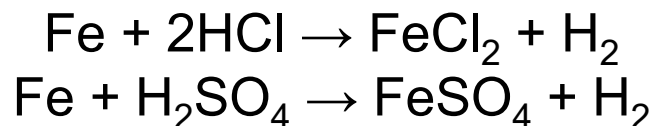


Triáda železa

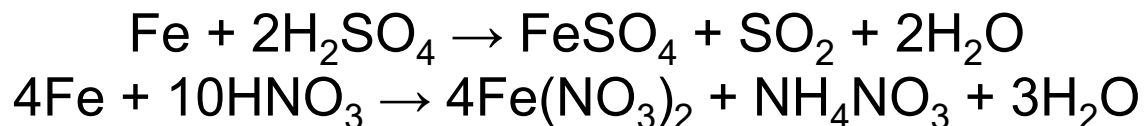
Železo

= šedobílý, lesklý, středně tvrdý, feromagnetický kov. Na suchém vzduchu je železo stálé, na vlhkém vzduchu se pokrývá vrstvou hydroxidu. Za vyšší teploty dobře reaguje s chlorem, fosforem a sírou. Má značnou afinitu ke křemíku a kyslíku. Jemně rozptýlené nebo houbovitě železo je na vzduchu pyroforní.

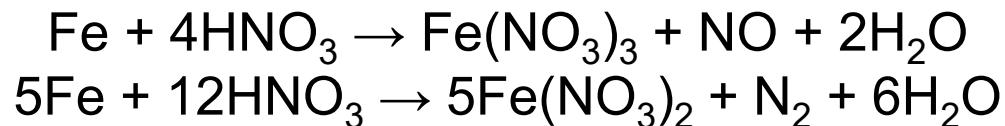
Ve zředěných kyselinách se dobře rozpouští za vzniku vodíku a železnaté soli:



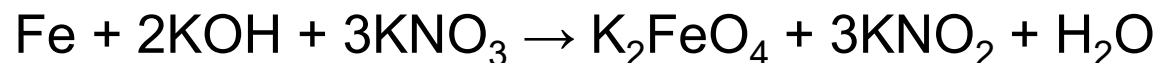
V koncentrované kyselině sírové a studené zředěné kyselině dusičné reaguje za vzniku železnaté soli bez vývoje vodíku, v koncentrované kyselině dusičné je díky pasivaci nerozpustné:



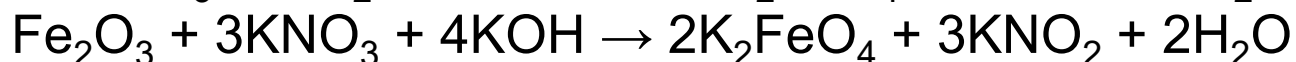
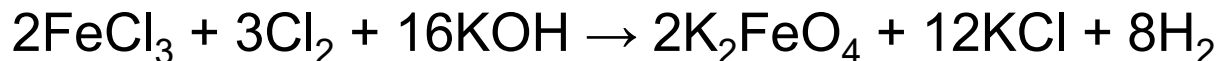
Se zředěnou horkou kyselinou dusičnou reaguje za vzniku železité soli, s extrémně zředěnou studenou kyselinou dusičnou reaguje za vzniku železnaté soli a vývoje elementárního dusíku:



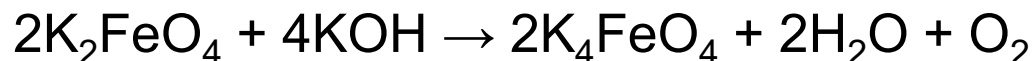
Reakcí železa s alkalickými oxidačními taveninami vznikají při teplotě 400°C alkalické **železany**:



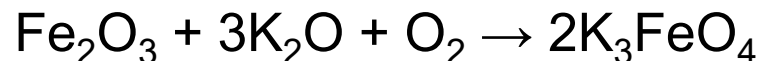
Ve sloučeninách vystupuje železo téměř vždy jako dvou a trojmocné. Ze sloučenin jednomocného železa je znám např. jodid železný FeI, čtyřmocné železo je známo ze železičitanů $[\text{FeO}_4]^{4-}$, šestimocné železo se vyskytuje v sytě červených železanech $[\text{FeO}_4]^{2-}$. Železany jsou stabilní pouze v alkalických roztocích nebo jako pevné látky, v neutrálních či kyselých roztocích se železany snadno redukují a působí jako velmi silná oxidační činidla. Železany se připravují oxidací železitých solí chlorem, bromem nebo jiným silným oxidačním činidlem v alkalickém prostředí:



Reakcí železanů s hydroxidy alkalických kovů je možné připravit nestabilní **železičitany**:



Reakcí oxidu železitého Fe_2O_3 s oxidem draselným K_2O je možné připravit nestabilní železičnan draselný K_3FeO_4 , což je jedna z mála známých sloučenin železa v oxidačním stupni V. Reakce probíhá při teplotě 450°C za přístupu kyslíku:



V oxidačním stavu 0 se železo vyskytuje např. v pentakarbonylu $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ nebo teranitrosylu $[\text{Fe}(\text{NO})_4]$. V tetrakarbonylferridu disodném $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ se vyskytuje i v záporném oxidačním stavu -II.

Železo je druhý nejrozšířenější kov a čtvrtý nejrozšířenější prvek. V zemské kůře se vyskytuje pouze ve formě sloučenin, průměrný obsah železa v zemské kůře je 4,2 % hmot. V přírodě se železo vzácně nachází jako ryzí kov, nejdůležitější železné rudy jsou

magnetit (magnetovec) Fe_3O_4 - obsah železa 72 %

hematit (krevel) Fe_2O_3 - 70 % Fe

goethit $\text{FeO}(\text{OH})$ - 63 % Fe

pyrhotin FeS - 63 % Fe

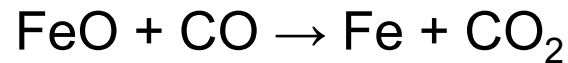
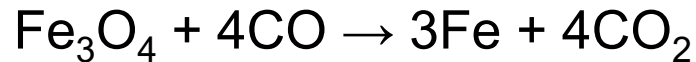
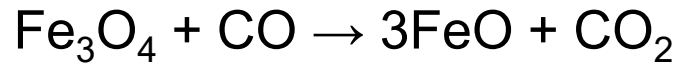
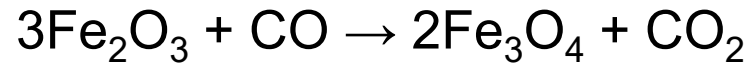
limonit (hnědel) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - 52 ~ 62 % Fe

favalit Fe_2SiO_4 - 55 % Fe

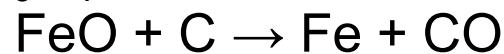
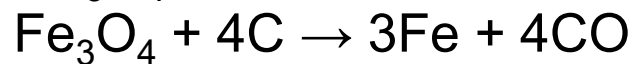
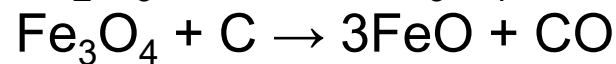
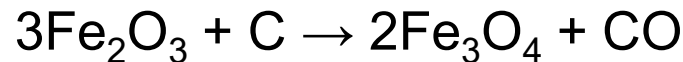
siderit (ocelek) FeCO_3 - 48 % Fe

pyrit (markasit) FeS_2 - 46 % Fe

Výroba surového železa se provádí redukcí železných ve vysoké peci. Ve vysoké peci probíhá při teplotách 400-1000°C nepřímá redukce železné rudy oxidem uhelnatým. Průběh nepřímé redukce železné rudy ve vysoké peci popisují rovnice:



Při teplotách 950-1000°C probíhá ve vysoké peci přímá redukce železné rudy uhlíkem. Průběh přímé redukce ve vysoké peci zobrazují rovnice:



Surové železo (litina) se poté dále zpracovává na ocel v elektrických pecích, konvertorech nebo Martinských pecích.

Čisté železo nemá větší praktický význam x technické železo (slitina železa s uhlíkem, fosforem, křemíkem a dalšími prvky) je nejdůležitějším konstrukčním materiálem a technickým kovem vůbec.

Významné je využití železa jako katalyzátoru při výrobě čpavku přímou syntézou z vodíku a dusíku.

Fluorid železnatý FeF_2 a **fluorid železitý** FeF_3 se používají k přípravě keramických glazur.

Chlorid železnatý FeCl_2 slouží jako flokulační činidlo při čištění odpadních vod.

Chlorid železitý FeCl_3 slouží k jednoduchému důkazu fenolů.

Bromid železitý FeBr_3 se používá v organické chemii jako bromační činidlo.

Jodid železnatý FeI_2 je katalyzátorem řady organických reakcí.

Dusičnan železitý $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ je katalyzátorem při výrobě amidu sodného NaNH_2 .

Selenid železnatý FeSe a **fosfid** Fe_3P se používají k výrobě polovodičů.

Tetraborid FeB_4 je využíván ve výzkumu supravodivosti.

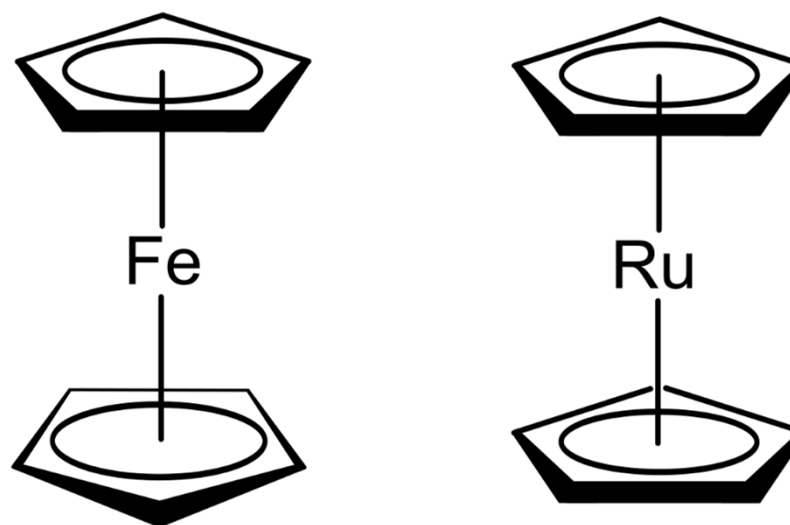
V analytické chemii se používá **hexahydrát síranu železnato-amonného** $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*Mohrova sůl*) jako zdroj stabilních iontů Fe^{2+} .

Hexathiokyanatoželezitan železitý $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$ slouží k důkazu kyslíkatých látek v organické chemii (*ferox test*).

Železany alkalických kovů a **železan vápenatý** se jako silná oxidační činidla pokusně využívají při čištění vody.

Železo je také velmi významným biogenním prvkem, v organismu se podílí na přenášení kyslíku k buňkám a tím umožňuje život mnoha organismů na naší planetě. Nedostatek železa vede k chudokrevnosti, která se projevuje sníženou kapacitou krve pro dýchací plyny.

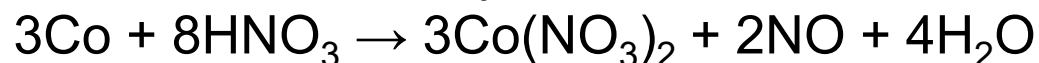
Ferrocen ($C_{10}H_{10}Fe$) je organokovová (metallocenová) sloučenina skládající se ze dvou cyklopentadienidových aromatických kruhů, mezi nimiž je koordinováno dvojmocné železo (+II) pentahaptickou vazbou (sendvičová struktura). Ferrocen se používá jako netoxická náhrada tetraethylolova.



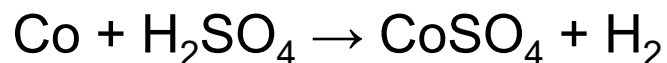
Kobalt

= lesklý, šedý, velmi tvrdý a pevný kov, který má feromagnetické vlastnosti, při teplotě nad 1000°C je paramagnetický. Vyskytuje se ve dvou alotropických modifikacích, hexagonální α -Co je stabilní do teploty 417°C, nad touto hranicí je stabilní kubická modifikace β -Co.

Na vzduchu i ve vodě je kobalt stálý. Dobře se rozpouští ve zředěné kyselině dusičné, v koncentrované kyselině dusičné se nerozpouští:

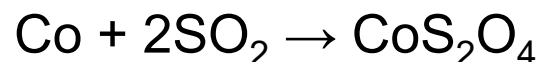


V ostatních silných kyselinách se rozpouští velmi pomalu za vzniku vodíku:



Za vysokých teplot se přímo slučuje s řadou prvků, při zahřátí na teplotu 300°C reaguje na vzduchu s kyslíkem za vzniku šedozeleného oxidu kobaltnatého CoO, při teplotách nad 500°C vzniká černý oxid kobaltnato-kobaltitý Co_3O_4 .

Práškový kobalt reaguje již při teplotě 60°C s oxidem siřičitým, produktem reakce je dithioničitan kobaltnatý:



Oxidačním tavením s hydroxidy alkalických kovů vznikají barevné alkalické kobaltitany $[\text{CoO}_2]^{-1}$.

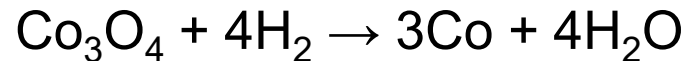
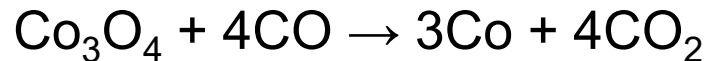
Kobalt tvoří velkou řadu sloučenin, ve kterých vystupuje v oxidačním stavu II a III. Sloučeniny jednomocného a čtyřmocného kobaltu jsou méně obvyklé, jednomocný kobalt se vyskytuje např. v $\text{CoBr}(\text{NO})_2$ nebo $\text{HCo}(\text{CO})_4$, čtyřmocný kobalt je znám v oxidu kobaltičitém CoO_2 a v podvojných oxidech Sr_2CoO_4 a Ba_2CoO_4 . V tetrakarbonylu $[\text{Co}(\text{CO})_4]$ se vyskytuje v záporném oxidačním stavu -I. Trojmocný kobalt má silný sklon k tvorbě stabilních komplexních sloučenin s koordinačním číslem 4 nebo 6. Dvoumocný kobalt tvoří méně početné a nestabilní komplexní sloučeniny.

V přírodě se kobalt vyskytuje vždy v přítomnosti niklu. Důležité kobaltové rudy jsou **heterogenit** $\text{CoO}(\text{OH})$ a **erytrit** $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Velmi perspektivní zdroje kobaltu jsou hlubokomořské polymetalické konkrce a kobaltonosné kůry na dně Tichého a Indického oceánu.

Průmyslová výroba kobaltu se nejčastěji provádí **hydrometalurgickými postupy**, z kterých je nejdůležitější kyselá tlakové loužení rudného koncentrátu (*metoda PAL - Pressure Acid Leaching*), při kterém se na rudu působí směsí minerálních kyselin při tlaku 4,5 MPa a teplotě 255°C. Přítomné kovy se z roztoku vysrážejí jako sulfidy pomocí sirovodíku.

Působením kyslíku za zvýšeného tlaku se nerozpustné sulfidy převedou na rozpustné sulfáty, sulfáty jednotlivých kovů se z roztoku oddělují pomocí kapalinové extrakce.

Pyrometalurgická výroba kobaltu se obvykle prováděla tavením kobaltové rudy za přítomnosti ledku a sody. Tavenina se rozpustí v kyselině chlorovodíkové, doprovodné kovy se z roztoku vysrážejí pomocí sirovodíku. Z filtrátu se po oxidaci vyloučí kobalt ve formě $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, který se po kalcinaci redukuje antracitem v elektrické peci na surový kovový kobalt, z kterého se odlévají elektrody pro následnou elektrolytickou rafinaci. Odpadní produkty z elektrolytické rafinace kobaltu jsou velmi důležitým zdrojem pro výrobu arsenu. Výroba práškového kobaltu se provádí redukcí oxidu kobaltnato-kobaltitého oxidem uhelnatým nebo vodíkem:



Důležitým zdrojem pro výrobu kobaltu jsou **odpadní produkty po elektrolytické rafinaci niklu**. V elektrolytu se kobalt vyskytuje ve formě síranu kobaltnatého CoSO_4 . Působením plynného chloru se nejprve Co^{2+} oxiduje na Co^{3+} a uhličitanem nikelnatým NiCO_3 se poté vyloučí špatně rozpustný hydroxid kobaltitý $\text{Co}(\text{OH})_3$. Hydroxid se po odfiltrování kalcinuje za vzniku oxidu kobaltnato-kobaltitého Co_3O_4 , který se podrobí redukcii na kovový kobalt.

Kovový kobalt se využívá v metalurgii k **legování oceli** (zlepšuje řezivost, zvyšuje magnetičnost a v menší míře i pevnost oceli), některých **slitin hliníku** (vylepšuje pevnostní i plastické vlastnosti) a k výrobě **feromagnetických slitin**, práškový kobalt je součástí **slinutých karbidů**.

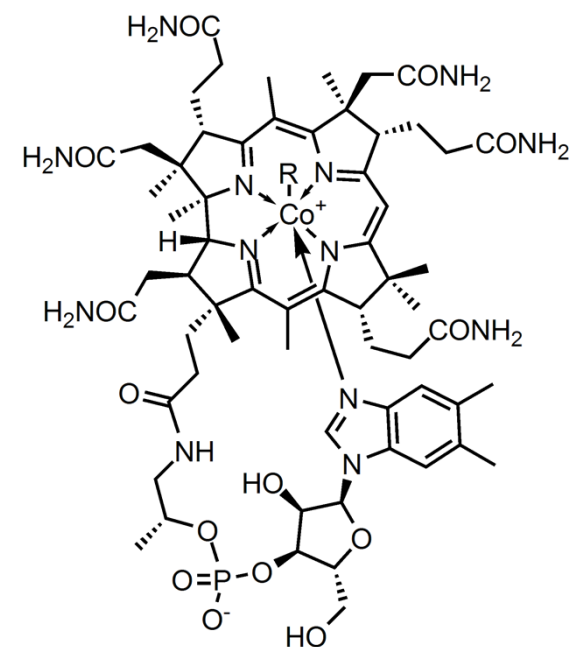
Slitina kobaltu se zlatem se využívá ve šperkařství pod názvem **modré zlato**.

Radioaktivní izotop ^{60}Co ($T_{1/2} = 5,27$ roku) nalézá jako silný zdroj tvrdého gama záření uplatnění v medicíně i v řadě technických aplikací.

Kobalt je součástí vitamínu B12 - kobalaminu.

Octan kobaltnatý je součástí katalyzátorů používaných v organické chemii při oxidacích, urychluje také schnutí laků a fermeže.

Soli kobaltnaté i kobaltité jsou **barevné**, obvykle modré nebo červené. Přídavkem solí kobaltu do skloviny nebo keramické hmoty se docílí toho, že výsledný výrobek je po vytavení a vypálení trvale zbarven.

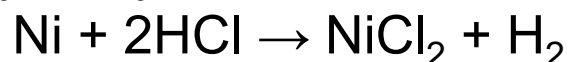


R = 5'-deoxyadenosyl, Me, OH, CN

Značná část kobaltu je spotřebováána na výrobu **lithium-iontových akumulátorů** (Li-Ion), které pro svoji vysokou měrnou kapacitu přibližně 250 Wh/kg v posledních letech postupně prakticky vytlačily starší typy akumulátorů (NiMH, NiCd) ze všech přenosných zařízení.

Nikl

= stříbrobílý, lesklý, kujný a tažný kov s **feromagnetickými vlastnostmi**. Kompaktní nikl za normálních podmínek dobře odolává vzduchu i vodě. Ve zředěných kyselinách se nikl velmi pomalu rozpouští za vzniku vodíku a nikelnaté soli příslušné kyseliny:



Koncentrovanou kyselinou dusičnou je nikl pasivován a nerozpouští se v ní, reakce se zředěnou kyselinou dusičnou probíhá bez vývoje vodíku:



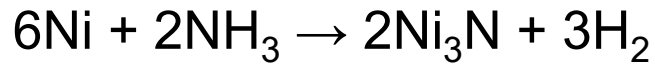
S taveninami alkalických hydroxidů reaguje za vzniku alkalických niklitanů $[\text{NiO}_2]^-$.

Za vyšších teplot se nikl přímo slučuje s fluorem, chlorem, bromem, sírou, antimonem, arsenem a fosforem.

Za laboratorní teploty reaguje s některými binárními sloučeninami fosforu, práškový nikl již od teploty 50°C reaguje s CO za vzniku těkavého tetrakarbonylu $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, kompaktní kovový nikl reaguje za vyšších teplot s oxidem uhelnatým za vzniku černého karbidu Ni_3C .

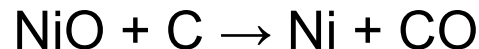
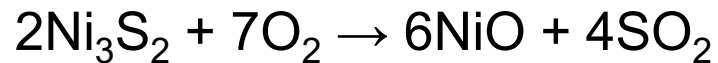
Při teplotách nad 1200°C explozivně reaguje s hliníkem za vzniku sloučenin AlNi , Al_2Ni a Al_3Ni .

S dusíkem nikl přímo nereaguje, nitrid Ni_3N je možné získat reakcí niklu s amoniakem při teplotě okolo 450°C :



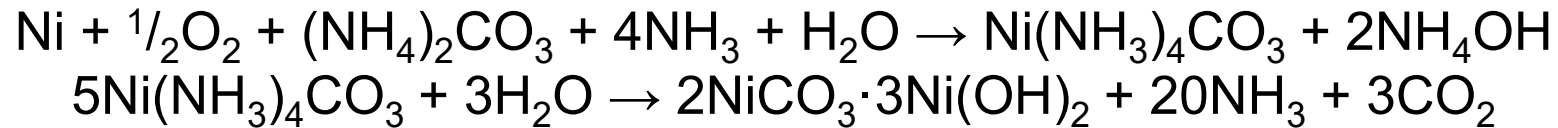
V přírodě se nikl vyskytuje jako ryzí kov a v rudách, často doprovázený kobaltem. Nikl je silně chalkofilní prvek, mezi jeho minerály proto výrazně převažují sulfidy: **nikelin** (niccolit) NiAs , **breithauptit** NiSb a **pentlandit** $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$. Pentlandit obsahuje obvykle vysoké příměsi ruthenia a je jeho nejdůležitějším zdrojem.

Nejběžnějším způsobem výroby ze sulfidických niklových rud je **Orfordův proces výroby niklu**, který spočívá v tavení niklové rudy za přítomnosti síranu sodného a koksu. Nikl ze sulfidu přechází na oxid, který je následně redukován na surový kov:



Surový hutní nikl se rafinuje elektrolyticky. Starší způsob rafinace niklu spočíval v tepelném rozkladu těkavého tetrakarbonylu $\text{Ni}(\text{CO})_4$ - Mondův proces rafinace niklu.

Mokrý způsob výroby niklu spočívá v redukci niklové rudy vodním plynem a v následném loužení amoniakálním roztokem uhličitanu amonného. Vzniklý nikelnatý komplex se rozkládá vodní parou na zásaditý uhličitan nikelnatý, ze kterého se po rozpuštění v kyselině sírové elektrolyticky získává čistý kovový nikl:



Odpadní anodové kaly po elektrolytické rafinaci niklu jsou důležitým zdrojem kobaltu, ruthenia, osmia, iridia a dalších prvků.

Praktické využití nachází nikl zejména složka celé řady různých slitin. Podle využití se niklové slitiny rozdělují na **konstrukční slitiny**, slitiny se **zvláštními fyzikálními vlastnostmi** a slitiny **žárupevné a žáruvzdorné**.

alpaka, pakfong, argentan (60% Cu + Zn + Ni)

nikelin (57% Cu, 20% Zn, 23% Ni)

konstantan (60% Cu, 40% Ni)

manganin (Mn, Cu)

Nichrom (14% Cr, 25% Fe, 61% Ni)

Monelův kov (28% Cu, 67% Ni, 5% Fe)

Rübelův bronz (Cu, Ni, Al)

Přídavek niklu, jako austenitotvorné složky, do oceli podstatně ovlivňuje její houževnatost a kujnost, ve slitinách hliníku zvyšuje jejich pevnost za vysokých teplot.

Superelastická slitina niklu s titanem se pod názvem nitinol používá v medicíně pro výrobu stentů (*tubulárních implantátů*) sloužících ke zprůchodnění tělních trubic.

Slitina 89% Ni a 11% P patří mezi kovová skla (*amorfní kovy*) a používá se jako tvrdá pájka pro pájení v kosmické technice.

Nikl a jeho sloučeniny patří mezi významné kožní alergeny, řada jeho sloučenin (NiO , Ni_2O_3 , NiO_2 , NiS , Ni_2S_3) je zařazena mezi karcinogeny kategorie 1. Mezi nejjedovatější sloučeniny niklu patří tetrakarbonyl $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Akutní otrava niklem se projevuje zejména poškozením zažívacího traktu a centrální nervové soustavy. Chronická otrava niklem se projevuje především onemocněním pokožky - niklový svrab.

Tetrakarbonyl niklu katalyzuje některé cyklizační a karbonylační organické reakce, tzv. Reppeho syntézy (*polymerace acetylenu na cyklické olefiny a aromatické sloučeniny, nebo syntéza kyseliny akrylové z acetylenu, vody a oxidu uhelnatého*).

Hydridový komplex [Ni]-H je katalyzátorem oligomerizace alkenů při výrobě α -olefinů metodou SHOP (*Shell Higher Olefin Process*).

Fluorid nikelnatý NiF_2 se používá jako katalyzátor při přípravě fluoridu chlorečného ClF_5 .

Fluorid niklitý NiF_3 slouží jako fluorační činidlo v organické chemii.

Hydroxid nikelnatý Ni(OH)_2 je základní složkou náplně Ni-Cd a Ni-Fe akumulátorů.

Dusičnan nikelnatý $\text{Ni(NO}_3)_2$ se používá jako součást hnědých keramických glazur.

Uhličitan nikelnatý NiCO_3 slouží k přípravě lázní pro galvanické poniklování.

Chlorid nikelnatý NiCl_2 a **jodid nikelnatý** NiI_2 katalyzují některé organické reakce.

Titaničitan nikelnatý NiTiO_3 slouží jako žlutý pigment.

Chroman nikelnatý NiCrO_4 se používá jako žáruvzdorný ochranný nátěr.

Oxid nikelnatý NiO katalyzuje hydrogenační reakce.

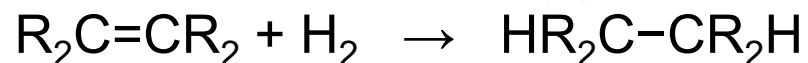
Oxid niklitý Ni_2O_3 slouží jako katalyzátor při výrobě kyseliny benzoové oxidací benzylalkoholu.

Intermetalické sloučeniny NiAl , Ni_3Al a NiAl_3 se používají na ochranné povlaky lopatek plynových turbín a proudových motorů.

Hexafluoronikličitan draselný $K_2[NiF_6]$ se používá v laboratorní praxi jako velmi silné oxidační činidlo.

Borid niklu Ni_2B se používá v organické chemii jako silné redukční činidlo a katalyzátor hydrogenace.

Jemně rozptýlený elementární nikl — Raneyův nikl — je velmi účinným **hydrogenačním katalyzátorem**, který působí reakci dvojné vazby mezi uhlíkovými atomy s vodíkem za vzniku vazby jednoduché,



Této reakce se využívá v potravinářství k výrobě ztužených tuků z rostlinných olejů. Běžné rostlinné oleje jsou chemicky estery nenasycených mastných kyselin s několika dvojnými vazbami v molekule. Převedením části těchto dvojných vazeb na vazby jednoduché vzniká rostlinný tuk, který má za normální teploty tuhou konzistenci.

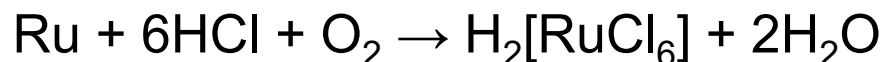
Nikl-hydridové baterie slouží jako zdroj elektrické energie v řadě mobilních telefonů, přenosných svítilen a dalších.

Lehké platinové kovy

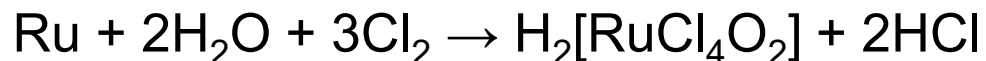
Ruthenium

= šedý nebo stříbrobílý, tvrdý a křehký kov. Práškové ruthenium je světlešedý prášek. Společně s rhodiem a palladiem se ruthenium řadí mezi lehké platinové kovy.

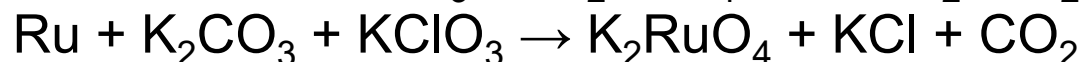
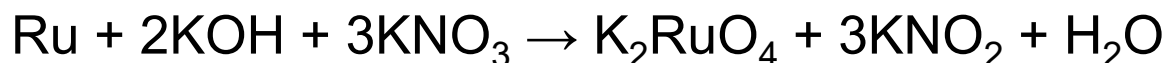
Za nepřítomnosti vzdušného kyslíku se ruthenium nerozpouští v žádné kyselině, ale koncentrovaná kyselina chlorovodíková nasycená vzduchem ruthenium rozpouští poměrně snadno, produktem reakce je komplexní kyselina hexachlororutheničitá:



Práškové ruthenium se snadno rozpouští i za normální teploty v roztocích alkalických chlornanů za vzniku toxického oranžově zbarveného oxidu rutheničelého RuO_4 . Dobře reaguje i s vodou syčenou chlorem nebo se směsí horké kyseliny sírové a alkalického bromičnanu:



Při teplotě okolo 500°C ochotně reaguje i s alkalickými oxidačními taveninami:



S fluorem reaguje práškové ruthenium při teplotě 300°C za vzniku tmavě zeleného fluoridu rutheničného RuF_5 , což je doposud jediná známá binární sloučenina pětimocného ruthenia, při teplotě nad 750°C vzniká hnědý fluorid ruthenový RuF_6 . S chlorem tvoří při teplotě 300°C černý chlorid ruthenitý RuCl_3 .

S kyslíkem se při teplotě 400°C slučuje na modrý oxid rutheničitý RuO_2 , při teplotě nad 700°C vzniká směs oxidu rutheničitého a oranžového oxidu rutheničelého RuO_4 . Hnědý oxid ruthenatý RuO i černý oxid ruthenitý Ru_2O_3 jsou stálé pouze v hydratované podobě, nedají se připravit přímou reakcí z prvků, získávají se z roztoků příslušných solí srážením pomocí hydroxidů alkalických kovů.

Za zvýšeného tlaku reaguje ruthenium s oxidem uhelnatým za vzniku různých karbonylů, např. $\text{Ru}(\text{CO})_4$, $\text{Ru}(\text{CO})_5$ nebo $\text{Ru}_2(\text{CO})_9$.

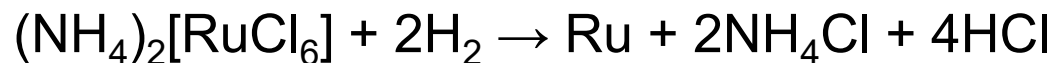
Ochotně reaguje s fosforem za vzniku fosfidů RuP_2 , RuP a Ru_2P i s arsenem za vzniku arsenidu RuAs_2 .

Vedle osmia je ruthenium jediným prvkem, který ve svých sloučeninách může vystupovat i v **oxidačním čísle VIII**, v oxidačním stupni VIII existují i nestabilní sloučeniny xenonu.

Ruthenidy jsou málo rozšířené sloučeniny, ve kterých vystupuje ruthenium v záporném oxidačním stavu -II. Existuje několik ruthenidů lanthanoidů, např. ruthenid ceričitý CeRu_2 , který se uplatňuje při výzkumu supravodivosti. Ruthenium má silný sklon k tvorbě barevných komplexních sloučenin.

Ru = nejvzácnější, nikoliv však nejdražší platinový kov. V přírodě se ruthenium vyskytuje jako ryzí kov velice vzácně v platinových rudách, obvykle v doprovodu rhodia, paladia, osmia, iridia a platiny. Pro průmyslovou těžbu má rozhodující význam niklová ruda pentlandit $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$, ve které se ruthenium téměř vždy vyskytuje jako doprovodný kov.

Hlavním zdrojem pro průmyslovou výrobu ruthenia jsou odpadní anodové kaly po elektrolytické rafinaci niklu a mědi. Kaly se nejprve taví s peroxidem sodným, ruthenium se oxiduje na rozpustné soli. Po rozpuštění ve vodě je pomocí chloridu amonného vysráženo jako hexachlororutheničitan amonný, ze kterého se redukcí vodíkem připraví práškové ruthenium:



Ruthenium se využívá jako **katalyzátor** celé řady chemických reakcí, velice dobře katalyzuje např. syntézu amoniaku z vodíku a dusíku. Ruthenium se používá k **legování slitin titanu**, přídavek 0,1 % Ru k titanu podstatným způsobem zlepšuje jeho chemickou odolnost.

Oxid rutheničelý RuO_4 oxiduje prakticky všechny uhlovodíky a využívá se v laboratorní praxi.

Oxid rutheničitý RuO_2 se používá jako katalyzátor při chemické výrobě chloru nebo k povrchové úpravě elektrod.

Rutheničitan strontnatý Sr_2RuO_4 je vysokoteplotní supravodič.

Boridy RuB_2 a Ru_2B_3 se vyznačují extrémní tvrdostí a používají se k výrobě speciálních nástrojů.

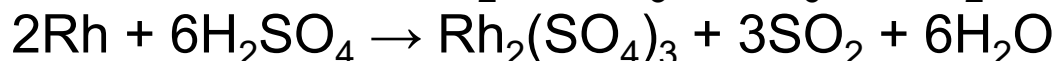
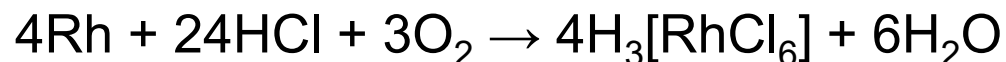
Rhodium

= bílý tažný kov. V práškové formě má světlešedou barvu.

Čisté rhodium se vyznačuje mimořádně vysokou odolností vůči všem kyselinám, reaguje pouze s lučavkou královskou za vzniku kyseliny hexachlororhodité:



Rhodium reaguje také s koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou sycenou kyslíkem, velice pomalu reaguje i s horkou koncentrovanou kyselinou sírovou:



S chlorem reaguje rhodium poměrně ochotně za vzniku typicky červeně zbarveného chloridu rhoditého RhCl_3 , s fluorem se slučuje na fluorid rhodičný RhF_5 , při teplotě nad 750°C vytváří fluorid rhodiový RhF_6 .

Kompaktní kovové rhodium reaguje s kyslíkem za vzniku oxidu rhoditého Rh_2O_3 až při teplotě přes 600°C , houbovitě rhodium se s kyslíkem slučuje již za laboratorní teploty.

S taveninami alkalických hydrogensíranů snadno tvoří komplexní alkalické trisulfatorhoditany:



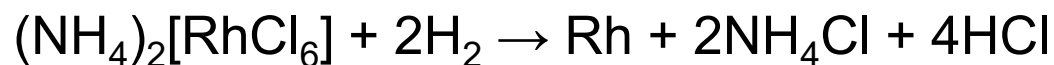
Ve sloučeninách vystupuje rhodium téměř vždy jako trojmocné. Jednomocné rhodium tvoří pouze nestabilní oxid rhodný Rh_2O , dvoumocné rhodium se vyskytuje v komplexní sloučenině disulfitorhodnatanu sodném $\text{Na}_2[\text{Rh}(\text{SO}_3)_2]$, čtyřmocné rhodium se vyskytuje v oxidu rhodičitém RhO_2 , pětimocné rhodium se vyskytuje v sulfidu rhodičném Rh_2S_5 .

Kromě jednoduchých sloučenin tvoří trojmocné rhodium velkou řadu různých barevných komplexních sloučenin, ve kterých může tvořit komplexní anion i kation s koordinačním číslem 6. Čtyřmocné rhodium tvoří pouze komplexní fluorosloučeniny, ve kterých vystupuje v anionu $[\text{RhF}_6]^{2-}$.

S oxidem uhelnatým tvoří rhodium karbonyly $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$ a $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$.

V přírodě se rhodium vyskytuje v platinových rudách a zlatonosných pískách. Rhodium je **nejdražší platinový kov**,

Rhodium se získává z platinových rud loužením lučavkou královskou. Doprovodné kovy se z roztoku vysráží neutralizací hydroxidem sodným a cementací zinkem. Kovové rhodium se vyrábí redukcí hexachlororhodičitanu amonného vodíkem:



Největší množství vyrobeného rhodia se využívá do **automobilových katalyzátorů**. Další využití má rhodium jako součást slitiny (90%Pt + 10% Rh) pro výrobu **termoelektrických článků** a jako **katalyzátoru** při výrobě kyseliny dusičné z amoniaku. Používá se k výrobě dokonalých **zrcadel** pro náročné použití. Ve formě slitiny s platinou se rhodium používá jako katalyzátor při výrobě kyanovodíku z amoniaku.

Trifenylofosfinový komplex rhodia $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ (*Wilkinsonův katalyzátor*) je důležitou látkou zejména ve farmacii, kde umožňuje snadnou homogenní hydrogenaci složitých organických molekul i za běžných reakčních podmínek.

Komplex $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ je účinným katalyzátorem karbonylace methanolu na kyselinu octovou (*Monsantův proces*).

Síran rhoditý $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ a **chlorid rhoditý** RhCl_3 se používají pro přípravu lázní pro galvanické rhodiování. Chlorid je současně účinným katalyzátorem řady reakcí vodíku, oxidu uhelnatého a alkenů.

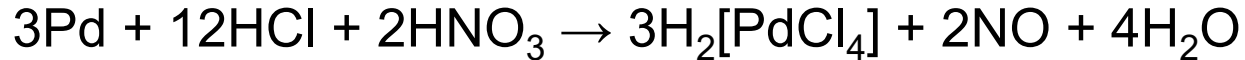
Karbonyl $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ a **acetát** katalyzují řadu organických reakcí.

Fluorid rhodiový RhF_6 je extrémně silné oxidační činidlo a sehrál významnou úlohu při přípravě prvních sloučenin netečného plynu xenonu.

Palladium

lesklý, bílý kov, vzhledem podobný stříbru. Palladium je kujné a dobře svařitelné. Palladium má velkou schopnost pohlcovat plyny. Katalyzuje řadu hydrogenačních reakcí.

Palladium se rozpouští pouze v lučavce královské, v kyselině selenové a v koncentrované kyselině chlorovodíkové sycené chlorem. Reakcí palladia s lučavkou královskou vzniká kyselina tetrachloropalladnatá, reakcí s kyselinou selenovou vzniká selenan palladnatý, reakcí s kyselinou chlorovodíkovou vzniká kyselina hexachloropalladičitá:



Za vysokých teplot reaguje s kyslíkem, fluorem, chlorem, křemíkem, fosforem a sírou.

Ve sloučeninách vystupuje palladium nejčastěji jako dvoumocné, ze sloučenin trojmocného palladia je znám pouze fluorid paladitý PdF_3 , ze sloučenin čtyřmocného palladia je znám oxid paladičitý PdO_2 a sulfid paladičitý PdS_2 .

Palladium tvoří velké množství barevných komplexních sloučenin ve kterých má koordinační číslo 4. Rozpustné soli dvoumocného palladia mají v roztocích obvykle hnědé nebo hnědočervené zbarvení.

V přírodě se palladium nejčastěji vyskytuje ryzí, v platinové rudě **braggit** (Pt,Pd,Ni)S a v minerálech **arsenopaladinit** $\text{Pd}_8(\text{As,Sb})_3$, **potarit** PdHg nebo tvoří slitiny se zlatem a stříbrem ve zlatonosných pískách.

Nejvíce palladia se získává z anodových kalů po rafinaci mědi a niklu. Z rud se palladium získává složitým chemickým postupem, při kterém se palladium převádí na rozpustné komplexní sloučeniny, kovové palladium se vyrábí jejich redukcí vodíkem.

Využívá se při výrobě šperků, zubních plomb a keramických kondenzátorů. Slouží k barvení porcelánu na černo. Houbovité palladium na nosiči Al_2O_3 slouží jako **katalyzátor** při výrobě cyklohexanu hydrogenací benzenu v plynné fázi nebo při výrobě anilinu redukcí nitrobenzenu.

Slitina palladia se zlatem je známá jako **bílé zlato**. Téměř stejné chemické i fyzikální vlastnosti jako palladium má intermetalická sloučenina dvou sousedních prvků, rhodia a stříbra, která se poněkud nadneseně nazývá **umělé palladium**. Slitina palladia se stříbrem se používá k výrobě polopropustných membrán pro difuzní rafinaci vodíku na velmi vysokou čistotu.

Největší využití nalézá palladium ve formě **oxidu** PdO nebo **aminokomplexu** Pd[(NH₃)₄] jako katalyzátor řady chemických reakcí (*hydrokrakování nízkosírných surovin*) a jako katalyzátor v automobilovém průmyslu.

Chlorid palladnatý PdCl₂ je katalyzátorem hydratace alkenů, např. výroba acetaldehydu z ethylenu (*Wackerův proces*) nebo při výrobě butadien-styrenového kaučuku a jako velmi korozivní látka se využívá k testování antikoročních vlastností ocelí.

Octan palladnatý (CH₃COO)₂Pd je katalyzátorem karbonylace, aminace a řady dalších organických reakcí.

Těžké platinové kovy

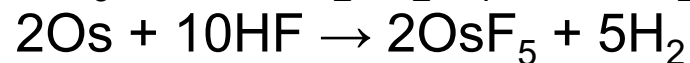
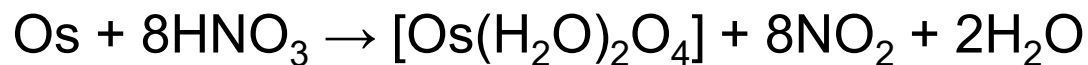
Osmium

= modrošedý, velmi tvrdý a křehký kov. Společně s iridiem a platinou se osmium řadí mezi těžké platinové kovy. S hustotou $22\,660\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ je osmium nejtěžší kov na Zemi.

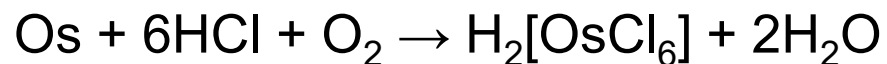
Se vzduchem reaguje osmium již za normální teploty za vzniku charakteristicky páchnoucího a jedovatého žlutě zbarveného oxidu osmičelého OsO_4 . Práškové osmium je na vzduchu samozápalné.

Při teplotě 100°C se slučuje s chlorem na chlorid osmitý OsCl_3 , s fluorem reaguje na fluorid osmiový OsF_6 při teplotě 150°C , s ostatními prvky se slučuje až za podstatně vyšších teplot.

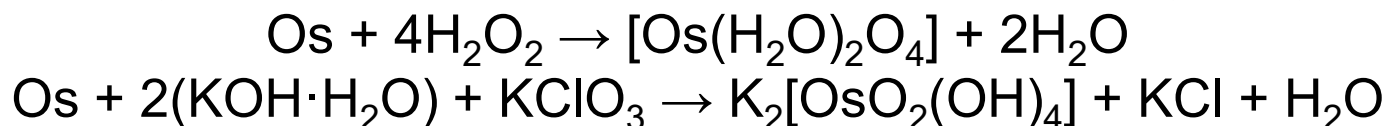
Za normální teploty se osmium rozpouští pouze v koncentrované kyselině dusičné, při teplotě 100°C reaguje také s kyselinou fluorovodíkovou:



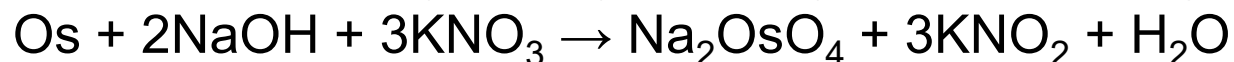
Nejlepším rozpouštědlem osmia je koncentrovaná kyselina chlorovodíková sycená kyslíkem, produktem reakce je komplexní kyselina hexachloroosmičitá:



Osmium ochotně reaguje s koncentrovaným roztokem peroxidu vodíku a za přítomnosti silných oxidačních činidel také s koncentrovanými hydroxidy:



Oxidačním tavením osmia s hydroxidy alkalických kovů vznikají osmiany:



Osmiany jsou stabilní pouze v pevném stavu nebo v alkalických roztocích, v kyselém prostředí rychle disproportionují na oxidy.

Osmium je spolu s rutheniem jediným prvkem, který ve svých sloučeninách může vystupovat v oxidačním stupni VIII. V oxidačním stupni VIII existují i sloučeniny xenonu, ale ty jsou za normální teploty nestabilní.

V oxidačních stavech II,III a IV tvoří osmium řadu obvykle barevných komplexních sloučenin s koordinačním číslem 6. V některých sloučeninách, např. $\text{Na}_2[\text{Os}_4(\text{CO})_{13}]$ nebo $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CO})_4]$ vystupuje osmium se zápornými oxidačními čísly.

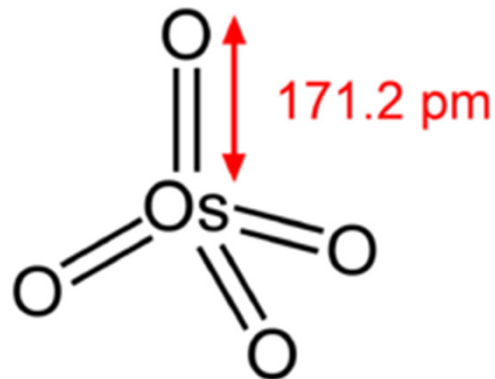
V přírodě se osmium nachází jako ryzí kov v platinových rudách, většinou v doprovodu iridia a jako doprovodný kov v řadě minerálů niklu a mědi.

Nejdůležitějším zdrojem osmia jsou odpadní anodové kaly po elektrolytické rafinaci niklu a mědi. Kaly se nejprve podrobí působení kyseliny sírové, selen a tellur přejdou do roztoku. Následuje oxidace působením peroxidu sodného a rozpouštění v lučavce královské. Jednotlivé rozpuštěné kovy, palladium, stříbro a zlato se separují selektivní extrakcí pomocí organických rozpouštědel, v nerozpustném zbytku zůstane osmium, iridium a ruthenium. Nerozpustný zbytek se podrobí oxidaci oxidem sodným, iridium nereaguje, osmium a ruthenium tvoří ve vodě rozpustné sloučeniny. Z roztoku se poté působením chloridu amonného vysráží ruthenium ve formě hexachlororutheničitanu amonného $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$. Z roztoku se poté oddestiluje osmium ve formě těkavého oxidu osmičelého. Kovové práškovité nebo houbovité osmium se získává redukcí oxidu osmičelého působením vodíku. Na kompaktní kov Os se zpracovává metodami práškové metalurgie.

Z rud se osmium získává pouze omezeně společně s iridiem chemickou cestou působením lučavky královské a fosforu. Výroba osmia z rud je popsána při výrobě platiny.

Osmium se využívá jako přísada do speciálních slitin a pro výrobu katalyzátorů. V minulost bylo osmium důležitým materiálem pro výrobu snímacích jehel do přenosek gramofonů.

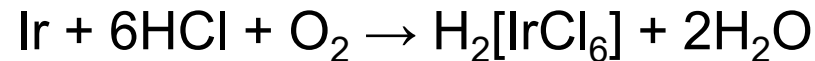
Výpary **oxidu osmičelého** se využívají v daktyloskopii ke zvýraznění otisků prstů a pro barvení mikroskopických preparátů.



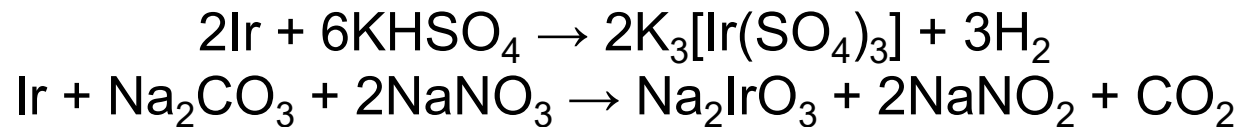
Iridium

= stříbřitě bílý, velmi tvrdý a křehký kov. Práškové iridium je šedohnědý prášek. S hustotou $22\,650\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ je iridium po osmiu druhý nejtěžší kov na Zemi.

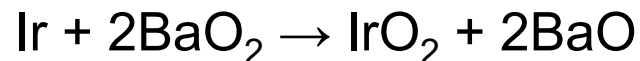
Iridium se nerozpouští v žádné z běžných kyselin, ale rozpouští se v tavenině NaCl nebo NaCN. Při teplotě 125°C se rozpouští v koncentrované kyselině chlorovodíkové nasycené kyslíkem, produktem reakce je komplexní kyselina hexachloroiridičitá:



V červeném žáru reaguje iridium s fluorem, sírou a fosforem. S chlorem reaguje přímo pouze na světle nebo za katalytického účinku oxidu uhelnatého. Při teplotě okolo 350°C reaguje s taveninami solí:



Při teplotě přes 800°C prudce reaguje s peroxidem barnatým:



Ve sloučeninách vystupuje iridium nejčastěji jako troj a čtyřmocné. Sloučeniny iridia v jiných mocenstvích nejsou příliš obvyklé, jednomocné iridium tvoří např. chlorid iridný IrCl, pětimocné iridium tvoří prudce reaktivní fluorid iridičný IrF₅ a hexafluoroiridičnan cesný Cs[IrF₆], šestimocné iridium tvoří fluorid iridový IrF₆.

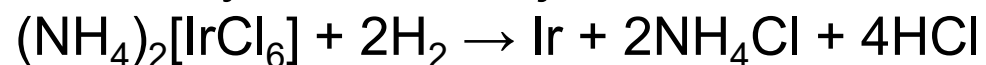
Jednoduché sloučeniny iridia nejsou příliš obvyklé, iridium má však značný sklon k tvorbě mnohých komplexních sloučenin. Trojmocné iridium tvoří sloučeniny s komplexním anionem i kationem s koordinačním číslem 6, čtyřmocné iridium tvoří pouze sloučeniny s komplexním anionem. Mezi běžné komplexní sloučeniny čtyřmocného iridia patří např. hexachloroiridičitany [IrCl₆]⁻² nebo hexakynoairidičitany [Ir(CN)₆]⁻². V tetraedrických komplexech typu [Ir(PF₃)₄]⁻ vystupuje iridium v oxidačním stavu -I.

Existuje i sloučenina stechiometrického složení IrF₉ s dosud neprozkoumanou strukturou, ve které nabývá iridium teoretického oxidačního stavu IX. Pokud se existence devítimocného iridia potvrdí, bude zřejmě nutné přepsat učebnice chemie. Pro sloučeniny s oxidačním číslem IX. je navrhována koncovka **-utý**, jedná se tedy o fluorid iridutý. Fluorid iridutý je nestabilní a snadno podléhá rozkladu:



Další známou sloučeninou s iridiem v oxidačním stavu IX je hexafluridoantimoničnan tetraoxoiridutý [IrO₄]SbF₆.

Hlavním zdrojem pro průmyslovou výrobu iridia jsou odpadní anodové kaly po elektrolytické rafinaci mědi nebo niklu. V současnosti se obvykle používá **mokrý způsob** výroby iridia, při kterém se anodové kaly s obsahem iridia a ostatních kovů oxidují peroxidem sodným a poté rozpouštějí v lučavce královské. Z roztoku je iridium extrahováno pomocí roztoků organických aminů, nebo je vysráženo jako hexachloroiridičitan amonný $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$, ze kterého je kovové iridium vyredukováno jako iridiová houba vodíkem:

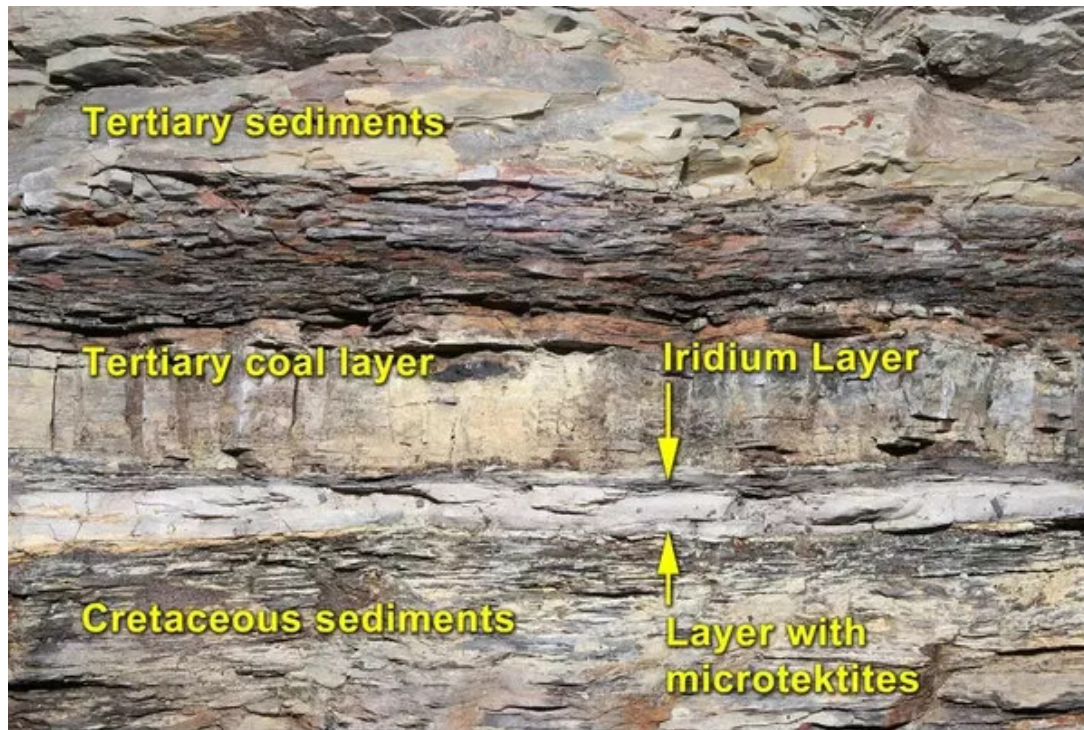


V minulosti převažoval **pražně-oxidační postup** výroby iridia, při kterém se odpadní kal nebo rudný koncentrát podroboval tavné oxidaci pomocí dusičnanu draselného v silně alkalickém prostředí. Produktem oxidace byl oxid iridičitý, který se působením chloridu amonného převáděl na hexachloroiridičitan amonný.

Ze slitin iridia a platiny se vyrábějí např. **chirurgické nástroje** a elektrické kontakty. Ze **slitiny iridia a osmia** se vyrábějí přesná ložiska pro jemnou mechaniku. Iridium se také používá k **barvení porcelánu** na černo. Komplex $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ se používá jako **katalyzátor** při výrobě kyseliny octové karbonylací methanolu (*Monsantův proces*).

Alvarezova hypotéza

= vyhnutí dinosaurů před 65,5 miliony let v důsledku dopadu asteroidu jenž vytvořil Chicxulubský kráter, sedimenty z tohoto období vykazují zvýšený obsah iridia. Ir – na zemském povrchu je velmi vzácné (průměrný obsah iridia v zemské kůře je 0,0004 ppm.)
x vyskytuje se v asteroidech



Cretaceous-Tertiary Boundary Layer

Copyright © 2007 Calvin J. Hamilton

K-T Boundary Iridium (Ir) Spike

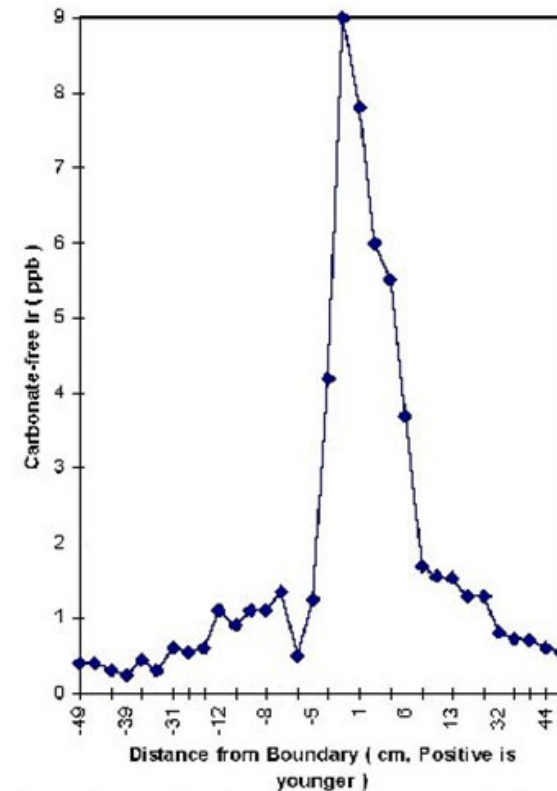
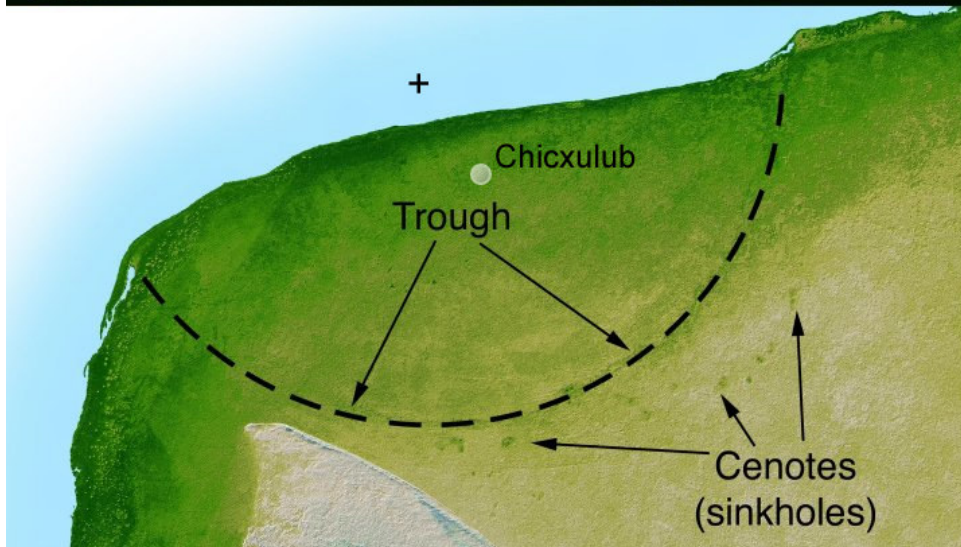
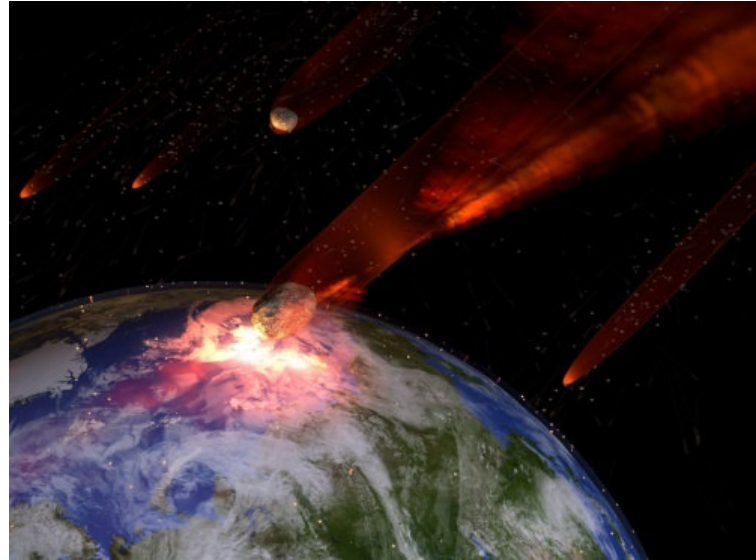


Diagram of the K-T Ir spike. Reihaven from Alvarez and Asaro (1990). Iridium levels shown by the peak; are characteristic of mantle or meteoritic origin.



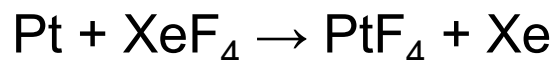
Platina

= šedobílý, lesklý, velmi tažný, ušlechtilý kov, krystaluje v kubické soustavě.

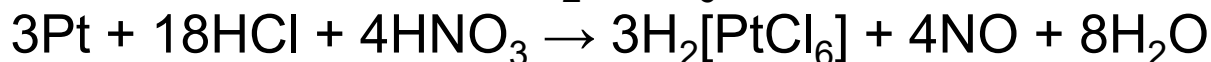
Za vyšších teplot platina přímo reaguje se selenem, tellurem a fosforem. V červeném žáru reaguje s chlorem, fluorem a peroxidy alkalických kovů. Ze všech nekovů nejochotněji reaguje se sírou, již při teplotě 200°C vzniká sulfid platnatý PtS, při teplotě nad 400°C přednostně vzniká sulfid platičitý PtS₂.

Směs kyslíku s vodíkem při styku s platinou exploduje. Platina má schopnost pohlcovat velké množství vodíku, ale hydridy netvoří.

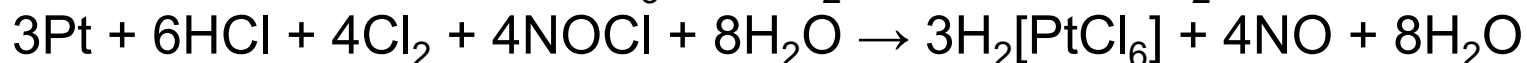
Za laboratorní teploty se slučuje pouze s vysoce reaktivními sloučeninami vzácných plynů:



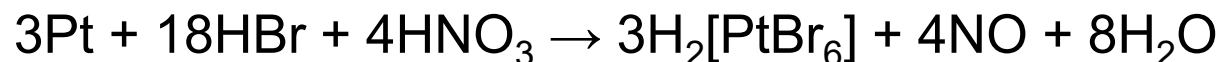
V běžných minerálních kyselinách se platina nerozpouští, ale dobře rozpustná je v lučavce královské. Reakcí platiny s lučavkou královskou vzniká kyselina hexachloroplaticitá H₂[PtCl₆]



Ve skutečnosti probíhá reakce platiny s lučavkou královskou ve dvou krocích:



Kromě lučavky královské probíhá ochotně také reakce platiny se směsí koncentrované kyseliny dusičné a bromovodíkové nebo se směsí koncentrované kyseliny chlorovodíkové a selenové:



Ve sloučeninách vystupuje platina nejčastěji jako **dvou a čtyřmocná**. Méně obvyklé jsou sloučeniny **jednomocné** platiny, např. chlorid platný PtCl , **trojmocná** platina tvoří např. chlorid platitý PtCl_3 nebo oxid platitý Pt_2O_3 , šestimocná platina je známá v nestabilním oxidu platinovém PtO_3 .

Platina tvoří velkou řadu komplexních sloučenin. Komplexní sloučeniny platiny s amoniakem Reisetovy chloridy $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ a $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$. Druhý Reisetův chlorid je pod názvem *cisplatina* důležitým léčivem v boji s rakovinou.

Existují i sloučeniny platiny, které vznikají sloučením komplexního anionu platiny s komplexním kationem platiny. Příkladem je zelená Magnusova sůl - tetrachloroplatnan tetraamoplatnatý $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$.

Platina také tvoří četné organokovové sloučeniny.

V přírodě se platina vyskytuje obvykle ryzí, většinou v doprovodu iridia, osmia, palladia, zlata, stříbra, mědi, olova a železa. Výskyt platiny ve formě sloučenin není příliš častý.

Výroba platiny se provádí **působením horké lučavky královské** na jemně mletou rudu. V nerozpustném zbytku zůstane osmium a iridium, všechny ostatní kovy se rozpustí. Z roztoku se působením Ca(OH)_2 vysráží rozpuštěné kovy s výjimkou platiny a části paladia. Roztok se odpaří do sucha a zbytek se žihá za vzniku houbové platiny, která se po promytí kyselinou chlorovodíkovou v žáru lisuje na kovovou surovou platinu.

Rozdělení osmia a iridia z nerozpustného zbytku se provádí jeho zahříváním do červeného žáru s přidavkem fosforu. Iridium s fosforem tvoří tavitelnou a těkavou sloučeninu, která se dalším zahříváním opět rozkládá na plynný fosfor a čisté iridium, ve zbytku nakonec zůstane čisté osmium.

Vícestupňovou extrakcí se získává platina a ostatní příbuzné kovy také z odpadních anodových kalů po rafinaci mědi, niklu a zinku.

Největší využití má platina jako materiál k výrobě chirurgických nástrojů, elektrod, odporových drátů, laboratorních pomůcek, šperků a polopropustných zrcadel. Platina je také významný **investiční kov**. Platina je **katalyzátorem** řady chemických reakcí (výroba kyseliny dusičné z amoniaku a výroba kyanovodíku).

Hexachloroplatičitan amonný $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ je důležité analytické činidlo, kyselina hexachloroplatičitá H_2PtCl_6 se používá k přípravě katalyzátorů pro petrochemii a detoxikaci výfukových plynů, k přípravě lázní pro galvanické pokovení a slouží jako analytické činidlo pro stanovení draslíku,

Tetrakyanoplatnatan barnatý $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ se používá k výrobě stínítek RTG přístrojů.

Fluorid platinový PtF_6 , tak extrémně silné oxidační činidlo, že dokonce oxiduje i netečný plyn xenon za vzniku hexafluoroplatičitanu xenonného XePtF_6 .

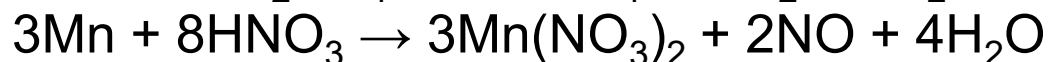
Skupina manganu

Mangan

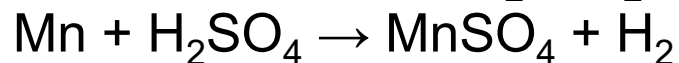
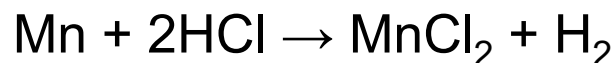
= stříbřitě bílý, lesklý, křehký a značně tvrdý kov. Mangan je znám ve třech stabilních modifikacích, mangan α , β a γ . Mangan α a β vzniká při metalurgické výrobě a je tvrdý a křehký. Mangan γ vzniká při elektrolytické výrobě a je velice měkký, kujný a tažný.

Z běžných kovů má mangan nejnižší hodnotu tepelné vodivosti, nižší tepelnou vodivost mají pouze transurany neptunium a plutonium.

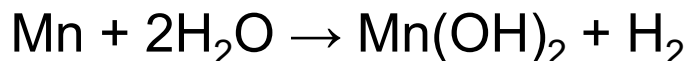
Kompaktní kovový mangan reaguje s koncentrovanou kyselinou sírovou a dusičnou bez vývoje vodíku:



Se zředěnými kyselinami reaguje pouze práškový mangan za vývoje vodíku:



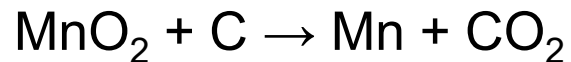
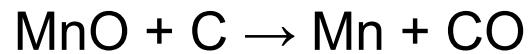
Při teplotě 150°C reaguje s vodní párou za vzniku hydroxidu manganatého a vývoje vodíku:



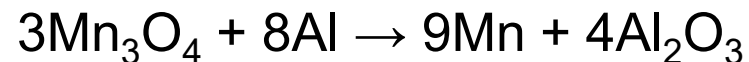
Ve sloučeninách vystupuje mangan nejčastěji jako dvou, čtyř a sedmimocný. Sloučeniny trojmocného, pětimocného a šestimocného manganu jsou méně časté. Jednomocný mangan se vyskytuje pouze v kyanosolích $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{5-}$.

Mangan je po železu druhý nejrozšířenější těžký kov. V přírodě se mangan vyskytuje značně rozptýlen, většinou doprovází železo. Nejdůležitější manganové rudy jsou **pyroluzit** (burel, polyanit, ramsdelit) MnO_2 , **manganit** $\text{MnO}(\text{OH})$ nebo **rhodochrozit** (dialogit) MnCO_3 .

Pro technické účely se mangan nejčastěji vyrábí jako feromangan **přímou redukcí** bohatých kyslíkatých rud uhlíkem ve vysoké nebo obloukové peci:



Čistý kovový mangan se vyrábí **aluminotermicky** nebo **elektrolýzou** okyseleného vodného roztoku síranu manganatého. Pro aluminotermickou výrobu nelze použít přímo MnO_2 , reakce s hliníkem by probíhala velice prudce a za vývoje velkého množství tepla. Burel se nejprve praží v rotační peci při teplotě 525°C za vzniku Mn_2O_3 , při teplotě nad 900°C poté vzniká Mn_3O_4 , který se redukuje:



Chudé manganové rudy, které není možné přímo redukovat, se zpracovávají **mokrým postupem**. Jemně nadrcená ruda se nejprve redukčně praží v rotační peci při teplotě 900-1000°C, výpražek se louhuje zředěnou kyselinou sírovou, z výluhu s obsahem síranu manganatého se neutralizací vysráží železo, fosfor a arsen. Další nečistoty měď, nikl a kobalt se vysráží působením sulfanu. Po okyselení se roztok zpracovává elektrolyticky. Elektrolýza probíhá v diafragmovém elektrolyzáru při teplotě 35°C, katodou je ocelový plech, anoda je z olova legovaného stříbrem. Mangan vyloučený na katodě obsahuje velké množství vodíku, musí se proto vakuově přetavovat.

Pokusně se také prováděla výroba velice čistého manganu s minimálním obsahem uhlíku **elektrolýzou taveniny** oxidu manganatého ve směsi s fluoridem vápenatým a oxidem barnatým nebo vakuovou destilací feromanganu.

Mangan je součástí 36 enzymů a hraje značnou roli při metabolismu sacharidů, bílkovin a tuků.

Použití hlavně jako **legující přísada ocelí**. Mangan podstatným způsobem ovlivňuje pevnost oceli v tahu, tvrdost, v menší míře i pružnost a kujnost. Vysoce pevná a houževnatá je Hadfieldova ocel s obsahem manganu okolo 12%. Ta se využívá zejména ve zbrojní výrobě a ke konstrukci velmi namáhaných strojních součástí.

Významné množství manganu se spotřebovává k **legování hliníku**. Přídavek 0,8 až 1,5% manganu podstatným způsobem ovlivňuje odolnost hliníku vůči chemické korozi. Manganem legovaný hliník nalézá uplatnění zejména při výrobě obalů pro potravinářství.

Další využití nalézá kovový mangan jako přísada pro **barvení skla** a jako součást celé řady **slitin**:

Bismanol - slitina manganu s bismutem se používá k výrobě velmi silných permanentních magnetů.

Heuslerova slitina - slitina manganu s antimonem se využívá k výrobě permanentních magnetů.

Manganin - slitina manganu s niklem a mědí se používá k výrobě odporových topných drátů a přesných elektrických odporů.

Manganový bronz - slitina manganu s mědí a cínem se používá k odlévání velmi přesných součástek pro jemnou mechaniku.

Duraluminium - slitina manganu s mědí, hořčíkem, hliníkem a křemíkem, důležitý konstrukční materiál v letectví a kosmické technice.

Sloučeniny manganu se používají jako pigmenty, oxidační činidla a katalyzátory.

Manganistan sodný NaMnO_4 je důležité oxidační činidlo a desinfekční prostředek.

Manganistan amonný NH_4MnO_4 - velmi silné oxidační činidlo, nacházel omezené využití v pyrotechnice.

Síran manganatý MnSO_4 se používá jako bílý pigment k barvení keramiky, pro výrobu laků a barev.

Dusičnan manganatý $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ slouží zdroj manganu v hnojivech a prostředcích pro výživu rostlin.

Oxid manganatý MnO je zelený pigment, zdroj manganu v hnojivech a prostředcích pro výživu rostlin.

Oxid manganitý Mn_2O_3 nachází využití jako černý pigment.

Oxid manganičitý MnO_2 - černý pigment, oxidační činidlo, depolarizátor suchých elektrických článků, přísada do skla.

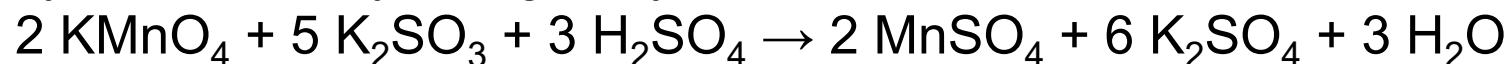
Oxid manganistý Mn_2O_7 - velmi silné oxidační činidlo.

Uhličitan manganatý MnCO_3 - oxidační činidlo pro výrobě hydrochinonu z anilínu, výchozí surovina pro výrobu dalších sloučenin manganu.

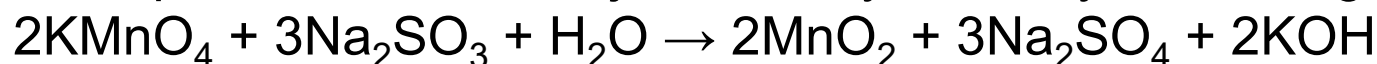
Octan manganatý $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$ - katalyzátor při výrobě kyseliny octové oxidací acetaldehydu.

Manganistan draselný (*hypermangan*) KMnO_4 , který se využívá jako silné oxidační činidlo a desinfekční prostředek. Mangan se postupně redukuje z ox. stavu VII až na ox. stav II. Při redukci dochází k barevným změnám od fialové (VII), přes zelenou (VI), hnědou (IV) až k bezbarvé či lehce narůžovělé (II). Stupeň redukce, a tím i zbarvení, je ovlivněno reakčním prostředím.

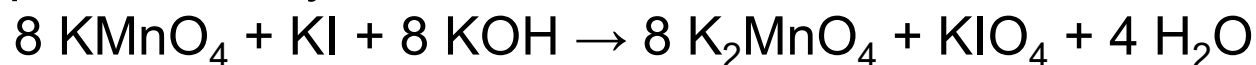
V **kyselém** prostředí se původně fialový manganistan redukuje až na bezbarvý či narůžovělý manganatý kation:



V **neutrálním** prostředí se redukuje na hnědý až černý oxid manganičitý:



Zcela odlišně reaguje manganistan v oxidačně-redukčních reakcích v **alkalickém** prostředí, kdy dochází k redukci za vzniku zeleného mangananu:



Peroxid vodíku při reakci s manganistanem draselným v prostředí kyseliny sírové způsobuje redukci fialového manganistanu draselného na bezbarvou manganatou sůl:



Síran manganatý a **chlorid manganatý** se používají v barvířství, v tisku tkanin a k moření osiva. Chlorid manganatý se také využívá na výrobu sikativ pro fermeže.

Některé sloučeniny manganu se používaly a dnes ještě některé používají jako malířské barvy. K přírodním barvám manganu patří umbra a k umělým manganová hněd' (zásaditý uhličitan manganatý), manganová běloba (uhličitan manganatý), manganová zeleň (někdy také kasselská zeleň) a permanentní violet'.

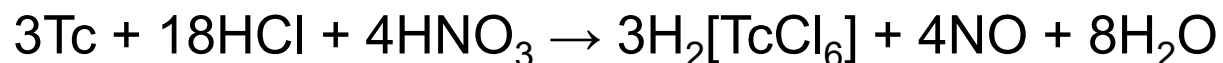
Přídavek malého množství manganu do skloviny může zvýšit jasnost vyrobeného skla, protože odstraňuje zelenavý nádech, který po sobě ve skle zanechávají stopy železa.

Technecium

= stříbrošedý, radioaktivní kov, krystalující v hexagonální soustavě. Technecium se rozpouští pouze v koncentrované kyselině dusičné a koncentrované kyselině sírové za vzniku kyseliny technicisté HTcO_4 :



Reakce technecia s lučavkou královskou probíhá za vzniku komplexní kyseliny hexachlorotechnicité:



Zahřáté v atmosféře kyslíku shoří za vzniku těkavého, žlutě zbarveného oxidu technicistého Tc_2O_7 .

Ve sloučeninách vystupuje technecium nejčastěji jako sedmimocný kation Tc^{7+} , v silně oxidačním prostředí se vyskytuje ve formě technicistého anionu TcO_4^- . Chemické vlastnosti technicistých sloučenin se nejvíce podobají vlastnostem sloučenin sedmimocného rhenia.

Chemické vlastnosti sloučenin čtyř a šestimocného technecia se nejvíce podobají vlastnostem sloučenin manganu.

Technecium je uměle připravený radioaktivní prvek, který se v přírodě téměř nevyskytuje.

Technecium se získává bombardováním molybdenu neutrony v jaderném reaktoru, při kterém nejprve vznikne nestálý izotop molybdenu ^{99}Mo , který se beta rozpadem přeměňuje na ^{99}Tc . Ve fázi výzkumu je příprava technecia v cyklotronu.

Nejstálejším izotopem technecia je ^{99}Tc ($T_{1/2} = 2,12 \cdot 10^5 \text{ let}$), byl ve stopovém množství izolován z afrických uranových rud jako produkt radioaktivní přeměny ^{238}U . Jeho výskyt byl také zjištěn ve spektrech některých hvězd (*hvězdy spektrálního typu S, N, M*).

Technecium je **supravodič** I. typu, velice silně pohlcuje pomalé neutrony a je účinným **inhibitorem koroze** oceli, uhlíkatá ocel s přídavkem technicistanu draselného KTcO_4 v množství okolo 50 ppm, má vynikající korozní odolnost i za velmi vysokých tlaků a teplot.

Velmi významné je využití metastabilního radionuklidu $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ($T_{1/2} = 6 \text{ hod.}$) ve formě technicistanu sodného, jako čistého gama zářiče s energií fotonů 140 keV, **v nukleární medicíně**.

Technecium má v jaderné medicíně dominantní postavení, více než 80% všech radiofarmak vychází z technecia.

Mezi nejpoužívanější radiofarmaka značená techneciem patří např.

^{99m}Tc makroagregovaný albumin (MAA) pro detekci průchodnosti žilního systému dolních končetin,

fosfonátová radiofarmaka (pyrofosfát - PYP, metylen difosfonát - MDP a hydroxymetylen dyfosfonát - HDP) pro zobrazování skeletu, srdečního infarktu a značení červených krvinek,

^{99m}Tc sulfurkoloid pro vyšetřování horní části trávicí trubice,

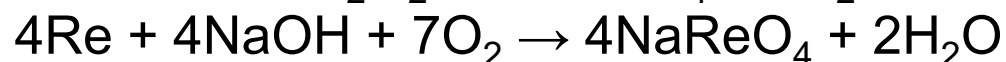
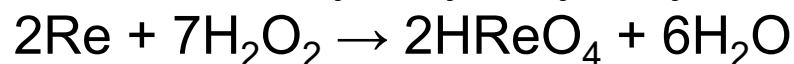
^{99m}Tc hexamethylpropylen amin oxim (HMPAO) pro značení bílých krvinek a celá řada dalších.

Rhenium

kujný kov, vzhledem podobný platině. Práškové rhenium je šedomodrý prášek. Kovové rhenium odolává většině minerálních kyselin s výjimkou kyseliny dusičné a koncentrované kyseliny sírové, ve kterých se velmi dobře rozpouští za vzniku kyseliny rhenisté HReO_4 :



Ochotně reaguje s koncentrovaným roztokem peroxidu vodíku nebo s koncentrovaným hydroxidem sodným syceným kyslíkem:



Na vlhkém vzduchu se rhenium pomalu pokrývá vrstvou kyseliny rhenisté, nereaguje s vodíkem a dusíkem.

S kyslíkem se slučuje až za teplot nad 1000°C , naopak s fluorem reaguje již za teploty 125°C za vzniku fluoridu rheniového ReF_6 , při teplotě 750°C vytváří fluorid rhenistý ReF_7 . S chlorem se při teplotě 400°C slučuje na chlorid rheničný ReCl_5 .

Ochotně reaguje s fosforem za vzniku celé řady sloučenin, např. Re_2P , ReP nebo ReP_3 .

Za vysokého tlaku se slučuje s oxidem uhelnatým za vzniku pentakarbonylu $[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$, s wolframem netvoří slitinu, ale intermetalickou sloučeninu W_2Re_3 .

Ve sloučeninách vystupuje rhenium převážně jako čtyř a sedmimocné. Sloučeniny rhenia v jiných oxidačních stupních nejsou příliš časté, obvykle se jedná pouze o oxidy a chloridy. Další chemické vlastnosti rhenia a jeho sloučenin se nejvíce podobají vlastnostem manganu.

Rhenium se nalézá jako ryzí kov a v několika minerálech,. Poměrně značné množství rhenia se vyskytuje jako izomorfní náhrada molybdenu v **molybdenitu** MoS_2 , který je hlavním zdrojem pro průmyslovou výrobu rhenia.

Rhenium se získává z odpadních kalů při výrobě mědi a molybdenu. Kaly se nejprve podrobí oxidaci, rhenium přejde na rhenistany, přidavkem roztoku KCl se vysráží rhenistan draselný KReO_4 , ze kterého se redukcí vodíkem připraví práškové rhenium:



Kovové rhenium se vyrábí slinováním práškového rhenia nebo redukcí rhenistanu amonného NH_4ReO_4 vodíkem:



Použití zejména k **legování slitin** pro výrobu proudových motorů a plynových turbín. Z rhenia se vyrábějí **termočlánky** pro měření vysokých teplot a **katalyzátory** řady chemických reakcí.

Diborid rhenia ReB_2 je extrémně tvrdý a odolný materiál a má značnou perspektivu ve výrobě břitů obráběcích nástrojů.

Fluorid rheniový ReF_6 slouží jako zdroj rhenia pro pokovování elektrických kontaktů.

Dimerní **chlorid rheničný** $\text{Re}_2\text{Cl}_{10}$ je katalyzátorem řady reakcí olefinů.

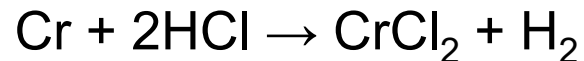
Skupina chromu

Chrom

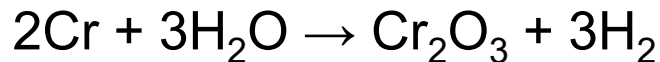
= bílý, lesklý, křehký a neobyčejně tvrdý kov. Chrom je nejtvrdší ze všech kovů, podle Mohsovy stupnice dosahuje tvrdost chromu hodnoty 8,5.

Za normální teploty je chrom značně chemicky odolný a stálý. Za vyšších teplot přímo reaguje s halogeny, kompaktní kovový chrom podle zvolených reakčních podmínek tvoří halogenidy různých typů, práškový chrom reaguje přednostně za vzniku halogenidů typu CrX_3 . Se sírou se slučuje až při teplotách nad 1000°C na směs sulfidů CrS a Cr_2S_3 , s borem, křemíkem, uhlíkem i některými kovy reaguje také při teplotách okolo 1000°C .

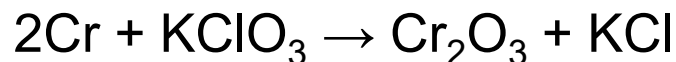
Čistý chrom se nerozpouští v běžných koncentrovaných oxidujících kyselinách ani v lučavce královské. Tato jeho odolnost je způsobena pasivací vrstvou oxidu Cr_2O_3 na povrchu kovu. Mírně znečištěný chrom se rozpouští v kyselině sírové. Chemicky čistý chrom je rozpustný pouze v kyselině chlorovodíkové, produktem reakce chromu s kyselinou chlorovodíkovou je chlorid chromnatý a vodík:



Při teplotě 700°C reaguje s vodní párou:

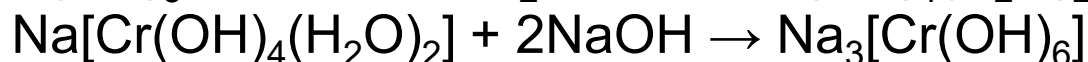
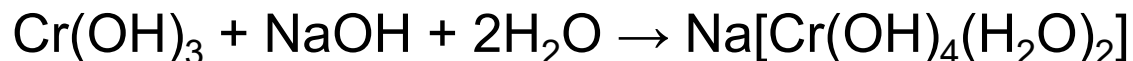


Tavením s oxidačními činidly přechází na oxid chromitý při teplotách okolo 500°C:

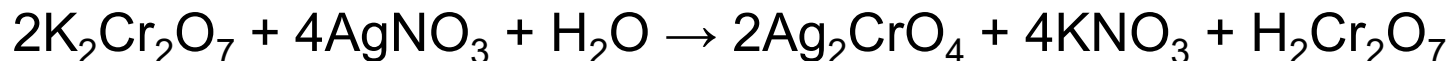


S kyslíkem tvoří žlutý alkalický oxid chromnatý CrO, zelený amfoterní oxid chromitý Cr₂O₃ a hnědočervený kyselý oxid chromový CrO₃.

Hydroxid chromnatý Cr(OH)₂ je slabě alkalický a s kyselinami reaguje za vzniku chromnaté soli. Hydroxid chromitý Cr(OH)₃ je amfoterní, s kyselinami reaguje za vzniku chromité soli, s hydroxidy alkalických kovů vytváří alkalické hexahydroxochromitany:



Od oxidu chromového se odvozuje silná kyselina chromová H₂CrO₄ a kyselina dichromová H₂Cr₂O₇. Obě kyseliny i jejich soli mají silné oxidační účinky. Soli kyseliny chromové - chromany jsou stále pouze v alkalickém prostředí, v kyselém prostředí přecházejí na dichromany. Srážením rozpustných dichromanů kationty stříbra, barya nebo olova vznikají vždy nerozpustné chromany, nikoliv dichromany:



Ve sloučeninách vystupuje chrom nejčastěji jako trojmocný, trojmocný chrom má sklon tvořit četné barevné komplexní sloučeniny s koordinačním číslem 6.

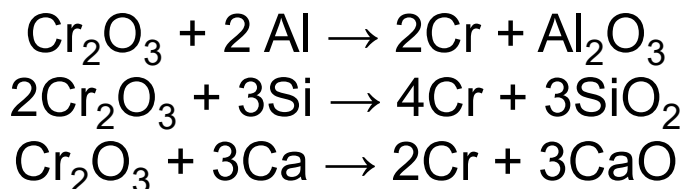
Chromité soli slabých kyselin ve vodných roztocích silně hydrolyzují za vzniku hydroxidu chromitého.

Sloučeniny dvoumocného a šestimocného chromu jsou nestálé. Sloučenin jednomocného, čtyřmocného a pětimocného chromu je známo pouze několik, např. chloristan chromný CrClO_4 , fluorid chromičitý CrF_4 nebo oxid chromičný Cr_2O_5 . Ve sloučeninách typu $[\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ se chrom vyskytuje v oxidačním stupni -II.

V přírodě se chrom vyskytuje nejčastěji v rudách **chromit** $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ a **krokoit** PbCrO_4 .

Pro technické účely se chrom vyrábí jako ferochrom redukcí chromitu uhlíkem v elektrické nebo Martinské peci.

Výroba čistého chromu se provádí z Cr_2O_3 aluminotermicky, redukcí Cr_2O_3 křemíkem nebo vápníkem, redukcí CrCl_3 vápníkem v tavenině BaCl_2 nebo elektrolýzou kyseliny chromové H_2CrO_4 . Průběh redukce oxidu chromitého hliníkem, křemíkem a vápníkem popisují rovnice:

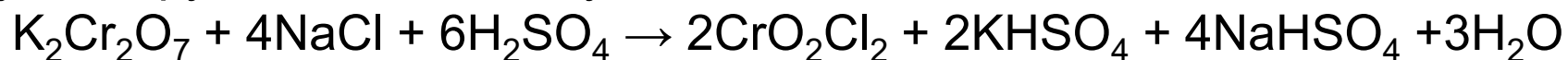


Ve fázi nadějných pokusů je výroba chromu elektrolytickou redukcí Cr_2O_3 pomocí taveniny CaCl_2 , kalciotermická redukce kovů (*FFC metoda*) je popsána při výrobě titanu.

Chrom má značný význam v metalurgii, přídavek chromu do oceli podstatně ovlivňuje žáruvzdornost, tvrdost a odolnost proti chemické a elektrochemické korozi v oxidačním prostředí a používá se při povrchové úpravě kovů. Jako legující prvek má podstatný vliv na kalitelnost vytvrditelných slitin hliníku.

Oxid chromitý se používá jako zelený pigment (*tisk bankovek*), jako součást katalyzátorů pro celou řadu chemických výrob (*syntéza metylalcoholu*) a jako žáruvzdorný materiál na výrobu slévárenských forem.

Některé **chromany a dichromany** slouží jako důležitá oxidační činidla, v organické chemii se používá např. *Jonesova oxidace* sekundárních alkoholů na ketony dichromanem draselným v kyselém prostředí. **Chroman draselný** je hlavní součástí detekčních trubiček na alkohol. Dichroman amonný $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a **trichroman amonný** $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ se omezeně využívají v pyrotechnice. **Chromité soli** se využívají v koželužství při chromočinění kůží. Zajímavou sloučeninou chromu je snadno připravitelný **chlorid chromylu** CrO_2Cl_2 , který ve směsi s některými běžnými látkami poskytuje zajímavé pyrotechnické efekty.



Rozpustné sloučeniny šestimocného chromu patří mezi významně toxické látky a jsou zařazeny mezi karcinogeny. Dichromany jsou podle zákona v ČR klasifikovány jako vysoce toxické.



Molybden

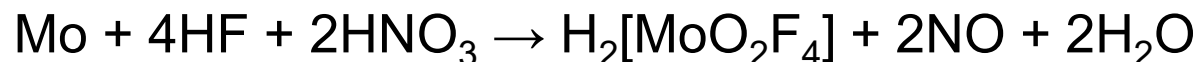
= stříbrobílý, lesklý, značně tvrdý kov. Je znám i v šedé práškové formě.

Molybden je chemicky značně odolný prvek. Za normální teploty reaguje kompaktní kovový molybden pouze s fluorem za vzniku fluoridu molybdenového MoF_6 , s ostatními prvky reaguje pouze za vysokých teplot. Práškový molybden je podstatně reaktivnější, s chlorem se slučuje na chlorid molybdeničný MoCl_5 již za teploty 40°C , s bromem se slučuje za vzniku bromidu molybdenitého MoBr_3 . S oxidem uhelnatým probíhá reakce při teplotě 200°C za vzniku hexakarbonylu $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$. S dusíkem se přímo neslučuje, s amoniakem tvoří nitridy Mo_2N a MoN .

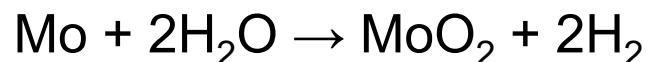
V hydroxidech ani běžných kyselinách se nerozpouští, reakce molybdenu s kyselinou dusičnou probíhá zvolna za vzniku oxidu molybdenového:



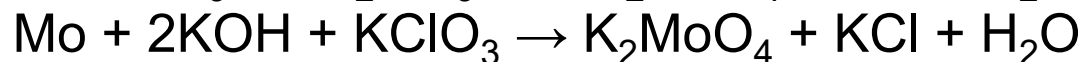
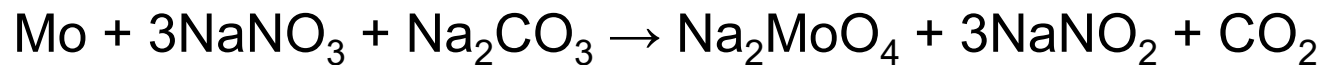
Molybden se nejlépe rozpouští ve směsi koncentrované kyseliny fluorovodíkové a horké koncentrované kyseliny dusičné, reakce probíhá za vzniku komplexní kyseliny:



Reakce molybdenu s vodní párou probíhá při teplotě nad 700°C :



Molybden velmi snadno reaguje s taveninami dusičnanů, chlorečnanů nebo peroxidů alkalických kovů, produktem reakce jsou alkalické molybdenany:



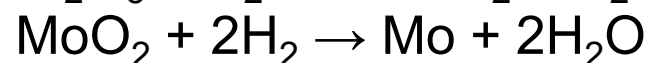
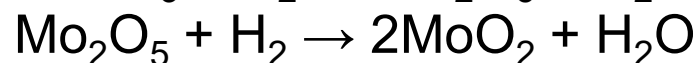
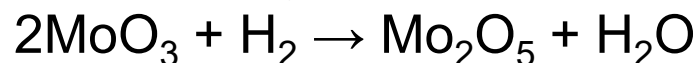
Ve sloučeninách vystupuje molybden v oxidačních stavech II až VI. Vyznačuje se silnou afinitou ke kyslíku, kromě oxidů běžného složení tvoří i přechodné oxidy se zajímavou strukturou - Mo_9O_{26} , Mo_8O_{23} nebo $\text{Mo}_{17}\text{O}_{47}$ a řadu dalších.

Od oxidu molybdenového MoO_3 se odvozují molybdenany $[\text{MoO}_4]^{2-}$. Molybdenany v kyselém prostředí snadno přecházejí na složité molybdenany, např. molybdenan sodný Na_2MoO_4 působením kyseliny sírové postupně přechází na heptamolybdenan $\text{Na}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, oktamolybdenan $\text{Na}_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$ a dokonce i na hexatriakontamolybdenan oktasodný $\text{Na}_8\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}$.

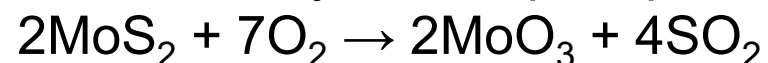
Existují však mnohem exotičtější sloučeniny molybdenu, např. působením hydroxylaminu NH_2OH na okyselený roztok molybdenanu amonného za vysokých teplot je možné získat sloučeninu $(\text{NH}_4)_{25}[\text{Mo}_{154}\text{O}_{420}(\text{NO})_{14}(\text{H}_2\text{O})_{70}]$. Působením hydroxylaminu a některých solí vanadylu je možné získat $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_{57}\text{V}_6\text{O}_{183}(\text{NO})_6(\text{H}_2\text{O})_{18}]$.

V přírodě se molybden nejčastěji vyskytuje v minerálech **molybdenit** MoS_2 , **wulfenit** PbMoO_4 nebo **powellit** CaMoO_4 .

Výroba molybdenu se provádí redukcí oxidu molybdenového vodíkem ve fluidní peci. Redukce oxidu molybdenového probíhá postupně v jednotlivých teplotních pásmech pece ve třech krocích při teplotách 400 až 1100°C. Postupný průběh redukce znázorňují rovnice:



Produktem redukce je práškový molybden, který se slinováním při teplotě 2400°C převádí do kovové podoby. Oxid molybdenový potřebný k redukcí se připravuje oxidačním pražením molybdenitu při teplotě okolo 700°C:



Z výpražku se těkavý oxid molybdenový odděluje destilací při teplotě 1000°C, nebo vylouhovaním ve vodném roztoku amoniaku, v tomto případě nejprve vznikne rozpustný molybdenan amonný, ze kterého hydrolyzou vznikne kyselina molybdenová. Kyselina molybdenová se termickým rozkladem převede na oxid o vysoké čistotě.

Dalším způsobem přípravy oxidu molybdenového je alkalické tavení molybdenitu v plamenné peci za přítomnosti uhličitanu sodného. Reakcí vzniká molybdenan sodný, který se rozkládá koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou za vzniku oxidu molybdenového.

Pro technické účely se molybden připravuje aluminotermicky jako slitina se železem - feromolybden. Kompaktní molybden o velmi vysoké čistotě se připravuje elektrolýzou eutektické taveniny NaCl, KCl a K_3MoCl_6 . Elektrolýzou MoO_3 rozpuštěného při teplotě $1000^\circ C$ v tavenině $Na_4P_2O_7$, $Na_2B_4O_7$ a NaCl se připravuje čistý práškový molybden.

Molybden nalézá široké uplatnění zvláště v metalurgii pro výrobu speciálních magnetických, rychlořezných a kyselinovzdorných ocelí. Vysokopevné ocele s přísadou molybdenu se využívají zejména ve zbrojním průmyslu. Molybdenové dráty se používají v žárovkách jako nosiče žhavicích vláken a pro výrobu topných odporů do elektrických pecí.

Sulfid MoS_2 se ve směsi s grafitem nebo syntetickými oleji používá jako průmyslové plastické mazivo.

Molybdenan amonný $(NH_4)_2MoO_4$ je důležité analytické činidlo pro důkaz kyseliny fosforečné (*molybdenová soluce*).

Disilicid $MoSi_2$ slouží k výrobě žáruvzdorné keramiky a topných těles.

Oxid molybdenový MoO_3 a oxid molybdeničitý MoO_2 se používají jako katalyzátory některých organických reakcí.

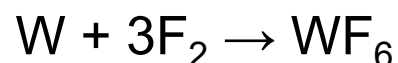
Dimerní chlorid molybdeničitý Mo_2Cl_{10} se používá jako chlorační činidlo v organické chemii.

Hexakarbonyl molybdenu $Mo(CO)_6$ je důležitým činidlem v chemii organokovových sloučenin.

Wolfram

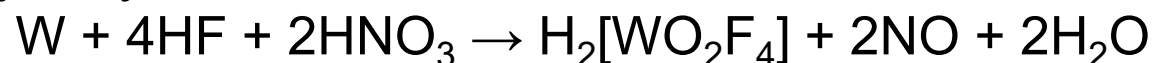
= bílý lesklý kov, který se vyznačuje značnou chemickou odolností. Wolfram je po chromu druhý nejtvrdší kov a má nejvyšší teplotu tání ze všech kovů.

Za laboratorní teploty reaguje pouze s fluorem za vzniku fluoridu wolframového WF_6 :

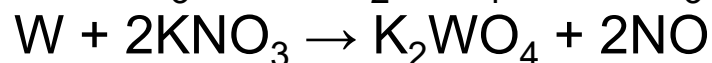
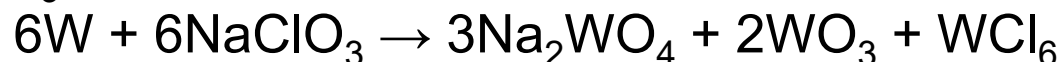


S chlorem reaguje za vzniku chloridu wolframového WCl_6 až za teploty nad $500^\circ C$, se sírou a selenem se slučuje až při teplotách nad $800^\circ C$. S oxidem uhelnatým reaguje práškový wolfram již při teplotě $200^\circ C$ za vzniku hexakarbonylu $[W(CO)_6]$.

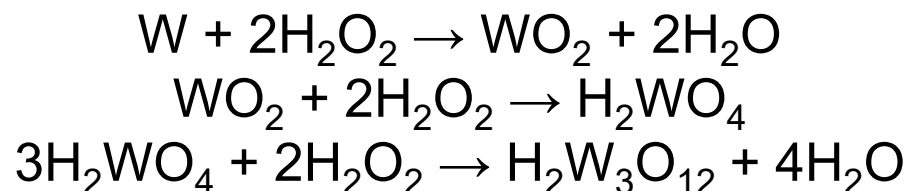
Kompaktní kovový wolfram nereaguje s běžnými kyselinami, s lučavkou královskou a koncentrovanou kyselinou dusičnou reaguje velmi pomalu a pouze na svém povrchu. Nejlepším rozpouštědlem wolframu je horká směs koncentrovaných kyselin dusičné a fluorovodíkové:



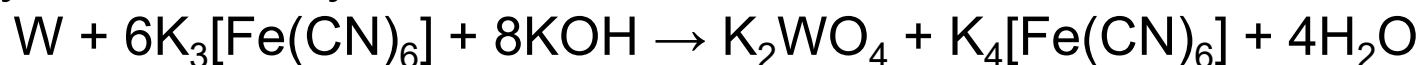
Velmi ochotně reaguje s alkalickými oxidačními taveninami, např. $NaClO_3$, Na_2O_2 nebo KNO_3 za vzniku wolframanů:



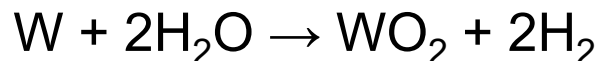
S peroxidem vodíku reaguje práškový wolfram již za normální teploty:



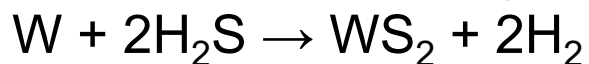
V alkalickém prostředí ochotně probíhá reakce wolframu s hexakynoželezitany:



Wolfram je i za normální teploty silně korodován vodným roztokem chloridu železitého nebo amoniaku a amoniakálními roztoky dvoumocné mědi. Při teplotě 600°C probíhá reakce wolframu s vodní párou:



Při teplotě nad 400°C se wolfram snadno slučuje se sirovodíkem:



Ve sloučeninách vystupuje wolfram nejčastěji v oxidačním stupni VI obvykle ve formě wolframanů $[\text{WO}_4]^{-2}$, méně často se vyskytuje jako kation W^{6+} . Sloučenin, ve kterých se vyskytuje šestimocný wolfram ve formě kationu je známo pouze několik, jedná se zejména o fluorid, chlorid, bromid, sulfid a oxid. Kromě běžných oxidů WO_3 a WO_4 vytváří také oxidy poněkud exotických struktur W_4O_{11} nebo $\text{W}_{10}\text{O}_{29}$.

Wolfram má silný sklon k tvorbě komplexních aniontů (*parawolframany*) se zajímavou strukturou a ještě zajímavějšími názvy. Postupnou kondenzací wolframanů v kyselém prostředí mohou vznikat např.

henikosaoxohydrogenhexawolframany $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{-5}$,

ditetrakontaoxidihydrogendodekawolframany $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{-10}$ nebo

tetrakontaoxidihydrogendodekawolframany $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{-6}$.

Parawolframammonný $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ slouží k přípravě téměř všech dalších sloučenin wolframu.

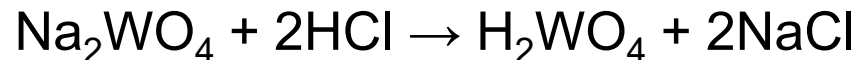
Nejdůležitější wolframové rudy jsou **wolframit** $(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4$, **ferberit** FeWO_4 , **hübnerit** MnWO_4 , **scheelit** CaWO_4 a **stolzit** (raspit) PbWO_4 .

Technologie výroby wolframu se skládá ze dvou základních kroků, nejprve probíhá poměrně složitá příprava a rafinace kyseliny wolframové, poté následuje redukce oxidu wolframového na práškový wolfram. Výroba kyseliny wolframové z wolframitu, hübneritu a příbuzných rud začíná flotací a magnetickou separací. Vzniklý rudný koncentrát se nejprve oxidačně praží, pražením se odstraní hlavní příměsi síry a arsenu. Následuje loužení kyselinou sírovou, při kterém se odstraňují další nečistoty, zejména fosfor.

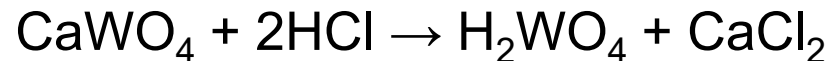
Dalším krokem je tavení rudného koncentrátu se sodou nebo hydroxidem sodným v plamenné peci při teplotě 800-900°C. Při alkalickém tavení vzniká rozpustný wolframan sodný:



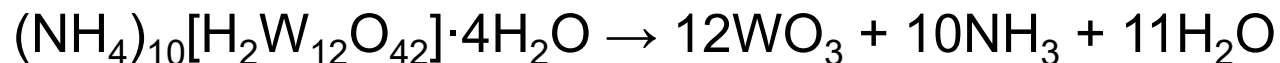
Wolframan sodný se vylouží vodou a podrobí se působení koncentrované kyseliny chlorovodíkové za vzniku žluté sraženiny kyseliny wolframové:



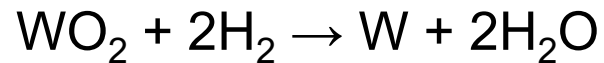
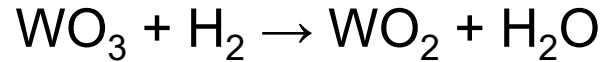
Technologie výroby kyseliny wolframové ze sheelitu je podstatně jednodušší, není nutno používat alkalické tavení, na rudný koncentrát se působí koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou, produktem je přímo kyselina wolframová:



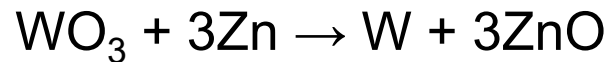
Vysrážená surová kyselina wolframová obsahuje značný podíl železa i dalších nečistot a k získání čistého oxidu wolframového se musí se rafinovat. Obvykle se reakcí s vodným roztokem amoniaku připraví parawolframan amonný $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]$, který se čistí frakční krystalizací. Překrystalizovaný parawolframan se termickým rozkladem převede na čistý oxid wolframový:



Posledním krokem při výrobě wolframu je redukce čího oxidu na práškový wolfram. Jako redukční činidlo se používá vodík, uhlík nebo zinek. Redukce oxidu wolframového vodíkem probíhá ve dvou stupních:



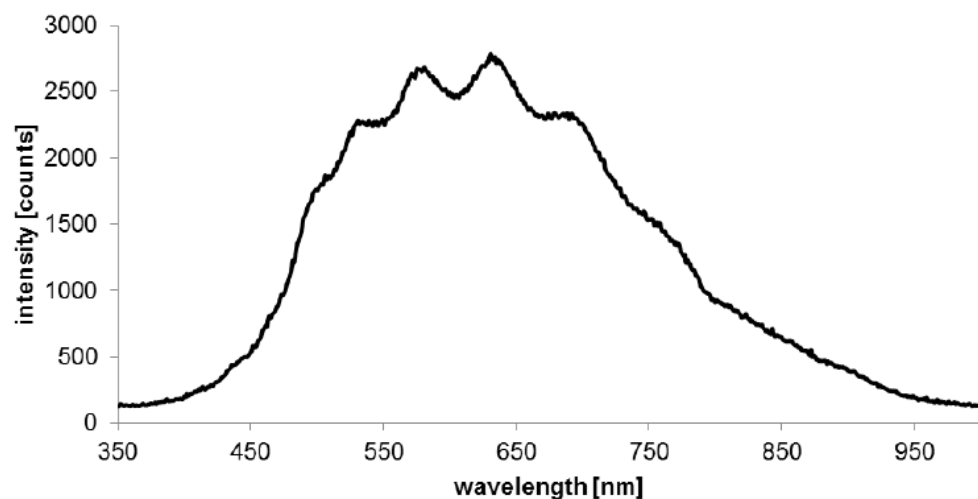
První reakce probíhá v rozmezí teplot 500-700°C, druhý stupeň redukce probíhá za teploty 1000-1100°C. Redukce oxidu wolframového uhlíkem se provádí v niklových kelímcích při teplotě 1300-1400°C, redukce práškovým zinkem probíhá v redukční atmosféře vodíku nebo oxidu uhelnatého při teplotě 800°C podle rovnice:



Vzniklý oxid zinečnatý se z reakční směsi odstraní promýváním kyselinou chlorovodíkovou.

Práškový wolfram se slinováním ve vodíkové atmosféře při teplotě 3000°C a kováním převádí na kompaktní kovový wolfram nebo se z něj střídavým působením kyseliny chlorovodíkové a hydroxidu sodného připravuje koloidní wolfram. Pro běžné technické využití se wolfram obvykle připravuje ve formě slitiny se železem jako **ferowolfram**.

Žárovka funguje na principu zahřívání tenkého, obvykle **wolframového** vodiče elektrickým proudem, který jím protéká. Při vysoké teplotě vlákno žárovky září především v infračervené oblasti, zčásti i ve viditelném světle.



Wolfram nejlépe odolává vysokým teplotám. Aby vlákno neshořelo, je umístěno ve skleněné baňce. U standardních žárovek do 15 W je obvykle baňka vakuovaná, u silnějších žárovek je plněná směsí dusíku a argonu, řidčeji také kryptonem nebo dokonce xenonem. Tyto náplně umožňují vyšší provozní teploty vlákna, omezují jeho stárnutí rozprašováním nebo odpařováním.

Pseudoslitina wolframu s chromem připravená metodami práškové metalurgie slouží k výrobě rychlořezných ocelí. Pro svou značnou hustotu a vhodné mechanické vlastnosti se wolfram spolu s ochuzeným uranem používá ke konstrukci průbojných protipancéřových projektilů a nachází i další rozsáhlé využití ve zbrojní výrobě.

Těžké slitiny na bázi wolframu se používají ke konstrukci rotorů gyroskopů, rotačních regulátorů nebo vyvažovacích prvků listů vrtulníkových rotorů. Hodnota koeficientu tepelné roztažnosti wolframu je velice blízká koeficientu tepelné roztažnosti tvrzeného skla, wolfram se proto používá ke konstrukci těsnění sklo-kov ve výkonných světelných zdrojích.

Wolframan barnatý BaWO_4 a **wolframan zinečnatý** ZnWO_4 se používají jako bílé pigmenty, **kyselina wolframová** jako žlutý pigment, **wolframan sodný** Na_2WO_4 se používá pro nehořlavé úpravy textilu.

Wolframan vápenatý CaWO_4 má luminoformní vlastnosti, používá se k výrobě zářivek.

Velmi tvrdý **karbid** W_2C spolu s kobaltem tvoří známou tvrdou slitinu **vidium**.

Sulfid wolframičitý WS_2 je využíván jako katalyzátor při hydrokrakování a jako průmyslové mazivo. Jako průmyslové mazivo je využíván také **selenid wolframičitý** WSe_2 .

Oxid wolframový na křemelině je katalyzátorem při výrobě ethanolu přímou hydratací ethylenu.

Karbid wolframu WC se používá k výrobě obráběcích nástrojů, hrotů per a k výrobě protipancéřové munice, jako účinný reflektor neutronů se používá v jaderné technice.

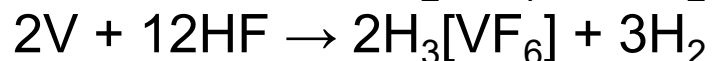
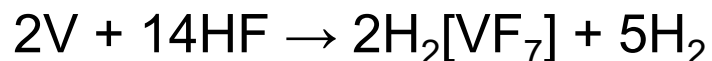
Fluorid wolframový WF_6 je důležitou látkou při výrobě polovodičů.

Hexakarbonyl wolframu $[W(CO)_6]$ se používá jako katalyzátor polymerace olefinů a k pokovování keramiky.

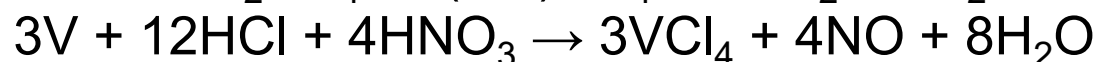
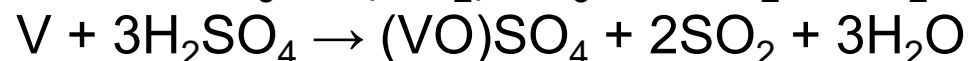
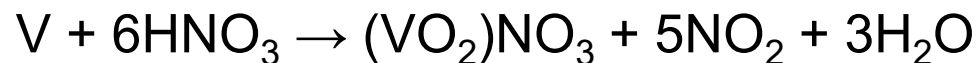
Borid W_2B_5 a silicid WSi_2 se používají jako ochranné povlaky na břity obráběcích nástrojů a na namáhané strojní součásti.

Vanad

ocelově šedý, výjimečně tvrdý kov. Vanad je prvek na vzduchu stálý, nereaguje s vodou, hydroxidy ani se zředěnými kyselinami. Vanad je značně odolný proti korozivním účinkům mořské vody, práškový vanad je na vzduchu pyroforní. Dobře se rozpouští se v kyselině fluorovodíkové. Reakce vanadu s kyselinou fluorovodíkovou probíhá za vzniku komplexní kyseliny heptafluorovanadičné a vývoje vodíku, reakcí s horkou koncentrovanou kyselinou vznikne komplexní kyselina trihydrogenhexafluorovanaditá:



Vanad reaguje i s horkou koncentrovanou kyselinou dusičnou, sírovou a lučavkou královskou:



S kyslíkem vytváří zásaditý oxid VO a amfoterní oxidy V_2O_3 , VO_2 a V_2O_5 , s vodíkem tvoří hydrid se zajímavým vzorcem $VH_{0,71}$, s halogeny reaguje za vzniku těkavých a snadno hydrolyzujících halidů VF_5 , VCl_4 , VBr_3 a VI_3 .

Reakcí V_2O_5 s alkalickými roztoky vznikají barevné alkalické polyvanadičnany $[V_3O_9]^{9-}$, $[V_4O_{12}]^{4-}$, $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ a další. Reakcí oxidu vanadičného s kyselinami vznikají soli vanadylu.

Vodné roztoky solí vanadu jsou obvykle různě zbarvené. Pestrá barevnost vodných roztoků sloučenin vanadu je způsobena tvorbou barevných hydratovaných iontů. Pro dvoumocný vanad je typická tvorba fialových iontů $[V(H_2O)_6]^{2+}$, trojmocný vanad obvykle vytváří zelené kationty $[V(H_2O)_6]^{3+}$, čtýřmocný vanad tvoří modré $[VO(H_2O)_5]^{2+}$.

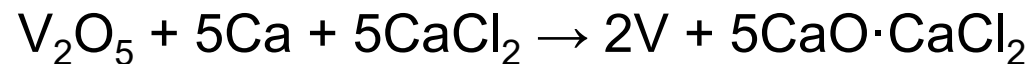
Pětimocný vanad v roztocích vytváří celou řadu iontů v závislosti na pH. V alkalickém prostředí tvoří fialové $[V(O_2)_4]^{3-}$, v neutrálním prostředí žluté $[VO_2(O_2)_2]^{3-}$ a v kyselém prostředí červené $[VO(O_2)]^+$. Vanadnaté a vanadité sloučeniny jsou redukční činidla a snadno se oxidují, sloučeniny vanadu v ox. stavech IV a V jsou stabilní.

Vanad tvoří i sloučeniny ve kterých se vyskytují v záporném oxidačním stavu - **vanadidy**. Známý je např. hexakarnonylvandid sodný $Na[V(CO)_6]$.

V přírodě se vanad nalézá ve více než 200 různých nerostech, pro průmyslové využití mají největší význam tyto rudy vanadu: **patronit** VS_4 , **vanadinit** $Pb_5(VO)_4Cl$, **sulvanit** $3Cu_2S \cdot V_2S_5$, **karnotit** $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$ a **coulsonit** FeV_2O_4 .

Vanad se nejčastěji vyrábí z odpadů při výrobě železa - strusky, nebo z patronitu. Po technické účely se nejčastěji vyrábí slitina vanadu se železem - **ferovanad**.

Princip výroby vanadu ze železné strusky spočívá v **oxidačním pražení strusky** za přítomnosti Na_2CO_3 nebo NaOH při teplotě okolo 850°C . Vanad tvoří rozpustný vanadičnan sodný NaVO_3 , ze kterého okyselením vzniká oxid vanadičný V_2O_5 . Čistý vanad se vyrábí kalciotermickou redukcí oxidu vanadičného směsí kovového vápníku a chloridu vápenatého při teplotě $900-950^\circ\text{C}$ za zvýšeného tlaku (*postup McKechnie - Seybair*):

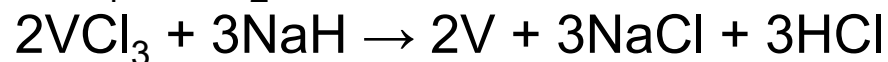
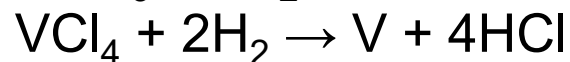
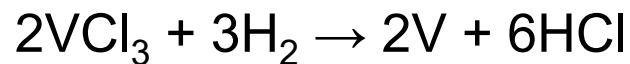


Při výrobě vanadu z patronitu se provádí **tavení rudy v plamenové peci** s přísadou tavidel. Při tom se specificky těžší příměsi usadí, zatímco vanad přechází do strusky, ze které se ve formě ferovanadu získává aluminotermicky.

Postupuje se tak, že se struska obsahující vanad smísí se zrněným hliníkem a železem za přísady tavidel (*kazivce a boraxu*), zahřívá se v kelímcích nebo v šachtové peci do červeného žáru a pak se směs zapálí



Laboratorní příprava velmi čistého vanadu se provádí redukcí chloridu vanaditého nebo vanadičitého vodíkem nebo hydridem sodným:



Největší využití nachází vanad v metalurgii. V množství 0,1 až 0,2 % se přidává do oceli a litiny pro zvýšení pevnosti a pružnosti. Slouží také k výrobě permanentních magnetů.

Významné je použití **oxidu V_2O_5** jako katalyzátoru při výrobě kyseliny sírové kontaktním způsobem, při výrobě anhydridu kyseliny ftalové oxidací naftalenu nebo při výrobě antrachinonu oxidací antracenu.

Oxid vanaditý V_2O_3 je velmi účinným katalyzátorem řady hydrogenačních reakcí.

Chlorid vanadnatý VCl_2 se používá jako silné redukční činidlo v organické chemii.

Chlorid vanaditý VCl_3 a **bromid vanaditý VBr_3** vytváří s vodním roztokem kyseliny mekonové intenzivní temně červené zbarvení a využívají se proto jako analytická činidla k důkazu opia.

Chlorid vanadičitý VCl_4 se jako katalyzátor polymerace alkenů využívá v gumárenství.

Fluorid vanadičný VF_5 se jako silné fluorační činidlo používá v organické chemii.

Vanadičnan amonný NH_4VO_3 je katalyzátorem při výrobě kyseliny adipové oxidací cyklohexanolu.

Karbid vanadu VC se používá k výrobě žáruvzdorných materiálů.

Nitridy vanadu VN a V_2N slouží k povrchové úpravě mechanicky namáhaných strojních součástí.

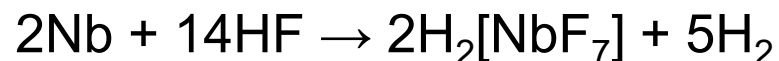
Síran vanadylu (2+) $VOSO_4$ a **chlorid vanadylu (3+)** $VOCl_3$ se používají jako laboratorní činidla.

Všechny rozpustné sloučeniny vanadu jsou jedovaté.

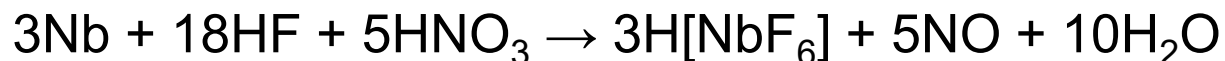


Niob

= šedý, středně tvrdý kov. Niob nereaguje s alkalickými hydroxidy ani s minerálními kyselinami. Reaguje pouze pomalu s kyselinou flourovodíkovou, produktem reakce niobu s HF je komplexní kyselina heptafluoroniobičná a vodík:



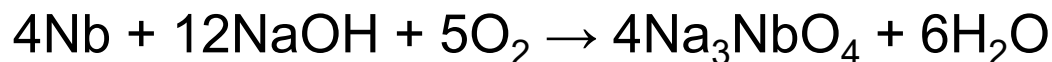
Reakce niobu se směsí koncentrovaných kyselin flourovodíkové a dusičné probíhá za vzniku komplexní kyseliny hexafluoroniobičné:



Práškový niob reaguje s roztoky alkalických hydroxidů:



Za teplot nad 500°C reaguje s taveninami alkalických hydroxidů za vzniku alkalických niobičnanů:



Korozi vzdušným kyslíkem podléhá teprve při teplotě nad 500°C. Za normální teploty se přímo slučuje pouze s fluorem, za vyšších teplot reaguje s chlorem, sírou a selenem. Ve sloučeninách vystupuje niob nejčastěji jako pětimocný. Sloučeniny niobu v dalších oxidačních stavech nejsou příliš rozšířené, obvykle se jedná pouze o chloridy a oxidy.

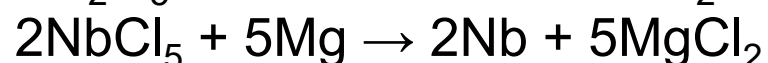
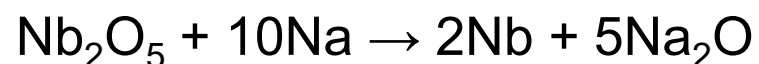
Ze všech známých prvků má niob nejvyšší bod supravodivosti - 9,25 K, niob je supravodič II. typu. Jemně rozptýlený práškový niob je explozivní a pyroforní.

V přírodě se niob nalézá v různých nerostech, vždy současně s tantalem, v malé míře doprovází některé cínové rudy (kassiterit). Nejdůležitějšími minerály niobu jsou **tantalit** $(\text{Mg,Fe})(\text{Ta,Nb})_2\text{O}_6$, **kolumbit** $\text{Fe}^{2+}\text{Nb}_2\text{O}_6$ a **fergusonit** $(\text{Ce,La,Nd,Y})\text{NbO}_4$, ale rozhodující význam pro průmyslovou těžbu má dnes brazilský **pyrochlor** $(\text{Ca,Na})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH,F})$.

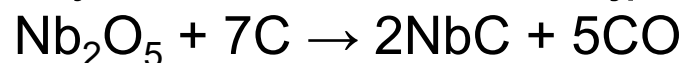
Průmyslová **výroba niobu z tantalitu** se provádí společně s výrobou tantalu. Na rudný koncentrát se působí horkou směsí kyseliny fluorovodíkové a sírové, niob a tantal přecházejí do roztoku jako komplexní fluoridy $\text{H}_2[\text{NbOF}_5]$ a $\text{H}_2[\text{TaF}_7]$. Separace obou kovů se provádí frakční krystalizací (*de Marignacův proces*) nebo častěji selektivní extrakcí cyklohexanolem nebo metylizobutylketonem. Z rozpouštědel se ve vodném prostředí niob vysráží přidávkou fluoridu draselného jako nerozpustný oxopentafluoroniobát draselný $\text{K}_2[\text{NbOF}_5]$.

Stále větší význam dnes získává o mnoho jednodušší **výroba niobu z pyrochloru**, při které není nutná složitá separace tantalu. Po rozpuštění v kyselině fluorovodíkové se z roztoku niob vyloučí působením vodného roztoku amoniaku jako nerozpustný oxid niobičný. Pyrochlor se také zpracovává Krollovou metodou, tj. chlorací, při které niob přechází na chlorid niobičný s jeho následnou redukcí pomocí hořčíku. V minulosti se menší množství niobu získávalo také ze strusky po výrobě cínu z některých druhů asijských cínových rud.

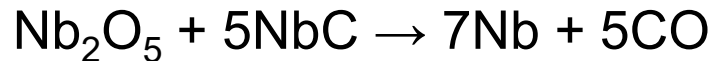
Čistý **kovový niob** se získává tavnou elektrolýzou směsi $K_2[NbOF_5]$ a NaCl, redukcí oxidu niobičného sodíkem nebo redukcí chloridu niobičného hořčíkem:



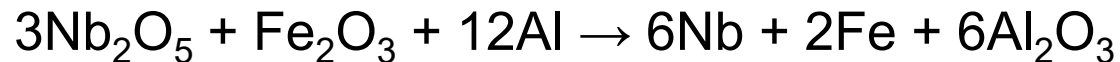
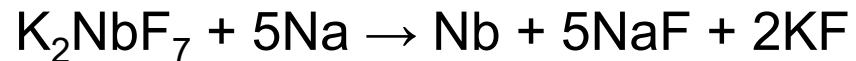
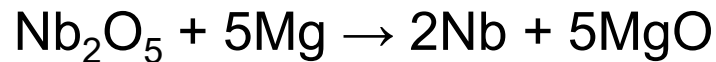
Mezi další způsoby výroby kovového niobu patří redukce oxidu niobičného uhlíkem, která se provádí při teplotě 1600-1800°C v indukční nebo odporové elektrické peci. Pracuje se za vysokého vakua. Vstupní surovinou jsou pelety vyrobené slisováním stechiometrického množství oxidu niobičného a sazí. Jako pojivo se používá obvykle cukr nebo kafr. Nejprve probíhá reakce:



Po vychlazení se pelety s obsahem karbidu rozemelou na prášek, po smísení s dalším podílem oxidu se opět peletují. Ve vysokofrekvenční elektrické peci při teplotě 2100°C a ve vakuu probíhá reakce:



Práškový niob se vyrábí **redukcí** oxidu niobičného **kovovým hořčíkem**, redukcí heptafluoroniobičnanu draselného K_2NbF_7 **sodíkem**, technický niob pro legování ocelí (*feroniobium*) se vyrábí **aluminotermickou redukcí** směsi oxidu niobičného a oxidu železitého:



Niob je důležitou feritotvornou přísadou do legovaných ocelí, díky své afinitě k uhlíku zabraňuje vzniku karbidů chromu v oceli a tím omezuje tvorbu mezikrystalické koroze. Niobové nerezavějící oceli s 0,5 - 1 % Nb jsou žáruvzdorné a korozivzdorné a zhotovují se z nich lopatky plynových turbín a proudových motorů. Z ocelí s obsahem 1 až 4 % Nb se vyrábí tvrdé břity obráběcích nástrojů. Niob je hlavní složkou slitin pro výrobu kardiostimulátorů, kostních implantátů, nebo kontejnerů na radioaktivní odpad a pro výrobu chladících potrubí pro jaderné reaktory chlazené kapalným sodíkem nebo draslíkem.

Niob a jeho sloučeniny nachází uplatnění zejména ve sklářství.

V malém množství se ve formě **oxidu niobičného** Nb_2O_5 přidává ke sklovině při výrobě některých druhů optického skla.

Fluorid niobičný NbF_5 slouží jako katalyzátor rozkladu kovových hydridů, využívaných k usklaňování vodíku, velice tvrdý **karbid niobu** NbC se používá k výrobě řezných nástrojů.

Nitrid niobitý NbN slouží k výrobě detektorů fotonů a infračerveného záření.

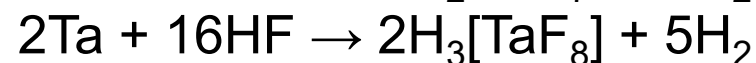
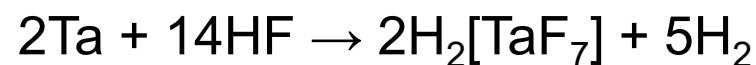
Některé slitiny a sloučeniny niobu se používají k výrobě supravodivých materiálů. Mezi supravodiče patří např. slitiny niobu s titanem nebo zirkoniem. Ze sloučenin mají supravodivé vlastnosti např. Nb_3Sn , Nb_3Al a Nb_3Ge .

Tantal

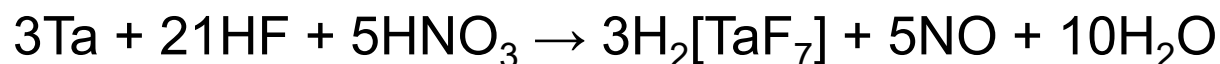
= platinově šedý, značně tvrdý, neobyčejně tažný kov. Má mimořádnou chemickou odolnost, za normální teploty reaguje pouze s fluorem, při vysokých teplotách se přímo slučuje i s chlorem a sírou.

Ve sloučeninách vystupuje tantal téměř výhradně jako pětimocný, ze sloučenin tantalu v nižším mocenství jsou obvyklé pouze chloridy.

Kompaktní kovový tantal se nerozpouští v žádné minerální kyselině, nereaguje ani s alkalickými hydroxidy. Pomalu reaguje pouze s kyselinou fluorovodíkovou, produktem reakce tantalu se zředěnou HF je komplexní kyselina heptafluorotantaličná a vodík, s koncentrovanou kyselinou fluorovodíkovou tantal reaguje za vzniku komplexní kyseliny trihydrogenoktafluorotantaličné:



Nejlépe se však rozpouští ve směsi koncentrovaných kyselin fluorovodíkové a dusičné:



V přírodě se tantal nachází jako ryzí kov a v minerálech **tantalit** $(\text{Fe,Mn})\text{Ta}_2\text{O}_4$, **kolumbit** $(\text{Fe,Mn})(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$ a **niobit** vždy v doprovodu niobu.

Coltan je průmyslový název kolumbitu-tantalitu, matně černé rudy, ze které se získávají prvky niob a tantal. Coltan se ve velkých množstvích nachází v Kongu, kde se odhaduje 80 procent celosvětových zásob.

K jeho získávání jsou v Kongu různými ozbrojenými skupinami využíváni vesničané, četně dětí. Takto vytěžený coltan se často ze země pašuje.



Při rafinaci se z coltanu stává teplotně odolný prášek s vysokou permitivitou. Tantal z coltanu je důležitou součástí při výrobě kondenzátorů, používaných při výrobě malých elektronických součástek, zejména mobilních telefonů, notebooků a ostatních elektronických přístrojů.

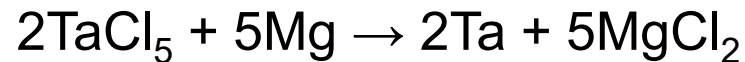
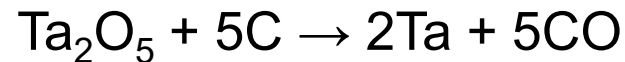
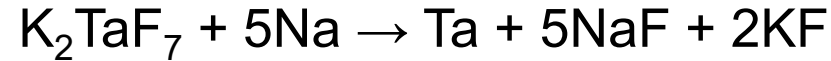
Výroba tantalu a niobu se provádí dvěma základními způsoby, obvyklejší je **hydrometalurgický postup**, který spočívá v loužení rudného koncentrátu horkou směsí kyseliny flourovodíkové a sírové. Méně používaný je **pyrometalurgický postup**, který se provádí tavením rudného koncentrátu s hydroxidy alkalických kovů, sodou nebo potaší.

V prvním případě přechází tantal a niob do roztoků, z nichž krystalizují komplexní fluoridy K_2TaF_7 a K_2NbF_7 . V druhém případě vznikají alkalické niobičnany a tantaličnany Na_5NbO_5 a Na_5TaO_5 , ze kterých působením kyseliny chlorovodíkové vznikají hydratované oxidy $Ta_2O_5 \cdot xH_2O$ a $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$.

K separaci jednotlivých kovů se v minulosti používal de Marignacův krystalizační postup, který využíval rozdílné rozpustnosti komplexních fluoridů ve vodě, v současnosti se v průmyslovém měřítku k oddělení tantalu a niobu využívá selektivní kapalinová extrakce do organických rozpouštědel nebo se k separaci obou kovů využívá iontomeničů.

Menší množství tantalu se získává z odpadních strusek po výrobě cínu z některých druhů asijského kasiteritu.

Kovový tantal se získává elektrolýzou taveniny K_2TaF_7 , redukcí K_2TaF_7 sodíkem, vakuovou redukcí $Ta_2O_5 \cdot xH_2O$ uhlíkem za vysokých teplot nebo Krollovou metodou redukcí chloridu tantaličného hořčíkem v elektrické peci:



Tantal se používá k výrobě elektrických kondenzátorů, chirurgických nástrojů a vláken elektronek. V některých případech tantal nahrazuje platinu. Slitiny legované tantalem se používají ke konstrukci tepelně a chemicky namáhaných zařízení pro petrochemii, spřádací trysky, plynové turbíny, jadernou energetiku a metalurgii kovů vzácných zemin.

Směsný **karbid TaC-ZrC** má nejvyšší teplotu tání ze všech doposud známých látek (*přes 4000 °C*).

Oxid tantaličný Ta_2O_5 se používá jako přísada pro zvýšení indexu lomu při výrobě optického skla.

Tantaličnan lithný $LiTaO_3$ má piezoelektrické vlastnosti a slouží se ke konstrukci elektromechanických filtrů s povrchovou akustickou vlnou (*SAW filtr*), které se používají v elektrotechnice a slouží k výrobě senzorů termokamer.

Směsné karbidy TaNbC, WTiTaC a WTiTaNbC se používají na výrobu řezných nástrojů a k povrchové úpravě zubů rýpadel a pracovních ploch průmyslových mlýnů a drtičů.

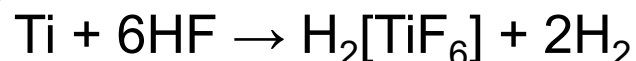
Fluorid tantaličný TaF₅ a **chlorid tantaličný TaCl₅** katalyzují alkylační reakce.

Borid Ta₃B₄ je extrémně tvrdý (*Vickers 30 GPa*) a odolný oxidaci a minerálními kyselinami do teploty 700°C, používá se pro povrchovou úpravu tepelně a chemicky namáhaných dílů. Intermetalická sloučenina tantalu a hliníku **TaAl₃** slouží k povrchové úpravě zrcadel pracujících v IR oboru spektra.

Stále populárnější je využití tantalu v klenotnictví, speciální využití nachází tantal při konstrukci pláště protipancéřové munice.

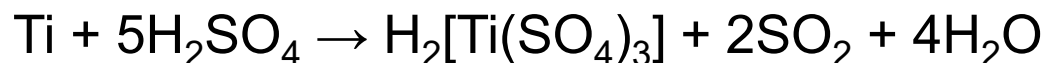
Titan

= kov ocelového vzhledu, velmi tvrdý a křehký. Na vzduchu je titan stálý, s fluorem reaguje při 150°C za vzniku fluoridu titaničitého TiF_4 , s chlorem reaguje za vzniku chloridu titaničitého TiCl_4 až při teplotě 300°C, s ostatními nekovy se slučuje až za mnohem vyšších teplot. Má značnou afinitu k uhlíku a křemíku a snadno se slučuje na karbid TiC a silicid TiSi_2 , s dusíkem reaguje za vzniku nitridu TiN . Dobře rozpustný je v kyselině fluorovodíkové HF za vzniku komplexní kyseliny hexafluorotitaničité:

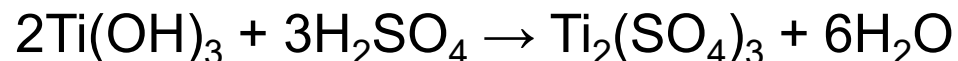


Pomalou reaguje se zředěnými horkými roztoky HCl a HBr za vzniku typicky světlefialově zbarveného komplexu hexaaquatitanitého $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

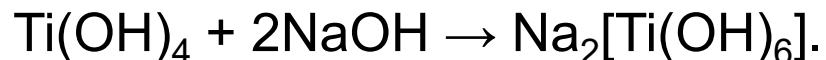
S kyselinou sírovou titan reaguje za vzniku komplexní kyseliny trisulfatotitaničité:



S kyslíkem tvoří oxid titanitý Ti_2O_3 a titaničitý TiO_2 . Hydroxid titanitý $\text{Ti}(\text{OH})_3$ je slabá zásada a reaguje s kyselinami za vzniku titanité soli:



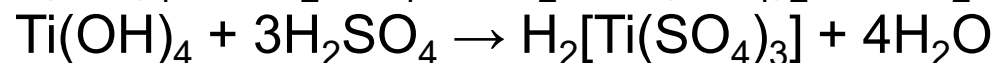
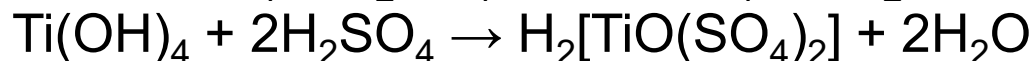
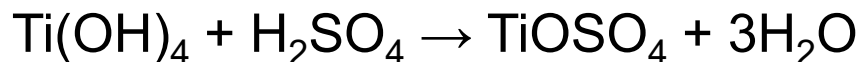
Naproti tomu hydroxid titaničitý $\text{Ti}(\text{OH})_4$ je výrazně amfoterní, s hydroxidy alkalických kovů reaguje za vzniku alkalických hexahydroxytitaničitanů:



Naproti tomu hydroxid titaničitý $\text{Ti}(\text{OH})_4$ je výrazně amfoterní, s hydroxidy alkalických kovů reaguje za vzniku alkalických hexahydroxytitanátů:



S kyselinami reaguje za vzniku solí titanylu, s nadbytkem kyseliny tvoří komplexní kyselinu disulfatotitanylu nebo kyselinu trisulfatotitaničitou:



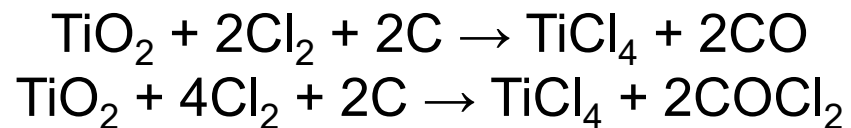
Patří mezi neušlechtilé kovy a snadno vytěsňuje ušlechtilé kovy z jejich solí. Titan má značný sklon k tvorbě komplexních sloučenin, ve kterých vystupuje obvykle s koordinačním číslem 6, méně často 4. Ve sloučeninách se titan vyskytuje nejčastěji jako čtyřmocný, sloučeniny trojmocného titanu jsou podstatně méně rozšířené, sloučenin dvoumocného titanu existuje pouze několik, např. oxid titanatý TiO a nestabilní halogenidy TiCl_2 , TiBr_2 , TiI_2 .

Sloučeniny titanu v oxidačních stavech +II a +III bývají obvykle zbarvené fialově či zeleně, sloučeniny čtyřmocného titanu jsou většinou bílé či bezbarvé. Komplexní sloučeniny mívají různá zbarvení.

V přírodě se titan vyskytuje značně rozptýlen, bývá obsažen téměř v každé půdě. Nejdůležitější rudy titanu jsou **ilmenit** FeTiO_3 (pokrývá 92% spotřeby), **rutil** (*anatas*, *brookit*) TiO_2 , **perovskit** CaTiO_3 a **titanit** CaTiSiO_5 .

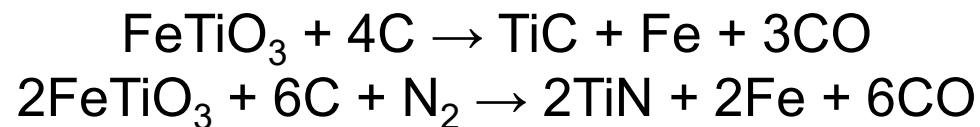
Průmyslová výroba titanu se provádí poměrně složitým, značně energeticky náročným procesem z chloridu TiCl_4 **redukcí roztaveným hořčíkem nebo sodíkem** (Krollův proces výroby titanu) nebo **aluminotermicky**. Chlorid titaničitý potřebný pro Krollův proces se připravuje chlorací rutilu nebo ilmenitu.

Pokud je surovinou *rutil* TiO_2 , je postup jednoduchý, ruda se smísí s uhlím v poměru 3:1, briketuje se a poté kalcinuje v redukční atmosféře při teplotě 700°C . Vlastní chlorace se provádí v elektricky vytápěné šachtové peci při teplotě $800\text{-}1200^\circ\text{C}$, průběh chlorace znázorňují rovnice:



Chlorid titaničitý vzniká v párách a poté kondenzuje jako nažloutlá kapalina. Před vlastním Krollovým procesem se chemicky čistí a destiluje.

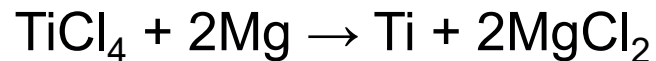
Jestliže se použije *ilmenit* FeTiO_3 , musí se nejprve provést jeho selektivní redukce v obloukové peci na surové železo, titan tvoří snadno chlorovatelný karbid, který přejde do strusky. Pokud se redukce ilmenitu provádí za přídavku vzduchu nebo amoniaku, přechází titan do snadno chlorovatelného nitridu. Průběh redukce ilmenitu zachycují rovnice:



Chlorace karbidu a nitridu vzniklých redukcí ilmenitu potom probíhá podle rovnic:



Krollův proces probíhá při teplotách 850 - 900 °C v železných nádobách v ochranné atmosféře helia nebo argonu. Průběh redukce chloridu titaničitého hořčíkem vyjadřuje rovnice:



Produktem je houbovitý titan, který se usazuje na stěnách kelímku. Nezreagovaný hořčík a vzniklý chlorid hořečnatý se odstraní promýváním kyselinou chlorovodíkovou nebo vakuovou destilací. Titanová houba se slisuje do tvaru elektrody, která se přetavuje v elektrické obloukové peci na kompaktní kov.

Modifikací původního Krollova postupu je **Maddexův-Eastwoodův postup**, který spočívá v redukcí plynného chloridu titaničitého kapalným hořčíkem za zvýšeného tlaku. Produktem je suspenze kovového titanu v tavenině chloridu hořečnatého. Suspenze z redukční pece kontinuálně odtéká do elektrické pece, kde dojde k odpaření nezreagovaného hořčíku a chloridu hořečnatého. Pro některé účely se používá slitina titanu se železem - ferotitan. Ferotitan se vyrábí redukcí rutilu a železné rudy uhlím.

Ve stádiu poloprovozních zkoušek je velice perspektivní a levná výroba titanu elektrolytickou redukcí. Tento postup je po svém objeviteli prof. Frayovi pojmenován jako **Frayův proces výroby titanu (FFC proces)**. Elektrolyzují se pelety TiO_2 , elektrolytem je tavenina CaCl_2 , katoda i anoda jsou z grafitu. Pracuje se s napětím 2,8-3,2 V za teploty 950-1000°C v inertní atmosféře. Redukčním činidlem je vápník vznikající na katodě. Elektrokalciotermická redukce oxidu titaničitého probíhá v několika stupních, při kterých jako meziprodukty postupně vznikají oxidy Ti_3O_5 , Ti_2O_3 a TiO .

Elektrolyzér pro elektrolytickou redukcí tvoří skloněná ležatá nádoba. Grafitová anoda tvoří víko a katoda dno elektrolyzéro. Do šikmé mezery mezi elektrodami se kontinuálně dávkuje válcovité pelety TiO_2 o průměru 5-10 mm a výšce 2-10 mm, které se gravitačně posunují po šikmém dně. V nejnižším místě nádoby se hromadí pelety vyredukovaného titanu, které se mechanickým dopravníkem nepřetržitě odstraňují.

Výhodou FFC procesu je zejména rychlost a jednoduchost celého postupu. Stejným způsobem se pokusně podařilo vyredukovat příslušné kovy i z Cr_2O_3 , Nb_2O_5 , ZrO_2 , Ta_2O_5 , WO_3 , CeO_2 . FFC procesem se také se podařilo připravit několik zajímavých intermetalických sloučenin, např. TiNi , TiAl_3 , Ni_3Al , TiNb , $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$, Ni_2MnGa .

Byly vyvinuty i další alternativní technologie výroby titanu, např. redukce chloridu titaničitého vodíkem, termický vakuový rozklad chloridu titanitého TiCl_3 na prvky, tavná elektrolýza $\text{K}_2[\text{TiF}_6]$ nebo redukce TiO_2 hydridem vápenatým.

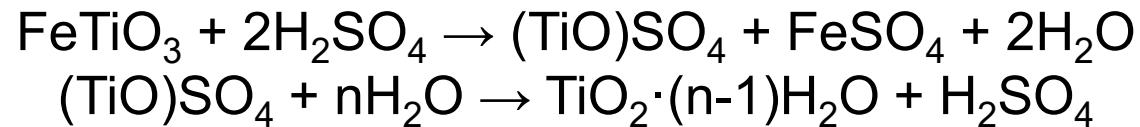
Titan se používá zejména jako přísada do speciálních **slitin**. Přídavek titanu podstatným způsobem ovlivňuje jejich mechanické vlastnosti. Slitiny titanu nalézají rozsáhlé využití jako konstrukční materiál zejména ve zbrojní výrobě nebo v chemickém průmyslu. Společně s borem je důležitou legurou hliníkových slitin, do kterých se přidává pro zjemnění struktury.

Ze sloučenin titanu má největší využití **oxid titaničitý** TiO_2 , který se pod názvem **titanová běloba** používá jako vydatný bílý pigment v řadě aplikací.

Pod označením E 171 se používá jako **potravinářské barvivo** k barvení žvýkaček, mléka, želé, džemů a krmiv pro zvířata. Další využití nalézá jako kalivo při přípravě **keramických glazur**.

Výroba titanové běloby se může provádět spalováním čistého chloridu titaničitého v proudu kyslíku při teplotách 900-1400°C nebo rozkladem ilmenitu pomocí kyseliny sírové a následnou hydrolyzou vzniklého sulfátu titanylu.

Rozklad ilmenitu kyselinou sírovou a hydrolyzu titanylsulfátu popisují rovnice:



Chlorid titaničitý TiCl_4 se používá v pyrotechnice jako náplň dýmovnic - při styku se vzdušnou vlhkostí snadno hydrolyzuje za vzniku bílého dýmu TiO_2 a HCl . Ve směsi s organokovovou sloučeninou hliníku triethylaluminium $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ se jako Zieglerův-Nattův katalyzátor používá k iontové katalýze beztlaké polymerace alkenů.

Velmi tvrdý **nitrid titanu** TiN_2 a **diborid titanu** TiB_2 se používají jako brusivo a k povrchové úpravě břitů obráběcích nástrojů.

Chlorid titanitý TiCl_3 slouží jako nejdůležitější katalyzátor při výrobě polypropylenu, **hexafluorotitaničitan sodný** $\text{Na}_2[\text{TiF}_6]$ slouží jako mořidlo při barvení tkanin,

síran titanitý $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ se používá jako analytické činidlo pro stanovení látek oxidační povahy - titanometrie.

Karbid titanu TiC slouží k výrobě žáruvzdorné keramiky.

Disulfid TiS_2 se používá k výrobě katod do některých typů lithiových baterií, disilicid TiSi_2 slouží k výrobě polovodičů.

Titanocen je silné oxidovadlo.



Fotokatalýza

je proces chemického rozkladu látek za přítomnosti fotokatalyzátoru a světelného záření. Principiálně vychází z fotolýzy, přirozeného rozkladu některých látek působením světla, urychlené přítomností fotokatalyzátoru. Primárně vzniklý volný pár elektron-díra a hydroxylové radikály sekundárně vznikající kontaktem excitované molekuly fotokatalyzátoru a vodní páry rozkládají přítomné organické a anorganické substance.

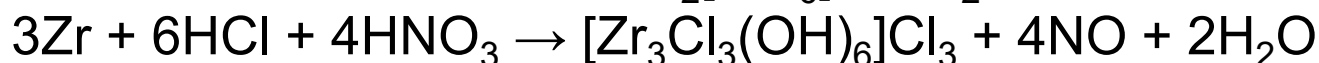
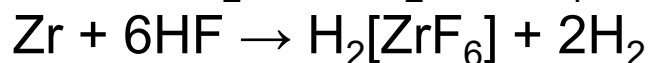
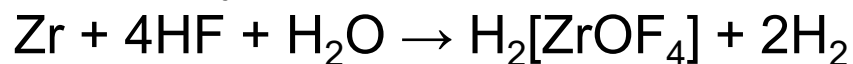
Mezi látky rozložitelné fotokatalýzou patří např. oxidy dusíku (NO_x), oxidy síry (SO_x), oxid uhelnatý (CO), ozón (O_3), čpavek (NH_3), sirovodík (H_2S), chlorované uhlovodíky (např. CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 , C_2HCl_3 , C_2Cl_4), dioxiny, chlorbenzen, chlorfenol, jednoduché uhlovodíky (např. CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3COOH , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_2H_4 , C_3H_6), aromatické uhlovodíky (benzen, fenol, toluen, etylbenzen, o-xylen), pesticidy (Tradimefon, Primicarb, Asulam, Diazinon, MPMC, atrazin) a také bakterie, viry, houby nebo částice mikroprachu. Konečným produktem pak bývají běžné a stabilní sloučeniny.

Nejčastěji je jako katalyzátor používán nanokrystalický **oxid titaničitý TiO_2** (pouze ve formě anatasu), který je aktivován UV-A zářením.

Zirkonium

= znám ve dvou formách. Lesklé kovové zirkonium a černé práškové zirkonium, které je pyroforní. Jsou známy dvě krystalografické modifikace, šesterečné α -Zr přechází při 867°C na kubické β -Zr.

Zirkonium je odolné vůči vodě i alkalickým hydroxidům. Dobře se rozpouští ve zředěné i koncentrované kyselině fluorovodíkové a lučavce královské:



Reakce zirkonia s koncentrovanou kyselinou sírovou probíhá zvolna:



Při teplotě nad 300°C reaguje s vodní párou za vzniku oxidu zirkoničitého ZrO_2 a malého množství hydridu ZrH_2 . S dusíkem reaguje až při teplotě 800°C za vzniku žlutého nitridu ZrN . Se sírou se přímo slučuje až za teplot 300 - 650°C . S halogeny reaguje práškové zirkonium při teplotě od 300°C za vzniku halogenidů typu ZrX_4 .

Ve sloučeninách vystupuje zirkonium téměř výhradně jako čtyřmocné, ze sloučenin trojmocného zirkonia je znám chlorid zirkonitý ZrCl_3 a bromid zirkonitý ZrBr_3 , ze sloučenin dvoumocného zirkonia je znám chlorid zirkonatý ZrCl_2 a oxid zirkonatý ZrO .

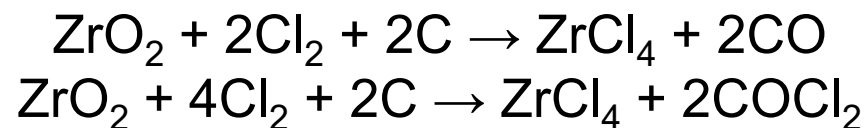
Práškové zirkonium má schopnost pohlcovat velké množství vodíku a tvoří s ním hydridy ZrH , ZrH_2 a ZrH_4 .

Chemické i fyzikální vlastnosti zirkonia i všech jeho sloučenin jsou téměř naprosto identické s vlastnostmi hafnia.

V přírodě se zirkonium nalézá vždy v doprovodu hafnia v různých minerálech rozptýlené po celém zemském povrchu. Nejdůležitější užitkové nerosty zirkonia jsou **zirkon** $ZrSiO_4$ a **baddeleyit** ZrO_2 .

Výroba zirkonia se provádí podobně jako výroba titanu **redukci chloridu zirkoničitého** $ZrCl_4$ roztaveným hořčíkem - Krollův proces výroby kovů.

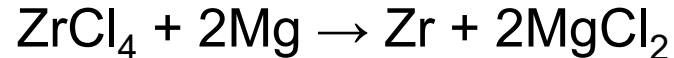
Chlorid zirkoničitý potřebný pro Krollův proces se z baddeleitu ZrO_2 připravuje přímou chlorací briket rudy slisovaných s uhlím v šachtové peci vyhřívané z vnějšku na teplotu $900^\circ C$. Chlorace baddeleitu probíhá ve dvou stupních a je znázorněna rovnicemi:



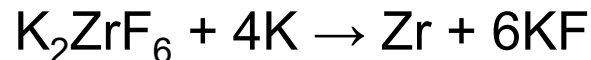
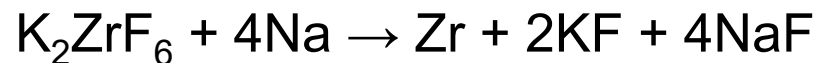
Pokud je jako surovina použit koncentrát získaný ze zirkonu $ZrSiO_4$, provádí se nejprve jeho redukce koksem v obloukové peci při teplotě nad $1000^\circ C$, křemík vytěká ve formě křemičitého úletu a zirkonium přechází do snadno chlorovatelného nitridu. Chlorace nitridu je snadná a provádí se odděleně v chloračním reaktoru již za teploty okolo $400^\circ C$.

Před redukcí se chlorid zirkoničitý rafinuje sublimací, při ní dojde k separaci chloridu hafničitého HfCl_4 , který se odděleně zpracovává na kovové hafnium. Vlastní redukce chloridu zirkoničitého se provádí roztaveným hořčíkem při teplotě 800°C v atmosféře argonu nebo helia. Nezreagovaný hořčík a vzniklý chlorid hořečnatý se oddělí vakuovou sublimací při teplotě nad 825°C nebo promýváním kyselinou chlorovodíkovou.

Produktem redukce je houbovitě zirkonium, které se do podoby kompaktního kovu převádí slisováním do tvaru elektrody a následným přetavením v elektrické obloukové peci. Průběh redukce chloridu zirkoničitého hořčíkem znázorňuje rovnice:



Práškové zirkonium se také vyrábí **redukcí hexafluorozirkoničitanu draselného** K_2ZrF_6 sodíkem nebo draslíkem při teplotě 800°C v inertní atmosféře. Průběh redukce hexafluorozirkoničitanu alkalickými kovy vyjadřují rovnice:



Po redukcí se fluoridy od zirkonia odstraní promýváním zředěnou kyselinou chlorovodíkovou.

Velmi čisté zirkonium pro speciální účely se získává rafinací **Van Arkelovou a De Boerovou metodou**, která se zakládá na tepelném rozkladu jodidu zirkoničitého ZrI_4 na žhaveném zirkoniovém vlákně při teplotách okolo 1300°C . Tímto způsobem se získává kujné a tažné zirkonium, které je možno tvářet i za studena. Pokusná výroba zirkonia se provádí **Frayovým procesem**, který je blíže popsán při výrobě titanu.

Praktické využití zirkonia a jeho sloučenin je poměrně značné.

Kovové zirkonium se používá zejména pro výrobu **těžkotavitelných slitin** (*tryskové motory, lopatky plynových turbin, pancéřování vojenské techniky*) a supravodivých magnetů. Zirkonium velmi málo absorbuje volné neutrony, používá se proto k výrobě **ochranných potahů palivových článků** vodou chlazených jaderných reaktorů.

Slitiny zirkonia s názvem Zircaloy jsou nezbytným materiálem pro **konstrukce jaderných zařízení**.

Pyroforních vlastností práškového zirkonia ve směsi s dusičnanem zirkoničítým $Zr(\text{NO}_3)_4$ se využívá při **výrobě zápalné munice**. Zirkonium i některé jeho sloučeniny se používají jako **katalyzátory** řady hydrogenačních, aminačních, izomeračních a oxidačních reakcí. Zirkoniem legované **wolframové elektrody** se používají ke svařování slitin hliníku střídavým proudem.

Mezi nejdůležitější sloučeniny zirkonia patří **oxid zirkoničitý** ZrO_2 , který se používá jako bílý pigment, žáruvzdorný materiál, jako kontrastní látka v rentgenologii, k výrobě biokeramiky a je součástí keramických glazur (*glazura ultrox obsahuje 65 % ZrO_2 , glazura zirkopax až 67 %*).

Velmi tvrdý **karbid zirkonia** ZrC se používá jako brusný materiál. Ještě vyšší tvrdost než karbid vykazuje **borid** ZrB_{12} a **silicid** $ZrSi_2$.

Dusičnan zirkonylu $ZrO(NO_3)_2$ a **chlorid zirkonylu** $ZrOCl_2$ se používají v analytické chemii k odstraňování kyseliny fosforečné.

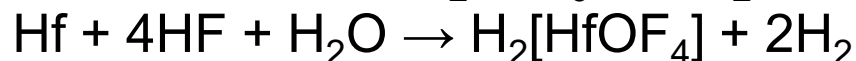
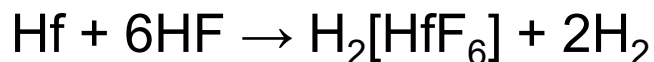
Fluorid zirkoničitý ZrF_4 se využívá ke katalýze rozkladu hydridů hořčíku, které se slouží jako zásobníky vodíku.

Hafnium

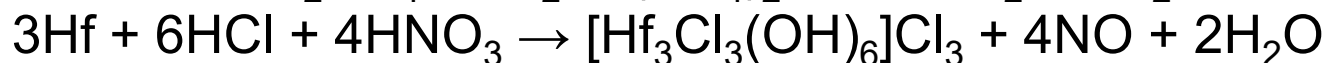
= velmi lesklý, kujný a tažný kov. Práškové hafnium je pyroforní. Ve sloučeninách vystupuje hafnium téměř vždy jako čtyřmocné, redukce na trojmocné nebo dvoumocné hafnium je značně obtížná. Ze sloučenin dvou a trojmocného hafnia byly připraveny pouze černý bromid hafnatý HfBr_2 a modrý bromid hafnitý HfBr_3 .

Při teplotě přes 700°C reaguje s vodíkem za vzniku hydridu $\text{HfH}_{1,86}$.

Hafnium je dobře rozpustné v koncentrované i zředěné kyselině fluorovodíkové:



Reakce hafnia s koncentrovanou kyselinou sírovou a lučavkou královskou probíhají zvolna:

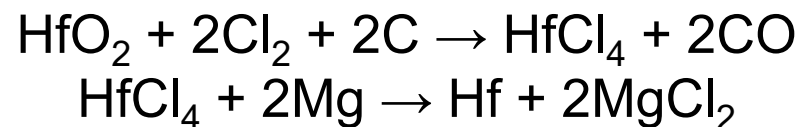


Při teplotě nad 300°C reaguje s vodní párou za vzniku oxidu hafničitého HfO_2 a malého množství hydridu HfH_2 .

Chemické i fyzikální vlastnosti hafnia i všech jeho sloučenin se zcela podobají vlastnostem zirkonia a jeho sloučenin. Vzájemná podobnost dvojice hafnium - zirkonium je největší v celé periodické soustavě.

V přírodě se hafnium nalézá vždy v přítomnosti zirkonia. Jediný známý samostatný minerál hafnia je vzácný nerost **hafnon** HfSiO_4 , většina hafnia se vyskytuje jako izomorfní příměs v nerostech zirkonia, např. v **zirkonu** ZrSiO_4 , **allendeitu** $\text{Sc}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ nebo **lakargitu** CaZrO_3 .

Výroba hafnia se prováděla rekrystalizací podvojných fluoridů získaných z odpadních produktů po rafinaci zirkonia. V současnosti se hafnium odděluje selektivní extrakcí nebo pomocí iontoměničů. Průmyslová výroba hafnia se nejčastěji provádí Krollovou metodou:



Laboratorní příprava čistého kovového hafnia se provádí tepelným rozkladem jodidu hafničitého HfI_4 pomocí rozžhaveného wolframového vlákna.

Hafnium se vyznačuje velmi silnou absorpcí termických neutronů a používá se k výrobě regulačních tyčí do jaderných reaktorů ponorek.

Slitiny hafnia s titanem, tantalem a niobem se využívají ke konstrukci tepelně namáhaných součástí proudových a raketových motorů. Hafnium se používá k výrobě elektrod pro svařování měkké oceli v ochranné atmosféře argonu nebo oxidu uhličitého.

Oxid hafničitý HfO_2 se používá k výrobě žáruvzdorného skla a společně s HfSiON a HfSiO k výrobě pokročilých počítačových čipů, kde slouží jako dielektrikum.

Karbid hafnia HfC má teplotu tání 3890°C a společně s nitridem hafnia se používá ke konstrukci tepelně namáhaných trysek plazmových hořáků a proudových motorů.

Fluorid hafničitý je složkou speciálních skel pro výrobu optických vláken a přístrojů pro noční vidění.

Metastabilní izotop ^{178}Hf byl v letech 1998-2004 objektem vojenského výzkumu jako perspektivní materiál pro konstrukci jaderných zbraní nové generace.

Skandium

je tažný, bílý, neušlechtilý kov s charakteristickým žlutým nádechem. Vyskytuje se ve dvou alotropických modifikacích, hexagonální α -Sc přechází při teplotě 1335°C na kubické β -Sc.

Skadium je značně reaktivní prvek. Vysoká reaktivita je způsobena nestabilní elektronovou konfigurací, skandium je prvním prvkem 4. periody, který má obsazen orbital **d** a velice ochotně tedy uvolňuje 3 elektrony za tvorby bezbarvého, diamagnetického kationu Sc^{3+} . S vodou reaguje za vzniku oxidu skanditého. Při zahřátí na teplotu 200°C hoří na vzduchu za vzniku oxidu Sc_2O_3 , s chlorem se přímo slučuje na chlorid ScCl_3 při teplotě 400°C, s dusíkem reaguje za vzniku nitridu ScN až za teplot okolo 800°C. Skandium velmi ochotně reaguje již za teploty okolo 100°C s oxidem dusičitým za vzniku dusičnanu skanditého $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$.

Dobře se rozpouští v běžných minerálních i některých organických kyselinách za vzniku skandité soli a vývoje vodíku. Skadité soli silných kyselin bývají velmi dobře rozpustné ve vodě, soli slabých kyselin jsou špatně rozpustné. Reakce s velmi zředěnou kyselinou dusičnou probíhá bez vzniku vodíku:



Ve sloučeninách, kterých tvoří celou řadu, vystupuje skandium téměř výhradně v oxidačním stavu +III jako kation skanditý Sc^{3+} , za určitých podmínek tvoří také skanditany $[\text{ScO}_2]^-$ nebo diskanditany $[\text{Sc}_2\text{O}_4]^{2-}$. Většina rozpustných sloučenin skandia snadno podléhá hydrolýze. Sloučeniny skandia v jiných oxidačních stavech jsou vzácné a nemají zvláštní praktický význam, v ox. stavu I se vyskytuje ve formě chloridu skandného ScCl , v ox. stavu II se vyskytuje ve formě sulfidu skandnatého ScS .

Díky malému iontovému poloměru má ze všech prvků III.B skupiny nejsilnější sklon k tvorbě komplexních sloučenin, ve kterých se vyskytuje s koordinačním číslem 6, běžné jsou např. hexafluoroskanditany $[\text{ScF}_6]^{3-}$ nebo hexahydroxoskanditany $[\text{Sc}(\text{OH})_6]^{3-}$.

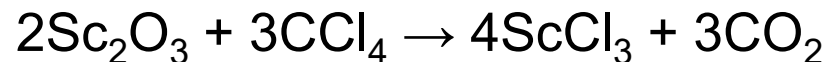
Vlastnosti většiny sloučenin skandia se podobají vlastnostem sloučenin lanthanu, některé sloučeniny skandia se však svým chováním více blíží vlastnostem sloučenin vápníku nebo hliníku.

Od ostatních kovů skupiny III.B se skandium odlišuje několika vlastnostmi. Hydroxid skanditý $\text{Sc}(\text{OH})_3$ vykazuje amfoterní vlastnosti, na rozdíl od hydroxidů ostatních prvků téže skupiny, které jsou alkalické. Termickým rozkladem hydratovaného chloridu skanditého vzniká oxid skanditý, termickým rozkladem chloridů dalších kovů téže skupiny vznikají oxid-chloridy typu MOCl .

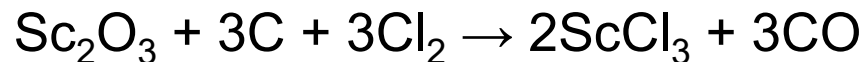
S některými nekovy tvoří skandium vedle běžných valenčních sloučenin také sloučeniny nestechiometrického složení, např. s křemíkem tvoří skandium silicid ScSi_2 , který se více podobá intermetalickým sloučeninám. Také s chlorem tvoří řadu sloučenin nestechiometrického složení, např. $\text{Sc}_7\text{Cl}_{10}$ nebo Sc_5Cl_8 . S výjimkou vanadu, chromu, hafnia a tantalu se skandium přímo slučuje se všemi ostatními kovy za vzniku intermetalických sloučenin rozmanitého složení.

V přírodě se skandium vyskytuje velmi vzácně v monazitových pískách, většinou v doprovodu lanthanu a yttria.

Výroba skandia se provádí elektrolýzou taveniny ScCl_3 . Chlorid skanditý, nutný pro elektrolýzu, se připravuje chlorací oxidu skanditého pomocí směsi Cl_2 a S_2Cl_2 při teplotě 800°C nebo častěji působením CCl_4 při teplotě 750°C :



V minulosti se používala i přímá chlorace působením plynného chloru na směs oxidu skanditého a koksu. Reakce probíhala při teplotách nad 1200°C :



Praktické využití skandia je doposud velmi omezené. Skandium se používá jako mikrolegovací přísada do vysoce pevných a lehkých slitin pro úzce specializované (*vojenské, kosmické*) účely.

Slitiny legované skandiem se vyznačují nízkou hustotou, dobrou svařitelností a definovanými pevnostními i únavovými vlastnostmi. Obvyklými typy slitin jsou Al-Li-Sc, Al-Mg-Sc nebo Al-Zr-Sc. Největší podíl skandia ve formě lehké slitiny byl použit při konstrukci sovětské stíhačky MIG-29. V civilním letectví byly slitiny legované skandiem využity při konstrukci letounu Airbus A-350.

Sloučeniny skandia se využívají k výrobě speciálních skel a žáruvzdorných materiálů.

Jodid skanditý ScI_3 se přidává do rtuťových výbojek pro úpravu barvy jejich světla.

Síran skanditý $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ se používá jako mořidlo na osivo kukuřice a hrachu.

Karbid $\text{Sc}_{15}\text{C}_{19}$, který se vyznačuje mimořádnou tvrdostí (56 GPa), která ho řadí na třetí místo mezi nejtvrdější materiály, hned za diamant a kubický nitrid boru. Karbid skandia velmi snadno hydrolyzuje za vzniku vodíku a allylenu (propin), což jeho praktické využití značně komplikuje.

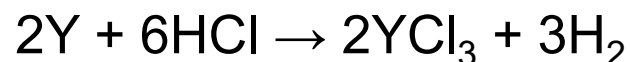
Borid skandia ScB_{12} vykazuje negativní hodnotu tepelné roztažnosti, při zahřívání se tedy jeho objem zmenšuje.

Radioaktivní izotop ^{46}Sc ($T_{1/2} = 83$ dní) se používá jako značkovací látka při sledování petrochemických a metalurgických procesů.

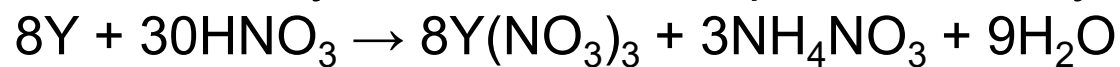
Yttrium

= stříbřitě bílý, měkký a kujný kov. Existují dvě krystalické modifikace, šesterečné α -Y přechází při teplotě 1480°C na kubické β -Y.

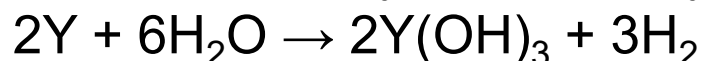
Kompaktní kovové yttrium je na vzduchu stálé, dobře se rozpouští ve zředěných minerálních kyselinách, kyselině octové a šťavelové za vzniku yttritě soli a vývoje vodíku:



Reakce yttria se zředěnou kyselinou dusičnou probíhá bez vývoje vodíku:



S vodou reaguje již za laboratorní teploty za vzniku hydroxidu yttritěho:



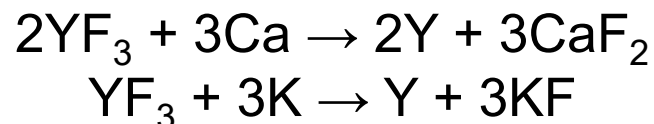
Při zahřátí na teplotu 470°C na vzduchu hoří červeným plamenem, v atmosféře chloru se vznítí již při teplotě 200°C za vzniku chloridu yttritěho YCl_3 . Při teplotě okolo 700°C reaguje s dusíkem za vzniku nitridu YN , s amoniakem reaguje za vzniku nitridu již při teplotě 450°C. Práškové yttrium velmi rychle podléhá samovolné oxidaci a ochotně reaguje i s oxidy dusíku za vzniku dusičnanu yttritěho $Y(NO_3)_3$. Za vysoké teploty se přímo slučuje s borem za vzniku velké řady boridů, např. YB_2 , YB_4 nebo YB_6 , existují i boridy yttria YB_{25} nebo YB_{66} .

Chemické vlastnosti yttria i jeho sloučenin se nejvíce podobají vlastnostem lanthanu a jeho sloučenin. Ve sloučeninách vystupuje v oxidačním stupni III jako bezbarvý kation Y^{3+} . S některými nekovy tvoří yttrium také sloučeniny nestechiometrické povahy, např. silicid YSi_2 , s uhlíkem tvoří acetylid YC_2 ve kterém vystupuje jako formálně dvoumocné.

Kovové yttrium a jeho některé sloučeniny vykazují supravodivé vlastnosti již při relativně vysokých teplotách. Yttrium je supravodič I. typu.

V přírodě se yttrium nalézá velmi vzácně a pouze ve formě svých sloučenin, často v doprovodu skandia, lanthanu, ceru a dalších, zejména těžších lanthanoidů. Relativně vysoký obsah yttria byl zjištěn v horninách na Měsíci.

Výroba yttria se provádí loužením lanthanoidových rud směsí minerálních kyselin s následnou separací yttria pomocí chromatografické iontové výměny. Působením kyseliny šťavelové vznikají šťavelany, jejich oxidačním pražením vznikne oxid yttritý Y_2O_3 , který se působením kyseliny fluorovodíkové převede na fluorid yttritý YF_3 , ze kterého se kovové houbovitě yttrium vyredukuje v elektrické peci vápníkem nebo draslíkem:



Praktické využití nalézá yttrium dopované europiem nebo terbiem jako součást červených luminoforů barevných obrazovek. V metalurgii se yttrium používá jako složka kujné litiny a lehkých slitin, přídavek yttria podstatným způsobem zvyšuje pevnost slitin hliníku a hořčíku a jako deoxidační činidlo při výrobě titanu, vanadu a dalších neželezných kovů. Používá se jako legující přísada pro zjemnění struktury slitin chromu, molybdenu a zirkonia. Kovové yttrium i některé jeho sloučeniny se používají jako katalyzátory při polymeraci ethylenu.

Oxid yttritý je součástí elektrolytů ve vysokoteplotních kyslíko-uhlovodíkových palivových člancích MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*) nebo SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*). Oxid Y_2O_3 se používá ve sklářství pro úpravu bodu tání a součinitele tepelné roztažnosti skla a k výrobě supravodičů YBCO (yttrium, baryum, oxid měďnatý).

Oxidy $Y_3Fe_5O_{12}$ a $Y_3Al_5O_{12}$ se jako umělé granáty používaly jako levná náhrada diamantu, díky své schopnosti účinně pohlcovat některé složky mikrovlnného záření se dnes používají ke konstrukci ochranných krytů radarů.

Fluorid yttritý YF_3 se používá pro povrchovou úpravu keramiky.

Vanadičnan yttritý YVO_4 slouží k výrobě polarizačních hranolů a využívá se jako luminofor ve vysokotlakých rtuťových výbojkách.

Wolframan draselno-yttritý $KY(WO_4)_2$ dopovaný ytterbiem se používá ke konstrukci zesilovačů femtosekundových pulsních laserů.

Radioaktivní izotop ^{90}Y se využívá jako zářič v medicíně.