

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
K	1 H																	2 He
L	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
M	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
N	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
O	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
P	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
Q	87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Alkalické kovy

Lanthanoidy

Přechodné kovy

Polokovy

Halogeny

Kovy alkalických zemin

Aktinoidy

Kovy

Nekovy

Vzácné plyny



PŘÍRODOVĚDECKÁ
FAKULTA
Univerzita Karlova

Anorganická chemie I (a)

Úvod k hlavním skupinám, vodík, kyslík

Jan Kotek

Vesmír a sluneční soustava

Stáří sluneční soustavy – cca 4,6 miliardy let.

Rotující oblak „plynu“ se gravitačně zhutnil – rychlejší rotace (udržení momentu hybnosti, viz krasobruslař).

Centrum se zahřálo – zažehnutí fúzní reakce $H \rightarrow He$.

Rozfoukání zbylého materiálu slunečním větrem, díky odstředivým silám při rotaci zhruba v jedné rovině (ekliptika). Z materiálu zformovány planety.

- terestrické (materiály s vyšší teplotou varu, které vydržely blízko centra)
Merkur–Mars
- obří planety (za mrazivou zónou)
plynní obří – Jupiter, Saturn – vodík, helium, methan
ledoví obří – Uran, Neptun – voda, methan, vodík, helium
- hromada „sutě“ – planetky, komety



Složení Země

Země je „koule“ o poloměru 6378 km a průměrné hustotě $5,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Stavba Země – vrstvy různého složení (a hustoty)

- Kůra (tloušťka 5–70 km, u nás cca 35 km) – oxidy (křemičitany, hlinitany)
Ztuhlé horniny, vrchní vrstva lehčí „žulová“, spodní vrstva těžší „čedičová“, bohatší o Fe; průměrná hustota $2,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.
Btw. – nejhlubší vrt na poloostrově Kola je cca 12,2 km.
- Plášť – roztavené křemičitany a hlinitany, vyšší obsah Fe
Svrchní do hloubky cca 650 km.
Spodní do hloubky cca 2900 km.
- Jádro
Vnější jádro do hloubky 5100 – polotekuté, převážně kovy a síra, hustota $\sim 11 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.
Vnitřní jádro – pevné, hlavně Fe (85 %) a Ni (10 %), hustota $\sim 13 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.



Složení zemské kůry

Ve vesmíru: $H > D > He \gg$ ostatní.

Zemská kůra (1,5 % hmotnosti Země):

Prvek	Zastoupení (%)
O	47,6
Si	27,0
Al	7,8
Fe	4,5
Ca	3,5
Na	2,6
K	2,4
Mg	2,3
H	0,9
Ti	0,6
Celkem	99,2

Prvek	Zastoupení (%)
C	0,09
N	0,03
Cl	0,02
...	
Cu	0,01
Zn	0,01
...	
Hg	10^{-50}
Au	10^{-70}
...	
Celkem	0,8



Vodík

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
K	H ¹																	² He
L	³ Li	⁴ Be											⁵ B	⁶ C	⁷ N	⁸ O	⁹ F	¹⁰ Ne
M	¹¹ Na	¹² Mg											¹³ Al	¹⁴ Si	¹⁵ P	¹⁶ S	¹⁷ Cl	¹⁸ Ar
N	¹⁹ K	²⁰ Ca	²¹ Sc	²² Ti	²³ V	²⁴ Cr	²⁵ Mn	²⁶ Fe	²⁷ Co	²⁸ Ni	²⁹ Cu	³⁰ Zn	³¹ Ga	³² Ge	³³ As	³⁴ Se	³⁵ Br	³⁶ Kr
O	³⁷ Rb	³⁸ Sr	³⁹ Y	⁴⁰ Zr	⁴¹ Nb	⁴² Mo	⁴³ Tc	⁴⁴ Ru	⁴⁵ Rh	⁴⁶ Pd	⁴⁷ Ag	⁴⁸ Cd	⁴⁹ In	⁵⁰ Sn	⁵¹ Sb	⁵² Te	⁵³ I	⁵⁴ Xe
P	⁵⁵ Cs	⁵⁶ Ba		⁷² Hf	⁷³ Ta	⁷⁴ W	⁷⁵ Re	⁷⁶ Os	⁷⁷ Ir	⁷⁸ Pt	⁷⁹ Au	⁸⁰ Hg	⁸¹ Tl	⁸² Pb	⁸³ Bi	⁸⁴ Po	⁸⁵ At	⁸⁶ Rn
Q	⁸⁷ Fr	⁸⁸ Ra		¹⁰⁴ Rf	¹⁰⁵ Db	¹⁰⁶ Sg	¹⁰⁷ Bh	¹⁰⁸ Hs	¹⁰⁹ Mt	¹¹⁰ Ds	¹¹¹ Rg	¹¹² Cn	¹¹³ Nh	¹¹⁴ Fl	¹¹⁵ Mc	¹¹⁶ Lv	¹¹⁷ Ts	¹¹⁸ Og

⁵⁷ La	⁵⁸ Ce	⁵⁹ Pr	⁶⁰ Nd	⁶¹ Pm	⁶² Sm	⁶³ Eu	⁶⁴ Gd	⁶⁵ Tb	⁶⁶ Dy	⁶⁷ Ho	⁶⁸ Er	⁶⁹ Tm	⁷⁰ Yb	⁷¹ Lu
⁸⁹ Ac	⁹⁰ Th	⁹¹ Pa	⁹² U	⁹³ Np	⁹⁴ Pu	⁹⁵ Am	⁹⁶ Cm	⁹⁷ Bk	⁹⁸ Cf	⁹⁹ Es	¹⁰⁰ Fm	¹⁰¹ Md	¹⁰² No	¹⁰³ Lr

- | | | | | |
|---|--|--|--|---|
| ■ Alkalické kovy | ■ Lanthanoidy | ■ Přechodné kovy | ■ Polokovy | ■ Halogeny |
| ■ Kovy alkalických zemin | ■ Aktinoidy | ■ Kovy | ■ Nekovy | ■ Vzácné plyny |



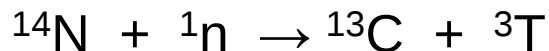
Vodík

Lehký plyn, dvojatomové molekuly H_2 , t.v. 20 K, $d(\text{H}-\text{H}) = 0,65 \text{ \AA}$.

Tři izotopy:

- ^1H 99,984 %
„lehký“ vodík, protium
- ^2H (D) 0,016 %
„těžký“ vodík, deuterium
stabilní nuklid

- ^3H (T) 10^{-16} %
„supertěžký“ vodík, tritium
Vznik ve vrchních vrstvách atmosféry:



Jádro $^3\text{H} = 1\text{p} + 2\text{n}$, má „nadbytek“ neutronů, jaderná přeměna:
 $\text{n} \rightarrow \text{p} + \text{e}$, a tedy tritium je β^- zářič, $\tau = 12,3$ roku.



Vodík

^2D , deuterium

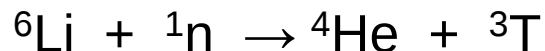
Výroba: elektrolýza (Ni katoda, H–O se elektrolyzuje rychleji než D–O), obohacování přes směs HDO/HDS, destilace [b.v.(D₂O) = 104 °C].

Deuterium je významné pro technologie v jaderném průmyslu (těžkovodní reaktor) a pro nukleární zbraně (termonukleární bomby).

Pro chemika je podstatné využití v rozpouštědlech pro NMR spektroskopii (neinterferuje s měřením ^1H NMR).

^3T , tritium

Výroba: ozařováním lithia a některých dalších lehkých izotopů:



Použití – radioluminiscenční světla a nátěry, jaderný průmysl.



Vodík

Průmyslová výroba vodíku:

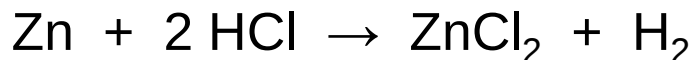
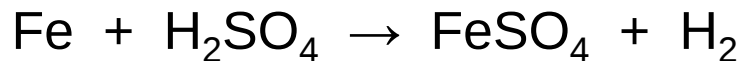
- Koksování (karbonizace) černého uhlí (~1200 K)
koksárenský plyn: $\text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{CO}$
- Zplynění hnědého uhlí (~1200 K)
svítiplyn: $\text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_4$
- Reformační reakce zemního plynu (~800 K, katalýza Fe, Ni)
syntézní plyn: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$
- Prohánění vodní páry přes hořící koks (redukce vody uhlíkem, >1000 K)
vodní plyn: $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_2 + \text{CO}$; $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$
- Elektrolýza roztoku NaCl
katoda H_2 , anoda Cl_2 (většinou se rovnou sloučí na HCl)



Vodík

Laboratorní příprava vodíku:

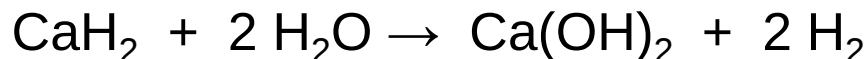
- Rozpouštění neúšlechtilých kovů v neoxidujících kyselinách



- Rozpouštění amfoterních kovů v hydroxidech



- Hydrolýza hydridů



- Elektrolýza zředěných vodných roztoků stabilních elektrolytů (H_2SO_4)



Vodík

Průmyslová spotřeba vodíku:

- Haberova-Boschova syntéza amoniaku
$$3 \text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$$
- Hydrogenace (ztužování) tuků
- Organická syntéza – hydrogenace, hydroformylace...
výroba methanolu: $2 \text{H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ (katalýza Cu/Zn)
- Metalurgie – redukce kovů, které mají vysokou teplotu tání (Mo, W)
- Palivo – vodíkové hospodářství, vesmírný program
- Plnění balónů a vzducholodí



Vodík

Vodíkové hospodářství – bezemisní energetika, produktem je voda. Vodík funguje jak pro produkci tepla při hoření, tak pro produkci elektřiny v tzv. palivových článcích.

Při šikovném provedení „spalování“ vodíku s kyslíkem se na platinových elektrodách generuje napětí a vzniká tzv. palivový článek:

anoda:



katoda:



Elektrodové prostory jsou odděleny membránou propouštějící H^+ .

Ke katodě se přivádí plyný vodík (palivo), k anodě se přivádí vzduch z vnějšku. Při odběru proudu probíhají elektrodové reakce.



Vodík

Vodík ^1H má jaderný spin $\frac{1}{2}$ – výhodné využití v NMR spektroskopii.

Pro práci s kapalným vodíkem H_2 je to naopak komplikace. Jsou 2 izomery: ortho-vodík – oba atomy vodíku mají paralelní spin, $S = 1$, $M_S = 3$, para-vodík – spiny atomů vodíku v H_2 jsou spárované, $S = 0$, $M_S = 1$.

Para-vodík je výhodnější než ortho-vodík, ale energetický rozdíl je malý. Při běžné teplotě je proto díky tepelné energii populován i ortho-vodík, díky multiplicitě (stupni degenerace) je poměr ortho:para 3:1.

Při teplotě kapalného vodíku by měl být populován takřka výhradně para-izomer, $> 99\%$.

Přechod mezi ortho a para izomerem je pomalý (spinový zákaz). Po zkapalnění dochází k pomalému uvolňování tepla – zkapalněný vodík je nutno aktivně dochlazovat.



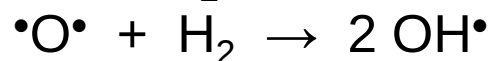
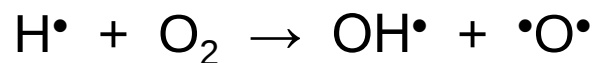
Vodík

Vodík se slučuje s téměř všemi prvky – tvoří binární sloučeniny, „hydridy“.

- Polární molekulové „hydridy“

Halogenovodíky – H_2 reaguje s F_2 už za chladu a ve tmě, s Cl_2 a Br_2 je potřeba iniciace světlem nebo teplem. Radikálový řetězový průběh reakce. HI není stabilní, samovolně se rozkládá na H_2 a I_2 .

Voda – nutná iniciace světlem nebo teplem, reakce je velmi explozivní, v propagačních krocích může docházet k větvení:



Ostatní chalkogeny: H_2S , H_2Se , H_2Te

Amoniak – $3 \text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$, nutná vysoká teplota a tlak a katalyzátor.

Ostatní pentely: PH_3 , AsH_3 , SbH_3 , BiH_3 (změna polaritv vazeb A–H, těžké jsou velmi nestálé).



Vodík

Vodík se slučuje s téměř všemi prvky – tvoří binární sloučeniny, „hydridy“.

- Kovalentní molekulové „hydridy“

Uhlovodíky – CH_4 , elektronegativita C jen o málo vyšší než H

Ostatní tetrely: SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 , PbH_4 (změna polaritv vazeb A–H, těžké jsou velmi nestálé).

Triely – změna polaritv vazeb A–H už odshora skupiny ($\text{B}^+ \text{--} \text{H}^-$)

Diboran B_2H_6 – adice boranu probíhá anti-markovnikovsky

AlH_3 , GaH_3 , InH_3 , TlH_3 (těžké jsou velmi nestálé).

AlH_3 – v pevném stavu polymer, oktaedrická geometrie kolem Al.

BeH_2 – v pevném stavu polymer, tetraedrická geometrie kolem Be.



Vodík

Vodík se slučuje s téměř všemi prvky – tvoří binární sloučeniny, „hydridy“.

- Iontové hydridy – anion H^- , velikost o řád větší než F^-

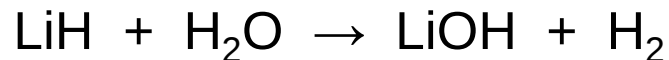
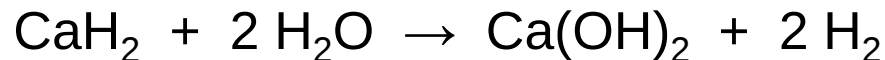
Při elektrolýze taveniny se vodík vylučuje na anodě.

Příprava přímým slučováním za vyšší teploty a tlaku.

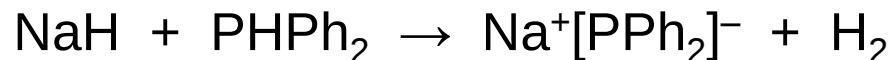
Alkalické zeminy – MH_2 (kromě BeH_2 , který má spíše kovalentní charakter)

Alkalické kovy – MH , strukturní typ NaCl

Rozklad v protickém prostředí:



Extrémně silné báze:



Vodík

Vodík se slučuje s téměř všemi prvky – tvoří binární sloučeniny, „hydridy“.

- Intersticiální hydridy

Vodík se „rozpouští“ do řady přechodných kovů – atomy vodíky vyplňují dutiny ve struktuře kovu. S absorpcí vodíku v kovu klesá paramagnetismus – e^- z vodivostního pásu tvoří H^- . Důležité materiály pro uskladnění vodíku (elektromobily) – při zahřívání se z nich vodík zpětně uvolňuje, rychlost uvolňování lze řídit teplotou. Mnohem bezpečnější než stlačený nebo kapalný vodík. Často nestechiometrické, např. $TiH_{1,7}$, $HfH_{2,1}$, $PdH_{0,6}$...

Využití v Ni-MH akumulátorových člancích:

Jedna elektroda: NiO, při nabití $Ni(O)(OH)$

Druhá elektroda (M): M = slitiny typu $Ln(Ni,Fe)_5$, při nabití $Ln(Ni,Fe)_5H_5$

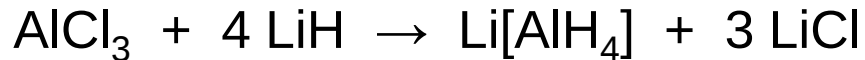
Schopnost „atomizace“ vodíku při interakci s kovem se využívá v katalýze (hydrogenace, jako katalyzátory platinové kovy).



Vodík

- Komplexní hydridy – hydridový anion jako ligand

Redukční činidla v organické syntéze:



U přechodných prvků 7–10. skupiny – různá oxidační čísla (nízká i vysoká), různé tvary koordinačních polyedrů:

tříkrát očepičkovaný trojboký hranol $[\text{Re}(\text{H})_9]^{2-}$

oktaedr $[\text{Fe}(\text{H})_6]^{4-}$

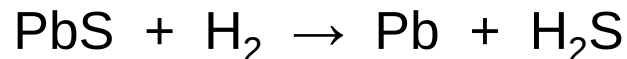
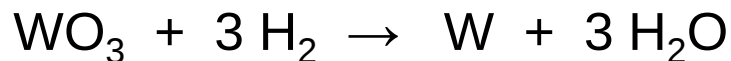
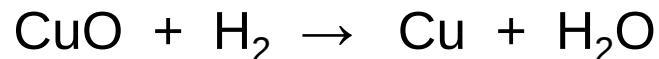
tetragonální pyramida $[\text{Co}(\text{H})_5]^{4-}$

tetraedr $[\text{Ni}(\text{H})_4]^{4-}$

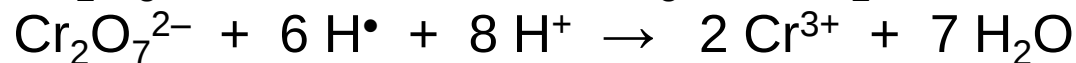
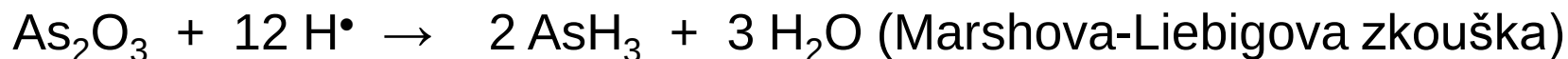
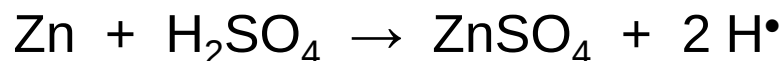


Vodík

Vodík jako redukční činidlo:



Vodík ve stavu zrodu – radikál $\text{H}^\bullet$, velmi silné redukční činidlo



Vodíková vazba (viz dříve)

Anomálie vody, anomální teploty tání a varu hydridů, prostorová struktura biomolekul...

Viskozita $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HClO}_4$



Kyslík

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
K	H ¹																	He ²
L	Li ³	Be ⁴											B ⁵	C ⁶	N ⁷	O ⁸	F ⁹	Ne ¹⁰
M	Na ¹¹	Mg ¹²											Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S ¹⁶	Cl ¹⁷	Ar ¹⁸
N	K ¹⁹	Ca ²⁰	Sc ²¹	Ti ²²	V ²³	Cr ²⁴	Mn ²⁵	Fe ²⁶	Co ²⁷	Ni ²⁸	Cu ²⁹	Zn ³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se ³⁴	Br ³⁵	Kr ³⁶
O	Rb ³⁷	Sr ³⁸	Y ³⁹	Zr ⁴⁰	Nb ⁴¹	Mo ⁴²	Tc ⁴³	Ru ⁴⁴	Rh ⁴⁵	Pd ⁴⁶	Ag ⁴⁷	Cd ⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te ⁵²	I ⁵³	Xe ⁵⁴
P	Cs ⁵⁵	Ba ⁵⁶		Hf ⁷²	Ta ⁷³	W ⁷⁴	Re ⁷⁵	Os ⁷⁶	Ir ⁷⁷	Pt ⁷⁸	Au ⁷⁹	Hg ⁸⁰	Tl ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po ⁸⁴	At ⁸⁵	Rn ⁸⁶
Q	Fr ⁸⁷	Ra ⁸⁸		Rf ¹⁰⁴	Db ¹⁰⁵	Sg ¹⁰⁶	Bh ¹⁰⁷	Hs ¹⁰⁸	Mt ¹⁰⁹	Ds ¹¹⁰	Rg ¹¹¹	Cn ¹¹²	Nh ¹¹³	Fl ¹¹⁴	Mc ¹¹⁵	Lv ¹¹⁶	Ts ¹¹⁷	Og ¹¹⁸

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

- | | | | | |
|--|---|--|--|--|
| Alkalické kovy | Lanthanoidy | Přechodné kovy | Polokovy | Halogeny |
| Kovy alkalických zemin | Aktinoidy | Kovy | Nekovy | Vzácné plyny |



Kyslík

Hlavní součást zemské kůry a hydrosféry, v atmosféře 21 % O₂ a stopy O₃. O₂ je paramagnetický diradikál (triplet, viz MO). Bezbarvý plyn, v kapalném stavu je O₂ světle modrý, O₃ výrazněji modrý. Barva oblohy není dána kyslíkem v atmosféře, ale Rayleighovým rozptylem slunečního světla. Tři stabilní izotopy: ¹⁶O (99,76 %), ¹⁷O (0,04 %), ¹⁸O (0,20 %).

Výroba O₂

- Frakční destilace zkapalněného vzduchu [t.v.(O₂) = 90 K, t.v.(N₂) = 77 K].
- Dělení vzduchu na molekulových sítích (zeolitech).

Příprava O₂

- Katalytický rozklad H₂O₂ (MnO₂, Fe₂O₃): $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
- $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{O}_2 + 6 \text{H}^+ \rightarrow 5 \text{O}_2 + 2 \text{Mn}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O}$
- $2 \text{KNO}_3 \rightarrow 2 \text{KNO}_2 + \text{O}_2$
- $2 \text{KClO}_3 \rightarrow 2 \text{KCl} + 3 \text{O}_2$
- Elektrolýza zředěných vodných roztoků stabilních elektrolytů (H₂SO₄)



Kyslík

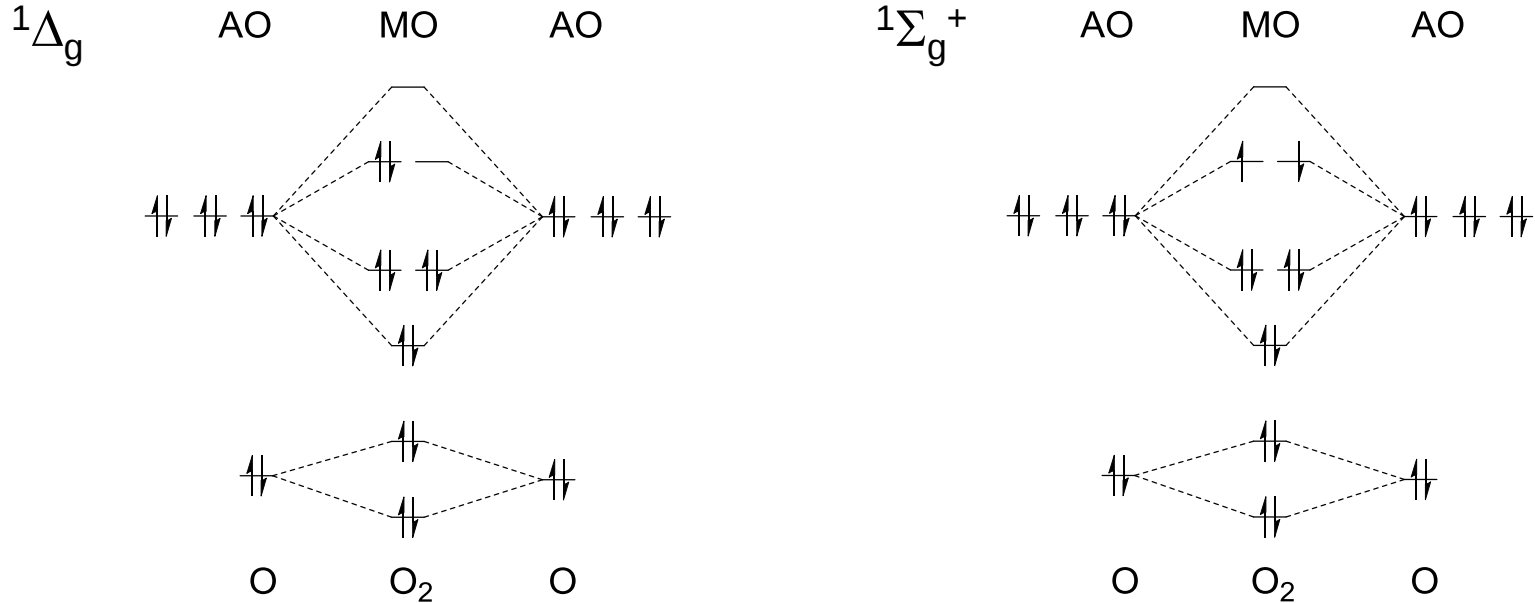
Spotřeba O₂

- **Zušlechťování železa (výroba oceli)**
Surové železo obsahuje řádově několik procent uhlíku a stopy síry. Po roztavení v konvertoru je k tavenině vháněn kyslík k vypálení těchto nečistot (občas se používá i samotný vzduch, zde nastává komplikace díky tvorbě nitridů železa).
- **Svařování a řezání kovů (kyslíko-acetylenový plamen, 3400 K)**
- **Lékařství (podpora dýchání)**
- **Kosmonautika (raketové motory, dýchací přístroje)**
Čistý kyslík umožňuje použití nižšího tlaku pro dýchání, což neklade tak velké nároky na konstrukce (těsnost) vesmírných lodí, též zlepšuje pohyblivost kosmonautů ve skafandrech.



Kyslík

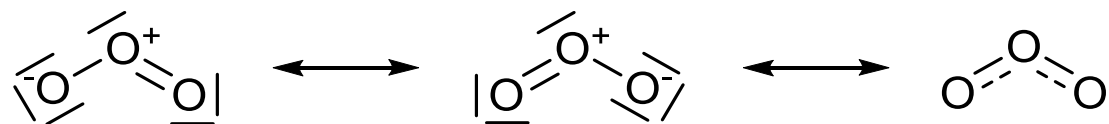
Singletový kyslík – 2 možnosti



Velmi reaktivní, velmi jedovatý (cytotoxický). Z některých molekul lze generovat fotolyticky – fotodynamická terapie.



Ozon



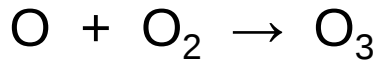
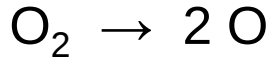
délka vazeb 1,28 Å (O–O 1,49 Å, O=O 1,20 Å)
úhel 117°

Světle modrý plyn (ale za barvu oblohy opravdu nemůže, kdybychom ho separovali a nechali při normálním tlaku, tak by vrstva plynného ozonu byla silná jen několik mm), tmavě modrá kapalina.

Typický „elektrický“ zápach, velmi toxický (zhruba jako HCN).

Ozon

Vznik ve vrchních vrstvách atmosféry účinkem tvrdého UV záření na O_2 :



„Ozonová“ vrstva – zhruba 20–30 km (tlak 0,3–0,01 atm), obsah ozonu cca 8 ppm (na 1 molekulu připadá 26000 O_2 a 100000 N_2).

Ozon absorbuje tvrdé UV záření – chrání život na Zemi.

Rozklad ozonu halogenovanými uhlovodíky (freony).

V přízemních vrstvách při elektrickém výboji (blesku).

Též „suchý“ smog (rozklad NO_x měkkým UV zářením na atomární O a následná reakce s O_2).

Laserové tiskárny a kopírky.



Ozon

Příprava

- Ozonizér

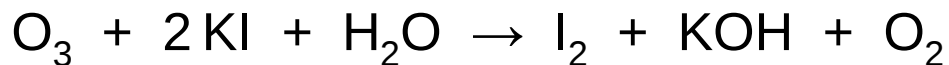
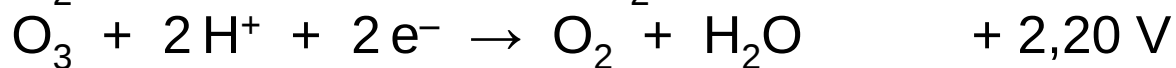
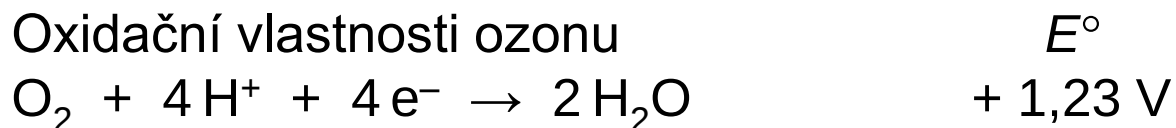
Tichý elektrický výboj v O₂.

Případně zkapalnění [t.v.(O₂) = 161 K] (ale dost nestálý).

Použití

- Dezinfekce vody (ozonizace)
- Organická syntéza (ozonolýza násobných vazeb)
- Výroba oxidačních činidel (peroxokyseliny)

Oxidační vlastnosti ozonu



Sloučeniny kyslíku

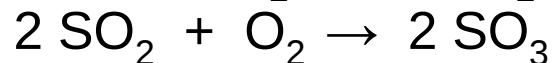
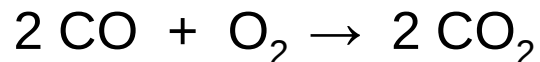
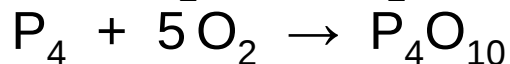
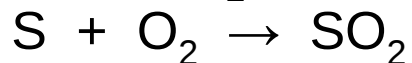
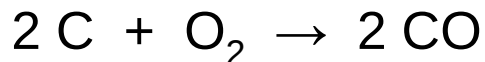
Kyslík tvoří binární sloučeniny se všemi prvky.

- Oxidy
iontové (O^{2-}) i kovalentní ($A-O-A$, $A=O$)
kyselinotvorné, zásadotvorné, amfoterní
- Peroxidy
iontové (O_2^{2-} , $-O-O-$) i kovalentní ($A-O-O-A$)
- Superoxidy (hyperoxidy)
 $O_2^{\bullet-}$
- Ozonidy
 $O_3^{\bullet-}$

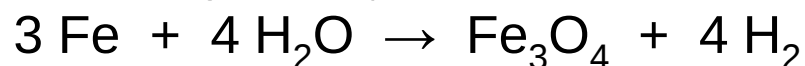
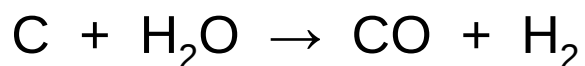


Přípravy oxidů

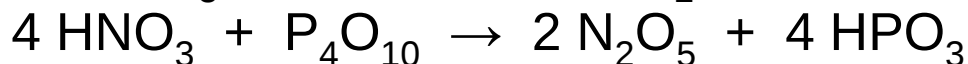
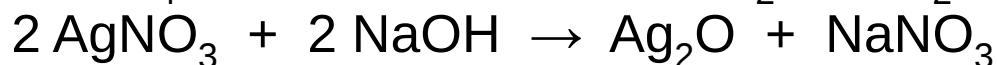
Přímé slučování



Reakce s vodou – redukce vodíku, voda jako „kyselina“



Dehydratace hydroxidů a kyselin



Rozklad solí



Sloučeniny kyslíku s prvky 1. a 2. skupiny

Sloučeniny s alkalickými prvky a alkalickými zeminami.

Při hoření kovů vznikají oxidy, peroxidy nebo superoxidy podle velikosti kationtu (a vhodnosti spakování v krystalu, tj. podle mřížkové energie) a podle nadbytku kyslíku; většinou vznikají směsi.

- Oxidy – s malými prvky
 Li_2O , MgO
- Peroxidy – s většími prvky
 Na_2O_2 , CaO_2 , SrO_2 , BaO_2
- Superoxidy (hyperoxidy) – s největšími ionty
 KO_2 , RbO_2 , CsO_2

Ozonidy vznikají při zavádění ozonu do roztoku hydroxidu.



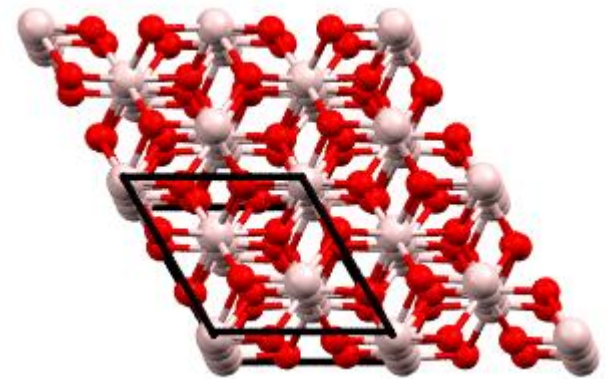
Oxidy kovů

Iontové oxidy – poloměr $O^{2-} = 1,40 \text{ Å}$

M_2O – strukturní typ anti-fluorit (Li_2O , Na_2O)

MO – strukturní typ NaCl ($r_M \sim 0,56\text{--}0,98 \text{ Å}$)

M_2O_3 – strukturní typ korund, $\alpha\text{-Al}_2O_3$
hexagonální uspořádání O^{2-} s $2/3$ vyplněnými
oktaedrickými dutinami iontem kovu, např. Fe_2O_3

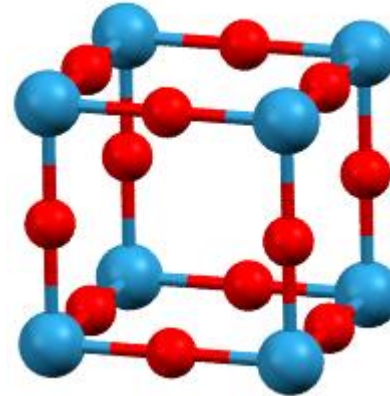


MO_2 – s velkými kationty fluorit ($r_M \sim 1,0 \text{ Å}$), např. CeO_2 , ThO_2 , UO_2 ,
s menšími kationty typ rutil (TiO_2 , VO_2 , MnO_2 , SnO_2 , PbO_2 , WO_2)

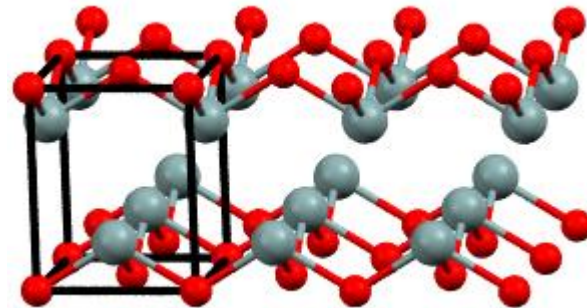
Oxidy kovů

Iontové oxidy – poloměr $O^{2-} = 1,40 \text{ \AA}$

MO_3 – strukturní typ ReO_3
primitivní krychle kovu, oxidové ionty
v polovině hran, např. WO_3



Kovalentní oxidy
 SnO , PbO – vrstevnaté struktury



Podvojn  oxidy kovů

Struktura některých podvojných oxidů lze odvodit od jednoduchých iontových strukturních typů, např.:

Li_2TiO_3 – typ NaCl

FeSbO_4 – typ rutil

FeTiO_3 (minerál ilmenit) – podobn  k Al_2O_3

N kter  podvojn  oxidy jsou vlastními strukturními typy, např.:

MgAl_2O_4 (minerál spinel)

CaTiO_3 (minerál perovskit)

Zvl st  d le it  je typ perovskitu, kter  snadno přechází do grup nižší symetrie, a projevují se pak zaj mav  vlastnostmi.

Perovskitovou strukturu mají tzv. vysokoteplotní supravodiče.

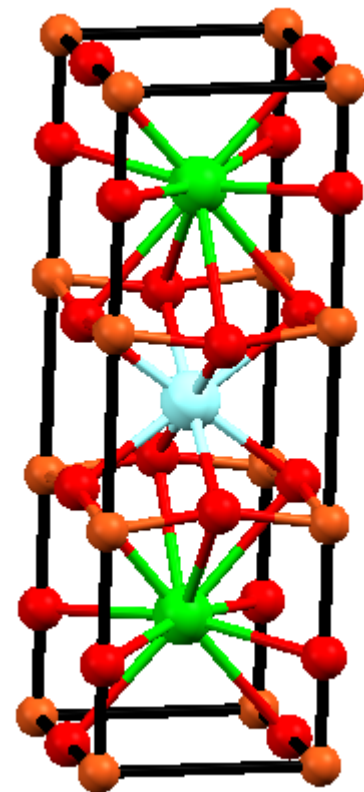


Poznámka mimo téma – supravodiče

Supravodič = materiál vedoucí pod určitou kritickou teplotou T_c elektrický proud bez odporu. Je též dokonalým diamagnetikem (zcela se vytlačuje z magnetického pole) – tzv. Meissnerův jev, supravodič nad magnetickým polem levituje.

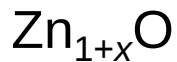
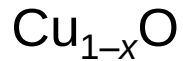
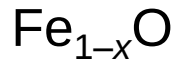
prvek	T_c / K
Zn	0,88
Cd	0,56
Hg	4,15
Pb	7,19
Nb	9,50

sloučenina	T_c / K
Nb_3Ge	23
Nb_3Sn	18
$LiTi_2O_4$	13
$K_{0,4}Ba_{0,6}BiO_3$	30
$YBa_2Cu_3O_{7-x}$	95
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$	125
$HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$	133



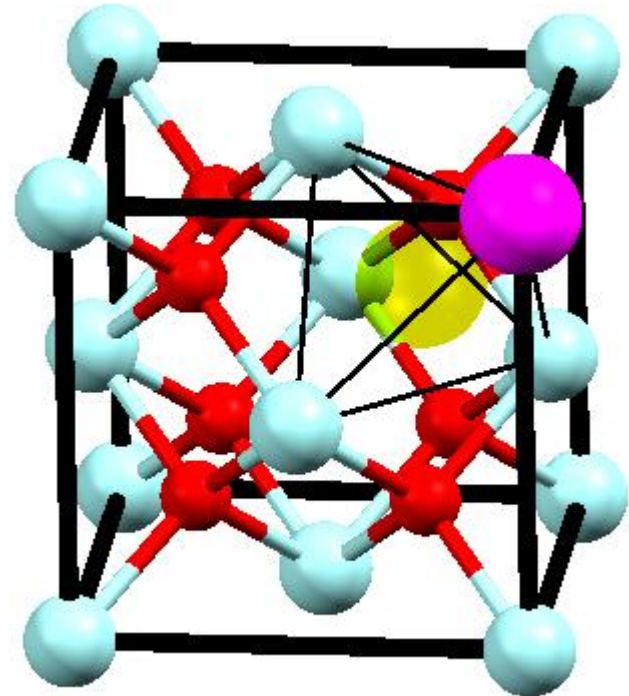
Nestechiometrické oxidy kovů

Defektní krystalové struktury – sem tam chybějící atom kyslíku nebo kovu.



Defekty způsobené substitucí iontu kovu za ion s jiným mocenstvím a inzercí nebo vakancí aniontu.

Iontově deficitní materiály mohou sloužit jako iontové vodiče – je v nich prostor na „pohlčení“ iontu, a s elektronovou výměnou může dojít k transferu iontu na druhé straně materiálu (palivové články).

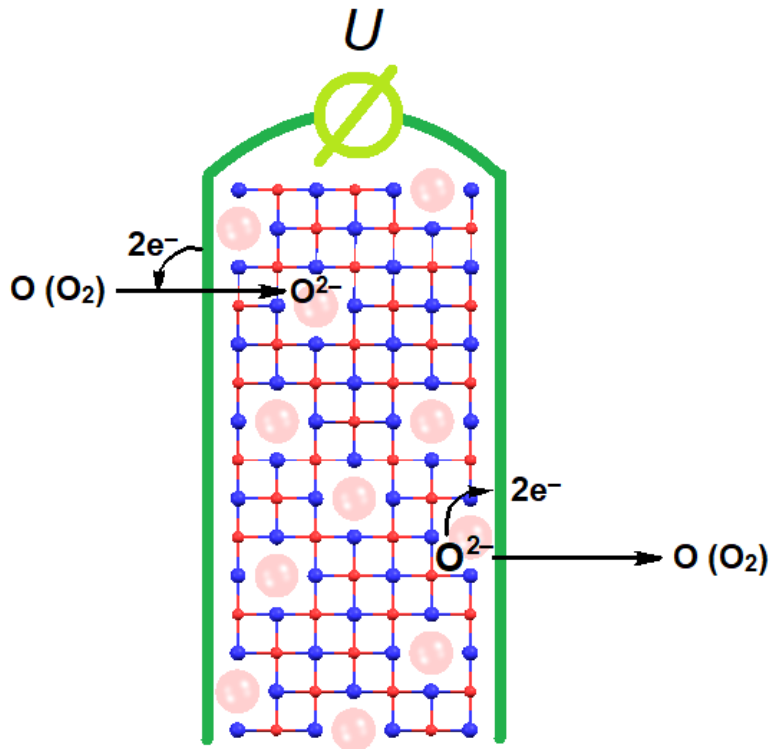


ZrO_2 s nahrazením Zr^{4+} za Ca^{2+} doprovázeným oxidovou vakancí

Nestechiometrické oxidy kovů

Oxidově-deficitní materiály (oxidové vodiče) generují napětí, pokud atmosféra na opačných stranách materiálu obsahuje různé množství kyslíku.

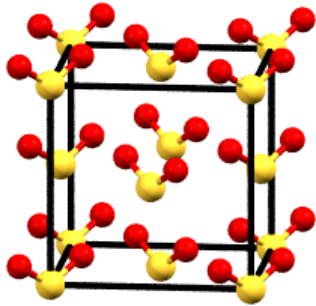
Využití – kyslíkové senzory, lambda-sondy automobilů (ZrO_2 , TiO_2).



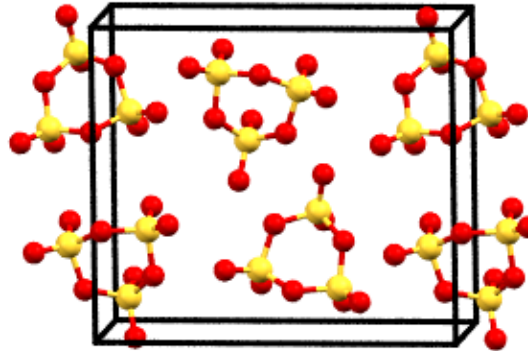
Výhoda – keramickým materiálům nevadí vysoká teplota, mohou bez problémů pracovat přímo ve spalinových cestách.

Oxidy nekovů

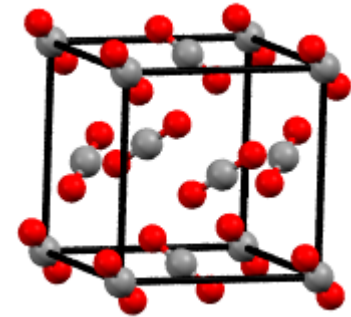
Molekulové krystaly – izolované molekuly



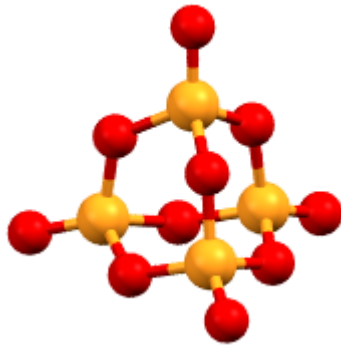
SO_2



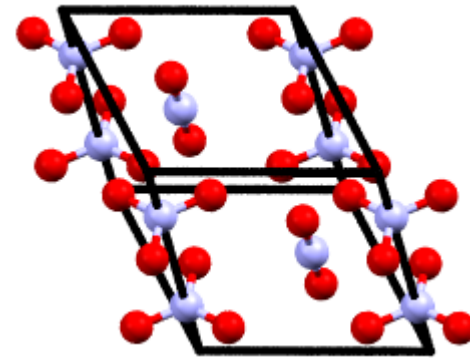
$(\text{SO}_3)_3$



CO_2



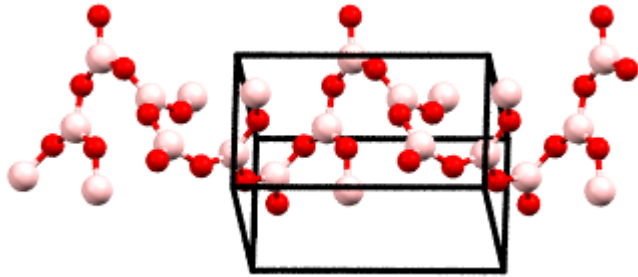
P_4O_{10}



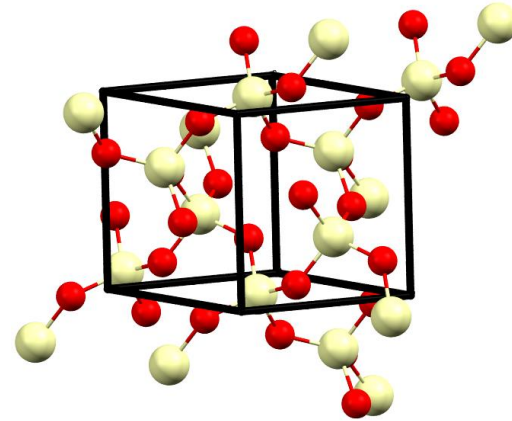
N_2O_5 ($\text{NO}_2^+\text{NO}_3^-$)

Oxidy nekovů

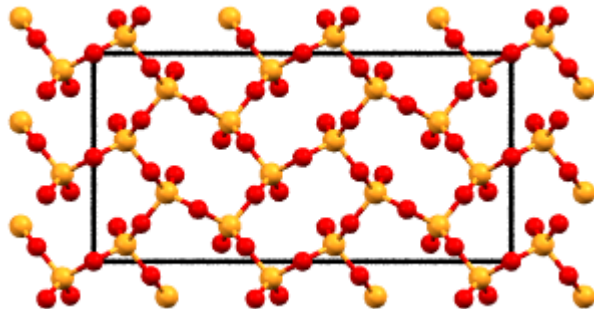
Polymerní krystaly – kovalentní vazba



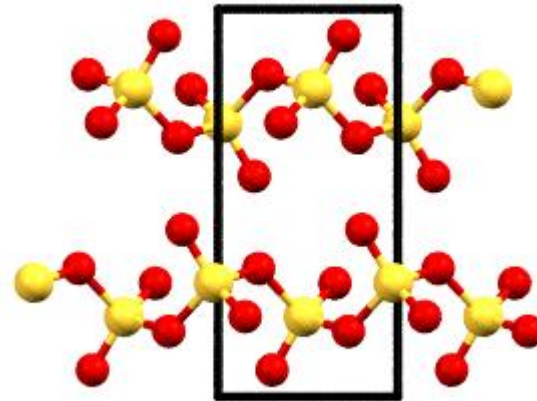
B_2O_3



SiO_2

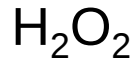


P_2O_5

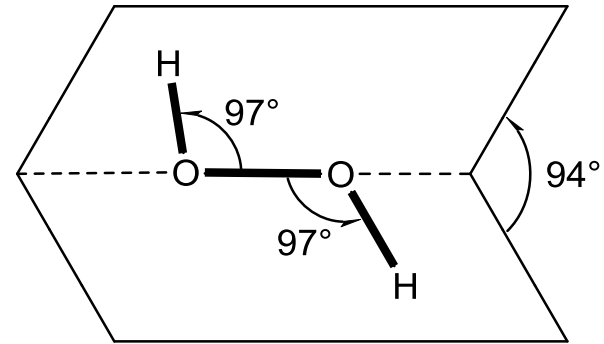


SO_3

Peroxid vodíku



Molekula má tvar přeloženého listu.



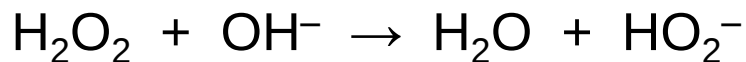
Nestabilní látka vůči rozkladu na vodu a kyslík.



Reakce katalyzována ionty přechodných kovů (MnO₂), živé organizmy se naučily peroxidu zbavovat pomocí enzymu katalázy.

Čistý H₂O₂ je extrémně citlivý, proto se dodává zředěný (typicky 30 %, 10 % nebo 3 % (lékařské použití)).

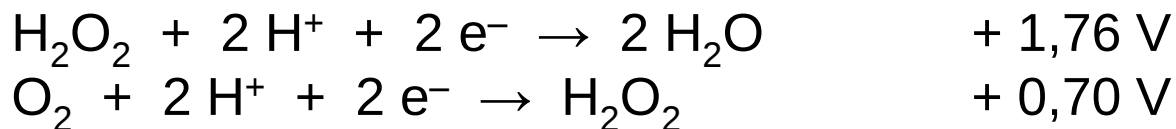
Slabá kyselina:



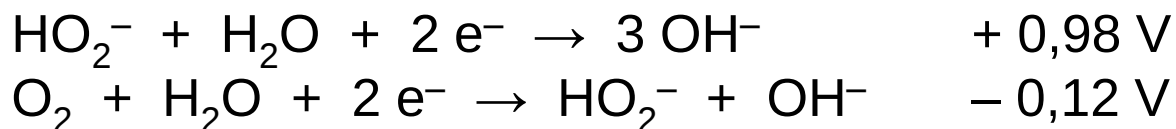
Peroxid vodíku

Redoxní vlastnosti H_2O_2

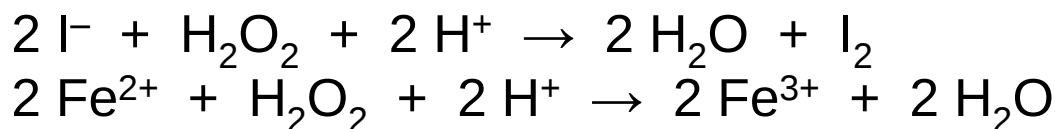
Kyselé prostředí



Bazické prostředí



Oxidační činidlo



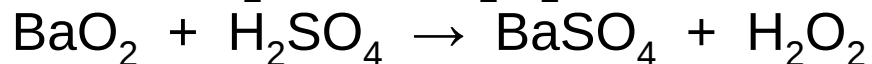
Redukční činidlo



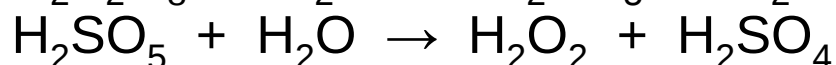
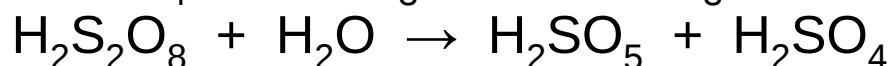
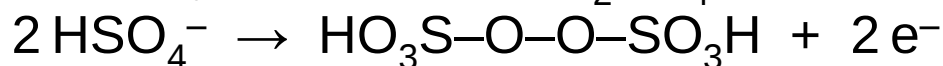
Peroxid vodíku

Výroba H_2O_2

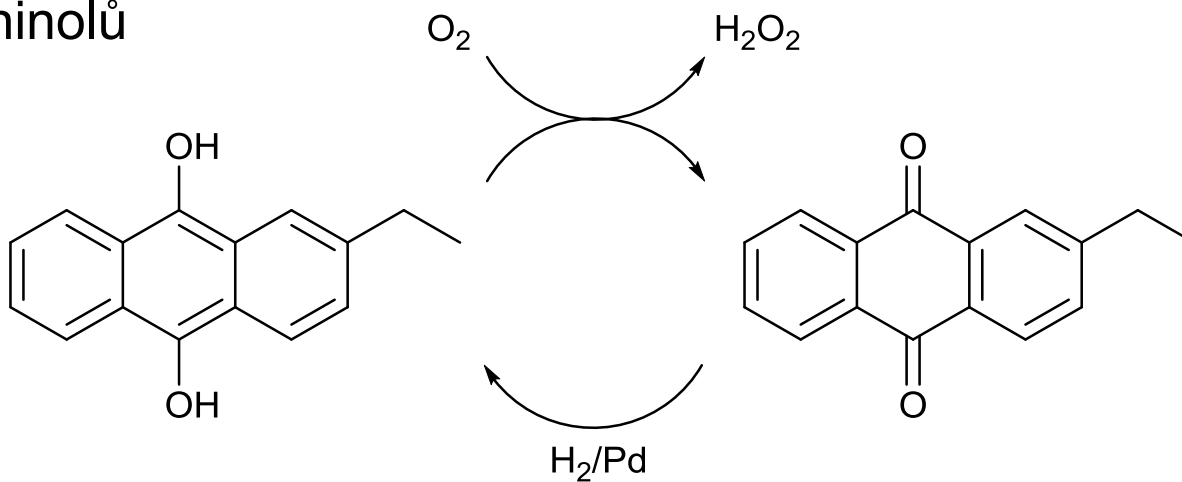
- Přes BaO_2 nebo Na_2O_2



- Elektrolytickou oxidací H_2SO_4



- Oxidací chinolů



Peroxid vodíku

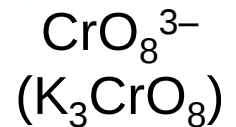
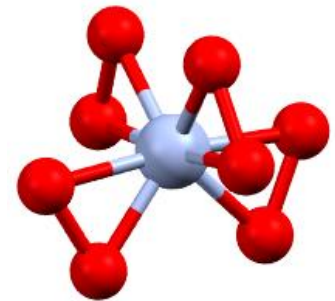
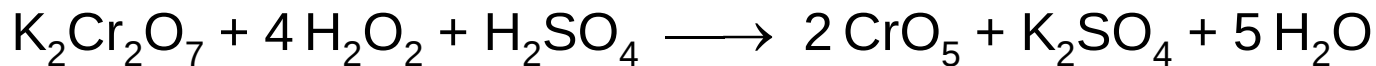
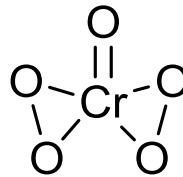
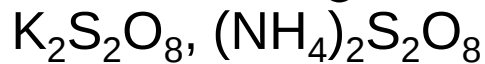
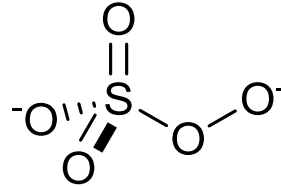
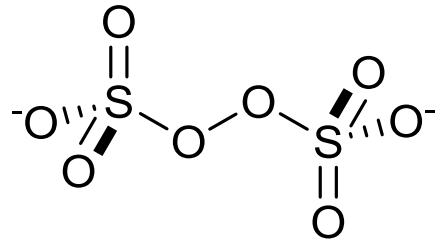
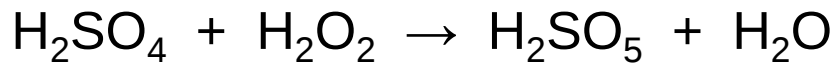
Použití:

- Bělidla (papír, látky, mouka, vlasy)
„perkarbonát“ sodný, $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$
„perborát“ sodný, NaH_2BO_4 , $\text{Na}_2[(\text{HO})_2\text{B}(\mu\text{-O}_2)_2\text{B}(\text{OH})_2]$
- Dezinfekce vody
- Lékařství
- Organická syntéza
Oxidační činidlo
Výroba peroxokyselin (*m*-chlor-peroxobenzoová)

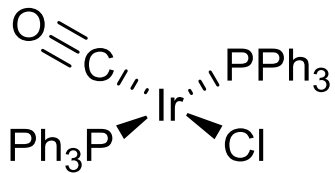


Peroxokyseliny a peroxido-komplexy

„Piranha“ solution



Koordinace „peroxo“ skupiny



+

