

KONCEPT FORMÁLNEHO OXIDAČNÉHO ČÍSLA IX A NÁVRH VALENČNÝCH PRÍPON PRE OXIDAČNÉ ČÍSLA VYŠŠIE AKO VIII

LUKÁŠ KRIVOSUDSKÝ^a, MICHAL GALAMBOŠ^a
a JANA LEVICKÁ^b

^a Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra anorganickej chémie, Mlynská dolina Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, ^b Jazykovedný ústav Ľudovíta Štúra SAV, Panská 26, 813 64 Bratislava galambos@fns.uniba.sk

Došlo 16.11.16, prijaté 17.2.17.

Kľúčové slová: nomenklatúra, terminológia, anorganická chémia, oxidačné číslo, valenčná prípona

Obsah

1. Úvod
2. Zlúčeniny irídia(IX)
3. Zlúčeniny s navrhovaným oxidačným číslom vyšším ako VIII
4. Návrh valenčných prípon pre oxidačné stupne IX, X, XI a XII
5. Záver

1. Úvod

V posledných rokoch sme svedkami prudkého rozvoja v oblasti jadrovej fyziky, ktorý má pre chémiu najnepriaznivejšie dôsledky v doplnovaní periodickej sústavy chemických prvkov o nových členov. V júni 2016 navrhla Divízia anorganickej chémie organizácie IUPAC akceptovať názvy a značky pre potvrdené chemické prvky s protónovými číslami 113 (nihónium, Nh), 115 (moskóvium, Mc), 117 (tenés, Ts)¹ a 118 (oganesón, Og)², čím sa uzatvára príprava a zároveň aj názvoslovie chemických prvkov siedmej periódy³. Slovenské názvoslovie anorganických látok má pôvod v českom názvosloví⁴. Jeho systematickým základom dodnes zostáva monografia Miroslava Zikmunda: Názvoslovie anorganických látok (1961)⁵, ktorá bola po desaťročia východiskovým dielom pri aktualizáciách názvoslovia a na ktorú sme voľne nadviazali vysokoškolskými učebnicami Názvoslovie anorganických látok: Princípy a príklady (2009)⁶ a Názvoslovie anorganických látok (2011 a 2016)^{7,8}. Najmä v poslednom období pozorujeme snahu o akceptovanie odporúčaní IUPAC a priblíženie slovenského názvoslovia chemických látok medzinárodnému (teda anglickému)⁹. Typickým

znakom českého a slovenského názvoslovia anorganických látok je používanie valenčných prípon (I –ný, II –natý, III –itý, IV –ičitý, V –ičný/ečný, VI –ový, VII –istý, VIII –ičelý), pomocou ktorých sa tvoria adjektíva predstavujúce časť chemického názvu a ktoré vyjadrujú oxidačné číslo/stav¹⁰ určitých chemických prvkov. Pokiaľ sa však „naše“ názvoslovie anorganických látok nevzdá tohto unikátneho spôsobu vyjadrovania oxidačného čísla (podľa vzoru anglického názvoslovia, ktoré už zavrholo zaužívané prípony –ous a –ic pre nižší a vyšší najbežnejší oxidačný stav niektorých atómov, napr. FeCl₂ *ferrous chloride*, FeCl₃ *ferric chloride*)¹¹, je možné, že v blízkej budúcnosti musí dôjsť k doplneniu o ďalšie valenčné prípony pre vyššie oxidačné čísla¹². Kvantovochemické výpočty predpovedajú, že oxidačné čísla vyššie ako VIII môžu v určitých prípadoch existovať. Formálne oxidačné číslo IX bolo potvrdené aj experimentálne a je zrejme len otázkou času, kedy sa objavia dôkazy existencie vyšších oxidačných stavov. V syntetickej chémii je dobrou praxou považovať chemickú zlúčeninu za existujúcu, ak sa jej štruktúra dá potvrdiť minimálne 2 experimentálnymi metódami od seba nezávislými a dokážeme pripraviť jej vážiteľné množstvo, prípadne ak jej štruktúra vyžaduje minimum na hyperploche potenciálnej energie.

V tejto publikácii sumarizujeme experimentálne výsledky, ktoré potvrdzujú existenciu irídia v oxidačnom stave +IX. Zaoberáme sa tiež výsledkami teoretických výpočtov, ktoré nevylučujú hypotetickú existenciu vybraných zlúčenín v oxidačných stavoch vyšších ako VIII. Nakoniec sa venujeme návrhu na zavedenie nových valenčných prípon pre oxidačné čísla vyššie ako VIII a veríme, že naše kritické zhodnotenie potreby prijatia nových valenčných prípon stimuluje všeobecnú verejnosť (akademickú, ale i laickú) k diskusii o ich reálnej potrebe. Na základe lingvistickej analýzy tohto problému si dovoľujeme navrhnúť niekoľko vhodných alternatív.

2. Zlúčeniny irídia(IX)

Iridium je vzácny ťažký kov, ktorý sa v prírode vyskytuje vždy rýdze v platinových rudách (okolo 1,5 % voči ostatným platinovým kovom), v niektorých ložiskách zlata a bolo nájdené aj v meteoritickom železe. V zemskej kôre sa nachádza približne 0,001 ppm irídia, v meteoritoch viac ako 0,5 ppm. Iridium je teda asi rovnako vzácne ako telúr, 40-krát vzácnejšie ako zlato a 10-krát drahšie ako platina. Jeden gram IrCl₃ a IrCl₄ alebo IrO₂, najdostupnejších východiskových zlúčenín irídia, stojí v komerčnom sektore približne 300,- €. Iridium bolo objavené v roku 1804 a názov prvku je odvodený od mena gréckej bohyně dúhy Iris, čo vyjadruje mnohofarebnosť jeho zlúčenín^{13,14}. Je to

mimoriadne odolný kov a v zlúčeninách sa irídium vyskytuje najčastejšie v oxidačných stavoch +I, +III a +IV (cit.¹⁵), poznáme však zlúčeniny vo všetkých oxidačných stavoch od –III až po +IX, okrem –II (cit.¹⁶). Najvyšší oxidačný stav dostupný klasickými chemickými cestami je +VI, napríklad IrF₆ sa pripraví oxidáciou IrF₆[–] striebornatými iónmi v kvapalnom fluorovodíku⁹.

Prvenstvo v príprave zlúčeniny v oxidačnom stave **IX** treba priznať nemeckému autorskému kolektívu v zložení P. Rotheb, F. Wagner a U. Zahn z Oddelenia fyziky Technickej univerzity v Mníchove (1969)¹⁷. Vo svojej práci sa zaoberali dôsledkami β[–] rozpadu jadra ¹⁹³Os v zlúčeninách osmia. Ako východiskové zlúčeniny použili komerčný oxid osmičelý (OsO₄) a dihydrát osmianu draselného (K₂OsO₄·2H₂O), ktorý bol pripravený reakciou OsO₄ a KOH. Približne 150 mg látky bolo ožarovaných prúdom neutrónov s intenzitou 10¹³ n/cm³ po dobu 16 hodín, čím došlo k jadrovej reakcii: ¹⁹²Os(n, γ)¹⁹³Os.

Následným β[–] rozpadom z ¹⁹³Os (T_{1/2} = 30 h) vzniká ¹⁹³Ir, ktorý vyžaruje γ žiarenie s energiou 73 keV a je vhodným jadrom pre Mössbauerovu spektroskopiu. Analýzou spektier boli nájdené častice [Ir^{VII}O₄][–] a [Ir^{IX}O₄]⁺, čím sa rozsah oxidačných čísel irídia rozšíril na irídium(VII) a irídium(**IX**) – obe boli dovtedy neznáme. Autori samozrejme priznávajú, že dosiahnuté experimentálne výsledky nebolo možné porovnať s dovtedy známymi spektrami zlúčenín Ir^{IX}, keďže neexistovali. Priradenie izoméneho posunu pri –3,78(6) mm s^{–1} tejto častici bolo preto neisté.

Stabilita [IrO₄]⁺ bola predpovedaná kvantovochemickými výpočtami na úrovni DFT B3LYP a CCSD(T) v roku 2010 (cit.¹⁸). Výpočet reakčných energií na úrovni B3LYP pre rozklad [IrO₄]⁺ → [IrO₂]⁺ + O₂ ukázal, že ΔH reakcie so zahrnutím relativistických efektov je 176,4 kJ mol^{–1} (256,9 kJ mol^{–1} pri výpočte metódou CCSD(T)) a bez zahrnutia relativistických efektov –165,3 kJ mol^{–1} (B3LYP). Tento markantný rozdiel je ďalším dôkazom významnej úlohy relativistických efektov v chémii veľmi ťažkých kovov. Rozklad [RhO₄]⁺ → [RhO₂]⁺ + O₂ je naproti tomu exotermický dej (ΔH = –133,2 kJ mol^{–1}) kvôli menšiemu vplyvu relativistických efektov na vlastnosti chemických prvkov piatej periódy s valenčnými elektrónmi na hladine 4d. Katión [IrO₄]⁺ by navyše mal byť stabilnejší ako Ir^{VIII}O₄, ktorého existencia bola potvrdená len nedávno (2009)¹⁹. Relatívne vysoká stabilita [IrO₄]⁺ je pochopiteľná aj pri porovnaní izoelektrónových častíc v sérii troch chemických prvkov ležiacich v periodickej sústave chemických prvkov vedľa seba: [ReO₄][–] ↔ OsO₄ ↔ [IrO₄]⁺. [ReO₄][–] a OsO₄ sú dobre definované a stabilné častice s konfiguráciou centrálného atómu d⁰ rovnako ako je tomu v [IrO₄]⁺. Existencia Ir^{IX} v aniónovej forme ako [IrO₅][–] je nepravdepodobná, pretože reakcia [IrO₅][–] → [IrO₃][–] + O₂ je exotermická (ΔH = –172,5 kJ mol^{–1}, B3LYP). Podobne je nepravdepodobná existencia IrF₉, ktorý by sa mal rozkladať na IrF₇ a F₂ (ΔH = –319,6 kJ mol^{–1}, CCSD(T); ΔH = –375,5 kJ mol^{–1}, B3LYP).

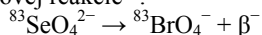
Po takmer polstoročí od jadrovej syntézy [IrO₄]⁺ sa v časopise Nature²⁰ objavila publikácia, v ktorej autori dokázali existenciu [Ir^{IX}O₄]⁺ pomocou hmotnostnej

spektrometrie, fotodisociačnej infračervenej spektroskopie a teoretických výpočtov metódami DFT a CCSD(T). Je treba poznamenať, že dôkaz existencie Ir^{IX} v práci z roku 1969 autori označili za „špekuláciu“. Napriek tomu nebola príprava [Ir^{IX}O₄]⁺ jadrovou reakciou nikdy spochybnená^{16,21}. V tejto práci autori pripravili oxidokatióny irídia vaporizáciou irídia Nd:YAG laserom v prostredí argónu alebo hélia s malým prídavkom O₂ (cit.²⁰). Vzniknuté ióny a ich adukty s argónom boli následne separované a analyzované hmotnostnou spektrometriou. V spektre bolo možné pozorovať niekoľko pík, ktoré boli priradené rôznym katiónom so zložením [IrO_x]⁺ a [IrO_x]⁺·nAr (x, n = 1 – 6). Dominantné píky v spektre reprezentujú [IrO₄]⁺, [IrO₃]⁺, [IrO₂]⁺, Ir⁺ a ich izotopoméry. Zaujímavá je tiež stopová prítomnosť iónov [IrO₅]⁺ a [IrO₆]⁺ (hypotetické oxidačné čísla XI a XIII), avšak v prípade [IrO₆]⁺ autori ukázali, že tento ión fotodisociačiou uvoľňuje molekulu dikyslíka a je teda pravdepodobne van der Waalsovým komplexom [IrO₄]⁺ a O₂. Prítomnosť pík zodpovedajúcich izotopomérom [IrO₅]⁺ autori nekomentujú. V druhom kroku boli ióny separované na základe hmotnosti a študované infračervenou fotodisociačnou spektroskopiou. Experimentálne spektrum iónu [IrO₄]⁺ obsahuje päť absorpčných pásov pri 936, 944, 966, 1047 a 1054 cm^{–1}. Keďže katiónu [IrO₄]⁺ by mali zodpovedať maximálne štyri fundamentálne vibrácie v oblasti valenčných vibrácií väzieb Ir=O a Ir–O, namerané spektrum naznačuje prítomnosť aspoň dvoch častíc. Ďalšie experimenty (¹⁶O/¹⁸O izotopová zámena) a teoretické výpočty potvrdili, že pásy zodpovedajú vibráciám v katióne [IrO₄]⁺·nAr a v komplexe [Ir(η²–O₂)O₂]⁺ s molekulou dikyslíka koordinovanou spôsobom side-on. Koordinačný mód end-on bol vylúčený z dôvodu neprítomnosti pásov nad 1100 cm^{–1} v experimentálnom spektre. Kvantovochemické výpočty metódami CCSD(T) a CASPT2 ukázali, že pásy prislúchajúce vibráciám väzby Ir–(η¹–O₂) by sa mali nachádzať pri ≈ 1460 cm^{–1}.

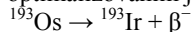
Štruktúry všetkých troch izomérov [IrO₄]⁺, [Ir(η²–O₂)O₂]⁺ a [Ir(η¹–O₂)O₂]⁺ boli optimalizované na úrovni CCSD(T). [IrO₄]⁺ má tetraedrickú štruktúru s dĺžkou väzby Ir–O 1,708 Å (cit.¹²) (Re–O 1,719(5) Å v KReO₄; Os–O 1,684(7) Å a 1,710(7) Å v OsO₄)²². Globálne minimá energií aduktov [IrO₄]⁺ s argónom zodpovedajú „η³“ koordinácii [IrO₄]⁺ na atóm Ar (atóm argónu „sedi“ na rovine tvorenej tromi atómami kyslíka). Autori sa navyše zaoberali termodynamickou stabilitou katiónu [IrO₄]⁺, pričom boli zobrať do úvahy možné vnútorné redoxné deje a rozkladné reakcie za uvoľnenia molekuly dikyslíka. Ukázalo sa, že všetky možné rozkladné reakcie sú endotermické, a teda katión [IrO₄]⁺ je termodynamicky stabilný. Pri vzniku jeho aduktov s argónom sa uvoľňuje energia približne 10 kJ mol^{–1} na každý viazaný atóm, argón teda možno považovať len za veľmi slabo koordinovaný²⁰.

Zaujímavou časťou publikácie sú neúspešné pokusy o prípravu soli obsahujúcej [IrO₄]⁺ v makroskopickom množstve. Na tomto mieste je vhodné pripomenúť, že ako v prípade Ir^{IX}, tak aj pri pokusoch o prípravu bromistanoých aniónov, Br^{VII}O₄[–], viedla k pozitívnemu výsledku po

dlhých rokoch neúspešných syntéz až príprava pomocou jadrovej reakcie²³:



Táto syntéza je však nevhodná na prípravu väčšieho množstva bromistanových aniónov, pretože izotop ^{83}Br je rádioaktívny s dobou polpremeny 2,4 h ($^{83}\text{Br} \rightarrow ^{83}\text{Kr} + \beta^-$). Izotop ^{193}Ir je však stabilný (nachádza sa v prírode), a preto by bolo možné pripraviť $[\text{IrO}_4]^+$ vo väčšom množstve optimalizovaním jadrovej syntézy z roku 1969 (cit.¹⁷):



Pripomeňme tiež, že po niekoľkých rokoch sa podarilo vyvinúť dokonca niekoľko chemických ciest k $\text{Br}^{\text{VI}}\text{O}_4^-$ a ukázalo sa, že tento anión je relatívne stabilný^{23–28}.

$[\text{IrO}_4]^+$ sa autori pokúšali pripraviť vo forme soli s fluoridoantimoničnanovými aniónmi²⁰. Východiskovou zlúčeninou bol oxid iridičtý (IrO_2), ktorý sa autori pokúšali oxidovať pomocou $[\text{O}_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ v prostredí bezvodého fluorovodíka, SO_2ClF alebo $\text{HF}/[\text{SbF}_5]$ a v ďalšom prípade bol oxidačným činidlom XeF_6 v bezvodom fluorovodíku. Autori však nepozorovali žiadnu reakciu (IrO_2 nereagoval), alebo pozorovali vznik nežiaducich produktov (napr. $[\text{H}_3\text{O}][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$, $[\text{Xe}_2\text{F}_{11}][\text{IrF}_6]$). Treba povedať, že v tomto prípade sa predpovede kvantovochemických výpočtov nepotvrdili, pretože vypočítaný adiabatický ionizačný potenciál reakcie $\text{IrO}_4 \rightarrow [\text{IrO}_4]^+$ (9,6 eV pre CCSD(T), 10,3 eV pre B3LYP) naznačuje, že oxidácia na Ir^{IX} by mala byť úspešná pomocou dioxygenového kationu $[\text{O}_2]^+$ (redukčný potenciál 12,07 eV). Okrem toho, $[\text{IrO}_4]^+$ by mal byť stabilizovaný slabou koordinujúcimi veľkými aniónmi. Reakcie s $[\text{SbF}_6]^-$ a $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ by mali byť exergonické ($\Delta G^0 = -14 \text{ kJ mol}^{-1}$ a -66 kJ mol^{-1})¹⁸. V literatúre sa s ďalšími pokusmi o prípravu zlúčenín Ir^{IX} nestretávame (to však nevylučuje, že sa o iné syntézy nikto nepokúšal – negatívne výsledky nie sú pri publikovaní „príťažlivé“).

Pripomeňme ešte, že oxidačné číslo **IX**, tak ako všetky oxidačné čísla, je formálne a slúži najmä na racionalizáciu redoxných rovníc. Neodráža skutočný náboj na atóme irídia, ktorý je podľa teoretických výpočtov +1,470 (na porovnanie v OsO_4 je to +1,475)²⁰.

Ukazuje sa teda, že oxidačný stav **IX** je dostatočne experimentálne aj kvantovochemicky potvrdený pre $[\text{IrO}_4]^+$. Existencia tohto iónu bola potvrdená Mössbauerovou spektroskopiou, hmotnostnou spektrometriou a infračervenou spektroskopiou. Optimalizované geometrie izomérov $[\text{IrO}_4]^+$, termodynamická stabilita a simulácie infračervených spektier boli študované na najvyššom stupni teórie súčasne dostupných kvantovochemických výpočtov metódami DFT a CCSD(T). Zdá sa, že iné jednoduché zlúčeniny irídia v tomto oxidačnom stave nemôžu existovať ($[\text{IrO}_5]^+$, IrF_9). Príprava vážiteľného množstva zlúčeniny obsahujúcej kation $[\text{IrO}_4]^+$ naďalej zostáva obrovskou výzvou pre syntetickú chémiu.

3. Zlúčeniny s oxidačným číslom vyšším ako VIII

Ako sa ukázalo pri porovnaní stability $[\text{IrO}_4]^+$ a $[\text{RhO}_4]^+$, relativistické efekty môžu spôsobovať stabilizáciu vysokého oxidačného stavu. Kvantovochemické výpočty však naznačujú, že MtO_4 aj $[\text{MtO}_4]^+$ sú v porovnaní s irídióvymi analógmi menej stabilné, ale $[\text{Ir}^{\text{IX}}\text{O}_4]^+$ a $[\text{Mt}^{\text{IX}}\text{O}_4]^+$ zostávajú najperspektívnejšími časticami pre štúdium oxidačného stavu **IX** (cit.¹⁸). V prípade prípravy zlúčenín meitneria sa však stretávame s ďalším problémom, a tým je vysoká rádioaktivita a nestabilita všetkých známych izotopov tohto prvku. Najstabilnejší izotop má dobu polpremeny 7,4 sekundy ($^{278}\text{Mt} \rightarrow ^{274}\text{Bh} + \alpha$)²⁹.

Elektrónová konfigurácia d^0 na valenčnej vrstve prechodných kovov deviatej skupiny by teda mohla byť stabilná pre najťažšie chemické prvky (Ir, Mt). Je potom možná existencia konfigurácie d^0 pre chemické prvky nasledujúcej, desiatej skupiny (Pd, Pt, Ds)? Touto otázkou sa teoretickí chemici začali zaoberať po dostatočných dôkazoch pre existenciu Ir^{IX} (publikácia pochádza z roku 2016)³⁰. Autori vyšetrovali stabilitu rôznych oxidokomplexov paládia a platiny kvantovochemickými výpočtami na úrovni DFT použitím funkcionálu a bázy osvedčených pre paládium, irídium a platínu (M06-L a aug-cc-pVTZ-PP). Ukázalo sa, že spomedzi študovaných častíc má kation $[\text{Pt}^{\text{X}}\text{O}_4]^{2+}$ metastabilný stav, ktorý je kineticky stabilný s vysokou energetickou bariérou rozkladu a dobou polpremeny 0,9 roka. $[\text{PtO}_4]^{2+}$ je izoelektrónový s $[\text{IrO}_4]^+$ (a OsO_4 , ReO_4^-) a ich molekulové orbitály sú veľmi podobné (ale majú významne odlišné energie). Ostatné študované častice obsahujúce centrálny atóm v oxidačnom stave **+X** sú nestabilné ($[\text{PdO}_4]^{2+}$, $[\text{PtO}_3\text{F}_2]^{2+}$, $[\text{PtO}_4\text{OH}]^+$, $[\text{PtO}_4\text{SH}]^+$, PtO_5). V tomto kontexte je zrejme len otázkou času, kedy sa objavia kvantovochemické výpočty stability analogických častíc chemických prvkov¹¹ (Ag, Au, Rg) a 12. skupiny (Cd, Hg, Cn) a diskusia o existencii oxidačných stavov **XI** a **XII**.

O oxidačnom čísle **XII** sa uvažovalo v hypotetickom oxide UO_6 (cit.³¹), neskoršie podrobnejšie kvantovochemické štúdium izomérov $[\text{UO}_6]$ však ukázalo, že oproti UO_6 s oktaedrickou geometriou a väzbami U–O by bol stabilnejší izomér obsahujúci peroxidoligandy $\text{U}(\text{O}_2^{2-})_3$ so symetriou D_3 , tetraoxido-superoxido komplex $[\text{UO}_4^{\bullet}(\text{O}_2^{\bullet})]$ so symetriou C_{2v} a dioxido-disuperoxido komplex $[\text{UO}_2^{\bullet}(\text{O}_2^{\bullet})_2]$ so symetriou D_{2h} (cit.³²).

4. Návrh valenčných prípon pre oxidačné stupne IX, X, XI a XII

Slovná zásoba a osobitne terminológia a nomenklatúra, ktoré sa používajú na opis a sprostredkovanie nových informácií, odzrkadľujú vývoj vedy a poznania. Jeden a ten istý pojem, resp. objekt mimojazykovej reality, možno vyjadriť rôznymi jazykovými formami, napríklad „nahradiť starší termín, ktorý svojou motiváciou³³ nie je

vhodný na vyjadrenie tohto pojmu [...]. Vzťah designátor (forma) – designát (obsah) je teda v terminológii voľnejší a viac vydaný na milosť bádateľom³⁴.

Ak sa pozrieme na vývoj súboru valenčných prípon³⁵, ktoré slovenčina prebrala z češtiny, musíme skonštatovať, že z hľadiska (slovotvornej) motivácie ide o výber naskrz nezámerný, keďže jeho postupné rozširovanie z piatich prípon (v roku 1828) na konečných osem (v roku 1918) v dôsledku nových poznatkov v chémii poznamenali krátenie (*-ičnatý* => *-ný*) ako aj obmieňanie (*-ělý* => *-ičělý*), ba dokonca zmeny poradia.

Prehľad vývoja valenčných prípon v češtine:

- 1820 – B. Berchtold a J. S. Presl *-owý*
 1828 – J. S. Presl *-natý, -itý, -ný, -owý, -ělý*
 1853 – V. Šafařík *-ičnatý, -natý, -itý, -ičitý, -ový, -ičělý, -ičný, -istý*
 1900 – A. Batěk *-ičnatý, -natý, -itý, -ičitý, -ičný, -ový, -istý, -ičělý*
 1918 – E. Votoček *-ný, -natý, -itý, -ičitý, -ičný, -ový, -istý, -ičělý*

Z hľadiska slovotvorby predstavuje tento súbor odvodzovacie prípony (sufixy), pomocou ktorých sa z názvov chemických prvkov, vyjadrených substantívami, tvoria zodpovedajúce adjektíva v chemickom názve zlúčeniny. V prípade väčšej časti týchto prípon, konkrétne *-ný, -ový, -itý, -istý, -natý* možno hovoriť o ich takzvanej terminologizácii, t. j. špecializácii ich významu v odbornej oblasti, v tomto prípade v chémii, tak aby označovali počet valenčných väzieb od 1 do 8, ktorými sa atóm konkrétneho prvku viaže s ostatnými atómami v zlúčenine. Podobne sa niektoré sufixy špecializovali aj v zoologickej a botanickej nomenklatúre, napr. *-atý, -ovity*³⁶. Aj keď sa všetkých osem prípon zvykne označovať za umelé, z hľadiska slovotvorby slovenčiny však za prípony nemožno považovať len tri: *-ičitý, -ičělý, -ičný*, pričom posledná z nich sa skladá zo substantívneho infixu *-ič-/eč-* a derivačnej adjektívnej prípony *-ný*. Teda len dve valenčné prípony *-ičitý* a *-ičělý* sa v slovenčine s výnimkou chémie vôbec nevyskytujú.

Náš návrh rozšíriť súbor valenčných prípon o tri nové *-idný (X), -astý (XI) a -ovaný (XII)*, sa inšpiroval aj českými kolegami P. Slavíčkom a J. Kotekom¹², ktorí v roku 2010 navrhli doplnenie súboru valenčných prípon o deväť *-utý: -ný, -natý, -itý, -ičitý, -ičný/ečný, -ový, -stý, -ičělý, -utý*.

Oxidačné číslo IX zostáva z chemického pohľadu naďalej konceptom (nie sú k dispozícii žiadne zlúčeniny na skúmanie chemickej reaktivity). Zavedenie valenčných prípon pre oxidačné stavy vyššie ako VIII je však potrebné nielen z dôvodu možnej prípravy diskutovaných zlúčenín v budúcnosti, ale najmä kvôli tomu, že v literatúre sa začínajú stretávať so vzorcami, ako napríklad $[\text{IrO}_4]^+$ a $[\text{PtO}_4]^{2+}$, slovenské názvoslovie anorganických látok však zatiaľ nedisponuje prostriedkami na vytvorenie názvov týchto častíc. Čitateľ je teda odkázaný na kostrbaté odhláskovanie písmen značiek a vymenovanie čísel a znamienok (napríklad $[\text{PtO}_4]^{2+}$: *pé té ó štyri dva plus*) alebo na popisný spôsob vyjadrenia zloženia častice (*tetraoxidokatión platiny v oxidačnom stupni desať*).

V prípade použitia českej valenčnej prípony *-utý* a nami navrhovaných prípon *-idný, -astý* a *-ovaný*, môžeme v slovenskom názvosloví uviesť niekoľko (didaktických) príkladov:

- IX *-utý* tetraoxidoiridutý katión $[\text{IrO}_4]^+$
 pentaoxidoiridutanový anión $[\text{IrO}_5]^-$
 tetraoxidomeitnerutý katión $[\text{MtO}_4]^+$
 fluorid iridutý IrF_9
 X *-idný* tetraoxidoplatidný katión $[\text{PtO}_4]^{2+}$
 oxid platidný PtO_5
 tetraoxidopaládidný katión $[\text{PdO}_4]^{2+}$
 tetraoxidodarmstadtidný katión $[\text{DsO}_4]^{2+}$
 XI *-astý* tetraoxidoröntgenastý katión $[\text{RgO}_4]^{3+}$
 XII *-ovaný* oxid uránovaný UO_6

V nasledujúcej časti sa budeme venovať navrhovaným valenčným príponám jednotlivo, a pri posudzovaní ich funkčnosti zohľadníme frekvenciu ich používania, formu a význam.

Navrhovaná valenčná prípona *-idný*

V prvom rade je potrebné overiť, či sa navrhovaná valenčná prípona v slovenčine vyskytuje a ak áno, aká je jej frekvencia a oblasť využitia. Tieto informácie možno najrýchlejšie získať vďaka všeobecnému korpusu slovenčiny³⁷, ktorý pozostáva z veľkého množstva žánrovo aj tematicky rôznorodých textov, pričom pomocou špecializovaného softvéru v ňom možno vyhľadávať rozličné informácie o akomkoľvek slove, časti slova, gramatickom jave, atď. Aktuálna verzia tohto korpusu s číslom 7 bola verejnosti sprístupnená v roku 2015. V našej analýze sme použili podkorpus s označením *prim-7.0-juls-all*, ktorého rozsah je 1 436 823 285 tzv. textových jednotiek. V ňom vykazuje analyzovaná prípona, resp. slová, na konci ktorých sa nachádza reťazec písmen *-idný*, absolútnu frekvenciu 6913 výskytov (Priemerná redukovaná frekvencia ARF³⁸ dosahuje číslo 3388 – úlohou tejto štatistickej miery je redukovať výskyt textovej jednotky, ktoré sa nachádzajú „blízko pri sebe“, t. j. v tom istom dokumente a takpovediac z pera toho istého autora. Zároveň predstavuje odhad frekvencie tejto jednotky, ktorú by sme zaznamenali v prípade homogénneho korpusu.). Tieto výskyt predstávajú celkovo 202 lem (cit.³⁹), resp. slov, z nich 73 sa v tejto verzii korpusu vyskytuje viac ako jedenkrát. Lema je termín korpusovej lingvistiky, ktorý označuje základný, slovníkový tvar slova, pri ohybných slovných druhoch reprezentujúci celú paradigmu, napríklad pri podstatných menách ich tvary vo všetkých pádoch v jednotnom i množnom čísle. V prvej desiatke frekvenčného rebríčka sú slová: *invalidný, očividný, hybridný, paranoidný, likvidný, rigidný, humanoidný, nelikvidný, fluidný, schizoidný*. Ak nebudeme brať do úvahy pôvodom slovenské adjektíva, ako je *očividný*, ostatné prídavné mená zakončené na *-idný* boli prevažne vytvorené z cudzích prevzatých substantív, väčšinou termínov (napr. *alkaloid, koloid, hybrid*), pomocou adjektívneho sufixu *-ný*. V druhom rade ide o novotvary, v mnohých prípadoch okazionalizmy, vyskytujúce sa v beletrii, prípadne hovorovej komunikácii, na

príklad *bomboidný, discoidný, depkoidný, džipoidný, fraškoidný, eunuchoidný, hračkoidný, hrncoidný, intelektualoidný, jahnátkoidný, klišoidný, mačoidný, mutantoidný, traktoroidný, teskoidný, teplákoidný, tangoidný, skriňoidný, skratkoidný, schusteroidný, rančoidný, pyramidoidný, pyrrhoidný, panorámoidný, narcisoidný, zemetrasoidný*.

Tieto okazionalizmy vznikli spojením substantíva alebo jeho základu a tzv. nepravého sufixu *-oidný/idný*. Nepravého preto, že nepredstavuje skutočný slovotvorný sufix, ale kombináciu variantného sufixoidu *-oid/i:cíd⁴⁰* a adjektívneho sufixu *-ný*. Na základe nájdených a vyššie uvedených okazionalizmov môžeme tvrdiť, že sufixoid *-oid* + sufix *-ný* má význam „podobný tomu, čo vyjadruje základové substantívum“. Okrem toho je z príkladov zrejme, že takto vytvorené adjektíva sa začleňujú medzi hovorové slová, niekedy s humorným alebo pohľadavým podtónom. Navyše už spomínaný význam sufixoidu *-oid* potvrdzuje aj francúzsky slovník Dictionnaire des structures du vocabulaire savant⁴¹, ktorý ako prvý význam uvádza „podobný tvarom, výrazom, charakterom... tomu [čo označuje počiatkový formant]“.

Navrhovaná valenčná prípona *-asty*

V prípade valenčnej prípony *-asty* ide o slovotvorný sufix, ktorý sa podľa autorov diela „Súčasný slovenský spisovný jazyk: Morfológia“ z roku 1984 (cit.⁴²) zaraďuje do tzv. *-t-ového* typu s variantami *-tý, -atý, -natý, -itý, -asty, -istý, -utý*. Všetky tieto varianty pomáhajú tvoriť odvodené adjektíva modifikačného typu. V podkorpuse prim-7.0-juls-all všeobecného korpusu slovenčiny vykazuje sufix *-asty*, resp. slová, na konci ktorých sa nachádza reťazec písmen *-asty*, absolútnu frekvenciu 2712 výskytov. Priemerná redukovaná frekvencia ARF dosahuje číslo 951. Celkovo tieto výskyty predstavujú 115 lem, ale len 52 z nich sa objavuje viac ako jedenkrát, čiže 63 z nich sú chyby alebo okazionalizmy, čiže zriedkavé výrazy, často tvorené spisovateľmi a básnikmi. Väčšina lem označuje farby (*modrastý, zelenkastý*), prípadne rozmery a tvary (*podlhovastý, okrúhlastý*), chute (*sladkastý, horkastý*), ale aj hodnotenie vlastností a výzoru (*nasprostastý, prisprostastý, hluchastý, riedkastý, plešivkastý, plavovlastý, tučnastý*).

Ako potvrdzujú aj korpusové výskyty, sufix *-asty* sa používa pri tvorbe adjektív s „intenzitnou alebo apreciatívnou modifikáciou“, t. j. takto utvorené adjektíva umožňujú vyjadriť odtieň farby, menšiu či väčšiu intenzitu chuťového vnemu, a okrem toho niekedy aj emocionálne podfarbené hodnotenie hovoriaceho. Emočne zafarbeným slovám sa termínovtorba zo zásady vyhýba, no zdá sa, že v prípade terminologizácie slovotvorných prípon alebo predpôn sa tieto hodnotiace, emočné komponenty významu môžu strácať. Napríklad v botanike sa totiž možno stretnúť s názvom *lan hladkastý*, prípadne v remeselníckej, nárečovej terminológii sa jeden zo vzorov modrotlača označuje ako *hadikastý*. V prospech použitia prípony *-asty* vo funkcii novej valenčnej prípony hovorí aj fakt, že do skupiny

t-ového typu patria už fungujúce valenčné prípony *-natý* (II), *-itý* (III) a *-istý* (VII).

Navrhovaná valenčná prípona *-ovany*

Jazyková forma *-ovany*, resp. slová, ktoré sa končia touto skupinou písmen, majú vo všeobecnom podkorpuse slovenčiny prim-7.0-juls-all absolútnu frekvenciu 418 654 výskytov (ARF dosahuje číslo 231 121). Ak sa pozrieme na počet lem, tieto výskyty predstavujú číslo 6459 (až 3894 z nich vykazuje absolútnu frekvenciu vyššiu ako 1), pričom najvyššie v rebríčku absolútnej frekvencie sú slová: *menovaný, obžalovaný, považovaný, venovaný, milovaný, plánovaný, naplánovaný, talentovaný, pochovaný, informovaný*.

Primárne sa táto skupina písmen objavuje na konci trpných prídastí, ktoré sa najčastejšie tvoria zo slovesného kmeňa pridaním slovesného sufixu *-ný* (napríklad slovesá vzoru *pracovať*). Pri podrobnejšej analýze však navrhovanú valenčnú príponu treba stotožniť so slovotvorným sufixom *-ovany*, pomocou ktorého sa tvoria kvalifikačné adjektíva. Ide teda o slovotvorný sufix s významom časti a súčasťi homonymný s prídastovým sufixom.

Navrhovaná česká valenčná prípona *-uty*

Vzhľadom na návrh českých kolegov je potrebné analýze podrobiť aj sufix *-uty*. Jeho výskyt, resp. výskyt slov, na konci ktorých sa nachádza, dosahuje vo verzii všeobecného korpusu slovenčiny prim-7.0-juls-all absolútnu frekvenciu 132 267 (ARF dosahuje hodnotu 74 756). Z celkového počtu 1347 lem až 834 z nich má viac ako jeden výskyt. Najvyššiu absolútnu frekvenciu dosahujú nasledujúce slová: *zvyknutý, krutý, rozhodnutý, postihnutý, dosiahnutý, dohodnutý, navrhnutý, spomenutý, posadnutý, zabudnutý*. Ak odhliadneme od trpných prídastí dokonavých sloviac typu *posadnutý, rozhodnutý, zabudnutý*, z ktorých mnohé sa stali adjektívami, aj v tomto prípade ide o adjektívny sufix. Podobne ako prípona *-asty*, navrhovaný sufix *-uty* takisto patrí do skupiny *t-ového* typu adjektívnych slovotvorných prípon, kde figurujú už fungujúce valenčné prípony *-natý* (II), *-itý* (III) a *-istý* (VII).

5. Záver

Rozširovanie súboru slovenských valenčných prípon by bolo vzhľadom na historickú väzbu na české názvoslovie anorganickej chémie žiaduce koordinovať s českými chemickými odbornými kruhmi a spoločnosťami. A ak už česká anorganická chémia zaviedla sufix *-uty* ako valenčnú príponu pre stupeň **IX**, je z pragmatického hľadiska výhodné, aby sa v tomto zmysle analogicky prijal aj do slovenského názvoslovia. V tejto súvislosti je na mieste spomenúť, že kým sufixy *-utý, -ovany* sa v češtine používajú pri tvorení prídavných mien a nepravý sufix *-idný/-oidný* funguje rovnako ako v slovenčine, sufix *-asty* navrhovaný

ako valenčná prípona stupňa **XI** v češtine neexistuje, zaraďila by sa teda k už existujúcim dvom špecificky chemickým príponám *-ičitý* a *-ičelý*.

Ako ukazujú výsledky korpusového prieskumu, navrhované prípony *-astý* a *-idný* sú síce v porovnaní s príponami *-utý* a *-ovaný* z hľadiska frekvencie v slovenčine menej časté, čo je však podmienené ich užšie vymedzeným významom. Určenie nových valenčných prípon ako aj ich poradie je vydané „na milosť a nemilosť bádateľov“. Napokon, konečné slovo pri ich používaní budú mať práve oni.

LITERATÚRA

- Karol P. J., Barber R. C., Sherrill B. M., Vardaci E., Yamazak T.: *Pure Appl. Chem.* 88, 139 (2016).
- Karol P. J., Barber R. C., Sherrill B. M., Vardaci E., Yamazak T.: *Pure Appl. Chem.* 88, 155 (2016).
- IUPAC: http://iupac.org/cms/wp-content/uploads/2016/06/Press-Release_Naming-Four-New-Elements_8June2016.pdf, stiahnuté 24.6.2016.
- Galamboš M., Levická J.: *Chem. Listy* 110, 678 (2016).
- Zigmund M.: *Názvoslovie anorganických látok*. Slovenské pedagogické nakladateľstvo, Bratislava 1961.
- Galamboš M., Kufčáková J., Kuruc J., Roszkopfová O., Tatierysky J.: *Názvoslovie anorganických látok*. Princípy a príklady. Univerzita Komenského, Bratislava 2009.
- Galamboš M., Tatierysky J., Roszkopfová O., Kufčáková J.: *Názvoslovie anorganických látok*. Univerzita Komenského, Bratislava 2011.
- Galamboš M., Tatierysky J., Krivosudský L., Roszkopfová O., Levická J.: *Názvoslovie anorganických látok*. Univerzita Komenského, Bratislava 2016.
- Segľa P., Jorík J., Švorec J., Tatarko M.: *Anorganická chémia I*. STU, Bratislava 2015.
- Karen P., McArdle P., Takats J.: *Pure Appl. Chem.* 88, 831 (2016).
- Hartshorn R. M., Hellwich K. H., Yerin A., Damhus T., Hutton A. T.: *IUPAC Division of Chemical Nomenclature and Structure Representation*. 1 (2015).
- Slavíček P., Kotek J.: *Chem. Listy* 104, 86 (2010).
- Remy H.: *Anorganická chemie. II. díl*. SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha 1971.
- Greenwood N. N., Earnshaw A.: *Chemistry of the Elements* (2.vyd.). Butterworth-Heinemann, Oxford 1997.
- Cotton F. A., Wilkinson G., Murillo C. A., Bochmann M.: *Advanced Inorganic Chemistry* (6. vyd.). J. Wiley, New York 1999.
- Pyykkö P., Xu W. H.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 1080 (2015).
- Rotheb P., Wagner F., Zahn U.: *Radiochim. Acta* 11, 203 (1969).
- Himmel D., Knapp C., Patzschke M., Riedel S.: *ChemPhysChem* 11, 865 (2010).
- Gong Y., Zhou M., Kaupp M., Riedel S.: *Angew. Chem.* 121, 8019 (2009).
- Wang G. J., Zhou M. F., Goettel J. T., Schrobilgen G. J., Su J., Li J., Schlöder T., Riedel S.: *Nature* 514, 475 (2014).
- Pyykkö P., Xu W.-H.: *Chem. Eur. J.* 21, 9468 (2015).
- Krebs B., Hasse K.-D.: *Acta Cryst. B* 32, 1334 (1976).
- Appelman E. H.: *J. Am. Chem. Soc.* 90, 1900 (1968).
- Appelman E. H.: *Acc. Chem. Res.* 6, 113 (1973).
- Appelman E. H.: *Inorg. Chem.* 8, 223 (1969).
- Pisarenko A. N., Young R., Quiñones O., Vanderford B. J., Mawhinney D. B.: *Inorg. Chem.* 50, 8691 (2011).
- Bilehala D. C., Kulkarni R. M., Nandibewoor S. T.: *Inorg. React. Mech.* 4, 103 (2002).
- Henderson W.: *Main group chemistry (Volume 3 of Tutorial chemistry texts)*. Royal Society of Chemistry, 2000.
- Hamilton J. H., Oganessian Y. T., Abdullin F. S., Bailey P. D., Benker D., Bennett M. E., Dmitriev S. N., Ezold J., Henderson R. A., Itkis M. G., Lobanov Y. V., Mezentsev A. N., Moody K. J., Nelson S. L., Polyakov A. N., Porter C. E., Ramayya A. V., Riley F., Roberto J. B., Ryabinin M. A., Rykaczewski K. P., Sagaidak R. N., Shaughnessy D. A., Shirokovsky I. V., Stoyer M. A., Subbotin V. G., Sudowe R., Sukhov A. M., Tsyganov Tu. S., Utyonkov V. K., Voinov A. A., Vostokin G. K., Wilk P. A.: *Phys. Rev. Lett.* 104, 142502 (2010).
- Yu H. S., Truhlar D. S.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 55, 9004 (2016).
- Pyykkö P., Runeberg N., Straka M., Dyllal K. G.: *Chem. Phys. Lett.* 328, 415 (2000).
- Xiao H., Hu H.-S., Schwarz W. H. E., Li J.: *J. Phys. Chem. A* 114, 8837 (2010).
- Pavlovič J.: *Lexikológia slovenského jazyka. Kompendium náuky o slovnej zásobe*. Pedagogická fakulta Trnavskej univerzity, Trnava 2012.
- Furdík J.: *Teória motivácie v lexikálnej zásobe*. (Ološtiak M., ed.), str. 95. Vydavateľstvo LG, Košice 2008.
- <http://canov.jergym.cz/objevite/objevite/nazvy.html>, stiahnuté 14.10.2016
- Horecký J.: *Dynamika slovnej zásoby súčasnej slovenčiny*. SAV, Bratislava 1989.
- Viac informácií možno nájsť na stránkach projektu Slovenský národný korpus: <http://korpus.sk>, stiahnuté 15.11.2016.
- <https://www.sketchengine.co.uk/xdocumentation/wiki/SkE/Help/ARF>, stiahnuté 15.11.2016
- <http://ics.upjs.sk/pub/svk/2009/Turlikova.pdf>, stiahnuté 15.11.2016
- Sokolová M., Moško G., Šimon F., Benko V.: *Morfematický slovník slovenčiny*. Náuka, Prešov 1999.
- Cottez H.: *Dictionnaire des structures du vocabulaire savant*. Le Robert, Paris 1980.
- Oravec J., Bajzíkova E., Furdík J.: *Súčasný slovenský spisovný jazyk: Morfológia*. SPN, Bratislava 1984.

L. Krivosudský^a, M. Galamboš^a, and J. Levická^b

(^a Comenius University in Bratislava, Faculty of Natural Sciences, Department of Inorganic Chemistry, Bratislava,

^b Slovak Academy of Sciences, E. Štúr Institute of Linguistics, Slovak National Corpus Department, Bratislava):

The Concept of the Formal Oxidation State IX and the Proposal of Valency Suffixes in the Slovak Language for Oxidation States Higher than VIII

The authors sum up the experimental results testifying the existence of iridium in the oxidation state +IX and then analyze the results of theoretical calculations admitting the hypothetical existence of selected compounds in oxidation states higher than VIII. The second part of the paper is devoted to the proposal of valency suffixes in the Slovak language for the oxidation states IX, X, XI and XII, founded also on linguistic analysis.