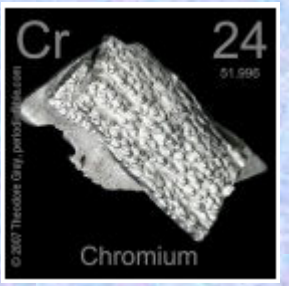
d- prvky

2. část

Prvky skupiny chromu

Charakteristika

- VI. B skupina, prvky **Cr, Mo, W**
- maximální oxidační číslo VI., převládá amfoterní povaha, nižší oxidy zásadotvorné, oxidy s vyšším oxidačním číslem - anhydridy silných kyselin



Cr, Mo, W

Výskyt a použití

Cr (122 ppm)	Mo (1,2 ppm)	W (1,2ppm)
Chromit, $FeCr_2O_4$ Chromový okr, Cr_2O_3	MoS_2 Wulfenit, $PbMoO_4$	Scheelit, $CaWO_4$ Wolframit, $(Fe,Mn)WO_4$
▪ Ferrochrom ▪ Přísada do slitin ▪ Pokovování chromem	▪ Ferromolybden (jako přísada do ocelí) ▪ Katalyzátor ▪ Materiál pro elektrody	▪ Výroba WC (mř. tvrdý, řezné nástroje) ▪ Žáruvzdorné slitiny ▪ Žhavicí vlákna žárovek
	Zpracovávají se lisováním nebo slinováním (sintrováním) práškového kovu	

- za normální teploty stálé
- při zahřátí reagují s nekovy za vznik intersticiálních nebo nestechiometrických sloučenin

Fyzikální vlastnosti Cr, Mo, W

	$_{24}$Cr	$_{42}$Mo	$_{74}$W
Počet izotopů	4	7	5
Elektronegativita	1,6	1,8	1,7
Elektronová konfigurace	$[Ar]3d^5 4s^1$	$[Kr]4d^5 5s^1$	$[Xe]4f^{14} 5d^5 6s^1$
Teplota tání /°C	1900	1620	**(3380)**
Teplota varu /°C	2690	**4650**	**(5500)**

- stříbrolesklé, měkké , křehké,
- u W mř. vysoká teplota tání (zpracování metodami práškové metalurgie)

Oxidační stavy Cr, Mo, W

Cr	-II	II (redukční)	III nejstálejší	IV	V	VI (oxidační)
Mo		II	III	IV		VI (nejstálejší)
W		II	III	IV		VI (nejstálejší)

Chrom – Cr

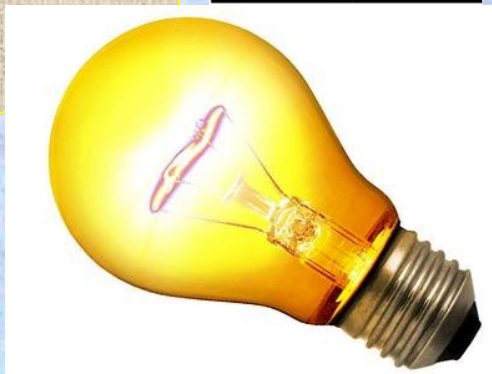
Vlastnosti – tvrdý, stříbřitě lesklý kov, na vzduchu stálý,
Cr^{VI} je vysoce toxický, Cr^{III} je biogenní prvek

Sloučeniny

- **Cr_2O_3** – zelená látka, tzv. **chromová zeleň**, vzniká rozkladem $(NH_4)_2Cr_2O_7$, užívá se k tisku bankovek, vlastnosti polovodiče
- **CrO_2 – použití v nahrávací technice (magnetické pásky)**
- $(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow N_2 + Cr_2O_3 + 4\ H_2O$ (sopka)
- **CrO_3** - červený, krystalický, hydroskopický, silné oxidovadlo
- **H_2CrO_4** – **soli chromany** (žluté), **dichromany (oranžové),** které vznikají okyselením, silná oxidační činidla; chromany, které jsou rozpustné, jsou jedovaté, užívají se k činění kůží, k výrobě žlutých pigmentů
- Tvorba **isopolyaniontů**
- Bichromátometrie: $Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14\ H^+ = 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$

Molybden – Mo

- Tvrdý, bílý kov, používaný do speciálních ocelí pro výrobu kuličkových ložisek, vyrábí se z něj žárovková vlákna
- **Tvorba isopolyaniontů**
- Je součástí enzymu **nitrogenáza** – fixace dusíku
- Hnojivá přísada pro květák



Wolfram – W

- tvrdý, šedý kov nepodléhající korozi, používá se do slitin a na výrobu žárovkových vláken
- **Tvorba isopoly -a heteropolyaniontů**
- Minimální biologická aktivita

Prvky skupiny manganu Mn, Te, Re

Mangan – Mn

Vlastnosti – šedý, tvrdý, křehký kov
Užití – manganové oceli (ušlechtilé), odporové spirály

Technecium – Tc

- existuje pouze jako nestabilní izotop ^{99}Tc, produkt štěpení uranu, v lékařství se používá k lokalizaci nádorů i k jejich terapii

Rhenium – Re

- tvrdý, těžký kov šedé barvy, který se používá do termočlánků, katalyzátorů, při výrobě vysokooktanového benzínu
- s wolframem vytváří slitinu na vlákna bleskových žárovek

Mn, Tc, Re

Výskyt a použití

Mn (1060 ppm)	Tc (radioaktivní)	Re (rozptýlené, velmi vzácné))
Mnoho minerálů Pyroluzit, MnO_2 Hausmanit, Mn_3O_4	Přeměnový produkt samovolného štěpení uranu v podobě ^{99}Tc Ve štěpných produktech z použitého jaderného paliva	
▪ Ferromangan (80 % Mn) ▪ Přísada do ocelí		▪ Vlákna hmotnostních spektrometrů ▪ Termoelektrické články ▪ Vinutí do elektrických pecí ▪ Katalyzátor Pt/Re

Fyzikální vlastnosti Mn, Tc, Re

- tvrdé , křehké,

	$_{25}$Mn	$_{43}$Tc	$_{75}$Re
Počet přírodních izotopů	1	-	2
Elektronegativita	1,5	1,9	1,9
Teplota tání /°C	1244	2200	(3180)
Teplota varu /°C	2060	4567	(5650)

Oxidační stavy Mn, Tc, Re

Mn	II (redukční, nejstálejší stav)	III (redukční)	IV (ox.)	V	VI (ox.)	VII (ox.)
Tc	II		IV		VI	VII
Re		III	IV		VI	VII

Sloučeniny

Oxidy: MnO, Mn_3O_4, MnO_2 (burel), Mn_2O_7
TcO_2, Tc_2O_7
ReO_2, Re_2O_5, ReO_3, Re_2O_7

Oxokyseliny a soli: kyseliny manganová, manganistá
kyseliny technecistá
kyseliny rhenistá

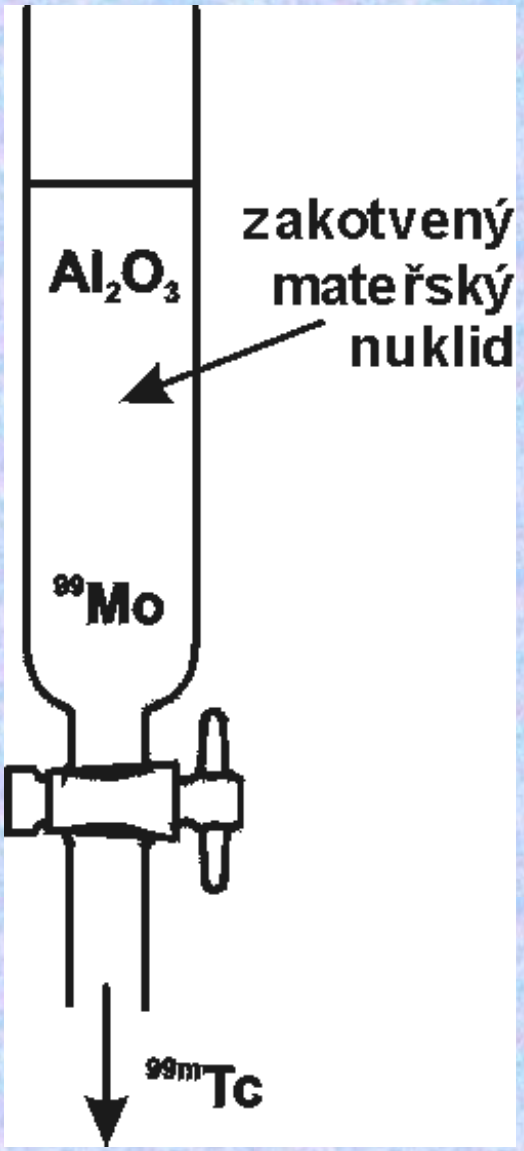
Halogenidy a halogenid-oxidy: existují téměř všechny

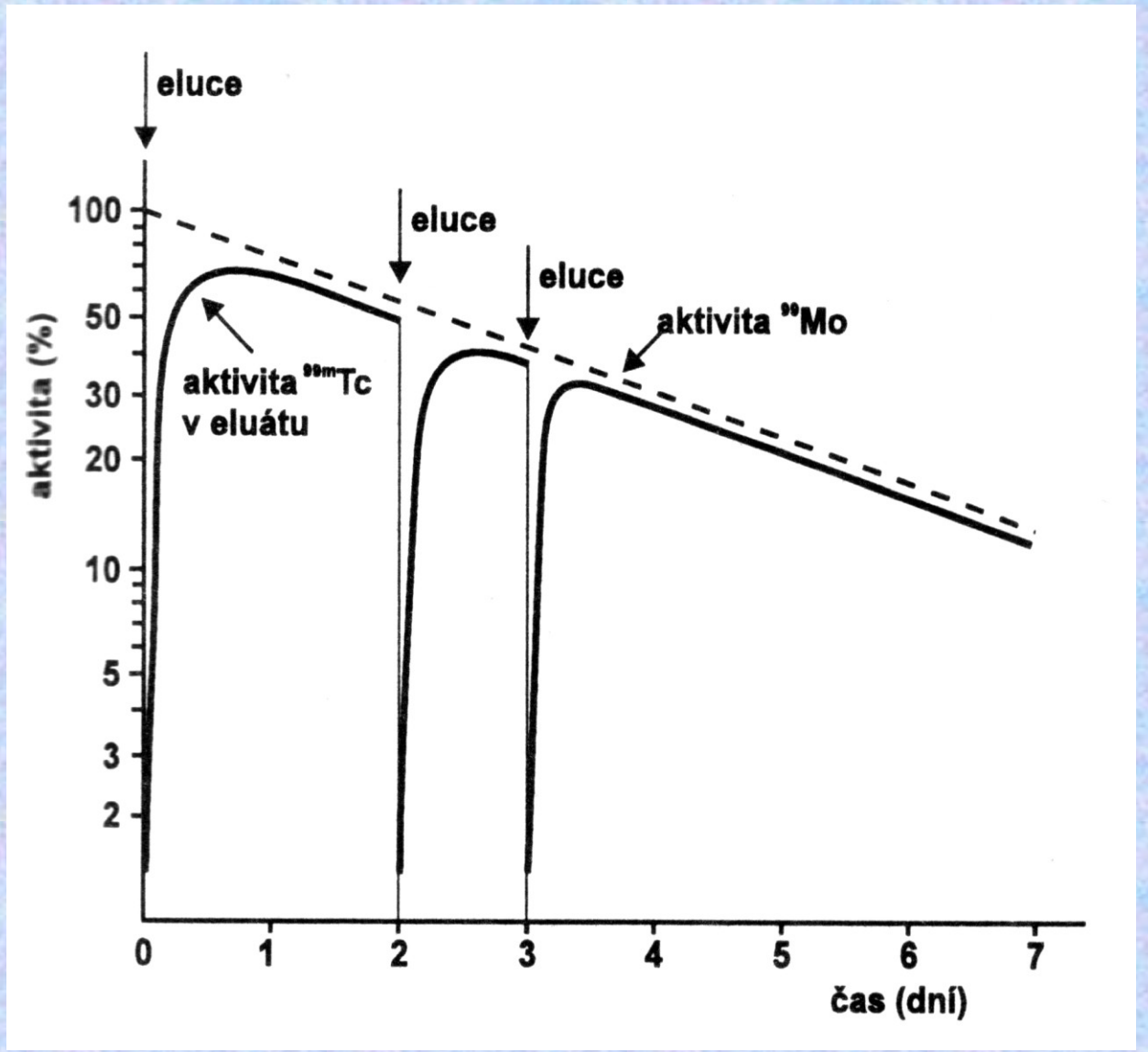
Použití sloučeniny Mn:

- MnO_2 – černý prášek, oxidační činidlo, katalyzátor, fialově barví sklo
- MnO_4^{2-} – manganany, tvoří zelené roztoky
- MnO_4^- – manganistany, $KMnO_4$ – fialové krystalky, silné oxidační vlastnosti, dezinfekční prostředek
- užívá se v analytické chemii (permanganátometrie)

$$MnO_4^- + 5e^- + 8\,H^+ = Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

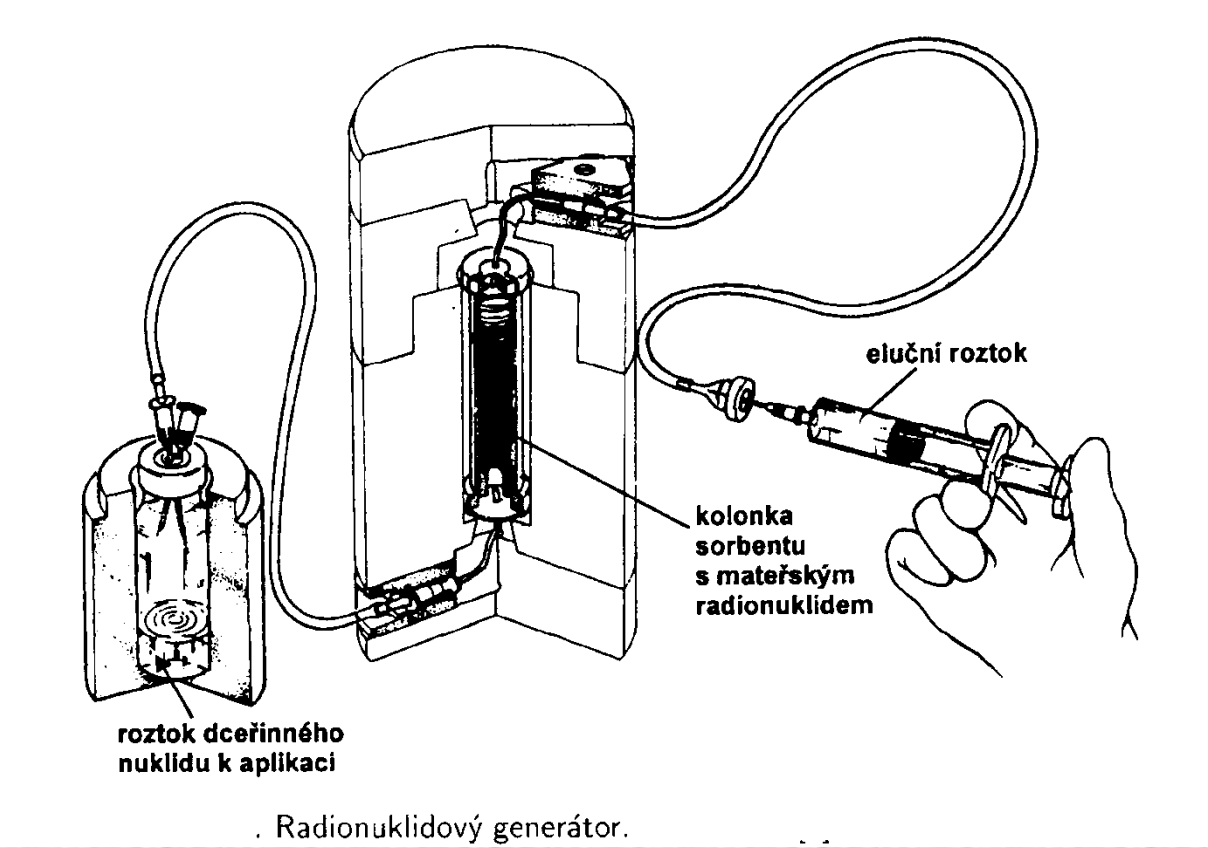
Tc pro nukleární medicínu





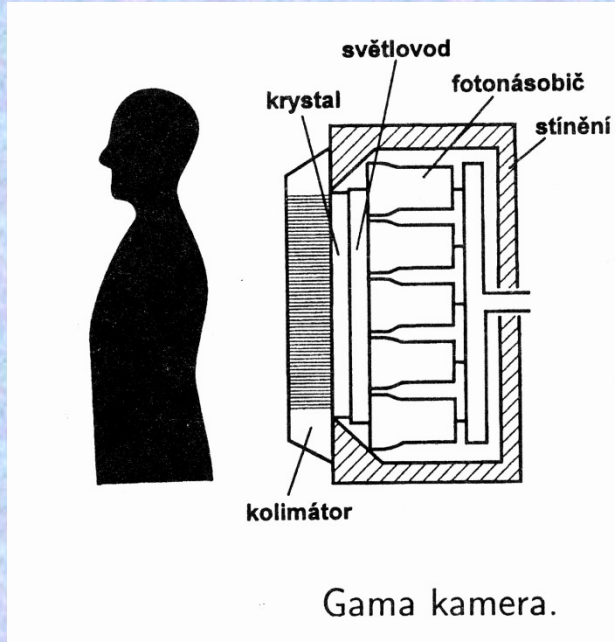
^{99}Mo —67 hodin→ ^{99m}Tc —6 hodin→ ^{99}Tc

Tc pro nukleární medicínu



. Radionuklidový generátor.

Scintigrafie



Gama kamera.

Prvky VIII. B skupiny

Rozdělení
- triáda železa – Fe, Co, Ni
- lehké platinové kovy – Ru, Rh, Pd
- těžké platinové kovy – Os, Ir, Pt

8. Skupina – Fe, Ru, Os

Železo – Fe

Výskyt
- Fe_3O_4 – magnetovec – magnetit, černý
- Fe_2O_3 – krevel, hematit – krvavě červený
- $Fe_2O_3 . H_2O$ – hnědel, limonit – hnědý
- $FeCO_3$ – ocelek, siderit
- FeS_2 – pyrit
- čtvrtý v zemské kůře

Vlastnosti – stříbrolesklý kov, těžký, kujný, magnetický, na vzduchu koroduje, slučuje se s nekovy – sírou a halogeny, reaguje se zředěnými kyselinami za vzniku H_2, stopový prvek – důležitý pro dýchání

Výroba – vyrábí se ve vysokých pecích redukcí kyslíkatých rud uhlíkem (koksem) a oxidem uhelnatým za teploty 400 – 1700 C a přítomnosti struskotvorných přísad (vápenec), vzniká surové železo, není kujné, obsahuje hodně C ve formě Fe_3C (karbid triželeza), proto se zpracovává na litinu a z větší části na ocel

$$Fe_2O_3 + 3\,C \rightarrow 2\,Fe + CO$$

$$FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$$

Výroba oceli – ke snížení obsahu uhlíku pod hranici 1,7 % se užívají tři způsoby – v konvertorech, v Martinských pecích (zpracování šrotu) a v elektrických pecích (nejkvalitnější ocel). Takto vyrobená ocel se dále zkvalitňuje – zpracováním, přísadami nebo povrchovou úpravou.

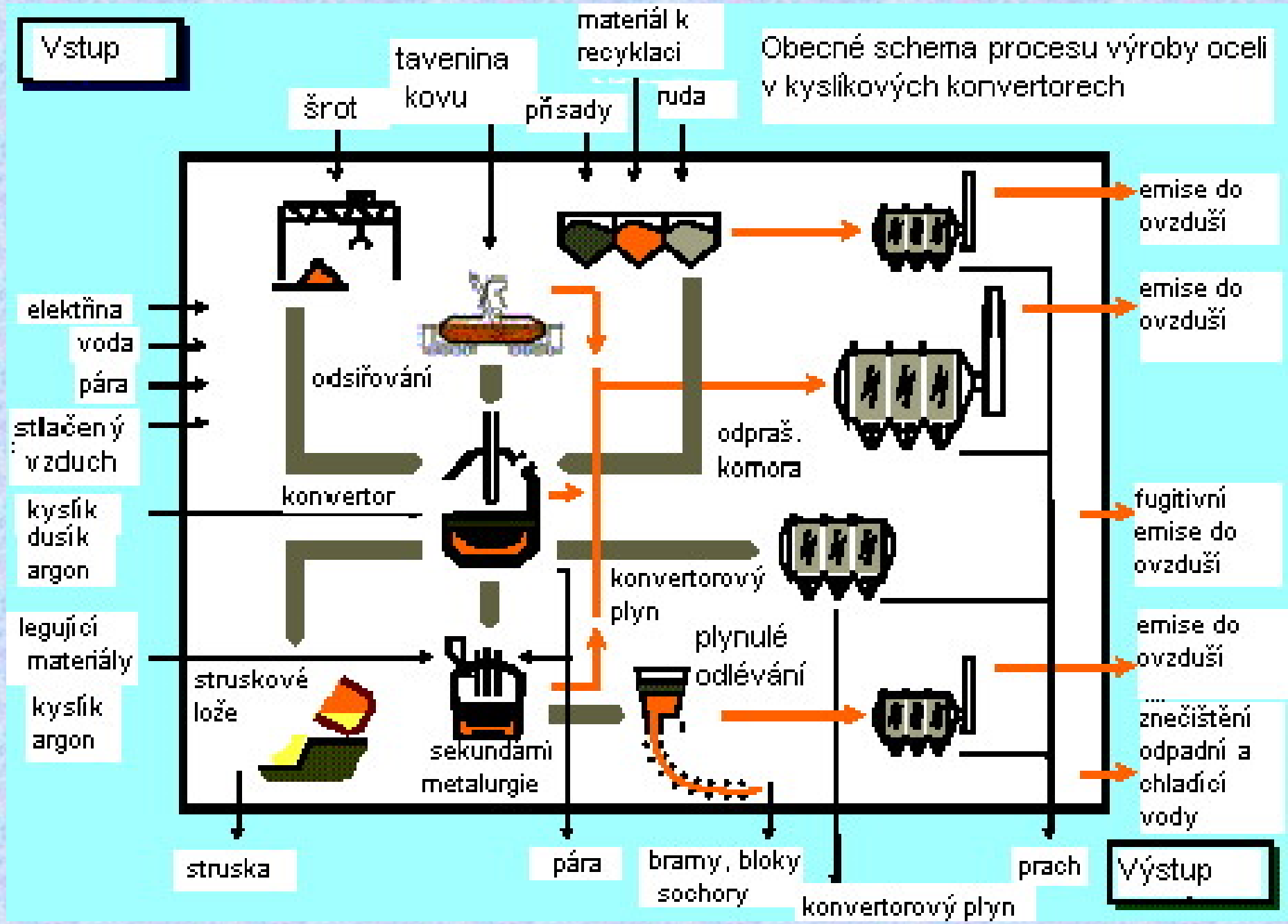
Kalená ocel **– zahřátá na vysokou teplotu a prudce ochlazená, je tvrdá, ale křehká**

Popouštěná ocel **– pomalé zahřátí kalené oceli na 300 C, tvrdá, ale není křehká**

Legované (ušlechtilé) oceli **– obsahují další kovy (Cr, Mn, V, Ni), mají různé vlastnosti.**

Sloučeniny

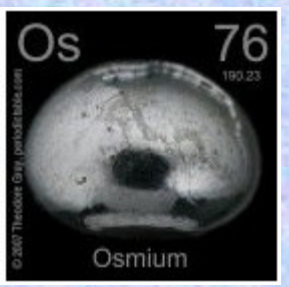
- **$FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$ – zelená skalice – desinfekce, barvy**
- **$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6\ H_2O$ – Mohrova sůl – užití v analytické chemii**
- **$Fe(HCO_3)_2$ – v pitné vodě, oxiduje se na $Fe(OH)_3$ – rezavý kal**
- **$NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ – kamenec amonno-železitý – fialové krystalky**


Vstup
Obecné schema procesu výroby oceli v kyslíkových konvertorech
šrot
tavenina kovu
přísady
materiál k recyklaci
ruda
elektřina
voda
pára
stlačený vzduch
kyslík
dusík
argon
legující materiály
kyslík
argon
odsiřování
konvertor
odpraš. komora
konvertorový plyn
plynulé odlévání
struskové lože
sekundární metalurgie
emise do ovzduší
emise do ovzduší
fugitivní emise do ovzduší
emise do ovzduší
znečištění odpadní a chladící vody
struska
pára
bramy, bloky sochory
konvertorový plyn
prach
Výstup

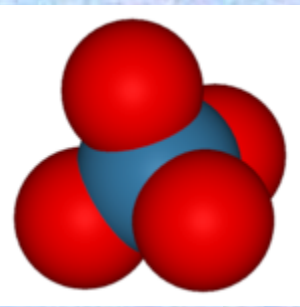
Ruthenium – Ru

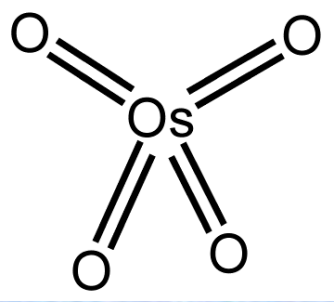
- nerozpustné v lučavce královské, do roztoku se převádí alkalickým oxidačním tavením s peroxidem vodíku)
- tvrdý, křehký kov, používá se do slitin a jako katalyzátor,
- oxidační číslo IV (oxid, soli, VI (ruthenan), VIII (oxidy, rutheničelan)

Osmium – Os



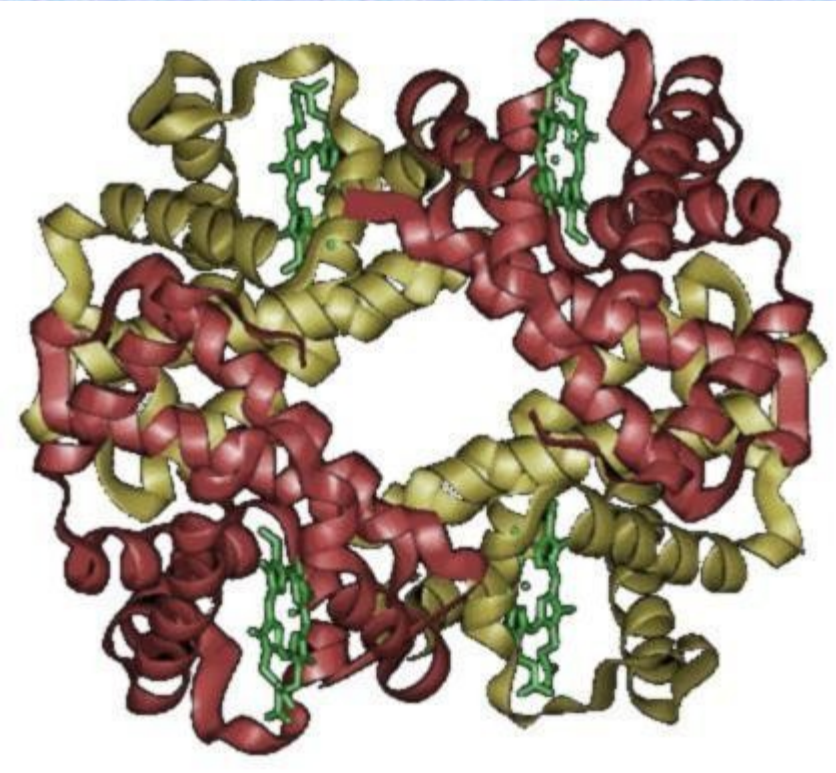
- bílý, tvrdý, krystalický kov, prvek s největší hustotou, v přírodě doprovází platinu, jeho slitiny s platinou a iridiem se užívají v elektrotechnice na kontakty, oxid osmičelý se používá při léčení zánětlivých onemocnění
- oxidační číslo IV, VI oxid, osmian), VIII (oxid, osmičelan)



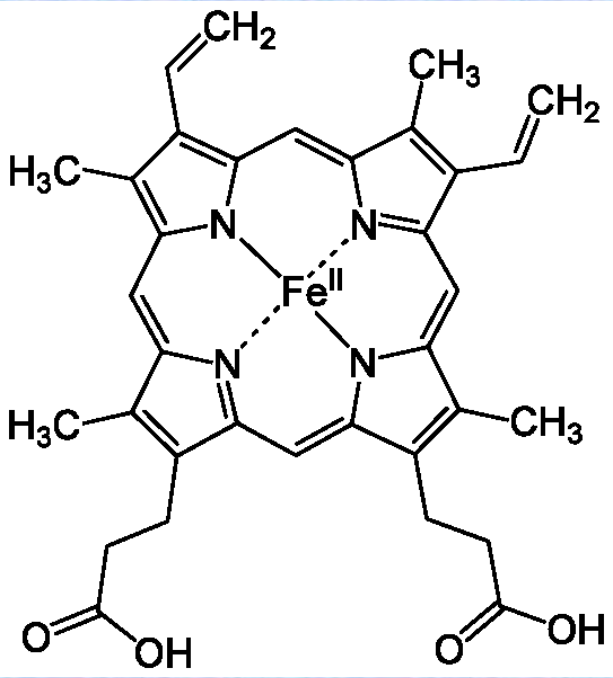


RuO_4 a OsO_4 – jedovaté,
rozpustné v organických rozpouštědlech

Hemoglobin



Hem



9. skupina – Co, Rh, Ir

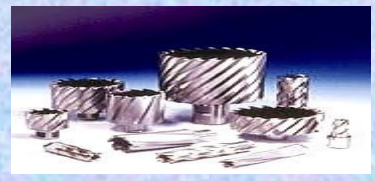
Charakteristika

- ušlechtilé kovy, tvoří komplexní sloučeniny, velká hustota, odolné vůči chemikáliím (Rh a Ir se nerozpouští ani v lučavce královské)
- v přírodě se nachází ryzí, slitiny s převahou Pt
- největší význam má platina – katalyzátor, elektrody, elektrické kontakty, šperky, léky

Kobalt – Co

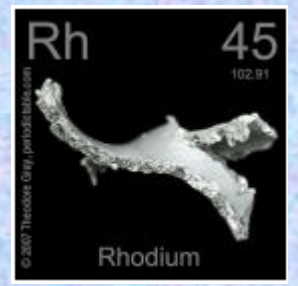
- tvrdý, magnetický stříbrolesklý kov, v přírodě ve sloučeninách se sírou a arsenem, výroba slitin, radioizotop k léčbě rakoviny (^{60}Co)
- chlorid kobaltnatý - důkaz vody, kobalt - barví sklo, keramiku na modro

chlorid kobaltnatý



Rhodium – Rh

- **oxidační číslo (I), III**, tvrdý stříbrolesklý kov, používá se jako katalyzátor, do speciálních ocelí a na výrobu vysoce kvalitních zrcadel



Iridium – Ir

- vzácný, tvrdý, nereaktivní kov, jeho radioizotop **^{192}Ir** se používá k léčení nádorových onemocnění a spolu s platinou na výrobu kardiostimulátorů, jeho slitiny slouží k výrobě špiček per, **oxidační číslo III, IV**

10. skupina – Ni, Pd, Pt

Nikl – Ni

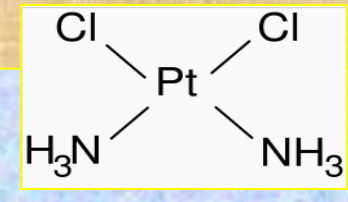
- magnetický kov, v přírodě se vyskytuje jako arsenid nikelnatý (NiAs), používá se jako katalyzátor, na slitiny, pokovování, na výrobu baterií, ze slitiny niklu se razí mince a přidává se nerezových ocelí

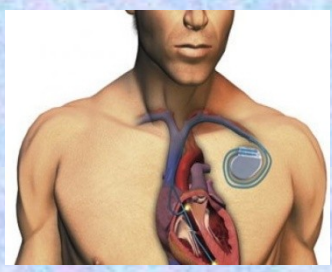
Palladium – Pd (rozpustné v HNO_3)

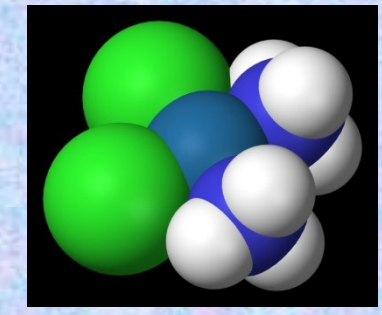
- **oxidační číslo II,** (IV), stříbrolesklý kov, používá se na výrobu slitin pro telefonní relé a vysoce kvalitních chirurgických nástrojů, katalyzátor tvořený palladiem a platinou snižuje obsah oxidu uhličitého a uhlovodíků ve výfukových plynech automobilů

Platina – Pt (rozpustná v lučavce)

- **oxidační číslo II, IV**, tvrdý, stříbrolesklý kov požívaný jako katalyzátor, na výrobu elektrických kontaktů, ve šperkařství, v chirurgii na různé spoje kostí a spolu s indiem na elektrody kardiostimulátorů, ***cis*-platina** - cytostatikum







Prvky skupiny mědi

Charakteristika

- skupina I. B, patří sem prvky Cu, Ag, Au
- valenční elektrony ns^1 $(n-1)\ d^{10}$ (př. Cu: [Ar] 3 d^{10} 4 s^1)
- vyšší hustota, jsou kujné, tažné, vodivé, málo reaktivní (ušlechtilé kovy)

Měď – Cu

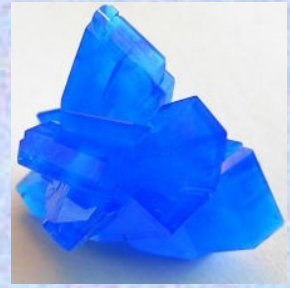
- **Výskyt** – ryzí i ve sloučeninách
- **Vlastnosti** – těžký kov červené barvy, na povrchu se povléká měděnkou (zelená), reaguje pouze s kyselinami s oxidačními vlastnostmi (H_2SO_4, HNO_3)
- **Užití** – elektrotechnika (vodič), potravinářství (trubky, kotle, plechy, nádobí), umělecká řemesla, mince, slitiny (**mosazi** Cu + Zn, **bronzy** Cu + Sn, alpaka Cu + Ni)

Sloučeniny Cu

Cu_2O – červený prášek, v H_2O nerozpustný, používá se k barvení skla

CuO – černý prášek, v H_2O nerozpustný, barvení skla (modrá, zelená), výroba emailu

$CuSO_4 . 5\ H_2O$ – skalice modrá, v H_2O výborně rozpustná, bezvodá je šedobílá, používá se ke galvanickému pokování, jako postřik nebo mořidlo (vinaři)



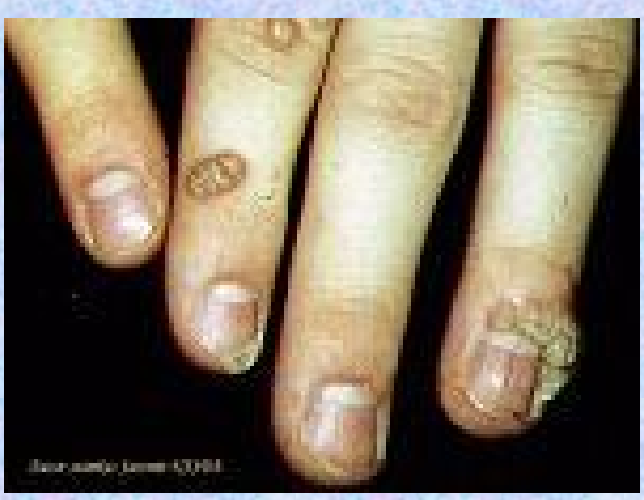
Stříbro – Ag oxid. č. I, II, III

Výskyt – ryzí nebo jako argentit Ag_2S (příměs v PbS) , nachází se vázané s jinými prvky

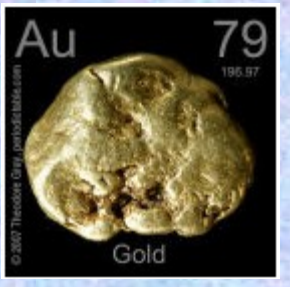
Vlastnosti – těžký, stříbrolesklý kov, na vzduchu černá (působením H_2S), nejlepší vodič, měkký, bílý kov

Užití – výroba šperků, mincí, kuchyňské náčiní (příbory), zrcadla, fotochemikálie, na výrobu $AgNO_3$, jako katalyzátor, v elektrotechnice

Sloučeniny – $AgNO_3$ – bílá, krystalická látka, výborně rozpustná v H_2O, užití v analytické chemii, v lékařství pod názvem lapis – k leptání bradavic



Zlato – Au



Výskyt – většinou ryzí zarostlé v horninách, po rozpadu se dostalo do písků, z nichž se rýžuje; nyní se izoluje z hornin dvěma způsoby
– ***amalgamace*** – Au se rozpustí v Hg za vzniku amalgamu, pak se Hg oddestiluje
– ***kyanidování*** – Au se rozpustí v KCN za přístupu vzduchu, vyloučí se pomocí Zn, **$4\,Au + 8\,KCN + O_2 + 2\,H_2O \rightarrow 4\,K[Au(CN)_2] + 4\,KOH$**

Vlastnosti – žlutý, lesklý, měkký, kujný, tažný, vodivý, ušlechtilý kov, odolný vůči chemikáliím, rozpouští se v lučavce královské
Užití – klenoty, mince, lékařství výroba slitin; ryzost se určuje v karátech (24 karátů = 100% zlato)
Sloučeniny – $AuCl_3$ - vzniká rozpouštěním Au v lučavce královské, používá se na výroba Cassiova purpuru (koloidně rozptýlené molekuly Au v $H_2S_4O_3$, barví sklo rubínově červeně)

Prvky skupiny zinku Zn, Cd, Hg

Charakteristika

- mají dva valenční elektrony v orbitalu d, menší atomové poloměry než prvky skupiny mědi, jsou to stříbrolesklé kovy s nízkou teplotou tání, jsou málo reaktivní, jejich oxidační číslo je II, tvoří komplexní sloučeniny

Zinek – Zn

Výskyt – jako ZnS – sfalerit nebo wurtzit, $ZnCO_3$ – smithsonit

Výroba – pražením a následnou redukcí

$$2\ ZnS + 3\ O_2 \rightarrow 2\ ZnO + 2\ SO_2$$
$$ZnO + C \rightarrow Zn + CO$$

Vlastnosti – stříbrolesklý kov, reaktivní (amfoterní), sloučeniny zinku jsou jedovaté

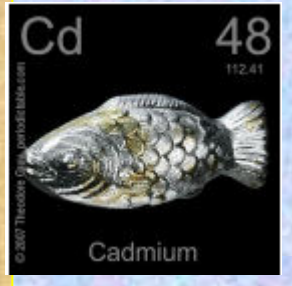
Užití

- výroba Zn plechů, pozinkovaných železných předmětů,
- slitiny (mosazi - Cu + Zn),
- sloučeniny, ve kterých se vyskytuje dvojmocný kation zinku

Sloučeniny Zn

- ZnO – bílý prášek, v H_2O nerozpustný, pigment (tzv. zinková běloba)
- $ZnSO_4 . 7H_2O$ – tzv. bílá skalice, užití na galvanické pozinkování
- Zn_2SiO_4 – výroba televizních obrazovek
- $ZnCO_3 . Zn(OH)_2$ – v lékařství, příprava mastí

Kadmium – Cd



Výskyt – v ZnS jako příměs ve formě CdS

Vlastnosti – měkký kov (lze ho krájet nožem), **sloučeniny jsou jedovaté**

Užití – do niklo–kadmiových akumulátorů (alkalické) – **NiCd**

Sloučeniny – **CdS** – kanárkově žlutý prášek, nerozpustný v H_2O, užívá se jako pigment (kadmiová žluť)

Rtuť – Hg

Výskyt – ryzí ve formě kapek (minimálně), HgS – rumělka (cinnabarit)

Výroba – pražením HgS $\mathbf{HgS + O_2 \rightarrow Hg + SO_2}$

rumělka

Vlastnosti – stříbrolesklá kapalina, teplota tání – 39 C, vypařuje se , páry jsou jedovaté, chemicky stálá, používá se na výrobu slitin – amalgámy, sloučeniny jedovaté

Užití – teploměry, tlakoměry, relé, amalgámy (stomatologie), pro extrakci Au a Ag z rud

Sloučeniny

- HgO – 2 modifikace (žlutý, červený), používá se v kožním lékařství
- Hg_2Cl_2 – kalomel, bílý nerozpustný, výroba kalomelových elektrod
- $HgCl_2$ – sublimát, rozpustný v H_2O, prudký jed, mořidlo obilí