

Fyzikálne a chemické vlastnosti *d*-prvkov

H	2												13	14	15	16	17	18	He												
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne														
Na	Mg	3										Al	Si	P	S	Cl	Ar														
K	Ca	Sc											Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y											Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

Prvky 3. až 12. skupiny majú spoločný názov ***d*-prvky (prechodné prvky)**. V tejto kapitole sa budeme zaoberať len ***3d*, *4d* a *5d*-prvkami**. Vlastnosti prechodných ***6d*-prvkov** nie je dobre preskúmaná.

Typické fyzikálne a chemické vlastnosti *d*-prvkov sú nasledujúce:

- okrem Hg sú ostatné *d*-prvky **tuhé striebrolesklé kovy**. (červená Cu a žlté Au),
- **dobré vedú elektrický prúd a teplo, sú kujné a ťažné**, majú veľkú pevnosť v ťahu,
- **ochotne tvoria katióny**, ktoré vystupujú ako Lewisove kyseliny,
- **neušľachtilé kovy uvoľňujú z neoxidujúcich kyselín vodík – sú to redukovadlá**,
- navzájom medzi sebou **tvoria zliatiny**,
- **oxidy kovov** (atóm kovu nemá max. oxid. stav, **sú zásadité alebo amfotérne**).

Typy kryštálových štruktúr *d*-kovov - atómy kovov majú **veľké koordinačné čísla** (až 12), a tým aj značnú pevnosť kovovej väzby \Rightarrow **vynikajúce mechanické vlastnosti kovov** (tvrdosť a pevnosť v ťahu), teploty topenia, teploty varu, hustoty prvkov.

Vlastnosti prvkov 3. skupiny

Prvok	Sc	Y	La
Hustota, $\rho/\text{g cm}^{-3}$, 20 °C	3,0	4,5	6,17
Teplota topenia, $t_t/^\circ\text{C}$	1539	1530	920
Teplota varu, $t_v/^\circ\text{C}$	2748	3264	3420
Atomizačná entalpia, $\Delta_a H / \text{kJ mol}^{-1}$	376	425	423
Štandardný elektródový potenciál, $E^\theta(\text{M}^{3+}(\text{aq})/\text{M}(\text{s})) / \text{V}$	-2,08	-2,37	-2,52

Sc, Y a La sú pomerne mäkké kovy. Svojimi vlastnosťami tvoria **prechod medzi kovmi alkalických zemín** (Ca, Sr, Ba) a **kovmi 4. skupiny** (Ti, Zr, Hf).

Na vzduchu sa **pokrývajú vrstvičkou oxidov**, pri zvýšenej teplote **horia** na M_2O_3



Pri laboratórnej teplote reagujú s halogénmi, pri väčších teplotách so všetkými nekovmi.

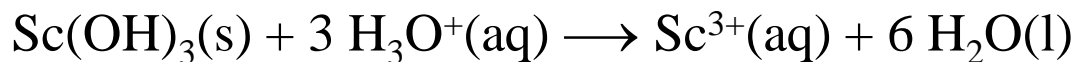
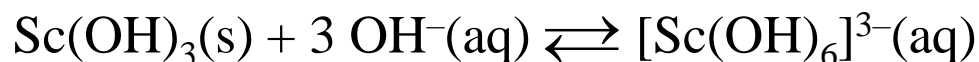
Sc, Y a La reagujú pozvoľna **s vodou**



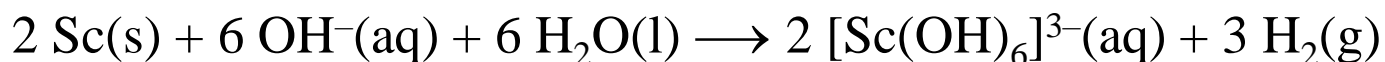
a zriedenými **roztokmi neoxidujúcich kyselín**



Z prvkov 3. skupiny **len Sc tvorí amfotérny hydroxid** $\text{Sc}(\text{OH})_3$



Sc reaguje aj s **roztokmi silných alkalických hydroxidov** za vzniku vodíka



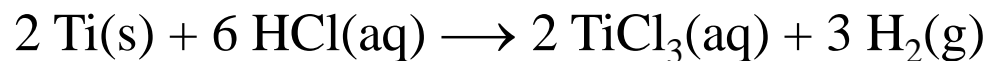
Sc sa teda svojimi chemickými vlastnosťami **podobá viac na Al než na Y a La.**

Vlastnosti prvkov 4. skupiny

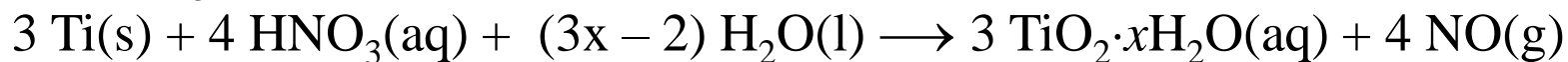
V kompaktnom stave sú **Ti a Zr mimoriadne odolné voči korózii** a pri lab. teplote sú nereaktívne. **Ti a Zr** reagujú s vodou za vzniku H_2 , ale **len vo forme jemného prášku.**

Prvok	Ti	Zr	Hf
Hustota, $\rho/\text{g cm}^{-3}$, 20 °C	4,50	6,51	13,28
Teplota topenia, $t_t/^\circ\text{C}$	1667	1857	2227
Teplota varu, $t_v/^\circ\text{C}$	3285	4200	4450
Atomizačná entalpia, $\Delta_a H / \text{kJ mol}^{-1}$	469	612	611
Štandardný elektródový potenciál, $E^\theta(\text{M}^{2+}(\text{aq}) \text{M}(\text{s})) / \text{V}$	-1,63	–	–
$E^\theta(\text{M}^{4+}(\text{aq}) \text{M}(\text{s})) / \text{V}$	–	-1,53	–

Ti pri lab. teplote nereaguje s kyselinami. S HCl(aq) pri zvýšenej teplote vzniká Ti^{III}



V roztoku HNO₃ reaguje Ti pri zvýšenej teplote za vzniku TiO₂·xH₂O



Ti reaguje aj vo vod. roztoku HF za vzniku zelenožltého roztoku obsahujúceho Ti^{IV} a Ti^{II}



Zr a Hf sú v práškovej forme pyroforické, avšak v kompaktnom stave sa pasivujú.

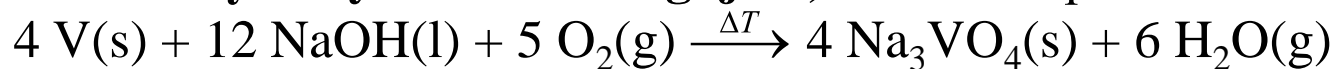
Podobne ako Ti aj Zr a Hf reagujú s HF a horúcimi zried. kyselinami.

Vlastnosti prvkov 5. skupiny

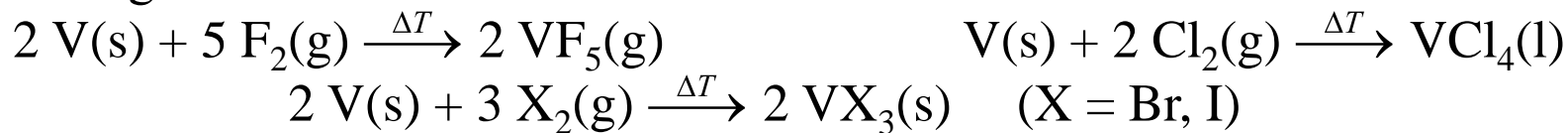
Prítomnosť 3. elektrónu v $(n-1)d$ -orbitáli spôsobuje **spevnenie kovovej väzby**. V, Nb a Ta majú **väčšie tep. topenia a varu a at. entalpie** než kovy v 4. skupine.

Prvok	V	Nb	Ta
Hustota, $\rho/\text{g cm}^{-3}$, 20 °C	6,11	8,57	16,65
Teplota topenia, $t_f/^\circ\text{C}$	1915	2468	2980
Teplota varu, $t_v/^\circ\text{C}$	3350	4758	5534
Atomizačná entalpia, $\Delta_a H / \text{kJ mol}^{-1}$	515	(745)	(782)
Štandardný elektródový potenciál, $E^\theta(\text{M}^{2+}(\text{aq})/\text{M}(\text{s}))$	-1,18	–	–
$E^\theta(\text{M}^{3+}(\text{aq})/\text{M}(\text{s}))$	-1,1	–	–

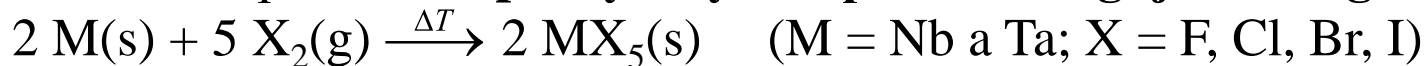
Vanád je pasivovaný vrstvou oxidu (podobne ako Nb a tantal). Osobitne výrazná je odolnosť Ta voči korózii. Vanád reaguje s roztokmi HNO_3 a lúčavky kráľovskej. **V taveninách alkalických hydroxidov reaguje V, Nb a Ta** v prítomnosti O_2



Pri zahrievaní **vanád reaguje s halogénmi** a v závislosti od rôznych oxidačných vlastností halogénov



Vlastnosti Nb a Ta sú podobné – **pri vysokých teplotách reagujú s halogénmi** –



aj s **kyslíkom** $4 \text{M(s)} + 5 \text{O}_2(\text{g}) \xrightarrow{\Delta T} 2 \text{M}_2\text{O}_5(\text{s}) \quad (\text{M} = \text{Nb, Ta})$

Vlastnosti prvkov 6. skupiny

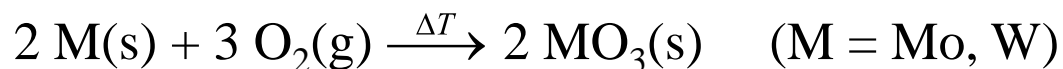
Cr, Mo a W sa majú **veľké tep. topenia** (W má najväčšia spomedzi všetkých kovov).

Vlastnosť	Cr	Mo	W
Hustota, $\rho/\text{g cm}^{-3}$, 20 °C	7,14	10,28	19,3
Teplota topenia, $t_t/^\circ\text{C}$	1900	2620	(3380)
Teplota varu, $t_v/^\circ\text{C}$	2690	4630	(5500)
Atomizačná entalpia, $\Delta_a H / \text{kJ mol}^{-1}$	397	664	849
Štandardný elektródový potenciál, $E^\theta(\text{Ox/Red})/\text{V}$, $E^\theta(\text{M}^{2+}(\text{aq})/\text{M}(\text{s}))$ $E^\theta(\text{M}^{3+}(\text{aq})/\text{M}(\text{s}))$	-0,91 -074	-0,2 -	- -

Na vzduchu sa Cr, Mo a W rýchlo pokrývajú **kompaktnými vrstvičkami oxidov**.

Za bežných teplôt je **Cr chemicky stály kov**. Cr sa **kyselinou dusičnou pasivuje a tiež odoláva pôsobeniu zásad**. Pri väčších teplotách je Cr reaktívny a reaguje s vodnou parou, s kyslíkom, s halogénmi a väčšinou ostatných nekovov.

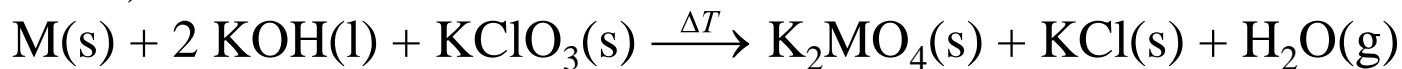
Aj Mo a W **pri vysokých teplotách reagujú s O_2 na MO_3**



a **ľahko sa oxidujú halogénmi**. Dokonca s F_2 reagujú už pri laboratórnej teplote



Všetky tri kovy možno **rýchlo oxidovať na oxoanióny** MO_4^{2-} ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ a W) **v tavenine alkalického hydroxidu a oxidovadla**, napr. KNO_3 alebo KClO_3 (alkalické oxidačné tavenie)



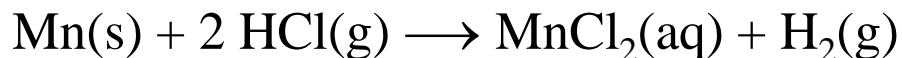
Vlastnosti prvkov 7. skupiny

Vlastnosti Tc a Re sa v mnohých ohľadoch významne odlišujú od vlastností Mn.

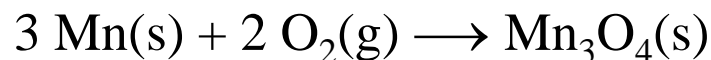
Mn je tvrdý, ale veľmi krehký kov. Tc a Re sú ťažné a kujné kovy, ktoré sú mäkšie ako Mn. Tc a Re majú tiež v porovnaní s Mn veľmi veľkú t_t . Pre Re je t_t druhá najväčšia po W. Nuklidy Tc sú rádioaktívne a v prírode sa nevyskytujú.

Prvok	Mn	Tc	Re
Hustota, $\rho/\text{g cm}^{-3}$, 20 °C	7,43	11,5	21,0
Teplota topenia, $t_t/^\circ\text{C}$	1 244	2 200	3 180
Teplota varu, $t_v/^\circ\text{C}$	2 060	4 567	(5 650)
Atomizačná entalpia, $\Delta_a H / \text{kJ mol}^{-1}$	281	–	779
Štandardný elektródový potenciál, $E^\theta(\text{Ox/Red})/\text{V}$, $E^\theta(\text{M}^{2+}(\text{aq})/\text{M}(\text{s}))$	–1,185	+ 0,400	–
$E^\theta(\text{M}^{3+}(\text{aq})/\text{M}(\text{s}))$	–	–	+ 0,300

Mn je na rozdiel od Tc a Re neušľachtilý kov. Mn pomaly reaguje s vodou a **ochotne reaguje v kyselinách**, napr.



Mn je na vzduchu stály a oxiduje sa až po zahriatí, avšak **v jemne rozotretej forme je pyroforický** a horí na oxid mangánato-manganitý



Ťažšie kovy **Tc a Re sú menej reaktívne ako Mn**, avšak v práškovej forme tiež horia v kyslíku



Reagujú aj s halogénmi **za vzniku halogenidov v rôznych oxidačných stavoch atómov M**. Reakciou Tc a Re so sírou vznikajú sulfidy $\text{Tc}^{\text{IV}}\text{S}_2$ a $\text{Re}^{\text{IV}}\text{S}_2$.

V oxidujúcich kyselinách (napr. v konc. HNO_3) sa **Tc a Re rozpúšťajú na kyseliny HTcO_4 a HReO_4**



Tc a Re sa nerozpúšťajú v HF ani v HCl.

Vlastnosti prvkov 8. skupiny

Fe má tri alotropické modifikácie. α -Fe prechádza pri 906 °C na γ -Fe. Tá sa nad teplotou približne 1 400 °C mení na modifikáciu δ -Fe.

Fe je **pomerne mäkké** (tvrdosť v Mohsovej stupnici je 4 až 5), **ľahko sa kuje a valcuje**.

Ru a Os sú krehké a **pomerne tvrdé kovy** (tvrdosť je 6,5 až 7). Ru a Os majú veľmi veľké teploty topenia a teploty varu. **Fe je neušľachtilý kov**, zatiaľ čo **Ru a Os sú** (podobne ako ostatné platinové kovy) **ušľachtilé**.

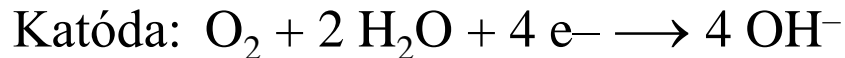
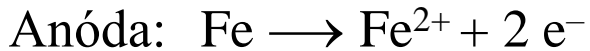
Prvok	Fe	Ru	Os
Hustota, $\rho/\text{g cm}^{-3}$, 20 °C	7,9	12,4	22,6
Teplota topenia, $t_t/^\circ\text{C}$	1535	2282	3045
Teplota varu, $t_v/^\circ\text{C}$	2750	4050	5025
Atomizačná entalpia, $\Delta H_a/\text{kJ mol}^{-1}$	398	640	791
Štandardný elektródový potenciál, $E^\theta(\text{M}^{2+}(\text{aq})/\text{M}(\text{s})) / \text{V}$	-0,44	0,44	—

S halogénmi Fe reaguje pri teplotách 300 až 400 °C na bezvodé halogenidy FeX_3 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) a FeI_2 .

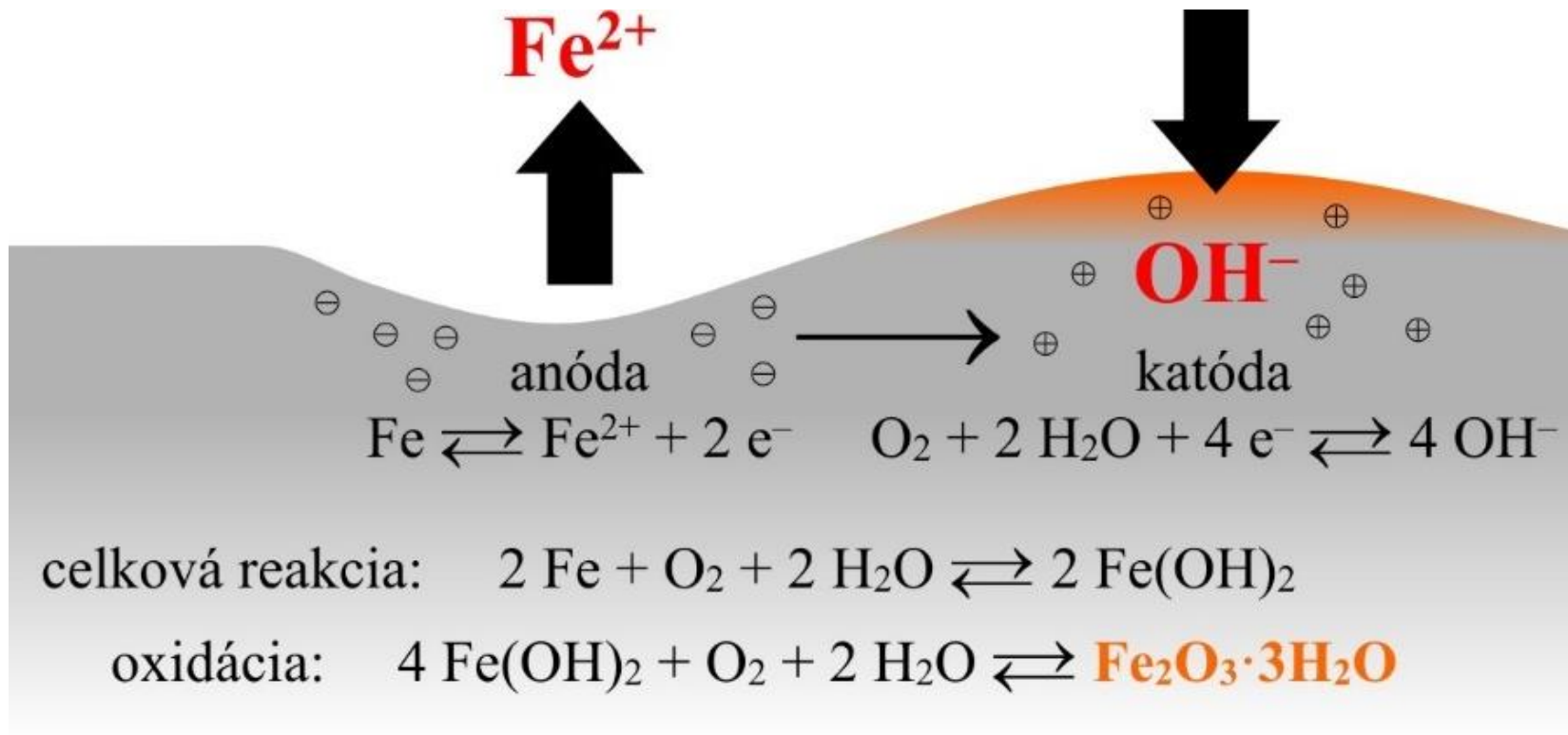
V zriedených neoxidujúcich kyselinách Fe reaguje na soli Fe^{II} , ale **koncentrovaná HNO_3** a iné silné oxidačné činidlá **Fe pasivujú**.

Tvorba karbidov Fe a jeho zliatin je dôležitá v oceliarskom priemysle.

Fe je v práškovej forme na vzduchu **pyroforické**. Fe sa oxiduje (koroduje, hrdzavie) za vzniku hydratovaného oxidu $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. **Korózia železa** prebieha iba v prípade **prítomnosti O_2 , H_2O a elektrolytu**.



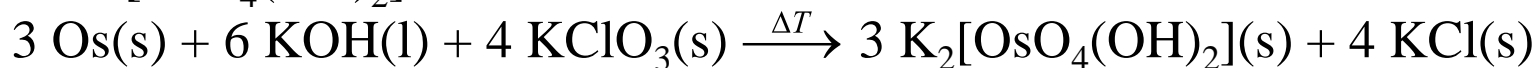
Medzi zasiahnutými miestami sa usádza $\text{Fe}(\text{OH})_2$, ktorý sa ďalej oxiduje na hydratovaný oxid železitý, napr.



Ru sa v prítomnosti O_2 **pasivuje** vrstvou RuO_2 . **Os** v práškovom stave pomaly reaguje pri laboratórnej teplote s kyslíkom za vzniku **prchavého tuhého OsO_4** .

Ru a **Os** **reagujú s F_2 a Cl_2** , reagujú so **zmesou HCl a oxidačného činidla**, ako aj **v roztavených alkalických hydroxidoch**.

Alkalickým oxidačným tavením možno pripraviť látky vo vyššom oxidačnom stave – RuO_4^{2-} alebo $[OsO_4(OH)_2]^{2-}$

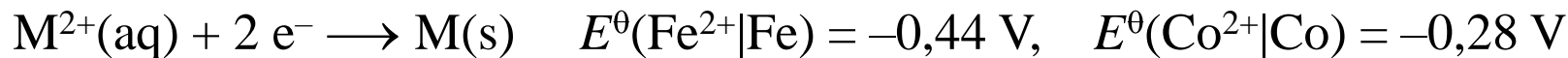


Vlastnosti prvkov 9. skupiny

Co, **Rh** a **Ir** majú **veľké teploty topenia** a teploty varu, ktoré sú však menšie než pri prvkoch 8. skupiny. **Co** má do teploty $1106\text{ }^\circ\text{C}$ **feromagnetické vlastnosti**.

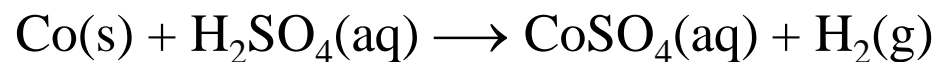
Prvok	Co	Rh	Ir
Hustota, $\rho/g\text{ cm}^{-3}$, $20\text{ }^\circ\text{C}$	8,90	12,39	22,61
Teplota topenia, $t_t/^\circ\text{C}$	1495	1960	2443
Teplota varu, $t_v/^\circ\text{C}$	3100	3760	4550
Atomizačná entalpia, $\Delta H_a/kJ\text{ mol}^{-1}$	425	556	669
Štandardný elektródový potenciál, $E^\theta(\text{Co}^{2+}(\text{aq})/\text{Co}(\text{s})) / \text{V}$ $E^\theta(\text{Rh}^{3+}(\text{aq})/\text{Rh}(\text{s})) / \text{V}$ $E^\theta([\text{IrCl}_6]^{2-}(\text{aq})/\text{Ir}(\text{s})) / \text{V}$	-0,28	0,80	0,77

Co je neušľachtilý a pomerne reaktívny, avšak menej reaktívny ako Fe



V práškovej forme je **Co pyroforický** (v kompaktnej forme s kyslíkom nereaguje).

Pomalý reaguje v zried. kyselinách



Rh a Ir sú ušľachtilé a málo reaktívne kovy. S kyslíkom a halogénmi **reagujú až pri vysokých teplotách.** Rh a Ir **veľmi neochotne reagujú aj s lúčavkou kráľovskou.**

Vlastnosti prvkov 10. skupiny

Sú to kovy s **veľkými tep. topenia a varu.** Sú kujné a ťažné, najmä nikel. V kompaktnom stave je **Ni značne odolný voči vzduchu a vode.** Často sa používa na **galvanické pokovovanie predmetov ako ochrana proti korózii.**

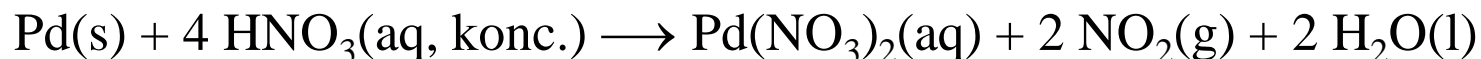
Prvok	Ni	Pd	Pt
Hustota, $\rho/g \text{ cm}^{-3}$, 20 °C	8,91	11,99	21,41
Teplota topenia, $t_f/^\circ\text{C}$	1455	1552	1769
Teplota varu, $t_v/^\circ\text{C}$	2920	2940	4170
Atomizačná entalpia, $\Delta H_a/\text{kJ mol}^{-1}$	429	377	545
Štandardný elektródový potenciál, $E^{\theta}(M^{2+}/(aq)/M(s))$	-0,25	0,99	
$E^{\theta}([PtCl_4]^{2-}(aq)/Pt(s))$			0,73

Pd a Pt sú ušľachtilé kovy, menej reaktívne než Ni, ale reaktívnejšie než ostatné platinové kovy.

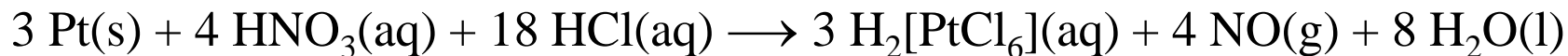
Pd a Pt sú pri laboratórnej teplote **odolné voči korózii.**

Pd je reaktívnejšie než Pt a pri vysokých teplotách **Pd reaguje s O₂, F₂ a Cl₂** na príslušné paládnaté zlúčeniny.

Paládium **reaguje s koncentrovanou HNO₃**



Pt je voči kyselinám značne odolnejšia, reaguje ľahko so zmesou kyseliny chlorovodíkovej a dusičnej (lúčavka kráľovská)



Pd a Pt majú osobitnú schopnosť absorbovať plyny, najmä vodík (Pd) a kyslík (Pt).

Pd môže absorbovať vodík, a to až 900-násobok svojho vlastného objemu.

V intersticiálnych polohách takto vzniknutého hydridu PdH_x sa **nachádzajú nezlúčené atómy H.**

V styku s paládiom má vodík omnoho väčšiu reaktivitu, napr. jemne práškové Pd, nasýtené vodíkom na vzduchu vzplanie.

Katalytické vlastnosti týchto kovov sa využívajú najmä v **hydrogenačných a oxidačných procesoch**, napr. Pt pri oxidácii amoniaku na NO.

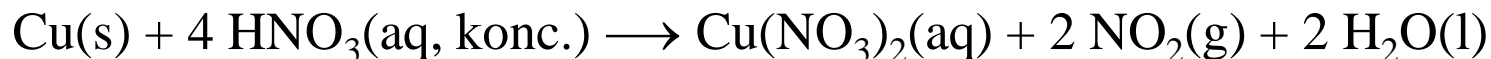
Vlastnosti prvkov 11. skupiny

Cu, Ag a Au majú veľkú elektrickú vodivosť (Ag je najlepší vodič tepla a elektrického prúdu), sú **ťažné a kujné** (Au má najväčšiu ťažnosť a kujnosť zo všetkých kovov).

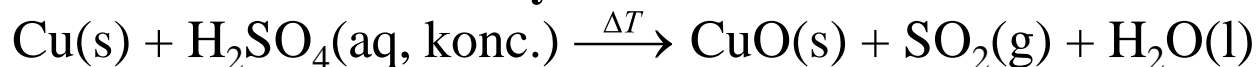
Kovy sú **charakteristicky sfarbené**: Cu do červena, Ag do biela, Au do žltá.

Prvok	Cu	Ag	Au
Hustota, $\rho/\text{g cm}^{-3}$, 20 °C	8,95	10,49	19,32
Teplota topenia, $t_t/^\circ\text{C}$	1083	961	1064
Teplota varu, $t_v/^\circ\text{C}$	2570	2155	2808
Atomizačná entalpia, $\Delta H_a/\text{kJ mol}^{-1}$	377	284	379
Štandardný elektródový potenciál, $E^\theta(\text{M}^+/\text{aq})/\text{M}(\text{s}) / \text{V}$	0,521	0,799	1,692
$E^\theta(\text{M}^{2+}/\text{aq})/\text{M}(\text{s}) / \text{V}$	0,342	–	–
$E^\theta(\text{M}^{3+}/\text{aq})/\text{M}(\text{s}) / \text{V}$	–	–	1,498

Cu je z prvkov prvého prechodného radu **najmenej reaktívna**.



a horúcou **koncentrovanou kyselinou sírovou**.



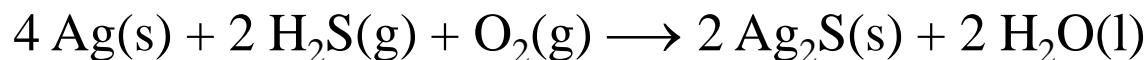
Cu sa na vzduchu pomaly **reaguje vo vodnom roztoku NH₃**
za vzniku tmavomodrého roztoku obsahujúceho katióny [Cu(NH₃)₄]²⁺.
$$2 \text{ Cu(s)} + \text{ O}_2\text{(g)} + 8 \text{ NH}_3\text{(aq)} + 2 \text{ H}_2\text{O(l)} \longrightarrow 2 [\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+}\text{(aq)} + 4 \text{ OH}^-\text{(aq)}$$



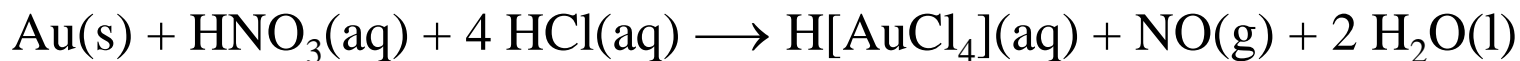
Cu sa pri vysokých teplotách (nad 1000 °C) zlučuje s O₂ za vzniku CuO.
Zahrievaním Cu s F₂, Cl₂ alebo Br₂ vznikajú halogenidy meďnaté CuX₂.

Ag je málo reaktívne a **reaguje len s oxidujúcimi kyselinami**, napr. s HNO₃
$$3 \text{ Ag(s)} + 4 \text{ HNO}_3\text{(aq)} \longrightarrow 3 \text{ AgNO}_3\text{(aq)} + \text{ NO(g)} + 2 \text{ H}_2\text{O(l)}$$

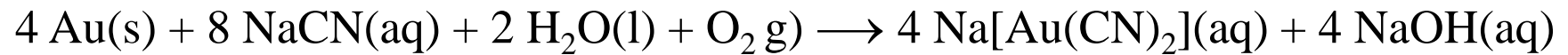
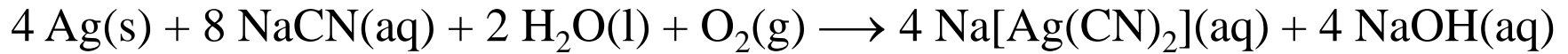
Na vzduchu v prítomnosti sulfánu H₂S stráca striebro lesk a černie, pretože sa jeho povrch pokrýva vrstvou Ag₂S (podobne reaguje aj meď)



Au reaguje s roztokmi HCl za prítomnosti Cl₂, s horúcou H₂SeO₄ a so zmesou HNO₃ a HCl (lúčavkou kráľovskou)



Cu, Ag a Au reagujú s roztokmi kyanidov (Ag a Au za súčasnej prítomnosti O₂), pričom hnacou silou tejto reakcie je vznik veľmi stabilných aniónov [M(CN)₂]⁻, napr.



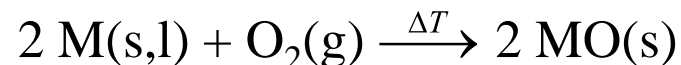
Kyanidový spôsob výroby zlata zo surových rúd.

Vlastnosti prvkov 12. skupiny

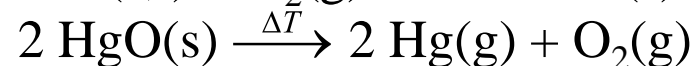
Zn, Cd a Hg sú pri lab. teplote **krehké**, ale pri teplotách nad 100 °C sú **kujné a ťažné**. Všetky majú **malú tep. topenia a varu**. Dokonca **Hg je kvapalná**. Je takisto mimoriadne prchavá a jej **pary sú veľmi toxické**.

Prvok	Zn	Cd	Hg
Hustota, $\rho/\text{g cm}^{-3}$, 20 °C	7,14	8,65	13,53
Teplota topenia, $t_t/^\circ\text{C}$	419,5	320	-38,9
Teplota varu, $t_v/^\circ\text{C}$	907	765	357
Atomizačná entalpia, $\Delta H_a/\text{kJ mol}^{-1}$	129,3	111,9	61,3
Štandardný elektródový potenciál, $E\sigma(\text{M}^{2+}(\text{aq}) \text{M}(\text{s})) / \text{V}$	-0,762	-0,403	
$E\sigma(\text{M}^{2+}(\text{aq}) \text{M}(\text{l})) / \text{V}$			0,855

Zn, Cd a Hg reagujú po zahriatí s kyslíkom:



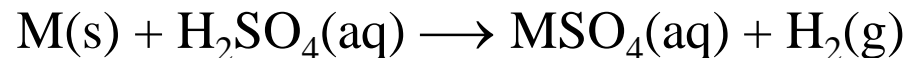
Oxid ortuťnatý sa pri teplote ≈ 400 °C rozkladá:



Zn, Cd a Hg reagujú aj s halogénmi za vzniku halogenidov MX_2 . So sírou vznikajú **sulfidy MS**, čo sa využíva pri likvidácii kvapôčok Hg (posypanie práškovou sírou).

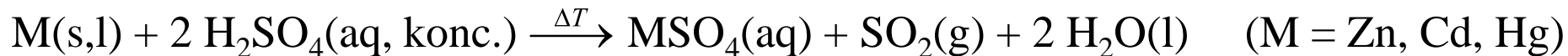
Hg tvorí s kovmi **zliatiny** – **amalgámy**. Najznámejšie sú **dentálne amalgámy** (zliatiny Hg s Ag, Cu a Sn. Možno tiež spomenúť **amalgámy sodíka Na/Hg**, ktoré vznikajú pri elektrolýze soľanky a používajú sa aj v org. a organokov. syntéze ako **silné redukovadlá**.

Zn a Cd sa ako neušľachtilé kovy reagujú v zriedených roztokoch silných neoxidujúcich kyselín



Hg ako ušľachtilý kov, na rozdiel od Zn a Cd, s neoxidujúcimi kyselinami **nereaguje**.

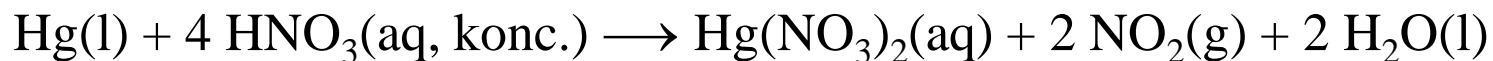
Zn, Cd a Hg reagujú s oxidujúcimi kyselinami.



Reakcie Hg s HNO₃ v závislosti od reak. podmienok - reakcia v nadbytku Hg



ale v **nadbytku koncentrovaného roztoku HNO₃** vzniká Hg(NO₃)₂



V roztokoch silných hydroxidov reaguje len zinok

