

MO 11. PRVKY BLOKU d

- 1) Obecné vlastnosti přechodných prvků a jejich sloučenin.
- 2) Příklady významných koordinačních sloučenin: hemoglobin, cytochromy, ferritin, transferin, kobalamin.
- 3) Principy výroby kovů (zinek, wolfram, chrom, mangan).
- 4) Výroba železa a oceli.
- 5) Výroba zinku, wolframu, chromu, manganu
- 6) Zařízení na přeměny elektrické a chemické energie

KOVY – obecné vlastnosti

významné skupiny kovů v PSP patří

- 1) *kovy alkalické* – prvky I. hlavní podskupiny (bez H), označované krátce s^1 – prvky; jejich elektronová konfigurace valenčních elektronů je ns^1 , jsou to Li, Na, K, Rb, Cs a Fr
- 2) *hořčík a kovy alkalických zemin* – jsou prvky II. hlavní podskupiny, s^2 – prvky; jejich elektronová konfigurace valenčních elektronů je ns^2 , jsou to Mg a Ca, Sr, Ba a Ra
- 3) *kovy přechodné* – jsou prvky I. až VIII. vedlejší podskupiny, zvané d – prvky; jejich elektronová konfigurace valenčních elektronů je $(n-1)d^{1-10} ns^2$
- 4) *kovy vnitřně přechodné* – jsou umístěny ve III. vedlejší podskupině za lanthanem a aktiniem; zaplňují orbital $(n-2)f$ jedním až 14 elektrony, proto se označují zjednodušeně jako f – prvky
 - lanthanoidy – prvky následující za lanthanem (La), jejich protonové číslo je $Z = 58$ (cer) až $Z = 71$ (lutecium)
 - aktinoidy – prvky následující v PSP po aktiniu (Ac), jejich protonové číslo $Z = 90$ (thorium) až $Z = 103$ (lawrencium)

fyzikální vlastnosti

- 1) krystalová struktura

kovová vazba

- atomy pravidelně a těsně u sebe uspořádané v krystalové mřížce kovu
 - valenční orbitály se překrývají – na vazbě se podílí val. e- z neúplně obsazeného d-orbitálu
 - vznikají energetické pásy, v nichž se volně pohybují elektrony (**delokalizované**)
 - => vysoké hodnoty hustoty, teploty tání, varu
 - => dobré tepelné a elektrické vodiče
- 2) ionizační energie a **elektronegativita** kovů jsou **nízké**
 - 3) elektricky a tepelně **vodivé** (elektrická vodivost je závislá na teplotě /s rostoucí teplotou klesá/)
 - 4) při běžné teplotě jsou většinou **pevné** (výjimkou je rtuť Hg – je kapalná)
 - 5) **fotoelektrická** a termoiontová **emise** – je uvolnění elektronů z kovu působením záření vhodné vlnové délky /fotoelektrický jev/ nebo účinkem vysokých teplot /tepelná emise/; využití fotovoltaické články - polovodičová součástka schopna přeměňovat světlo na elektrickou energii
 - 6) **kovový lesk** (na očištěném povrchu)
 - 7) **kujné, tažné**, dosti tvrdé
 - 8) **vysoká hustota** (x alkalické kovy)
 - 9) snadno se slévají – vytváří **slitiny**

bronz	= Cu+Sn	amalgam	= Hg+Ag
mosaz	= Cu+Zn	alpaka	= Ni + Zn + Cu
dural	= Cu+Al + Mn + Mg	pájka	= Sn + Pb liteřina = Sn + Pb + Sb

chemické vlastnosti

- 1) **nízké hodnoty elektronegativity**
 - jsou důsledkem slabých soudržných sil mezi jádrem atomu a valenčními elektrony
 - jejich hodnoty jsou nejnižší u kovů I. a II. hlavní podskupiny /od 0,7 do 1,2/
 - vyšších hodnot dosahují kovy ostatních hlavních podskupin a kovy vedlejších podskupin /1,2 až 2,2/
- 2) **nízké hodnoty ionizačních potenciálů (energie)**
- 3) **redukční schopnosti kovů**
 - většina kovů má záporné hodnoty standardního elektrodového potenciálu

Elektrochemická řada napětí kovů (Beketovova řada kovů):

- řadí kovy dle hodnot jejich **standardního elektrodového potenciálu** (tj. elektrodového potenciálu vztaženého k vodíkové elektrodě)
- kovy nalevo od vodíku mají záporné hodnoty E° , kovy napravo od vodíku mají E° kladné

- v Beketovově řadě kovů je **vodík** /nekov/ uveden proto, že jeho E° je smluvně stanoveno jako nula / $E^\circ(2H^+/H_2) = 0 V$ /

- $E^\circ(Li^+/Li) = -3,0401V$
- $E^\circ(K^+/K) = -2,925V$
- $E^\circ(Al^{3+}/Al) = -1,662V$
- $E^\circ(2H^+/H_2) = 0V$
- $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0,337V$
- $E^\circ(Hg^{2+}/Hg) = 0,854V$
- $E^\circ(Au^{3+}/Au) = 1,498V$

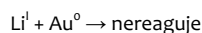
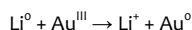
Li K Ba Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb H Cu Ag Hg Pt Au

<<<<< ----- roste:

- sklon k tvorbě kationtu -----
- snaha kovu oxidovat se
- schopnost působit jako redukční činidlo
- schopnost rozpouštění kovu v kyselině

----- roste:

- sklon k tvorbě aniontu ----->>>>>
- snaha kovu redukovat se
- schopnost působit jako oxidační činidlo



- př.: Zn plech do $CuSO_4$ – Zn se pokryje vrstvičkou vyloučené (vytěsněné) mědi
 př.: Cu plech do $ZnSO_4$ – vytěsňování neproběhne

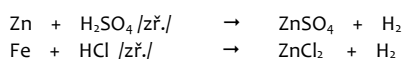
4) oxidační číslo – kladné

5) reakce kovů s vodíkem a jinými nekovy

- kovy tvoří s vodíkem binární hydridy

6) reakce kovů s kyselinami

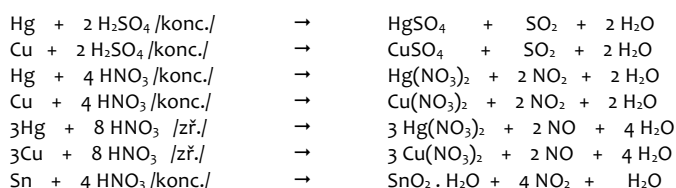
- **neušlechtilé** kovy ($E^\circ < 0$) reagují s běžnými zředěnými kyselinami, které samy *nemají* oxidační schopnosti (HCl, zř. H_2SO_4) **vytěsňují vodík**, např.:



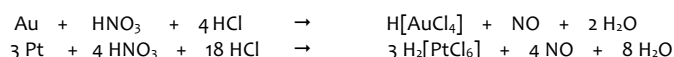
- při reakci těchto kovů s **oxidujícími** kyselinami (např. HNO_3 , konc. H_2SO_4) uvolněný atomární vodík redukuje kyselinu dusičnou na **amoniak NH_3** , případně na **dusičnan amonný NH_4NO_3** , a kyselinu sírovou na oxid siřičitý SO_2



- **ušlechtilé** kovy ($E^\circ > 0$) a také cín a olovo s neoxidujícími kyselinami nereagují
- při reakci s oxidujícími kyselinami se (podle podmínek) vedle příslušné soli uvolňuje voda a oxidy kyseliny (dusnatý, dusičitý nebo siřičitý)



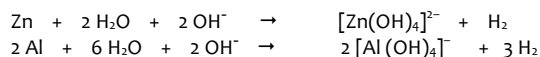
- kovy s velmi slabými redukčními schopnostmi jako **zlato**, **platina** a **paladium** se dobře rozpouštějí v **lučavce královské** (směs konc. HCl a konc. HNO_3 v obj. poměru 3 : 1)



- **pasivace** - některé kovy, např. Fe, Al, Cr, Ni, Ca, Co jsou kyselinou dusičnou pasivovány (pravděpodobně tvorbou nerozpustné vrstvičky příslušného oxidu)
- olovo se v kyselině sírové pokrývá vrstvičkou síranu $PbSO_4$, která jej chrání před dalším účinkem kyseliny

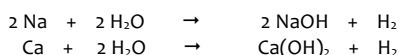
7) reakce kovů s hydroxidy

- některé kovy reagují s vodnými roztoky hydroxidů alkalických kovů a vytěsňují vodík
- tyto kovy se označují jako amfoterní (reagují zároveň s kyselinami) a z běžných, známějších kovů k nim patří např. hliník, zinek
- vznikající soli patří mezi komplexní sloučeniny, v nichž je kov součástí komplexního aniontu



8) reakce kovů s vodou

- vodu rozkládají za normální teploty pouze ty kovy, které mají značný negativní E° , např. kovy alkalické a kovy alkalických zemin



- hořčík, hliník, které se pokrývají na vzduchu vrstvičkou oxidu, s vodou nereagují
- voda prostá vzduchu (kyslíku) na železo za obyčejné teploty téměř nepůsobí, protože se na něm utvoří vrstva oxidu železnatého FeO , která je chrání
- za přístupu vzduchu se však tvoří pórovitý hydratovaný oxid železitý $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, který se pozvolna mění na hydroxid železitý $\text{Fe}(\text{OH})_3$
- oba děje znázorňují následující chemické rovnice - proces se označuje názvem **koroz**e (rezivění) železa:



koroz

- pomalá oxidace kovů doprovázená zánikem kovově lesklého vzhledu
- pomalé změny probíhající na povrchu kovů vlivem vnějších podmínek

působení:

- vzdušný kyslík
- vodní pára
- CO_2
- SO_2

důsledky:

- Fe se mění na rez
- Cu se mění na měděnku (střechy tmavnou)
- Al, Zn zůstávají bílé, ale ztrácí lesk

9) tvorba slitin

10) tvorba komplexních sloučenin

vlastnosti kovů a nekovů

kovy	nekovy
tvoří kovové krystaly s velkými koordinačními čísly a kovovou vazbou	tvoří molekulové krystaly se slabými van der Waalovými silami nebo kovalentní krystaly
velká elektrická a tepelná vodivost	nevodiče a malá tepelná vodivost
vykazují termoiontovou a fotoelektrickou emisi	nevykazují termoiontovou a fotoelektrickou emisi
lesklé, mohou být leštěny	nelesklé
jsou kujné a tažné	křehké, nejsou kujné ani tažné
vysoké body tání a varu, velká hustota	nízké body tání a varu, nízká hustota
tvoří mnohé slitiny	mohou být minoritními složkami slitin
jsou elektro pozitivní	jsou elektronegativní
v obvyklém oxidačním čísle tvoří zásadité nebo amfoterní oxidy	v obvyklém oxidačním čísle tvoří kyselé nebo neutrální oxidy
tvoří zásadité nebo amfoterní hydroxidy	tvoří oxokyseliny
tvoří tuhé iontové halogenidy	tvoří kapalné kovalentní halogenidy
většinou netvoří stálé hydridy	tvoří stálé, většinou plynné hydridy

prvky bloku d

charakteristika

- nachází se v PSP mezi s a p prvky => **přechodné** prvky
- atomy d-prvků mají valenční elektrony v orbitalech **ns (n-1)d¹⁻¹⁰** = 10 prvků v každé periodě
- n = 4 – 7
- tvoří 3 řady a 10 skupin - skupina dle 1. prvku v 1. řadě
- mají společné **vlastnosti v řadách** i ve **skupinách**
- orbitály se zaplňují **nepravidelně** jako u nepřechodných prvků – je to **energeticky výhodnější**
 - skupina Sc, Ti, V, Cr, Mn
 - triáda Fe (Fe, Co, Ni)
 - triáda lehkých platinových kovů (Ru, Rh, Pd)
 - triáda těžkých platinových kovů (Os, Ir, Pt)
 - skupina Cu, Zn
- značení skupina 3-12 (odpovídá počtu val. e⁻)
- počet valenčních elektronů nesouvisí od Co do Zn s číslem skupiny při značení
III.B - IV.B – V.B – VI.B – VII.B – VIII.B (3x) – I.B – II.B

el. konfigurace:

- ns (n-1)d (n-2)f (odporuje výstavbovému principu!!!)
- výjimky

${}_{24}\text{Cr}: [{}_{18}\text{Ar}] 3d^5 4s^1$	${}_{24}\text{Cr}^{3+}: [{}_{18}\text{Ar}] 3d^3 4s^0$
${}_{29}\text{Cu}: [{}_{18}\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$	${}_{29}\text{Cu}^{2+}: [{}_{18}\text{Ar}] 3d^9 4s^0$
${}_{42}\text{Mo}: [{}_{36}\text{Kr}] 4d^5 5s^1$	
${}_{46}\text{Pd}: [{}_{36}\text{Kr}] 4d^{10} 5s^0$	
${}_{47}\text{Ag}: [{}_{36}\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$	
${}_{78}\text{Pt}: [{}_{54}\text{Xe}] 4f^{14} 5d^9 6s^1$	
${}_{47}\text{Au}: [{}_{54}\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$	
- ${}_{76}\text{Os}: [{}_{54}\text{Xe}] 6s^2 5d^6 4f^{14}$

charakteristika

- všechny d-prvky jsou **kovy**
 - atomové poloměry jsou menší než u s prvků (velikost atomů zleva doprava v periodě KLESÁ)
 - kovové vlastnosti ve **skupině** směrem dolů rostou
 - **tvrdost**
 - mechanická **pevnost** (i slitiny)

kovová vazba – podílí se na ní val. e⁻ z neúplně obsazeného d-orbitálu

- atomy pravidelně a těsně u sebe uspořádané v **krystalové mřížce** kovu
- valenční orbitály se **překrývají** ⇒ vznikají **energetické pásy**, v nichž se volně pohybují **delokalizované** elektrony
- vysoké hodnoty hustoty, teploty tání, varu
- kovy jsou elektricky i tepelně **vodivé**
- **kujné, tažné**

- !!! výjimka **Zn, Cd, Hg** – mají plně obsazené orbitály – konf. $(n-1)d^{10}$ → málo se podílejí na kovové vazbě!!!!
- !!! **Hg** – nízká teplota tání → $-38,9^{\circ}\text{C}$!!!
- elektrochemická (Beketovova) řada napětí kovů

2. atomy d-prvků mají ve sloučeninách **různá oxidační čísla**

- val. e- mají přibližně stejnou energii – na vazbách se podílejí i ns i $(n-1)d$ elektrony

3. ionty a sloučeniny d-prvků jsou **barevné**

- pohlcením viditelného (VID) světla dojde snadno k přechodu elektronů mezi blízkými hladinami
- ionty s prázdnými nebo plně zaplněnými d-orbitály jsou bezbarvé (Zn^{2+} , Cu^+)

Mn^{II} – růžová	Cu^{II} – modré	CrO_4^- - žluté	Fe^{II} - zelené
Mn^{IV} – tmavohnědá	Cu^{III} – zelené	Cr_2O_7^- - oranžové	Fe^{III} - žlutohnědé
Mn^{VI} – zelené			
Mn^{VII} - fialové			

4. mnohé d-prvky slouží jako **katalyzátory** chemických reakcí (V_2O_5 ; Pt, Pd, Ni)

5. tvoří **koordinačně-kovalentní (komplexní) sloučeniny**

- = molekula či ion v němž jsou na centrální atom vázány koordinačně-kovalentní (donor-akceptorovou) vazbou ligandy

centrální atom

- **akceptor** elektronového páru
- atom (ion) s malým poloměrem a velkým nábojem, které mají snahu do svých částečně volných orbitály přijmout volné e- páry ligandu

ligand

- **donor** elektronového páru
- ion s volným e- párem (F^- , Cl^- , OH^- , NH_3 , H_2O , CO , CN^-)
- váže se na CA donor-akceptorovou vazbou => ligand je donor e-
- koordinační číslo ~ počtu ligandů

6. na začátku řad jsou prvky **nestálé** → snadno uvolňují e⁻; na konci řad jsou prvky **stálé**, v přírodě se vyskytují **ryzí** (Au, Pt)

7. řada d-prvků (Cu, Ag, Au, Hg, Pt) jsou **ušlechtilé kovy** – nereagují se zředěnými kyselinami

8. snadno tvoří **slitiny** (s kovy i nekovy)

9. **magnetismus**

- *paramagnetické* - zesilují magnetické pole
- nespárované elektrony (Ni, Co, Cu)
- *ferromagnetické* - výrazně zesilují magnetické pole (Fe, slitiny Fe)
- *diamagnetické* - zeslabují magnetické pole (Cd, Zn) – jsou z mag. pole vypuzovány
- spárované e⁻

10. v 1. přechodné řadě (4. perioda) platí:

max. ox. č. prvků je dáno součtem **nespárovaných e⁻ v d-orbitálu** a **elektronů v s-orbitálu**

např. Mn: 5 v d-orbitálu
2 v s-orbitálu => max. oxidační číslo je 7

sloučeniny

- s rostoucím ox. č. roste **kovalentní** povaha vazby
 - záporné oxidační číslo neexistuje!!
 - různá ox. čísla – nejvyšší hodnoty ox.č. mají atomy d-prvků ve sloučeninách s F a O^{-II} (VF₅, PtF₆ ...)
 - pokud tvoří d-prvek s O₂ **více oxidů** – s rostoucím ox. č. se zesilují kyselinotvorné vlastnosti
 - oxidy s nižším ox.č. jsou **zásadité** – MnO, MnO₂, CrO,
 - oxidy s vyšším ox.č. jsou **kyselé** – Mn₂O₇, Cr₂O₅
- | | |
|----------------------|--------------|
| M ^{II} | zásadité |
| M ^{III, IV} | amfoterní |
| M ^{VI} | slabě kyselé |
| M ^{VII} | kyselé |
- stabilita nejvyššího ox.č. roste ve skupině s protonovým číslem!!!
 - při tvorbě **kationů** se e⁻ uvolňuje nejprve z **s-orbitálu!!!!**

použití

- nejvíce se používá železo Fe (viz Fe)
- Cr, Mn, Co, Ni, Mo, W – používají se k výrobě oceli požadovaných vlastností (korozi-vzdorná, strojní, pancéřové desky, konstrukční materiály)
- Cu – elektrotechnika
- Ag, Cu – mincovní kovy
- Au, Ag, Pt – klenotnictví
- Pd, Pt – katalyzátory
- slitiny Ti – lehké, pevné, odolné vůči korozi

výskyt

- Sc → Fe – výskyt většinou v oxidech
- Fe → Zn – výskyt většinou v sulfidech
- Au, Pt kovy – ryzí, slitiny

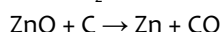
výroba kovů

- závisí na *Beketovově řadě kovů* – elektrochemická řada napětí kovů

Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb H Cu Ag Hg

- výrobou kovů z rud se zabývá hutnictví
- d-prvky (+ kovy) obecně se z rud získávají **redukčními ději** - redukčními činidly jsou: **C, Co, Al, H₂**

- 1) **redukce** kovů ze **sulfidů** - sulfidové rudy se nejdříve pražením převedou na oxid, z nichž se pak redukcí získávají kovy

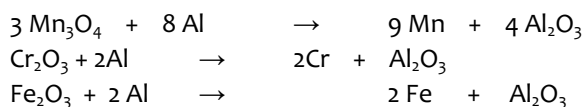


- 2) **elektrolýza**

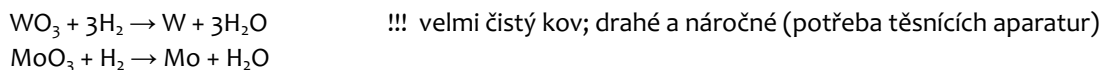
- ch. děj probíhající na elektrodách (A: ox – uvolnění e⁻; K: red – přijetí e⁻) při průchodu stejnosměrného proudu roztokem či taveninou (obs. volně pohyblivé ionty)
-
- nejsilnějším redukčním činidlem je katoda
- na anodě – oxidace

- 3) **aluminotermie**

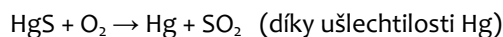
- reakce kovového oxidu a **hliníkem** (má vysokou afinitu ke kyslíku)
- Al je redukčním činidlem
- silně exotermická reakce
- výroba Mn, Cr, V



4) výroba **redukcí H₂** - W, Mo



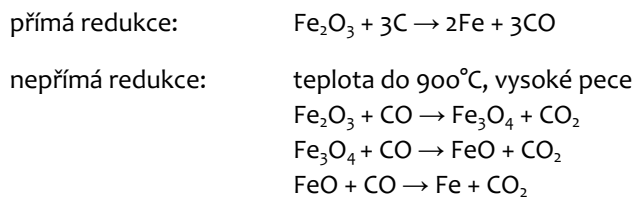
5) jediný sulfid přecházející **zahřátím** na kov – Hg



6) **redukce Mg** (hořčíkem) výroba Ti

- výroba Ti, Zr, Hf z chloridů $\text{TiCl}_4 + 2 \text{Mg} \rightarrow \text{Ti} + 2 \text{MgCl}_2$

7) redukce **koksem** (popř. CO)

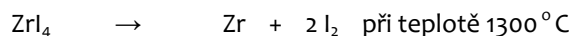


litina = surové železo (příměsi C, Mn, P, S), dále se zušlechťuje

8) tepelný rozklad



9) *termickým rozkladem* zejména jodidů na elektricky rozžhaveném wolframovém vlákne. Např.



koordinační sloučeniny

- **CA** – atom či ion přechodného prvku přijímající el. pár od ligandu
- **ligand** (ligare = vázat)
 - aniont nebo neutrální molekula (F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, OH⁻, H₂O, NH₃, CO)
 - koordinační číslo – počet ligandů (nejběžněji 4, 6)
- vzorec komplexní částice, která může být dle celkového výsledného náboje
 - komplexní **aniont**
 - komplexní **kationt**
 - komplexní neutrální **molekula** píšeme do hranaté závorky

[Cu²⁺(NH₃)₄]²⁺ - tetraaminměďnatý kationt

CA: Cu²⁺[Ar] 4s⁰ 3d⁹ 4p⁰ celkem 4 zcela volné orbitaly

lig: NH₃ jeden volný elektronový pár

strukturní zápis:

$[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]^{3-}$ - hexakynoželezitanový aniont

CA: $\text{Fe}^{3+} [\text{Ar}] 3d^5 4s^0 4p^0$ účinkem ligandového pole se elektrony v 3d orbitalu seskupí pouze do 3 orbitalů i přesto, že bez tohoto účinku by byly zpola zaplněny všechny orbitály – tvorba celkem 6 vakantních orbitalů

lig: $(\text{CN})^-$

Fe^{2+} $3d^6 4s^0 4p^0 4d^0$

Fe^{2+} v $[\text{FeF}_6]^{4-}$ $3d^6 4s^2 4p^6 4d^4$
hexafluoridoželezitanový aniont
 sp^3d^2

- tvorba názvů koordinačních sloučenin - názvy jsou podvojně
- počet a název ligandů: počet – řecká předpona (mono, di, tri, tetra, penta, hexa)

LIGAND

vzorec	název aniontu	název ligandu
F^-	fluorid	fluorido-
Cl^-	chlorid	chlorido-
Br^-	bromid	bromido-
I^-	jodid	jodido-
O_2^{2-}	peroxid	peroxo-
S^{2-}	sulfid	thio-
S_2^{2-}	disulfid	disulfido-
HS^-	hydrogensulfid	merkpto-
H^-	hydrid	hydrido-
OH^-	hydroxid	hydroxido-
CN^-	kyanid	kyanido-
OCN^-	kyanatan	kyanato- (vazba přes atom kyslíku)
SCN^-	thiokyanatan	thiokyanato- (vazba přes atom síry)
NCO^-	isokyanatan	isokyanato- (vazba přes atom dusíku)
NCS^-	isothiokyanatan	isothiokyanato- (vazba přes atom dusíku)
NO_2^-	dusitan	nitro- (vazba přes atom dusíku)
NO_3^-	dusičnan	nitrato-
SO_4^{2-}	síran	sulfato-
SO_3^{2-}	siřičitan	sulfito-
CO_3^{2-}	uhličitan	karbonato-
PO_4^{3-}	fosforečnan	fosfato-
HPO_4^{2-}	hydrogenfosforečnan	hydrogenfosfato-
H_2PO_4^-	dihydrogenfosforečnan	dihydrogenfosfato-
CH_3COO^-	octan	acetato-

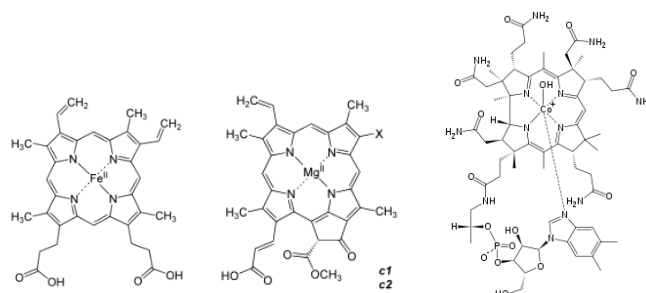
NH_2^-	amid	amido-
NH^{2-}	imid	imido-
N^{3-}	nitrid	nitrido-
N_3^-	azid	azido-
CH_3O^-	methoxid	methoxo-
H_2O		aqua
NH_3		ammin
CO		karbonyl
NO		nitrosyl

$[\text{Ni}^{2+}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ hexaamminnikelnatý kationt
 $[\text{Ni}^{2+}(\text{NH}_3)_6]^{2+}(\text{SO}_4)^{2-}$ síran hexaamminnikelnatý
 $[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]^{4-}$ hexakyanidoželeznatanový aniont
 $\text{K}^4[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]^{4-}$ hexakyanidoželeznatan tetradsraselný

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
 $[\text{AlH}_4]^-$
 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

- ve vodním prostředí tvoří ionty přechodných kovů tzv. AQUAKOMPLEXY $[\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ - hexaaquaželeznatý kation
- využití koordinačních sloučenin
 - analytická chemie
 - jaderná chemie
 - katalyzátory
- vyskytují se i v živých organismech

hemoglobin – komplex Fe
 chlorofyl – komplex Mg
 vitamin B₁₂ – komplex Co



příklady

$\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ hexafluoridohlinitan sodný
 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ chlorid diamminstříbrný
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ síran tetraamminměďnatý
 $\text{K}_2[\text{CuF}_4]$ tetrafluoridoměďnatán draselný
 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ hexakyanidokobaltitanový aniont
 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ chlorid hexaaquakobaltitý
 $[\text{PtCl}_2(\text{CO})_2]$ dichloridodikarbonylplatnatý komplex

- !!!! Fe^{3+} je v normálních sloučeninách stabilnější než Fe^{2+} !!!!!
- !!!!v komplexních sloučeninách je ale stabilnější komplex s Fe^{II} iontem!!!!!!

$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ - hexakvanoželezitanový aniont

$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ - hexakvanoželeznatanový aniont
 - stabilnější – v 3d orbitalu 6 elektronů seskupených ve 3 orbitalech

teorie krystalového - ligandového pole

- ligandy tvoří silné nebo slabé pole – d-orbitaly (degenerované) se energeticky rozštěpí

spektrochemická řada

- slabé ligandové pole: I⁻, Br⁻, Cl⁻, F⁻, OH⁻, H₂O
- silné ligandové pole: NH₃, NO₂⁻, CN⁻

KOVY

Ti - titan

- tvrdý, kujný, v čistém stavu připomíná ocel, je však odolnější vůči korozi a má o 40% menší hustotu
- nejstálější oxidační číslo je IV
- použití – výroba součástí nadzvukových letadel, jako konstrukční materiál

TiO₂

- oxid titaničitý (titanová běloba) - bílý pigment do nátěrových barev s velkou krycí schopností

V - vanad

- výskyt pouze ve sloučeninách, často doprovází Fe rudy
- ocelově šedý kov
- nejstabilnější oxidační číslo V
- použití se k zušlechťování ocelí (⇒ větší pevnost, legování; švédská ocel)

V₂O₅

- oxid vanadičný
- oranžová krystalická látka, používá se např. jako katalyzátor oxidace SO₂ na SO₃ při průmyslové výrobě H₂SO₄ (nahradil Pt)

Cr – chrom

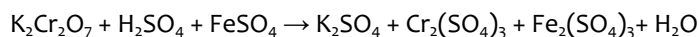
- stříbrolesklý kov
- !!!oxidy chromu:

CrO	zásadotvorný	
Cr ₂ O ₃	amfoterní	(zelený)
CrO ₃	kyselinotvorný	

K₂Cr₂O₇ dichroman draselný

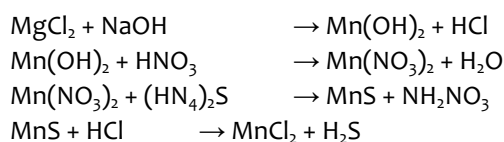


chromany a dichromany jsou oxidovadla



v kyselém prostředí jde dichroman na chromitou sůl

rovnice:



sloučeniny:

- barevné
 - CrO_4^{2-} chromany žluté
 - $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dichromany oranžové
 - Cr_2O_3 zelený
- chromsírová směs = dichroman draselný + kys. sírová – čištění lab. nádobí

skupina Mn

- Mn, Tc, Re – nevyskytuje se v přírodě

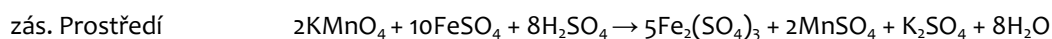
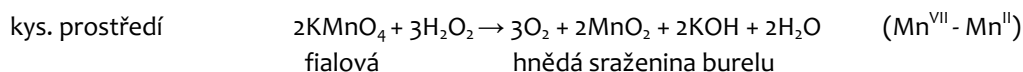
Mn - mangan

- stříbrolesklý, tvrdý
- výroba aluminotermicky
- sloučeniny s různými ox. čísly
- ve skupině směrem dolů roste stálost sloučenin s vyššími oxidačními čísly
- acidobazické vlastnosti
 - MnO zásadotvorný ($\rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2$)
 - MnO_2 amfoterní
 - Mn_2O_7 kyselinotvorný; lze převést na kyselinu manganistou

sloučeniny

KMnO_4

- fialová krystalická látka
- hypermangan
- dezinfekce (voda)
- oxidační činidlo
- silnější oxidovadlo v kyselém prostředí



- manganometrie = analytická metoda
 - Mn^{2+} růžová
 - Mn^{3+} červená
 - MnO_4^{2-} zelená
 - MnO_4^- fialová

skupina Fe – (VIII.B skupina, triáda železa)

- skupina Fe – Fe, Co, Ni - liší se od zbývajících platinových kovů
- nedosahují max. oxidač. č.

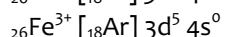
!!!!STABILNĚJŠÍ JSOU ATOMY (IONTY), JEJICHŽ ORBITALY JSOU ZAPLNĚNY ZCELA NEBO Z POLOVINY!!!!

Fe – železo

- 4 nejrozšířenější prvek (5,1% v zemské kůře) (před ním jsou O, Si, Al)

chemické vlastnosti

- max. ox. č. VI
- nereaguje s koncentrovanými kyselinami, protože se pasivuje (jako např. Al, Cr)
- ve zředěné kyselině se rozpouští za vzniku H_2 a Fe^{2+} nebo Fe^{3+} soli
- stabilita kationů Fe roste s rostoucím oxidačním číslem



stabilnější!!!

- koroze (ve vlhkém prostředí)



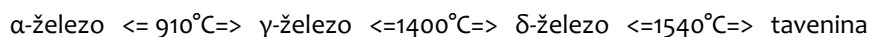
- Fe_2O_3 **NETVOŘÍ** souvislou vrstvu \rightarrow neposkytuje ochranu před další korozi
- korozi urychlují látky rozpuštěné ve vodě (NaCl, CO_2)
- na povrchu železa vznikají lokální galvanické články
- proti korozi se používají
 - nátěry laků a olejů
 - povlaky kovů (pokovování) – Zn, Sn, Cr, Ni

- vytěsňuje H_2 z roztoků kyselin
 $Fe + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2$

- za vysoké teploty reagují s mnohými nekovy
- tvorba komplexních sloučenin

fyzikální vlastnosti

- stříbrobílý, lesklý, těžký kov
- kujný, tažný
- pro technické účely příliš měkký
- výrazně zesiluje magnetické pole – ferromagnetismus
- tvorba slitin
- na vzduchu stálé, ve vlhku vzniká $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$
- alotropické modifikace železa



výskyt

- rudy: magnetovec (magnetit) Fe_3O_4 – nejkvalitnější Fe ruda, 72% Fe
- hematit (krevel) Fe_2O_3 – způs. červené zbarvení půdy, zvětráváním vzniká limonit
- limonit (hnědel) $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ – rez železa
- siderit (ocelek) $FeCO_3$
- pyrit FeS_2
- zelená skalice $FeSO_4 \cdot 7H_2O$
- ložiska rud: SSSR, Canada, USA
- zpracování rud – 1) pražení 2) redukce

výroba železa

- Kladno, Ostrava

- technické železo se získává hutnicky ve vysokých pecích

- vysoká pec:

válcový tvar, průměr asi 7 m, výška 25 až 30 m

vyzdívka	- magnezitové (MgO) cihly
náplň	- železná ruda (nejčastěji hematit)
	- koks (C)
	- struskotvorná přísada vápenec

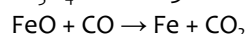
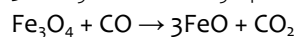
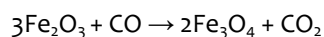
z vápence vzniká **struska**, která musí mít menší hustotu než vznikající železo, protože slouží jako **poklička** zabraňující **zpětné oxidaci** redukujícího se železa

využití strusky (přibližný vzorec CaSiO_3): výroba panelů, cementu

výroba železa:

- z kyslíkatých rud redukcí koksem (C) při žáru 400 – 1700 °C za přítomnosti struskotvorných přísad - koks se ve vysoké peci spaluje na CO: $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$, $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2 \text{CO}$, ten redukuje oxid železitý přes nižší oxidy na Fe

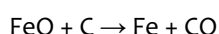
nepřímá redukce pomocí CO



- v peci ještě vzniká C ($2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$), které difunduje do železa, čímž způsobuje jeho křehkost → surové železo není kujné!!!!

- **kychtové plyny** (CO, CO₂, H₂, CH₄, N₂) stoupající vysokou pecí přehřívají vsázkovou směs a odcházejí z vysoké pece, spalují se a získané teplo se využívá k přehřívání vzduchu vháněného do vysoké pece

přímá redukce pomocí koksu (C)



- produkty: Fe, struska (užití ve stavebnictví), kychtový plyn (obs. CO – plynné palivo v hutích)

- takto připravené surové železo obsahuje více jak 1,7% C
 → část se zpracuje na litiny
 → z většiny se vyrábí oceli

výroba oceli

- Fe není kujné (obs. C) – zkujňování železa = snížení obsahu C pod 1,7% (1,7% - 0,2%)

a) konvertory (bessemerování, thomasování) - odstranění C ze surového železa oxidací pomocí vzdušného kyslíku

- C, S, Si, P, Mn → oxidy – únik z konvertorů

b) Siemens – Martinské pece - k roztavenému Fe se přidává Fe₃O₄ nebo železný šrot

- se žel. šrotem to trvá déle, ale dostaneme větší množství homog. prod.

c) elektrické pece

- stejný princip jako u S-M; výroba speciálních ocelí

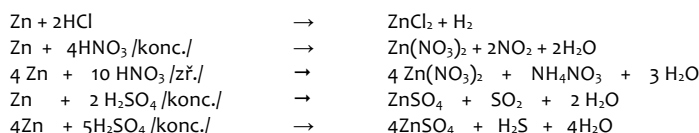
speciální oceli

- kalená ocel** - prudce ochlazená => tvrdá, křehká (způsobeno vnitřním pnutím díky rych. ochl.)
- popouštěná ocel** - popouštění – pomalé zahřátí nad 250°C a 300°C
- odstranění křehkosti, tvrdost zůstává
- legovaná ocel** - přidává prvků do oceli => ušlechtilá ocel
- Mn – pevnost, houževnatost
- Cr, Ni – korozivzdornost (Ni → houževnatost)
- W – tvrdost, stálost za vyšších teplot
- Co – odolnost proti opotřebení
- nerez ocel** – 80% Fe, 18% Cr, 1% Ni
- pružinová ocel** – 98,6% Fe, 1% Cr

slitiny

- širší uplatnění než čisté železo
- **homogenní** látky
- vlastnosti slitin se mění se změnou vzájemného poměru složek
- lepší fyzické a chemické vlastnosti než čisté kovy (tvrdost, pevnost, tažnost)

reakce Zn s kyselinami

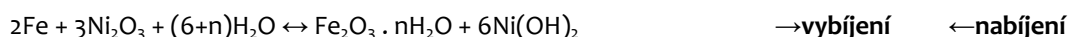


sloučeniny železa

- oxidy - oxidy s kovem o ox. č. II → zásadité
- oxidy s kovem o ox. č. vyšším než II → amfoterní

FeO

- zásodotvorný, nerozpustný
- oxidační vlastnosti $\text{Ni}_2\text{O}_3 \Rightarrow$ železo – niklové akumulátory



hydroxidy

Fe(OH)₂ nerozpustný ve vodě
příprava – srážení rozpustných solí alkalickými louhy
 $\text{Fe}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{Fe}(\text{OH})_3$

FeS₂ - bisulfid železnatý = pyrit, markazit

soli

- **Fe²⁺** soli: ve vodě jsou zelené => $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

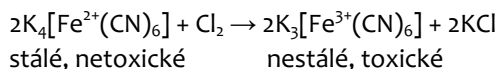
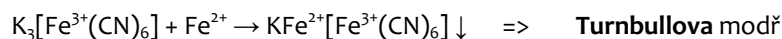
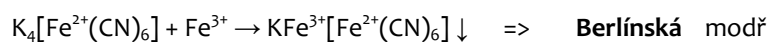
Mohrova sůl $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
hexahydrát síranu železnato-amonného - využití v analytické chemii

žlutá krevní sůl $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \Rightarrow$ NENÍ TOXICKÁ
zelená skalice $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – bílá s., $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – modrá s.)

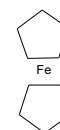
- **Fe³⁺** soli: ve vodě jsou fialové => $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

červená krevní sůl $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \Rightarrow$ TOXICKÁ
nitroprusid sodný $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{NO}]$

pentakyanidonitrosylželezitan sodný (léčba arteriální hypertenze; vazodilatans)



- všechny železité rozpustné soli krystalují z vody ve formě HYDRÁTŮ
(např. monohdrát síranu železitého
hexahdrát chloridu železitého)
- **hemoglobin**
 - Fe^{2+}
 - přenos O_2 a CO_2
 - vysoká
 - nedostatek Fe => chudokrevnost
- **cytochromy**
 - bílkoviny vázané na membrány (obs. hemové skupiny)
 - přenos elektronů $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$
- **ferritin**
 - bílkovina, zásoba Fe; v krevní plazmě, játrech
- **transferrin**
 - bílkovina přenášející Fe do míst potřeby
- organokovové sloučeniny: **ferrocen**
 - $Fe(C_2H_5)_2$
 - tvořen Fe
 - cyklopentadienylovými anionty (C_2H_5)



sloučeniny Co & Ni

- nejstálejší soli Co^{2+} , Ni^{2+}
- hydratované soli a vodné roztoky obsahují ionty:
 - $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ - červený $\xrightarrow{\text{dehydratace}}$ modrá (indikace vlhkosti)
 - $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ - zelený
- $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ – zahřátím zmodrá, ochlazením zčervená = tajný inkoust

Co - součást **vitamínu B12**
- přidává se do speciálních ocelí

Ni - nikelnatý kationt stálý – sloučeniny
- sloučeniny jsou zelené
- odolný vůči povětrnostním vlivům
- poniklování - ochrana kovů (pasivace)

použití prvků triády Fe

- výroba oceli
- konstrukční a nástrojový materiál
- magnety
- nikl
 - ochrana Fe před korozí - PONIKLOVÁNÍ
 - výroba slitin - nichrom (Ni + Cr)

- alpaka (Ni + Cu + Zn) ~ stříbro
- práškový – hydrogennační katalyzátor = kat. vnášení rozštěpených molekul H_2 do molekul
- chrom - legovaná ocel
- sloučeniny
 - výroba barev
 - barvení skla, glazur, smaltů
 - impregnace dřeva
 - čištění svítíplynu

Skupina Cu – mědi

Cu - měď

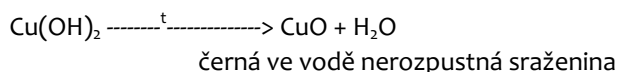
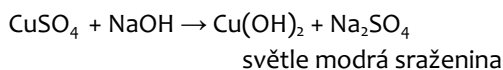
- v zem. kůře ryzí
- vázaná v **chalkopyritu** $CuFeS_2$, **kupritu** Cu_2O
- zelený **malachit**
- modrý **azurit**
- červenohnědý kov
- vysoká hustota
- měděnka $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ – pokrývá se jí povrch mědi, aby se dále neoxidovala
- bronz (Sn+Cu)
- mosaz (Cu+Zn)
- modrá skalice $CuSO_4 \cdot 5H_2O$
- Cu^{II} – stálejší než Cu^I
- Ag^I , Au^I, III

sloučeniny

- | | |
|-----------|----------------------|
| 1) Cu^I | nerozpustné v H_2O |
| Cu_2O | cihlově červená |
| CuO | hnědočerný |

- 2) $Cu^{II} - CuSO_4 \cdot 2H_2O$ – modrá skalice..... $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$
zahřátím skalice vzniká bílý prášek (odstranění vody)

- 3) baktericidní účinky spolu s Ag – usmrkují bakterie
přidávají se do vody proti množení řas



Ag – stříbro

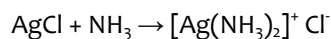
- $AgNO_3$ (lapis) – jediná rozpustná sůl; příprava Ag + dusičná; dříve výroba fotografických filmů a papíru
- amalgam ($Hg+Ag$)
- vodič el. proudu
- v zrcadlovině
- baktericidní účinky

převedení do roztoku HNO_3 (zřed)



sraženiny

- ve vodě málo rozpustné
- AgCl – bílá
- AgBr – světle žlutá velmi citlivá na světlo (fotochemická reakce – vyloučení kovového Ag)
- AgI – žlutá
- černání Ag – vznik Ag₂S

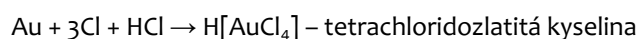


Au – zlato

- rozpouštění v lučavce královské HCl + HNO₃ (3:1)

převedení do roztoku

- Au + HCl + HNO₃ (3:1) → NOCl – chlorid nitrosylu, vznik atomárního chloru Cl jež zoxiduje zlato



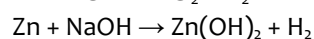
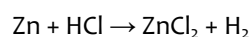
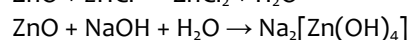
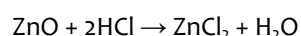
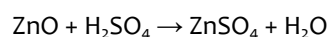
- 100% zlato má 24 karátů

skupina zinku – Zn

Zn, Cd, Hg

- typické oxidační číslo II
 - vlastnostmi podobné spíše nepřechodným prvkům
 - barevné sloučeniny
- a) Zn, Cd – neušlechtilé
Hg – ušlechtilý tekutý kov
- b) Zn – součást enzymů, neškodlivý
Cd, Hg – vysoce toxické (Cd – těžký kov, kumulativní kov tukových tkání, houby; Hg – těkavé, sanace S)
Cd – kadmiové tyče se používají v atom. reaktorech k regulaci rychlosti chemické reakce
- c) zinečnatý, kademnatý, rtuťnatý Hg₂²⁺ - dimerní kationt

- d) sloučeniny Zn – amfoterní sloučeniny
ZnO – nerozpustný ve vodě



Woodův kov – slitina Sn + Pb + Bi + Cd

Hg – rtuť

- páry toxické (zněma CNS)
- kapalný kov
- vysoká tepelná roztažnost – teploměry
- rtuťové výbojky – v el.výboji páry modrofialové bohaté na UV
- $2\text{Hg} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{HgO}$ (na vzduchu za vyšších teplot)
- $\text{HgS} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Hg}$

Hg_2Cl_2

- Hg_2^{2+} dimerní rtuťný kation
- chlorid rtuťný (kalomel) – ve vodě nerozpustný = netoxický, projímavé účinky

HgCl_2

- chlorid rtuťnatý (sublimát) – rozpustný ve vodě = toxický

HgS

- v přírodě se vyskytuje jako **rumělka** (cinabarit)

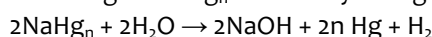
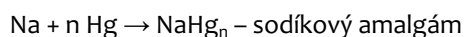
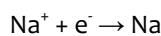
$\text{Hg}(\text{NO})_3$

- rozpustný

součást amalgámu – ox. č. 0

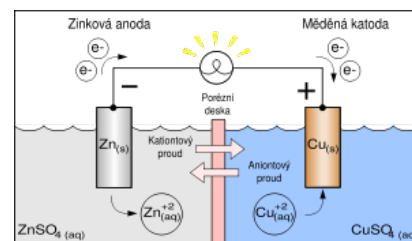
výroba NaOH

katoda Hg:



GALVANICKÝ ČLÁNEK

- zdroj stejnosměrného napětí na principu spontánních redoxních dějů
- přeměna **chemické** energie na **elektrickou**
- **elektromotorické napětí** na galvanickém článku vzniká z rozdílu potenciálů na elektrodách
- elektrické potenciály jsou důsledkem **chemických reakcí** mezi elektrodami a elektrolytem
- tyto reakce mohou být *samovolné* nebo *vyvolané průchodem* elektrického proudu (tedy elektrolýzou)



gč:

- 2 poločlánky, které jsou volně spojené
- poločlánek = elektroda ponořená do elektrolytu
- $\Delta E^0 = \Delta E^0_{(\text{na katodě})} - \Delta E^0_{(\text{na anodě})}$
- $\Delta E^0 > 0$ děj probíhá samovolně

Daniellův článek

- $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$
- zinková a měděná elektroda – ponořeny do roztoku síranu
- záporně nabitá anoda A: oxidace $\text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$
- kladně nabitá katoda K: redukce $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$

- porézní deska (semipermeabilní membrána), popř. solný můstek (skleněná trubice naplněná inertním elektrolytem, konec uzavřen porézní membránou)