 – – do prvního stupně 73
 – – do vyššího stupně 75
 – jádra 32
 – , kvantování 42
 – tepelného pohybu 187
 – vazby 124
 – – vodíkovým můstkem 149
 – vazebná jádra 32
 – vnitřní soustavy 180
 – – , změny při reakci 179
 entalpie 180
 entropie 185
 erbium 541
 ethan, výklad vazby 107
 ethen, výklad vazby 108
 ethin, výklad vazby 109
 europium 541
 experiment 18
- faktor frekvenční 189
 fáze 155
 fenakit 469
 ferrosilicium 398
 fluor 288
 – elementární 267
 – , vazba v molekule F_2 92
 – , výroba sloučenin 305
 fluorid boritý 408
 – – , výklad vazby 106
 – křemičitý 385
 – sírový, výklad vazby 111
 fluorit 267, 469
 fluoroapatit 267
 fluoroboritany 408
 fluorovodík, asociace molekul 150
 – , výklad vazby 95
 formy hmoty 11
 forsterit 390
 fosfan 346, 358
 fosfidy 359
 fosfor 345
 – , binární sloučeniny 358
 – elementární 278
 – , chemické vlastnosti 349
 – , sloučeniny s dusíkem 361
 – , – – halogeny 360
 – , – se sírou 361
 – , ternární sloučeniny 364
 – , vazebné možnosti 345
 fosforečnany 367
 fosforičitany 366
 fosforitany 366
 fosfornany 366
 fosgen 388
 frakcionace 153
 francium 481
 funkce vlnová 47
- gadolinit 433
 gadolinium 541
 galenit 273, 472
 gallium, chemické vlastnosti 491
 – , sloučeniny 492
 – , vazebné možnosti 490
 germanium, chemické vlastnosti 495
 – , sloučeniny 496
 – , vazebné možnosti 494
 Goudsmit S. A. 52
 grafit 394
 – , struktura 281
 – , výroba 280

grupa matematická 417
 – symmetric, bodová 417

 hafnium 543
 halit 268, 306, 468, 485
 halogenace 171
 halogenid-oxidy dusíku 364
 – fosforu 368
 halogenidy 295
 – bezvodé 295
 – boru 408
 – hydrolyzující 296
 – indiferentní 296
 – ionizující 296
 – iontové 295
 – kovalentní 295
 – křemíku 385
 – selenu 330
 – síry 330
 – telluru 330
 – uhlíku 381
 halogenovodíky 293
 halogensilany 384
 halogeny 288
 –, binární sloučeniny 293
 –, chemické vlastnosti 292
 –, kyslíkaté kyseliny 301
 –, sloučeniny s kyslíkem 298
 –, ternární sloučeniny 301
 –, vazebné možnosti 288
 Heisenberg W. 25
 helium 266, 284
 hematit 477
 hessit 277
 heterolýza 137
 hladina akceptorová 457
 – donorová 453
 – Fermiho 443
 hliník, chemické vlastnosti 491
 –, sloučeniny 492
 –, vazebné možnosti 490
 hlinitokřemičitany 392
 hmota 11
 –, formy pohybu 12
 –, způsoby existence 12
 hmotnost 15
 – atomová 27
 – – relativní 28
 – molární 142
 – molekulová 141
 – – relativní 141
 holmium 541
 homolýza 136

 hořčík, chemické vlastnosti 487
 –, sloučeniny 487
 –, vazebné možnosti 486
 hybridizace atomových orbitalů 101
 hydratace 171
 – iontů 235
 hydrazidy 354
 hydrazin 351
 hydrid beryllnatý, vazba 105
 – lithný 94
 hydridokomplexy 221
 hydridy 219
 – iontové 218, 220
 – kovalentní 220
 – kovové 221
 hydroformylace 265
 hydrogenace 171
 hydrogenchalkogenidy 328
 hydrogensířičitany 333
 hydrogenuhličitaný 387
 hydrolyza 171
 – aniontů 259
 – kationtů 259
 – nevratná 258
 – soli 258, 260
 – vratná 258
 hydrosféra 262
 hydroxylamin 352
 hyperoxidy 318, 483
 hypotéza 18
 – atomová 25

 Chadwick J. 25
 chalkogenidy 327
 chalkogenovodíky 326
 chalkogeny 320
 –, binární sloučeniny 325
 –, chemické vlastnosti 325
 –, vazebné možnosti 320
 –, ternární sloučeniny 331
 chalkopyrit 273, 478
 chalkosin 273, 478
 chemie anorganická 23
 –, historický vývoj 17
 – obecná 23
 – organická 23, 377
 chlor 288
 – elementární 268
 chlorace 171
 chlorečnany 302
 chlorid křemičitý 385
 – nitrosylu 364
 chloristany 302

chlornany 301
 chlorapatit 268
 chrom 547, 548
 chromit 475
 chrysokol 478

 iatrochemie 20
 identita 415
 ilmenit 473
 imid křemičitý 386
 – kyseliny sirové 354
 imidy 353
 indexy Millerovy 421
 indium, chemické vlastnosti 491
 –, sloučeniny 492
 –, vazebné možnosti 490
 individuum chemické 153
 iniciace 174
 interakce slabé, mezimolekulové 144
 interhalogeny 297
 inverze podle bodu 415
 ion molekulový 141
 iridium 562
 Ivaněnko D. D. 25
 izobary 27
 izolanty 449
 – iontové 449
 – kovalentní 451
 izometrie geometrická 513
 – hydratační 515
 – ionizační 515
 – koordinační 515
 – optická 514
 – vazebná 516
 izomery 154
 izomorfie 429
 izotop 27
 izotypie 430

 jádro atomové 25
 jednotka vzorcová 141
 jev fotoelektrický 44
 – – vnější 446
 – – vnitřní 455
 – Hallův 455
 – Jahnův–Tellerův 525
 jil 391, 399
 jod 288
 – elementární 268
 jodičnany 304
 jodid křemičitý 385
 jodistany 304
 jodnany 304

 kadmium 568, 570
 kainit 268, 485
 kaolin 391, 400
 karbidy 378
 – intersticiální 379
 – polymerní 378
 karbonyly 380
 karnalit 268, 468, 469, 485
 karolit 477
 kassiterit 471
 katalýza 200
 – heterogenní 203
 – homogenní 202
 katalyzátor 201
 – nespecifický 201
 – selektivní 201
 – specifický 201
 kation nitrosylový 356
 – –, vazba 96
 – nitrylový 364
 kazivec 267, 268, 305, 306
 kernit 282
 kinetika reakční 188
 klasifikace prvků 150
 klastr 508
 kobalt 554, 558
 kobaltin 477
 koks 394
 koligace 136
 koncentrace 230
 – látková 231
 – – relativní 231
 – molární 231
 – rovnovážná 205
 konfigurace atomová 129
 – elektronová 129
 – inertního páru 120
 – iontů, elektronová 119
 – nepravidelné 120
 – pseudovzácného plynu 120
 – vzácného plynu 120
 konstanta atomová hmotnostní 27
 – Boltzmannova 185
 – disociační kyselin a zásad 251
 – – rovnovážná 234
 – Planckova 44
 – rovnovážná koncentrační 205
 – – tlaková 206
 – Rydbergova 56
 – rychlostní 189
 kontrakce aktinoidová 542
 – lanthanoidová 123, 541
 koordinace 136, 178, 506

- kovy alkalické 481
- -, chemické vlastnosti 482
- -, sloučeniny 484
- -, vazebné možnosti 482
- -, výroba sloučenin 485
- kovy alkalických zemin 158, 486
- -, chemické vlastnosti 487
- -, sloučeniny 487
- -, vazebné možnosti 486
- kovy elementární 456
- , exploatace přírodních zdrojů 456
- nepřechodné 481
- platinové 561
- přechodné 538
- -, obecná charakteristika 539
- , rozšíření v přírodě 456
- , vlastnosti 445
- kryolit 267
- krypton 266, 284
- , sloučeniny 285
- křemen 460
- křemičitany 389
- přírodní, struktura 390
- křemík 374
- , binární sloučeniny 383
- elementární 281
- , chemické vlastnosti 377
- , sloučeniny s dusíkem 386
- , - - halogeny 385
- , - se sírou 386
- , ternární sloučeniny 389
- , vazebné možnosti 374
- kuprit 478
- kvalita chemické látky 153
- kyanatany 382
- kyanovodík 382
- kyselina 177, 243
- amidosírová 357
- boritá 410
- bromičná 304
- bromistá 304
- bromná 304
- didusná 362
- *katena*-difosforečná 365
- difosforičitá 365, 366
- difosforitá 365, 366
- disírová 332
- disířičitá 332, 336
- dithioničitá 332, 337
- dusičná 363
- dusitá 362
- fluoroboritá 408
- fluorofosforečná 368
- kyselina fluorokřemičitá 386
- fosforečná 365, 367
- -, deriváty 367
- fosforitá 365, 366
- fosforná 365, 366
- heteropolyfosforečná 368
- chlorečná 302
- chloristá 303
- chloritá 302
- chlorná 301
- chlorosírová 338
- imido-bis(sírová) 354
- jodičná 304
- jodistá 304
- jodná 304
- křemičitá 389
- kyanatá 382
- kyanovodíková 382
- Lewisova 248
- nitrido-tris(sírová) 354
- peroxidosírová 332, 339
- peroxodusičná 364
- peroxodusitá 364
- peroxosírová 332, 337
- polythionová 332, 337
- seleničitá 339
- selenová 340
- sírová 332, 334
- siřičitá 332, 333
- telluričitá 339
- tellurová 340
- *cyklo*-tetrafosforečná 365
- *katena*-tetrafosforečná 365
- thiokyanatá 383
- thiosírová 332, 336
- thiosířičitá 332, 336
- *cyklo*-trifosforečná 365
- *katena*-trifosforečná 365
- uhličitá 387
- kyselost roztoků, vyjádření 250
- kyslík 311
- , binární sloučeniny 315
- elementární 271
- , chemické vlastnosti 314
- , vazba v iontech O_2^+ , O_2^- , O_2^{2-} 93
- ,- - molekule O_2 92
- , vazebné možnosti 311
- lanthan 539, 540
- lanthanoidy 158, 540
- látka čistá 153
- chemická 152

- látky amfoterní 257
 – částečně rozpustné 237
 – heterogenní 155
 – homogenní 155
 – iontové 164
 – izomerní 154
 – izomorfní 154
 – izostrukturální 154
 – kovové 164
 – nerozpustné 237
 – nízkomolekulární 164
 – rozpustné 237
 – velmi rozpustné 237
 – vysokomolekulární 165
 Lavoisier A. L. 22
 led suchý 395
 ledek chilský 268, 277, 369, 370
 lepidolit 468
 Leukippos 19
 ligand 507
 limonit 477
 linneit 477
 lithium, vazba v molekule Li_2 92
 litosféra 262
 löllingit 472
 Lomonosov M. V. 22
 ložiska segregace 460
 lučavka královská 364
 lutecium 541

 magma 459
 –, diference 459
 magnetit 477
 magnetit 469
 malachit 478
 mangan 553
 markazit 477
 mastek 391
 měď 564
 mechanika kvantová 42
 – vlnová 42
 mechanismus reakce 190
 – –, elementární kroky 190
 – –, přenos elektronů 193
 – řetězový 174
 Mendělejev D. I. 73, 156
 měnič iontů 227, 392
 metalotermie 463
 methan, výklad vazby 106
 metoda van Arkelova–de Boerova 464
 – Bayerova 470
 – Krollova 463

 metoda Mondova 464
 – MO-LCAO 83
 – pražně-reakční 472
 – pražně-redukční 472
 – subhalogenidová 470
 mikročástice 42
 –, dualismus 43
 millerit 477
 minerály leukokratní 460
 – melanokratní 460
 – pegmatitové fáze 460
 množství látkové 142
 mocenství 137
 model pásový tuhých látek 439
 – VSEPR 111
 – –, pravidla 113
 modifikace 430
 mol 142
 molalita hmotnostní 231
 – objemová 231
 molekula 141
 –, hmotnost 141
 molekularita reakce 190
 molekuly izoelektronové 140
 molybden 547, 550
 molybdenit 475
 moment dipólový 128
 monazit 474
 mřížka antifuoritová 433
 – fluoritová 433
 – korundová 435
 – kupritová 434
 – perovskitová 435
 – rutilová 434
 – sfaleritová 432
 – spinelová 437
 – wurtzitová 432
 mřížky iontových sloučenin 426
 – kovalentních látek 428
 – kovů 425
 – molekulových látek 428
 multiplicita 65
 muskovit 460
 můstek vodíkový 148
 myšlení abstraktní 17

 náboj formální 140
 – iontů 124
 napětí Hallovo 455
 naumanit 276
 neelektrolyty 233
 nefelin 470

nekovy 262
 –, exploatace přírodních zdrojů 263
 –, zastoupení v přírodě 262
 neodým 541
 neon 266, 284
 nerosty akcesorické 460
 neutron 25
 nikl 554, 559
 niob 545, 547
 nitrace 171
 nitrid boritý 409
 – fosforečný 361
 – fosforitý 361
 – křemičitý 386
 nitridy 353
 nitrokaliit 485
 nositelé elektrického proudu 445
 – proudu, pohyblivost 445
 nuklid 26

objem molární ideálního plynu 209
 oddělení krystalografická 421
 olivín 460
 olovo, chemické vlastnosti 495
 –, vazebné možnosti 494
 –, sloučeniny 496
 operace symetrie 414
 orbital atomový 48
 – degenerovaný 51
 – molekulový 84
 – –, symbolika 87
 – –, typ σ , π , δ 86
 – nevazebný 87, 89
 – protivazebný 83
 – vazebný 83
 orthit 473
 orthoklas 460
 osa symetrie jednoduchá 416
 – – složená 417
 – – šroubová 417
 osmium 561
 osmnáctka elektronová 120
 oxid boritý 408
 – bromičitý 300
 – bromný 300
 – dusičitý 356
 – dusičný 357
 – dusitý 356
 – dusnatý 355
 – dusný 355
 – fosforečný 360
 – fosforičitý 360
 – fosforitý 359

oxid chloričitý 299
 – chloristý 300
 – chlorný 299
 – chlorový 300
 – jodičný 300
 – křemičitý 384
 – křemnatý 384
 – seleničitý 330
 – –, struktura 323
 – selenový 330
 – sírový 329
 – siřičitý 329
 – tellurichitý 330
 – tellurový 330
 – uhelnatý 379
 – –, výklad vazby 96
 – uhličtý 380, 395
 oxid-sulfid uhličtý 388
 oxidy 315
 – iontové 316
 – kovalentní 316
 ozon, struktura 272
 –, výklad vazby 272
 –, výroba 272
 ozonidy 318

palladium 563
 pár elektronový 65
 – – inertní 162
 Paracelsus 21
 paramagnetismus 93, 532
 parkesování 478
 pás dovolených energií 441
 – valenčně-vodivostní 442
 – valenční 442
 – vodivostní 442
 – zakázaný 441
 pattinsonování 478
 Pauli W. 53
 pentely 159
 pentlandit 477
 periodičita elektronové konfigurace 72
 – oxidačních čísel 161
 – sekundární 162
 perovskit 473
 peroxid vodíku 316
 peroxidy 317, 483
 peroxohydráty 318
 peroxosloučeniny 318
 petrografie fyzikální 460
 Planck M. 43
 platina 563

- plocha nodální 61
 plyn elektronový 444
 – generátorový 395
 – koksárenský 394
 – třaskavý 217
 – vodní 265, 395
 – zemní 273
 plyny vzácné 266, 284
 – –, příprava 267
 – –, sloučeniny 285
 – –, struktura 267
 – –, technický význam 287
 – –, výroba 267
 podvojná záměna 170
 pohyb hmoty 12
 pochody hydrotermální 461
 – pneumatolytické 460
 pole krystalové 518
 – ligandové 518
 polohy intersticiální 451
 poloměry iontů 121
 polonium 277
 polovodiče 452
 – příměsové 453
 – typu n 453
 – p 454
 – vlastní 452
 –, vlastnosti 454
 polyhalogenidy 297
 polychalkogenidy 328
 polymerie koordinační 515
 polymorfie 430
 polysiloxany 392
 polysulfidy 328
 polythionany 337
 poruchy Frenkelovy 451
 – mřížky 446
 – bodové 450
 – Schottkyho 450
 potenciál elektrody 210
 – standardní 211
 poznání smyslové 17
 pozorování 18
 praseodym 541
 pravidla Fajansova 123
 – Slaterova 59
 – Woodwardova–Hoffmanova 197
 pravidlo Astonovo 29
 – Hundovo 64
 – Lewisovo, oktetové 133
 – Mattauchovo 29
 – maximální multiplicity 66
 pravidlo $n + l$ 64
 – Wignerovo–Wittmerovo 195
 princip Le Chatelierův–Braunův 209
 – neurčitosti 46
 – Pauliho 53
 – vylučnosti 53
 – výstavbový 63
 – zachování orbitalové symetrie 195
 – – spinu 195
 proces poznávání 17
 procesy metamorfni 461
 promethium 541
 propagace 174
 prostor 13
 protaktinium 542, 543
 proton 25
 prvek 26, 152
 prvky dispergované 263
 – kovové 163
 – kumulované 263
 – mononuklidické 29
 – nekovové 163
 – polynuklidické 29
 – symetrie 415
 přechod d–d 531
 překryv atomových orbitalů 81
 přepětí vodíku 465
 psilomelan 476
 pyrit 273, 477
 pyroxeny 391, 460
 pyrrhotin 477
 radioaktivita 37
 –, přeměna α 38
 –, β + 38
 –, β – 37
 radium 486
 radon 266, 284
 rafinace kovů 466
 – fyzikálně chemická 467
 – fyzikální 467
 – chemická 466
 – za sníženého tlaku 467
 – zonální 467
 reakce acidobazické 177
 – bimolekulární 190
 – heterogenní 169
 – homogenní 169
 – chemické 167
 – –, energetické změny 179
 – –, rozdělení 169
 – iontové 172
 – izolované 189

- reakce koordinační 178
 - molekulové 172
 - monomolekulární 190
 - oxidačně-redukční 175
 - oxidační 170
 - radikálové 174
 - redukční 170
 - rozkladné 170
 - skladné 170
 - trimolekulární 190
 - vytěšňovací 70
- retardace 174
- rhenium 553, 554
- rhodanidy 383
- rhodanovodík 383
- rhodium 562
- ropa 273
- rotace kolem osy 414
 - - složené osy 415
- rovina posunutého zrcadlení 417
- rovina symetrie 416
- rovnice Arrheniova 189
 - chemická 168
 - Kohlrauschova 235
 - Nernstova 211
 - Nernstova-Petersova 212
 - Ostwaldova 235
 - Schrödingerova 47
- rovnováha chemická heterogenní 207
 - - homogenní 206
 - -, posouvání 207
 - -, vliv katalýzy 210
 - chemických reakcí 204
- rozměry iontů 121
- rozpad radioaktivní, kinetika 39
 - -, poločas 40
- rozpouštědlo 230
 - aprotické 246
 - protické 244
- rozpuštěnost 229, 237
 - bromidů 239
 - dusičnanů 240
 - dusitanů 240
 - elektrolytů 241
 - fluoridů 239
 - fosforečnanů 238
 - halogenidů 239
 - hydroxidů 238
 - chloročnanů 240
 - chloridů 239
 - chloristanů 240
 - jodidů 239
 - látek 237
 - rozpustnost octanů 240
 - oxidů 237
 - plynů v kapalinách 242
 - síranů 240
 - siričitanů 238
 - soli alkalických kovů 240
 - - amonných 240
 - sulfidů 239
 - uhličitanů 238
 - roztok nasycený 237
 - roztoky 229
 - elektrolytů 234
 - , struktura 232
 - , vyjadřování složení 230
 - rtuť 571
 - ruda 456
 - rumělka 273, 480
 - ruthenium 561
 - Rutherford E. 25, 41
 - rutil 473
 - Rydberg J. R. 56
 - rychlost reakce 188
 - - v jednotkovém objemu 188
 - řád reakce 189
 - vazby 89
 - řada ligandů spektrochemická 521
 - sádrovec 273, 489
 - samarium 541
 - samarskit 475
 - sassolin 282, 411
 - selan 326
 - selen 320
 - elementární 276
 - selenany 340
 - seleničitany 339
 - selenidy 327
 - série Balmerova 57
 - Brachetova 57
 - Lymanova 56
 - Paschenova 57
 - Pfundova 57
 - sfalerit 273, 471, 479
 - sféra koordinační 508
 - *n*-kvantová 53
 - solvatační 236
 - valenční 72
 - scheelit 476
 - schéma reakční 168
 - schönit 485
 - Schrödinger E. 47
 - siderit 477

- síla Lorentzova 455
 silikagel 389
 silikony 392
 silanol 393
 silany 383
 –, deriváty 384
 silicidy 384
 siloxany 392
 síly coulombické 144
 – Debyeovy 145
 – dipól–dipólové 144
 – dipól–molekulové 145
 – disperzní 145
 – indukční 145
 – Keesonovy 144
 – Londonovy 146
 – van der Waalsovy 144
 síra 320
 – elementární 273
 –, oxidy 329
 –, ternární sloučeniny 331
 –, výroba sloučenin 340
 sirany 334
 sirouhlik 381
 siřičitany 333
 skandium 539, 540
 sklo draselné 399
 – draselné-olovnaté 399
 – chemické 399
 – křemenné 399
 – optické 399
 slída 391
 slidy uranové 476
 sloučenina 152
 sloučeniny iontové 118
 – koordinační 505
 – –, izomerie 512
 – –, magnetické vlastnosti 532
 – –, rozdělení reakcí 533
 – –, stabilita 530
 – –, vlastnosti 529
 – –, významné reakce 536
 složky soustavy 155
 smaltin 477
 směs nitrační 363
 smithsonit 479
 smolinec 476
 soda 395
 solanka 307
 soli amonné 351
 – hydrazinía 352
 – hydroxylamonné 353
 solvatace 171
 – iontů 235
 solvokyselina 246
 solvolýza 171
 solvoteorie 246
 solvozásada 246
 součin rozpustnosti 240
 soustava heterogenní 155
 – homogenní 155
 – izolovaná 154
 – krystalografická 421, 423
 – otevřená 154
 – periodická 157
 – –, skupiny 159
 – uzavřená 154
 soustavy látek 154
 spektrum vodíku emisní 55
 spin elektronu 52
 spodumen 468
 srážení stejnojmenným iontem 242
 stabilita iontů 123
 stav oxidační atomu 137
 stroncianit 470
 struktura atomu 25
 – hmoty 11
 – –, nepřetržitá 12
 – –, přetržitá 11
 – křemičitanů 390
 střed symetrie 417
 stříbro 566
 stupeň disociační elektrolytu 234
 sůl Glauberova 273
 – Zeisova 527
 sulfan 326
 sulfid křemičitý 386
 – uhličitý 381
 sulfidy 327
 sulfonace 171
 supravodivost 445
 sylvín 268, 468, 485
 symbolika chemické vazby 130
 symetrie 414
 – atomové konfigurace 417
 – bodová 415
 – krystalových mřížek 414, 421
 – molekul 414, 417, 420
 –, Schönfliesova symbolika 420
 syntéza termonukleární 35
 štěpení atomových jader 35
 – vazeb heterolytické 137
 – – homolytické 136

- tantal 545, 547
 tantalit 475
 technecium 553, 554
 tellan 326
 tellur 320
 – elementární 277
 tellurany 340
 telluričitany 340
 telluridy 327
 tenorit 478
 teorie Arrheniova 243
 – Brönsteda a Lowryho 243
 – flogistonová 21
 – Lewisova 248
 – molekulových orbitalů 81
 – protonová 243
 – vědecká 18
 teplo reakční 181
 – slučovací 183
 – spalné 183
 terbium 541
 terminace 175
 termoredukce 462
 tetrathionan 337
 tetrelly 159
 Thales z Miletu 19
 thallium, chemické vlastnosti 491
 –, sloučeniny 492
 –, vazebné možnosti 490
 thiokyanatany 383
 thiosirany 336
 Thomson J. J. 25
 thorium 542, 543
 thortweilit 390, 473
 thulium 541
 tiemanit 276
 tinkal 282
 titan 543, 544
 translace 415
 transurany 158, 543
 tridymit 460
 triely 159
 trifylin 468
 trinitrid vodíku 352
 trinitridy 354
 trojúhelník výstavbový 64
 tvar atomových orbitalů 59
 – molekul 111
 – –, příklady 117
 – –, určení 115
- tvar orbitalu typu d 62
 – – – f 63
 – – – p 61
 – – – s 60
 typy mřížek 430
- Uhlenbeck G. E. 52
 uhlí 273, 394
 – aktivní 280
 uhličitany 387
 uhlík 374
 – elementární 280
 –, chemické vlastnosti 377
 –, sloučeniny s dusíkem 382
 –, se sírou 381
 –, ternární sloučeniny 387
 –, vazba v molekule C₂ 92
 –, vazebné možnosti 374
 uhlovodíky 378
 uran 547, 552
 uranoidy 158
 uspořádání kouli kubické 427
 – – nejtěsnější 426
- vakance 470
 val 143
 valence 137
 valentinit 472
 vanad 545
 vanadinit 477
 vápenc 400, 469, 489
 vazba donor-akceptorová 137, 506, 516
 – heteronukleární 94
 – homonukleární 90
 – chemická 78
 – –, iontovost a kovalentnost 97
 – –, polarita 96
 – –, symbolika 130
 – iontová 118
 – kov—kov 508
 – kovová 443
 – třířředová dvouelektronová 402
 – v aniontu hexafluoroželezitanovém 521
 – – – hexakynoželezitanovém 520
 – – – hexakynoželezitanovém 518
 – – – tetrakis(thiokyanato)kobaltitanovém 523
 – – – tetrakyanonikelnatanovém 524
 – – kationtu tetraamminmédnatém 524

- vazba v koordinačních sloučeninách 516
 - - oktaedrických komplexech 518
 - - tetraedrických komplexech 522
 - - tetragonálních komplexech 522
 - - tetrakarbonylu niklu 524
 - - tuhých látkách 439
 - - Zeisově soli 528
- vodíkovým můstkem 148
- vaznost 139
- vědomí 11
- velikost iontů 121
- vlastnosti elektrofilní 137
 - chemické vazby 124
 - látek 154
 - - - a struktura 250
 - nukleofilní 137
 - specifické 153
- voda 222
 - , acidobazické vlastnosti 227
 - , asociace 149, 151
 - , diagram molekulových orbitalů 222
 - energetická 227
 - , chemické vlastnosti 225
 - mořská 273, 268, 306, 307, 468, 485
 - , odstranění plynů 227
 - pitná 227
 - , struktura kapaliny 224
 - , - ledu 224
 - technologická 227
 - těžká 228
 - užitková 227
 - , vazba v molekule 222
 - z ropných ložisek 268
- vodiče 443
- vodík 216
 - atomární 218
 - elementární 264
 - , emisní spektrum 55
 - , chemické vlastnosti 217
 - , vazba v iontech H_2^+ , H_2 90
 - , - - molekule 81
 - , vazebné možnosti 216
- vodivost fotoelektrická 455
- výměna iontů 227
- výroba 18
 - aktivního uhlí 280
 - amidu sodného 371
 - amoniaku 368
 - antimonu 472
 - arsenu 472
- výroba barya 470
 - beryllia 469
 - bismutu 473
 - boritanů 412
 - boru 282
 - bromidů 310
 - bromovodíku 310
 - bromu 270
 - cementu 400
 - cesia 468
 - cinu 471
 - diamantů 280
 - draslíku 468
 - dusičnanů 370
 - dusíku 278
 - dusitanů 370
 - fluoridů 306
 - fluoridu boritého 412
 - fluorovodíku 306
 - fluoru 268
 - fosforečnanů 372
 - fosforečných hnojiv 373
 - fosforanů 372
 - fosforu 279
 - gallia 471
 - germania 471
 - grafitu 280
 - hafnia 474
 - hliníku 470
 - hořčíku 469
 - hydrazinu 371
 - hydridoboritanů 413
 - hydroxidu draselného 485
 - - sodného 485
 - hydroxylaminu 371
 - chlorečnanů 308
 - chlorid-oxidů síry 344
 - chloridu fosforečného 372
 - - fosforitého 372
 - chloridů síry 344
 - chloridu sodného 307
 - chloritanů 308
 - chlornanů 308
 - chlorovodíku 307
 - chloru 269
 - chromu 475
 - india 471
 - jodidů 310
 - jodovodíku 310
 - jodu 270
 - kadmia 480
 - kameniny 400
 - karbidů 396

- výroba keramiky 400
- kobaltu 477
- kovů elektrolýzami 464
- -, obecné metody 461
- -, redukce kovy 462
- -, - nekovy 462
- -, - sloučeninami 462
- -, - uhlíkem 463
- -, - vodíkem 462
- -, tepelným rozkladem sloučenin 464
- křemiku 382
- kyanidů 397
- kyanimidů 397
- kyanovodíku 397
- kyseliny borité 412
- - dusičné 369
- - fosforečné 373
- - chloristé 309
- - chlorosírové 343
- - sírové 341
- kyslíku 272
- lanthanoidů 473
- lithia 468
- manganu 476
- mědi 478
- molybdenu 475
- niklu 477
- niobu 475
- olova 472
- oxidů 319
- oxidu boritého 412
- oxidu dusíku 370
- oxidu fosforečného 371
- - chloričitého 308
- - křemičitého 398
- - sírového 342
- - siřičitého 340
- - uhelnatého 394
- peroxidu vodíku 319
- peroxosíranů 319, 344
- platinových kovů 478
- polysiloxanů 398
- porcelánu 400
- rhenia 476
- rtuti 480
- rubidia 468
- sazí 280
- selenu 276
- síry 274
- siřičitanů 343
- skandia 473
- skla 398
- výroba sloučenin alkalických kovů 485
- - antimonu 504
- - arsenu 504
- - barya 489
- - beryllia 488
- - bismutu 504
- - bromu 309
- - cínu 497
- - fluoru 305
- - fosforu 371
- - germania 497
- - hliníku 493
- - hořčíku 488
- - chloru 306
- - jodu 309
- - kyslíku 318
- - olova 497
- - síry 340
- - vápníku 489
- sodíku 468
- stavebních materiálů 400
- stroncia 470
- stříbra 478
- sulfanu 342
- sulfidu sodného 343
- - uhličitého 397
- tantalu 475
- telluru 277
- thallia 471
- thiosíranu sodného 343
- thoria 474
- titanu 473
- trichlorid-oxidu fosforečného 372
- uhličitanu draselného 395
- - sodného 395
- uranu 476
- vanadu 474
- vápníku 469
- vodíku 265
- wolframu 476
- zinku 479
- zirkonia 474
- zlata 479
- železa 477
- vznik nerostů 459
- vzorec funkční 132
- geometrický 135
- krystalochemický 135
- strukturní elektronový 132
- vzorce chemické 131
- molekulové 131
- stechiometrické 131

vztah Boltzmannův 185
– Guldbergův–Waagův 206
– Rydbergův 56

Werner A. 505, 512

witherit 470

wolfram 547, 552

wolframit 476

wollastonit 390

xenon 266, 284
–, sloučeniny 285
–, struktura sloučenin 286

xenotim 473

ytterbium 541

yttrium 539, 540

záchyt elektronů 38

zákon Hessův 182
– Laplaceův–Lavoisierův 182
– násobných slučovacíh poměrů 143

zákon periodický 156
– racionality parametrů 421
– stálosti hran 421
– stálých slučovacíh poměrů 143
– zachování energie 14
– zachování hmotnosti 14

zákony přírodní 18
– termochemické 182
– zachování 14

zásada 177, 243
– Lewisova 248

zinek 568, 569

zirkon 390, 473

zirkonium 543

zlato 567

zlomek hmotnostní 230
– molární 230

zrcadlení v rovině 414

železo 477, 556

živec 400

Prof. Dr. Ing. JIŘÍ KLIKORKA, DrSc.,
Prof. Ing. BOHUMIL HÁJEK, DrSc.,
Doc. Ing. JIŘÍ VOTINSKÝ, CSc.

Obecná a anorganická chemie

DT 54 (075.8)

Vydalo SNTL – Nakladatelství technické literatury, n. p., Spálená 51, 113 02 Praha 1, jako společné vydání s n. p. Alfa, vydavatelstvo technickej a ekonomickej literatury, Hurbanovo nám. 3, 893 31 Bratislava, v roce 1989 jako svou 10 694. publikaci – Redakce chemické literatury – Odpovědná redaktorka Ing. Eva Dibuszová – Vazbu navrhl Josef Kalousek – Technická redaktorka Jitka Chaloupková – Vytiskla Polygrafia, n. p., Svobodova 1, 128 17 Praha 2 – 592 stran, 215 obrázků, 74 tabulek – Typové číslo L16-C3-II-84/68260 – Vydání druhé, nezměněné – Náklad 3 000 výtisků – 52,14 AA, 54,61 VA

03/6

Cena vázaného výtisku Kčs 43.–

104 21,852

Publikace je určena jako učebnice pro studující vysokých škol chemickotechnologických a jako pomůcka všem, kteří chtějí získat ucelený pohled na moderní anorganickou chemii

04 – 607 – 89

Kčs 43.–