

Chémia prechodných a vnútorne prechodných kovov

Chémiu neprechodných *s* a *p* prvkov sme preberali po skupinách.

Chémiu prechodných kovov 4. periódy (3*d* kovy) sa často preberá oddelene od prechodných kovov 5. a 6. periódy (4*d* a 5*d* kovy) z viacerých dôvodov. Samostatne sa preberá aj chémia lantanoidov (4*f* kovy) a aktinoidov (5*f* kovy).

Groups

	1	2											13	14	15	16	17	18
	1A	2A											3A	4A	5A	6A	7A	8A
1	1 H 1s ¹	2											5 B 2s ² 2p ¹	6 C 2s ² 2p ²	7 N 2s ² 2p ³	8 O 2s ² 2p ⁴	9 F 2s ² 2p ⁵	10 Ne 1s ² 2s ² 2p ⁶
2	3 Li 2s ¹	4 Be 2s ²											13 Al 3s ² 3p ¹	14 Si 3s ² 3p ²	15 P 3s ² 3p ³	16 S 3s ² 3p ⁴	17 Cl 3s ² 3p ⁵	18 Ar 3s ² 3p ⁶
3	11 Na 3s ¹	12 Mg 3s ²	3 3B	4 4B	5 5B	6 6B	7 7B	8B			11 1B	12 2B	13 Al 3s ² 3p ¹	14 Si 3s ² 3p ²	15 P 3s ² 3p ³	16 S 3s ² 3p ⁴	17 Cl 3s ² 3p ⁵	18 Ar 3s ² 3p ⁶
4	19 K 4s ¹	20 Ca 4s ²	21 Sc 4s ² 3d ¹	22 Ti 4s ² 3d ²	23 V 4s ² 3d ³	24 Cr 4s ¹ 3d ⁵	25 Mn 4s ² 3d ⁵	26 Fe 4s ² 3d ⁶	27 Co 4s ² 3d ⁷	28 Ni 4s ² 3d ⁸	29 Cu 4s ¹ 3d ¹⁰	30 Zn 4s ² 3d ¹⁰	31 Ga 4s ² 4p ¹	32 Ge 4s ² 4p ²	33 As 4s ² 4p ³	34 Se 4s ² 4p ⁴	35 Br 4s ² 4p ⁵	36 Kr 4s ² 4p ⁶
5	37 Rb 5s ¹	38 Sr 5s ²	39 Y 5s ² 4d ¹	40 Zr 5s ² 4d ²	41 Nb 4s ¹ 4d ⁴	42 Mo 5s ¹ 4d ⁵	43 Tc 5s ² 4d ⁵	44 Ru 5s ¹ 4d ⁷	45 Rh 5s ¹ 4d ⁸	46 Pd 4d ¹⁰	47 Ag 5s ¹ 4d ¹⁰	48 Cd 5s ² 4d ¹⁰	49 In 5s ² 5p ¹	50 Sn 5s ² 5p ²	51 Sb 5s ² 5p ³	52 Te 5s ² 5p ⁴	53 I 5s ² 5p ⁵	54 Xe 5s ² 5p ⁶
6	55 Cs 6s ¹	56 Ba 6s ²	57 La 6s ² 5d ¹	72 Hf 6s ² 5d ²	73 Ta 6s ² 5d ³	74 W 6s ² 5d ⁴	75 Re 6s ² 5d ⁵	76 Os 6s ² 5d ⁶	77 Ir 6s ² 5d ⁷	78 Pt 6s ¹ 5d ⁹	79 Au 6s ¹ 5d ¹⁰	80 Hg 6s ² 5d ¹⁰	81 Tl 6s ² 6p ¹	82 Pb 6s ² 6p ²	83 Bi 6s ² 6p ³	84 Po 6s ² 6p ⁴	85 At 6s ² 6p ⁵	86 Rn 6s ² 6p ⁶
7	87 Fr 7s ¹	88 Ra 7s ²	89 Ac 7s ² 6d ¹	104 Rf 7s ² 6d ²	105 Db 7s ² 6d ³	106 Sg 7s ² 6d ⁴	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113	114	115	116	117 ** (292)	118

s-block elements
 p-block elements

d-block elements
 f-block elements

Lanthanides

Actinides

58 Ce 6s ² 4f ²	59 Pr 6s ² 4f ³	60 Nd 6s ² 4f ⁴	61 Pm 6s ² 4f ⁵	62 Sm 6s ² 4f ⁶	63 Eu 6s ² 4f ⁷	64 Gd 6s ² 4f ⁷ 5d ¹	65 Tb 6s ² 4f ⁹	66 Dy 6s ² 4f ¹⁰	67 Ho 6s ² 4f ¹¹	68 Er 6s ² 4f ¹²	69 Tm 6s ² 4f ¹³	70 Yb 6s ² 4f ¹⁴	71 Lu 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹
90 Th 7s ² 6d ²	91 Pa 7s ² 5f ² 6d ¹	92 U 7s ² 5f ³ 6d ¹	93 Np 7s ² 5f ⁴ 6d ¹	94 Pu 7s ² 5f ⁶	95 Am 7s ² 5f ⁷	96 Cm 7s ² 5f ⁷ 6d ¹	97 Bk 7s ² 5f ⁹	98 Cf 7s ² 5f ¹⁰	99 Es 7s ² 5f ¹¹	100 Fm 7s ² 5f ¹²	101 Md 7s ² 5f ¹³	102 No 7s ² 5f ¹⁴	103 Lr 7s ² 5f ¹⁴ 6d ¹

Prechodné kovy 4. periódy (3d kovy)

Dôvody pre oddelené štúdium chémie prechodných kovov 4. periódy (3d kovy) od chémie prechodných kovov 5. a 6. periódy (4d a 5d kovy):

- chemické správanie 3d kovov je odlišné od ťažších 4d a 5d kovov skupiny. Napr. Zr a Hf majú podobné chem. vlastnosti, ale chemické vlastnosti Ti sa od nich líšia.**
- elektrónové spektrá a magnetické vlastnosti zlúčenín 3d kovov sa často vysvetľujú na základe teórie kryštálového alebo ligandového poľa, avšak pre ťažšie 4d a 5d kovy sa stáva dôležitým vplyv spin-orbitálovej interakcie.**
- ióny ťažších 4d a 5d kovov môžu tvoriť koordinačné zlúčeniny s vyššími koordinačnými číslami ako 3d kovy.**
- trendy v oxidačných stavoch nie sú rovnaké pre všetkých členov jednotlivých skupín, napr. maximálny oxidačný stav Cr, Mo a W je VI, jeho stabilita je pre Mo a W väčšia ako pre Cr.**
- väzby kov-kov sú dôležitejšie pre ťažšie 4d a 5d kovy.**

Prvky 3. až 11. (12.) skupiny PS prvkov majú názov *d*-prvky

Elektrónová konfigurácia atómov *d*-prvkov – výnimky z výstavbového princípu sú vyznačené žlto. 3 až 12 elektrónov vo valenčnej vrstve – elektrónová konfigurácia $(n-1)d^y ns^x$

1. rad (3*d*-prvky, $3d^{1-10}4s^{1-2}$) – 4. perióda.
2. rad (4*d*-prvky, $4d^{1-10}5s^{1-2}$) – 5. perióda.
3. rad (5*d*-prvky, $4f^{14}5d^{1-10}6s^{1-2}$) + ${}_{57}\text{La}$ ($5d^1 6s^2$) – 6. perióda.
4. rad (6*d*-prvky, $5f^{14}6d^{1-10}7s^{1-2}$) + ${}_{89}\text{Ac}$ ($6d^1 7s^2$) – 7. perióda.

1. rad (3*d* prvky)

21	Sc	$4s^2 3d^1$
22	Ti	$4s^2 3d^2$
23	V	$4s^2 3d^3$
24	Cr	$4s^1 3d^5$
25	Mn	$4s^2 3d^5$
26	Fe	$4s^2 3d^6$
27	Co	$4s^2 3d^7$
28	Ni	$4s^2 3d^8$
29	Cu	$4s^1 3d^{10}$
30	Zn	$4s^2 3d^{10}$

2. rad 4*d* prvky

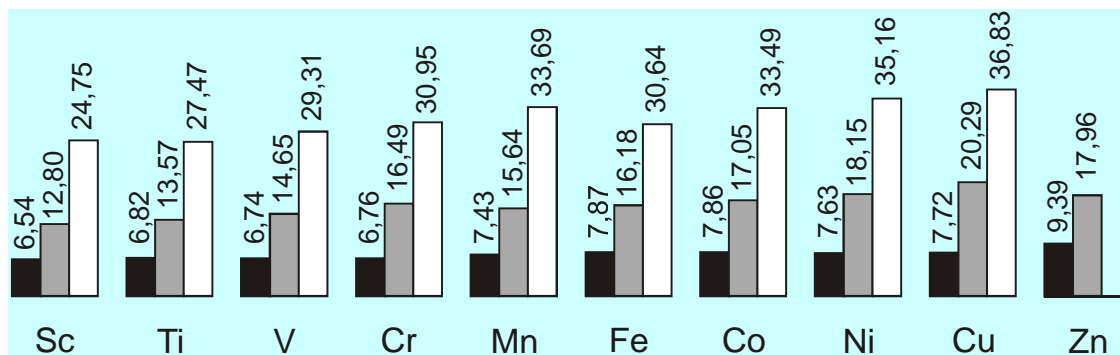
39	Y	$5s^2 4d^1$
40	Zr	$5s^2 4d^2$
41	Nb	$5s^1 4d^4$
42	Mo	$5s^1 4d^5$
43	Tc	$5s^1 4d^6$
44	Ru	$5s^1 4d^7$
45	Rh	$5s^1 4d^8$
46	Pd	$5s^0 4d^{10}$
47	Ag	$5s^1 4d^{10}$
48	Cd	$5s^2 4d^{10}$

3. rad 5*d* prvky

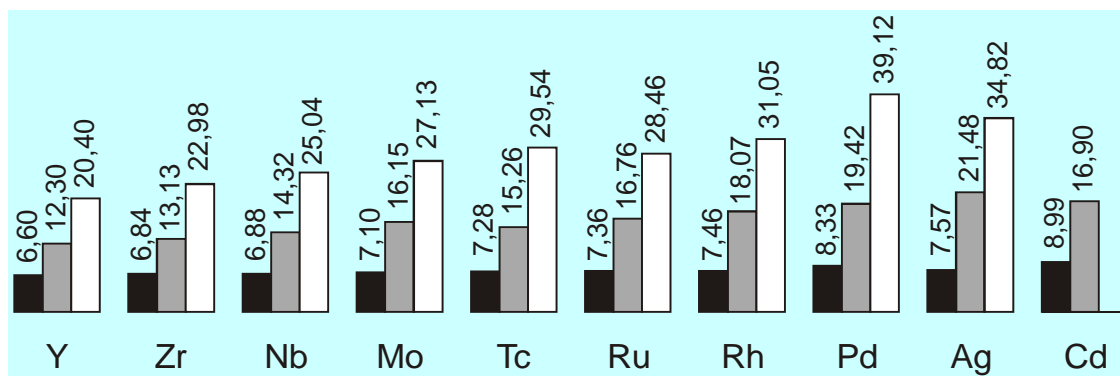
71	Lu	$6s^2 4f^{14} 5d^1$
72	Hf	$6s^2 4f^{14} 5d^2$
73	Ta	$6s^2 4f^{14} 5d^3$
74	W	$6s^2 4f^{14} 5d^4$
75	Re	$6s^2 4f^{14} 5d^5$
76	Os	$6s^2 4f^{14} 5d^6$
77	Ir	$6s^2 4f^{14} 5d^7$
78	Pt	$6s^1 4f^{14} 5d^9$
79	Au	$6s^1 4f^{14} 5d^{10}$
80	Hg	$6s^2 4f^{14} 5d^{10}$

Hodnoty 1. až 3. ionizačnej energie atómov *d*-prvkov

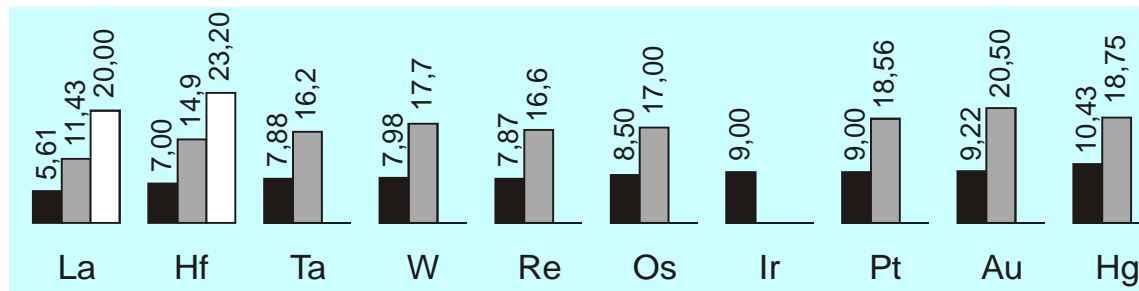
3d



4d



5d



■ 1. ionizačná energia

▒ 2. ionizačná energia

□ 3. ionizačná energia

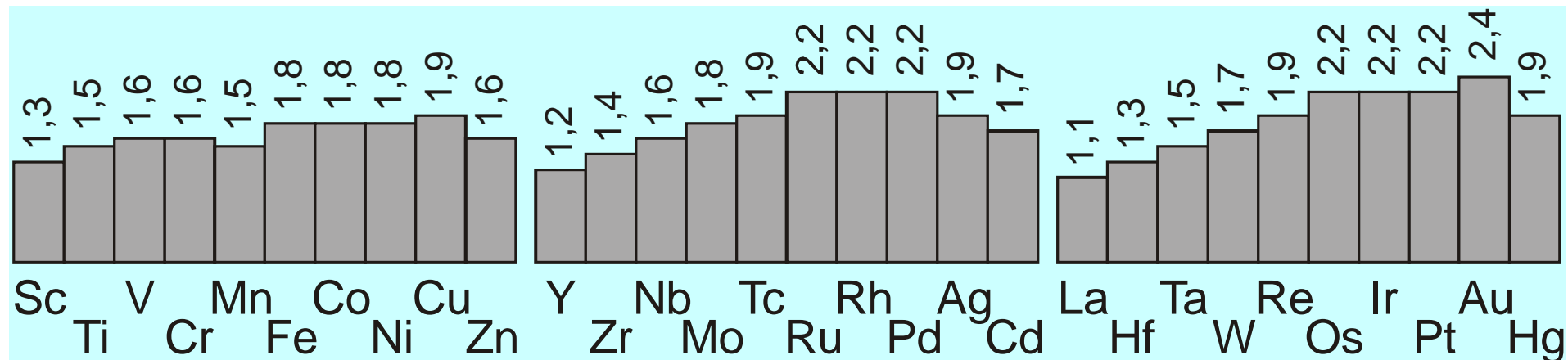
d-prvky – malé hodnoty ionizačných energií - najmä 1. ionizačná energia (z *ns* orbitálu): $I_1 = 7,4 \pm 1,8$ eV

Možno predpokladať existenciu katiónov M^{z+} s nábojom $z = 1$ až 3 , napr. Ag^+ , Fe^{2+} , Cr^{3+}

Hodnoty 1. ion. energie atómov 6. periódy (5d kovy) sú väčšie než atómov 4. a 5. periódy (3d a 4d kovy – okrem La).

Súčet hodnôt ionizačných energií sa v rámci jednotlivých skupín znižuje (napr. Sc, Y a La; Ti, Zr a Hf a pod.) – vznik iónovej väzby.

Hodnoty Paulingovej elektronegativity χ_P atómov d-prvkov



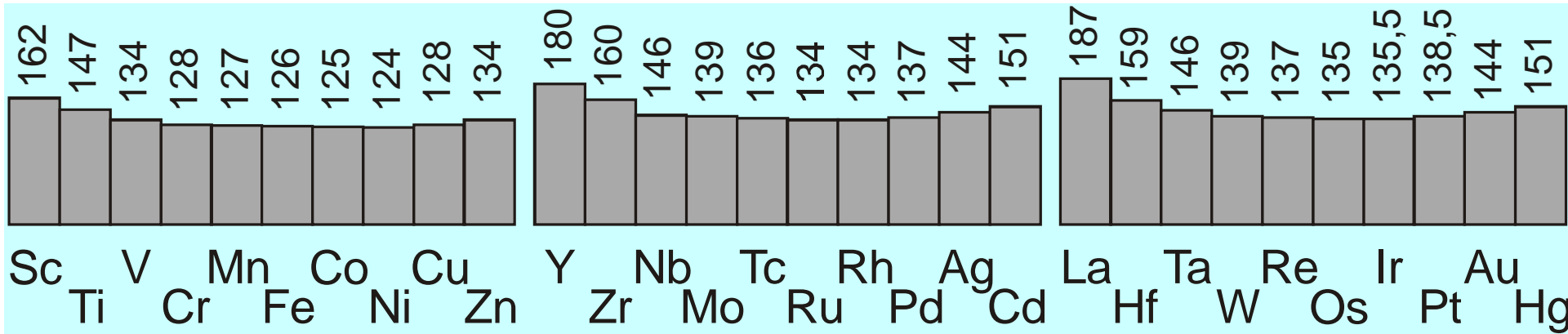
1) Rozdiely χ_P sú pomerne malé - od 1,1 (La, Ac) až po 2,4 (Au).

2) Stredné hodnoty χ_P a veľké hodnoty ionizačných energií \Rightarrow atómy *d*-prvkov s maximálnym oxidačným číslom sa viažu zväčša kovalentnými väzbami (najmä 3*d* kovy).

3) Súčet hodnôt ionizačných energií sa pri atónoch s väčším protónovým číslom (4*d* a 5*d*-prvky) v rámci jednotlivých skupín znižuje \Rightarrow väzby 4*d* a 5*d*-prvkov s atómami elektronegatívnejších prvkov (atómy O, F a pod.) sú polárnejšie ako väzby atómov 3*d*-prvkov.

Napr. $I_1 + I_2 + I_3$ pre Ti: 47,86 eV, pre Zr: 42,95 eV a pre Hf: 45,1 eV)

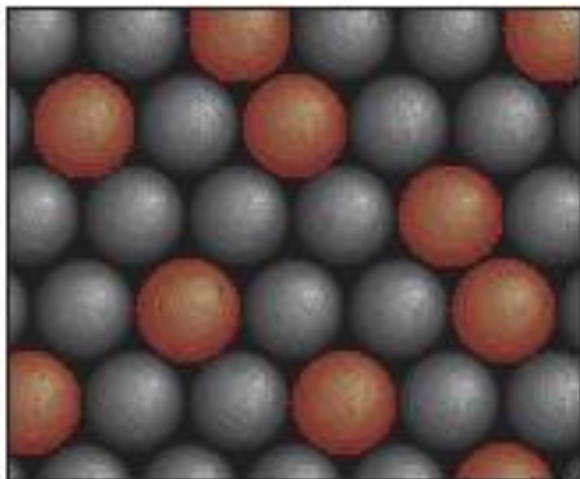
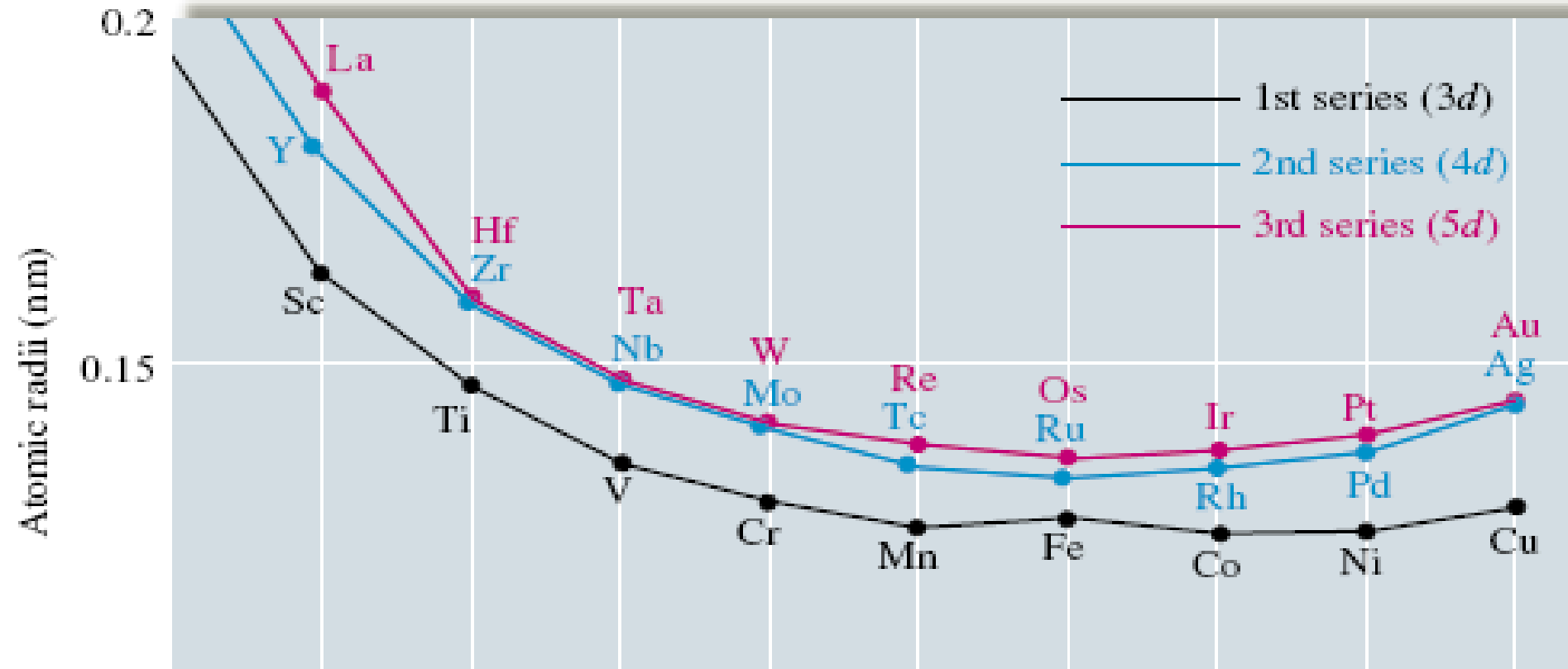
Kovové polomery (pm) atómov d-prvkov (4. až 6. perióda)



1) Hodnoty atómových polomerov v 2. a 3. perióde sa s rastúcim protónovým číslom znižujú. V 4. perióde hodnoty kovových polomerov atómov *d*-prvkov sú vo všeobecnosti menšie ako pri atómoch ostatných kovových prvkov tej istej periódy (kovové prvky 1. a 2., resp. 13. až 15. skupiny). Atómy *d*- a *f*-prvkov obsadzujú elektrónmi vnútorné *d* a *f* atómové orbitály (nedostatočný tieniaci efekt od náboja jadra) – lantanoidová kontrakcia.

2) Táto kontrakcia je výrazná najmä pre prvky 6. periódy – nedostatočný tieniaci efekt *d* a *f* orbitálov sa vzájomne dopĺňa. V skupinách 1. a 2. skupiny \Rightarrow kovový polomer sa zhora nadol zväčšuje. V 3. až 12. skupine pre prvky 5. a 6. periódy veľa výnimiek (napr. Zr, resp. Hf má kovový polomer 160, resp. 159 pm).

Kovové polomery atómov (nm) 3d, 4d a 5d prvkov

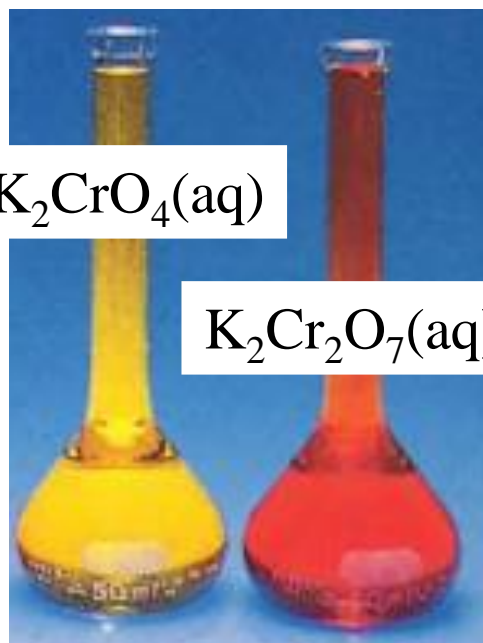
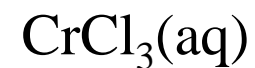
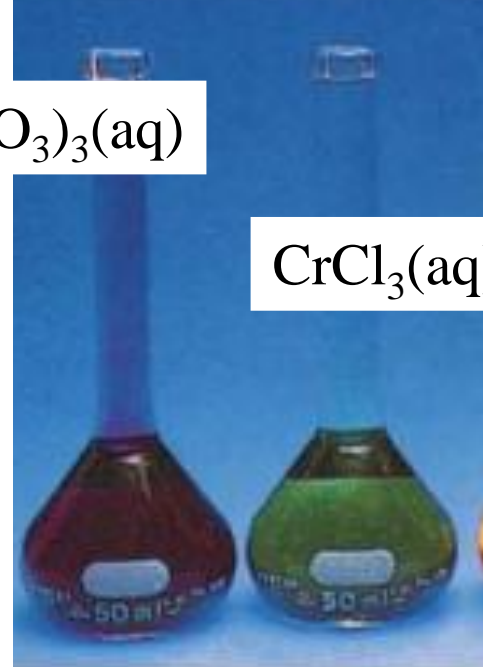
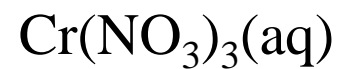


Podobnosť kovových polomerov atómov *d*-prvkov umožňuje tvorbu veľkého množstva zliatin – substitučné zlúčeniny.

Oxidačné čísla atómov 3d-prvkov

(červenou – charakteristické oxidačné čísla)

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
				+7				
			+6	+6	+6			
		+5	+5	+5	+5			
	+4	+4	+4	+4	+4	+4		
+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3
	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
								+1



Oxidačno-redukčné vlastnosti atómov 3d-prvkov v zlúčeninách

3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
								+1 r	
				+2	+2 r	+2	+2	+2	+2
+3		+3 r	+3		+3	+3 o			
	+4	+4		+4 o					
		+5 o							
			+6 o						
				+7 o					

o – oxidovadlo; napr. V_2O_5 (katalyzátor pri oxidácii SO_2 na SO_3); $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (oxiduje SO_2 na SO_4^{2-} alebo HCl na Cl_2); MnO_2 (oxiduje HCl na Cl_2); KMnO_4 (oxiduje H_2O_2 na O_2 , HCl na Cl_2); $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (oxiduje H_2O na O_2).

r – redukovadlo; napr. TiCl_3 (pri zvýšenej teplote disproportionuje na TiCl_4 a TiCl_2); $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (redukuje I_2 na HI); $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ sa oxiduje O_2 na $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Oxidačné čísla atómov *d*-prvkov 3. až 7. skupiny v zlúčeninách

Sc	Ti	V	Cr	Mn
III	(II) III IV	II III IV V	(II) III (IV) VI	II III IV (VI) VII

⇒ značná variabilita oxidačných čísel

Titan - charakteristické je oxidačné číslo **IV**.
Zlúčeniny **Ti^{III}** (a najmä **Ti^{II}**) majú redukčné vlastnosti.

Vanad – charakteristické sú oxidačné stavy **IV** a **V**, pre Nb a Ta **V**.

Y	Zr	Nb	Mo	Tc
III	IV	(III) IV V	(II) (III) (IV) V VI	(II) IV (V) (VI) VII

Chróm – charakteristické oxidačné stavy sú **III** a **VI**, Mo a W – **VI**, redoxné najstálejšie sú zlúčeniny **Cr^{III}**, zlúčeniny **Cr^{II}** sú redukovadlá, naopak, zlúčeniny **Cr^{VI}** sú oxidovadlá (napr. dichrómany).

Lu	Hf	Ta	W	Re
III	IV	(IV) V	(II) (III) (IV) V VI	IV (V) VI VII

Mn - charakteristické sú oxidačné stavy **II**, **IV** a **VII**, pre Tc a Re **VII**, redoxné najstálejší je **Mn^{II}**, zlúčeniny **Mn^{VII}** sú najsilnejšie oxidovadlá, zatiaľ čo zlúčeniny **Tc^{VII}** a **Re^{VII}** nemajú oxidačné vlastnosti.

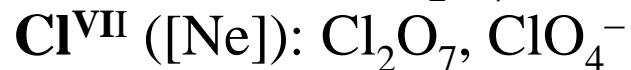
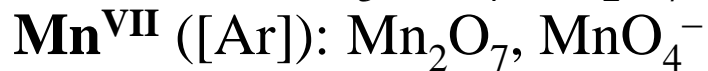
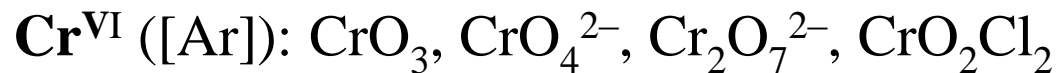
Typické katióny 3d prvkov

Katióny vo vodnom roztoku

Scandium	Sc	(Ar)3d ¹ 4s ²	Sc ³⁺	(Ar)	[Sc(H ₂ O) ₆] ³⁺
Titanium	Ti	(Ar)3d ² 4s ²	Ti ⁴⁺	(Ar)	[Ti(H ₂ O) ₆] ²⁺ , [Ti(H ₂ O) ₆] ³⁺ a Ti ^{IV} O ²⁺
Vanadium	V	(Ar)3d ³ 4s ²	V ³⁺	(Ar)3d ²	[V(H ₂ O) ₆] ³⁺ , V ^{IV} O ²⁺ a V ^V O ₂ ⁺
Chromium	Cr	(Ar)3d ⁵ 4s ¹	Cr ³⁺	(Ar)3d ³	[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺ a Cr ^{IV} O ₂ ²⁺
Manganese	Mn	(Ar)3d ⁵ 4s ²	Mn ²⁺	(Ar)3d ⁵	[Mn(H ₂ O) ₆] ²⁺ , [Mn(H ₂ O) ₆] ³⁺
Iron	Fe	(Ar)3d ⁶ 4s ²	Fe ²⁺	(Ar)3d ⁶	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺
			Fe ³⁺	(Ar)3d ⁵	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺
Cobalt	Co	(Ar)3d ⁷ 4s ²	Co ²⁺	(Ar)3d ⁷	[Co(H ₂ O) ₆] ²⁺
Nickel	Ni	(Ar)3d ⁸ 4s ²	Ni ²⁺	(Ar)3d ⁸	[Ni(H ₂ O) ₆] ²⁺
Copper	Cu	(Ar)3d ¹⁰ 4s ¹	Cu ⁺	(Ar)3d ¹⁰	[Cu(H ₂ O) ₂] ⁺
			Cu ²⁺	(Ar)3d ⁹	[Cu(H ₂ O) ₆] ²⁺
Zinc	Zn	(Ar)3d ¹⁰ 4s ²	Zn ²⁺	(Ar)3d ¹⁰	[Zn(H ₂ O) ₆] ²⁺

Podobnosť n. skupiny a (n + 10). skupiny

Zlúčeniny 3. až 7. skupiny v ktorých má **d-prvok maximálne oxidačné číslo**, majú niektoré vlastnosti zodpovedajúce zlúčeninám neprechodných prvkov **13. až 17. skupiny v rovnakom oxidačnom stave**.



Stabilita nízkych a vysokých oxidačných stavov d-prvkov

Nízke oxidačné čísla - atómy *d*-prvkov v komplexoch s ligandami, ktoré majú dobré σ -donorové a π -akceptorové vlastnosti (napr. karbonyly $[\text{Mn}^{\text{I}}(\text{CO})_5]^-$ a $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{CO})_5]^{2-}$).

Naopak, **vysoké oxidačné čísla** majú atómy *d*-prvkov s ligandami, ktoré majú dobré σ -donorové a π -donorové vlastnosti (atómy O a F). V prípade **ťažko oxidovateľného aniónu F^-** sú známe len fluoridy, v ktorých má atóm kovu **maximálne oxidačné číslo**, napr. VF_5 a CrF_6 . Rovnako sú známe **oxoanióny MO_4^{q-}** ($q = 1$ až 3) **prechodných prvkov 5. až 7. skupiny** s maximálnym oxidačným stavom.

Fyzikálne a chemické vlastnosti d-prvkov

- dobre vedú elektrický prúd; sú kujné a ťažné; sú lesklé, tvrdé a majú vysokú pevnosť v ťahu;
- ochotne tvoria katióny, ktoré vystupujú ako Lewisové kyseliny; sú to redukovadlá; neušľachtiteľné kovy (uvoľňujú z vody a neoxidujúcich kyselín vodík); navzájom medzi sebou tvoria zliatiny kovov; oxidy kovov sú väčšinou zásadité alebo amfotérne.



Sc



Ti



V



Cr



Mn

Dôsledkom väzby v kovoch (teória MO) je vznik energetického pásu, v ktorom sa nachádzajú MO navzájom oddelené malou energetickou bariérou – *zakázaným pásom* ($E_g \rightarrow 0$).

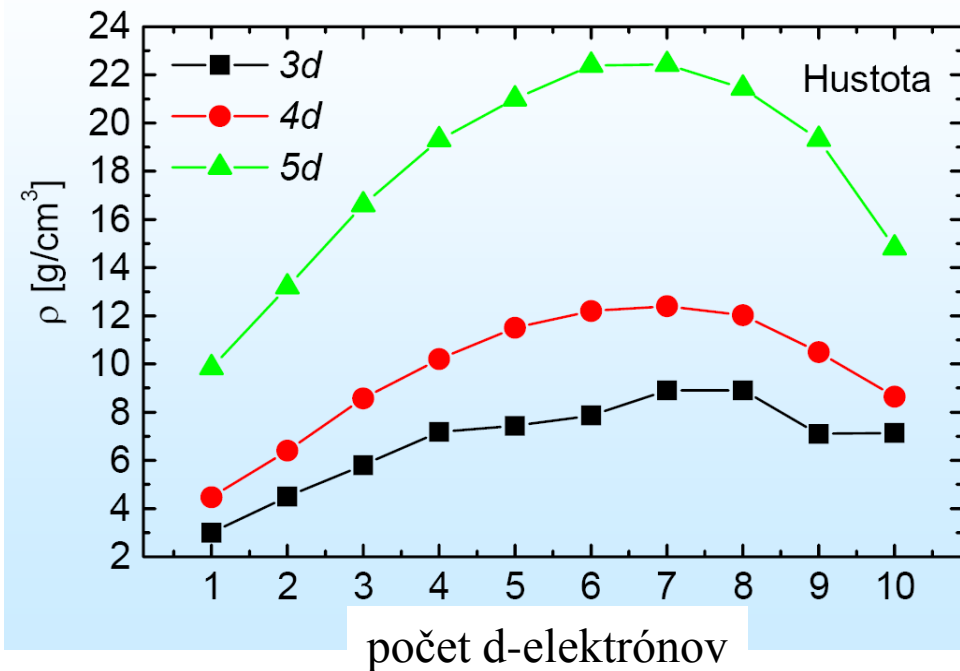
prázdne orbitály
(vodivostný pás)

obsadené orbitály
(valenčný pás)

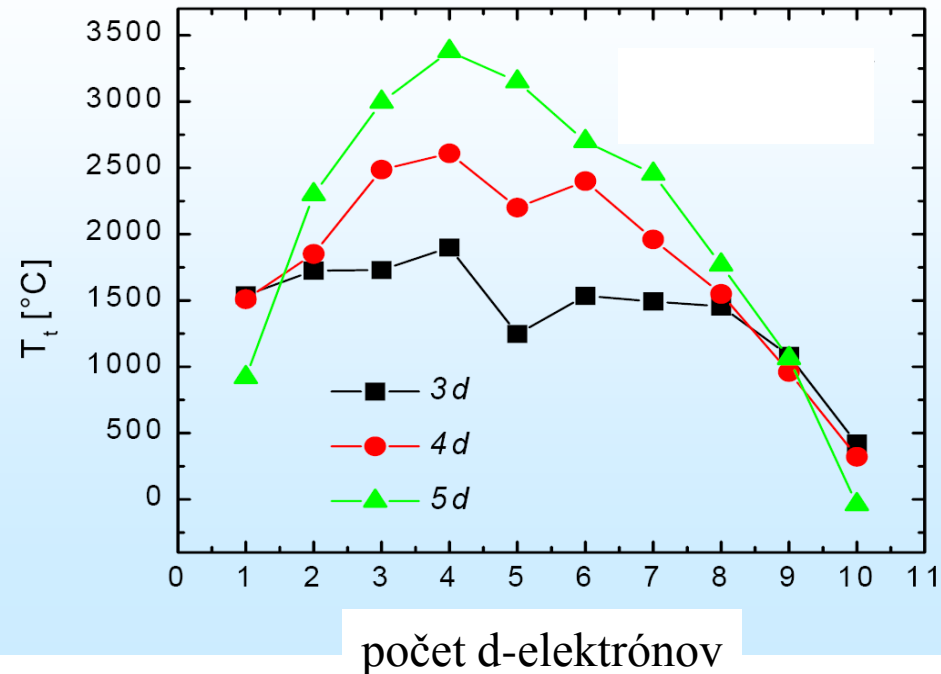
Pevnosť väzieb medzi atómami kovov závisí od počtu nespárených d -elektrónov (prvky, ktoré sú v prostriedku prechod. radov – v 5. a 6. skupine, majú najvyššie t_f , t_v , ako aj hustoty. W ($5d^4$) sa ako kov s najvyššou t_f (asi $3380\text{ }^\circ\text{C}$) používa na výrobu vlákien do žiaroviek.

Naopak alkalické kovy a kovy alkalických zemín (neobsadené d -orbitály) ako aj Zn, Cd a Hg (úplne obsadené d -orbitály), majú nízke t_f a t_v (Hg je kvapalný kov). To sa využíva pri rafinácii (čistení) kovov destiláciou.

Hustota



Teplota topenia



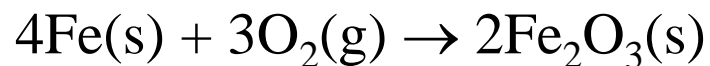
Chemické vlastnosti d-prvkov_ - sú v bežných podmienkach pomerne stále.

1) Sú to väčšinou **neušľachtilé kovy**, pri izbovej teplote **v kompaktnom stave odolávajú atmosferickej korózii** – pokrývajú sa **vrstvičkou oxidu, hydroxidu**, prípadne **hydroxid-uhličitanu** (práškové kovy sú reaktívnejšie).

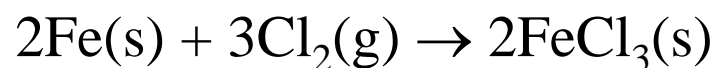
2) Pre uvedené vlastnosti sa napr. Ti a jeho zliatiny s Al a Sn využívajú ako **konštrukčný materiál** v leteckom priemysle, Ta sa používa na **zhotovenie reakčných nádob**. Zr, resp. jeho zliatina s Sn odoláva korózii aj v rádioaktívnom prostredí. V kompaktnom stave je **Cr odolný proti vzduchu a vode**, a preto sa používa na **galvanické pokovovanie** (pochromovanie) iných reaktívnych kovov.

Reakcie Fe:

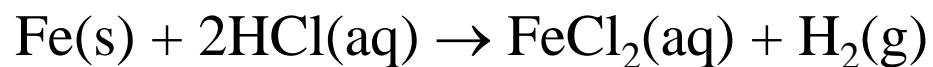
a) ocel'ová vlna (Fe) s O_2



b) ocel'ová vlna (Fe) s Cl_2



c) ocel'ové stružliny s $HCl(aq)$



a)



b)

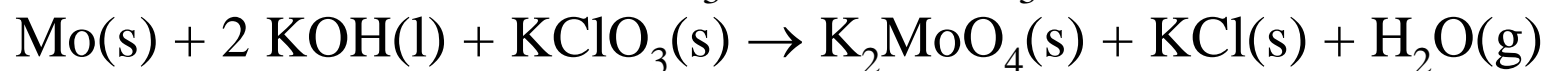


c)

Reakcie 3d prvkov M s nadbytkom O₂, Cl₂ a HCl(aq)

Prvok M	reakcia s O ₂	reakcia s Cl ₂	reakcia s HCl
Scandium	Sc ₂ O ₃	ScCl ₃	Sc ³⁺ (aq)
Titanium	TiO ₂	TiCl ₄	Ti ³⁺ (aq)
Vanadium	V ₂ O ₅	VCl ₄	NR†
Chromium	Cr ₂ O ₃	CrCl ₃	Cr ²⁺ (aq)
Manganese	MnO ₂	MnCl ₂	Mn ²⁺ (aq)
Iron	Fe ₂ O ₃	FeCl ₃	Fe ²⁺ (aq)
Cobalt	Co ₂ O ₃	CoCl ₂	Co ²⁺ (aq)
Nickel	NiO	NiCl ₂	Ni ²⁺ (aq)
Copper	CuO	CuCl ₂	NR†
Zinc	ZnO	ZnCl ₂	Zn ²⁺ (aq)

Kovy 6. skupiny (Cr, Mo a W) možno oxidovať na MO₄²⁻ v tavenine alk. hydroxidu a oxidovadla, napr. KNO₃ alebo KClO₃ (alk. oxidačné tavenie):







Výskyt prvků 4. až 7. skupiny - s kovy v čistém stavě se v přírodě nestretáváme. Prechodné kovy v přírodě nacházíme nejčastěji v podobě zlúčenín s elektroneg. prvky (O - oxidy), příp. so oxoaniónmi.

Atómy kovů s malými poloměry jako sú Cr^{III} , Mn^{IV} , Ti^{IV} , Zr^{IV} , sa vyskytujú v zlúčeninách s **jednod. aniónmi**, ako je O^{2-} (Cr_2O_3 , MnO_2 , TiO_2 , ZrO_2 – baddeleyit), alebo s **oxoaniónmi** obsahujúce vždy kyslíkové atómy, ako sú: **uhličitan** (MnCO_3), **kremičitan** SiO_4^{4-} (ZrSiO_4).

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Y La	Zr Hf	Nb Ta	Mo W
Thertveitit $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	Rutil, Anatas, Brookit TiO_2	rudy Fe	Chromit FeCr_2O_4	Burel MnO_2	Xenotim YPO_4	Zirkon ZrSiO_4	Kolumbit Tantalit (Fe,Mn)	Molybdenit MoS_2
$\text{Nb}_2\text{O}_6^{2-}$ $\text{Ta}_2\text{O}_6^{2-}$	Perovskit CaTiO_3	Vanadinit $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3$ Cl		Hausmanit Mn_3O_4	La – příměs v monazitu	Baddeleyit ZrO_2	(Nb,Ta)$_2\text{O}_6$	Wulfenit PbMoO_4
	Ilmenit FeTiO_3	Karnotit $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2$ $(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		Manganit $\text{MnO}(\text{OH})$		Hf jako příměs		Wolframit $(\text{FeMn})\text{WO}_4$
		venezuelská ropa		Rodochrozit MnCO_3 rudy Fe				Scheelit CaWO_4

Spôsob výroby kovov závisí od chemického zloženia rudy. Najdôležitejšie spôsoby sú založené na chemických alebo elektrochemických postupoch:

Sc	Ti	V	Cr	Mn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc
La	Hf	Ta	W	Re
Ac				

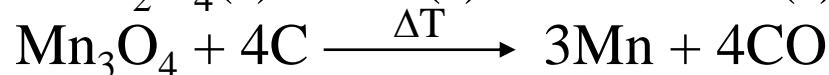
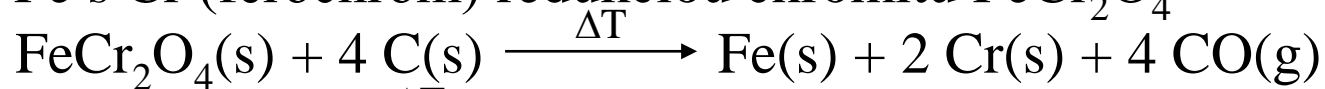
-  **Elektrolýza taveniny halogenidu – Mn.**
-  **Redukcia halogenidu s Mg, Ca a pod. - Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Y, La a Ac.**
-  **Redukcia oxidu/halogenidu s Al alebo H₂ - V, Cr, Mo, W, Tc a Re.**
-  **Redukcia oxidu s C – Sc.**

Redukcia oxidov kovových prvkov s vodíkom:

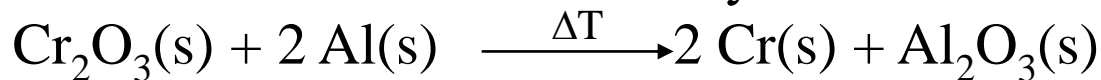


Reakcia oxidov kovových prvkov s uhlíkom – napr. Cr sa vyrába v podobe

zliatiny Fe s Cr (ferochróm) redukciou chromitu FeCr_2O_4



Metalotermické reakcie oxidov - čistý Cr sa získava



Metalotermické reakcie halogenidov – napr. pri výrobe Ti ($t = 950$ až 1150 °C)

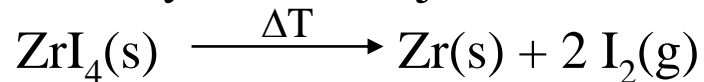


TiCl₄ sa získava z ilmenitu (FeTiO₃) alebo rutilu (TiO₂)



Redukciou príslušných halogenidov sa získava aj Zr a Hf.

Veľmi čisté kovy sa získavajú tzv. **van Arkelovou-de Boerovou** metódou:



Klasifikácia oxidov prvkov 4 až 7. skupiny

- a) **molekulové oxidy** - s niektorými kovmi s veľkými oxidačnými číslami (napr. Mn_2O_7 a Tc_2O_7).
- b) **Najväčší počet oxidov má atómovú (kovalentnú) štruktúru** (väzby sa vyznačujú väčším stupňom kovalencie než v prípade iónových oxidov).
- b1) Oxidy s **trojrozmernou skeletovou periodickou štruktúrou** (napr. TiO , VO , MnO , Ti_2O_3 , V_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , VO_2 , MoO_2 , WO_2 , MnO_2 , TcO_2 , ReO_2 , WO_3)
- b2) Oxidy s **vrstevnatou štruktúrou** (napr. MoO_3 , a Re_2O_7)
- b3) Oxidy s **reťazcovou štruktúrou** (napr. CrO_3).

Teploty topenia oxidov s atómovou (kovalentnou) štruktúrou oxidov, najmä s trojrozmernou štruktúrou, sú zvyčajne veľmi vysoké. Väčšina týchto oxidov nereaguje s vodou. S vodou reaguje napr. CrO_3 alebo Mn_2O_7 za vzniku roztokov kyseliny dichrómovej alebo manganistej (kyslé vlastnosti oxidov).

Acidobázické vlastnosti oxidov, hydroxidov a hydratovaných oxidov

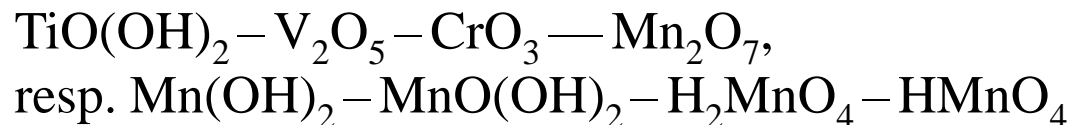
So vzrastajúcim oxid. číslom atómu M (zmena v polarite väzieb M–O) sa **zosilňujú kyselnotvorné vlastnosti a zoslabujú ich zásadotvorné vlastnosti**:

$N_o(M)$	Prvok			
	Ti	V	Cr	Mn
II		$V(OH)_2$ zásaditý		$Mn(OH)_2$ zásaditý
III		$V_2O_3 \cdot nH_2O$ zásaditý	$Cr_2O_3 \cdot nH_2O$ amfotérny	$Mn_2O_3 \cdot nH_2O$ slabo zásaditý
IV	$TiO_2 \cdot nH_2O$ amfotérny	VO_2 amfotérny		$MnO_2 \cdot nH_2O$ amfotérny
V		V_2O_5 kyslý		
VI			CrO_3 kyslý	$(H_2MnO_4)^*$ kyslý
VII				Mn_2O_7 kyslý

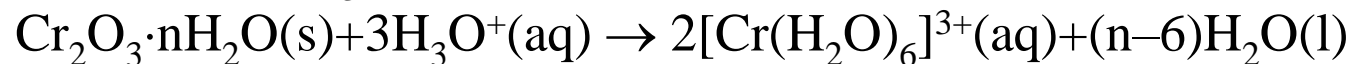
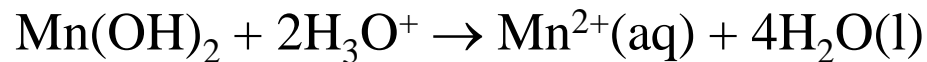
Hydroxidy $M^{II}(OH)_2$ (M = V a Mn) majú **zásadité vlastnosti**.

Zlúčeniny M^{III} alebo M^{IV} majú viac alebo menej výrazne **amfotérne vlastnosti**.

Zlúčeniny M^V slabé, M^{VI} silné a M^{VII} veľmi silné kyslé vlastnosti.



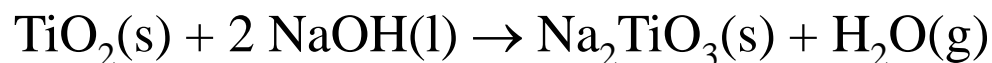
Zásadité, resp. amfotérne hydroxidy $M(OH)_2$ (alebo $M(OH)_3$), ako aj hydratované oxidy kovov $M_2O_3 \cdot nH_2O$ sú vo vode málo rozpustné. Reagujú s kyselinami vo vodných roztokoch kyselín, napr.



Amfotérne hydroxidy (hydratované oxidy) reagujú s vodnými roztokmi hydroxidov, napr.



Niektoré amfotérne oxidy sa rozpúšťajú len po tavení s hydroxidmi alebo uhličitanmi alkalických kovov



Podobný trend acidobázických vlastností ako pre 3d-prvkov sa pozoruje aj v prípade oxidov a hydroxidov prechodných prvkov 5. a 6. periódy, kde sa acidobázické vlastnosti menia od zásaditých pre $M(OH)_3$ ($M = Y$ a La), cez amfotérne pre M_2O_5 ($M = Nb$ a Ta), kyslé pre MO_3 ($M = Mo$ a W) až po silne kyslé pre M_2O_7 ($M = Tc$ a Re).

Zásaditosť hydroxidov rastie so vzrastom iónového polomeru katiónu M^{z+} .

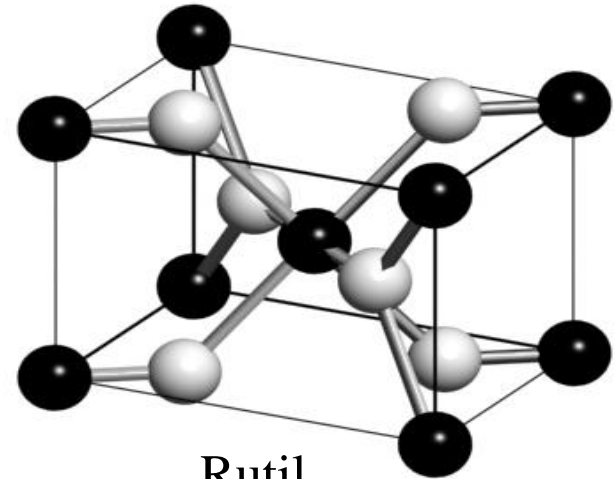
Oxidy prvkov 4. skupiny

TiO₂ tvorí 3 polymorfné modifikácie



V štruktúre rutilu je každý Ti^{IV} oktaédricky obklopený 6 atómami O^{-II} umiestnenými vo vrcholoch oktaédra, zatiaľ čo každý atóm O je v trojuholníkovom usporiadaní obklopený 3 atómami Ti. Štruktúra rutilu TiO_{6/3} sa často vyskytuje v zlúč. typu MX₂ (NiF₂, MnF₂, ZnF₂, FeF₂ atď.).

Rutil a anatás (titánová beloba) – nerozpustný pigment.



ZrO₂ a HfO₂ majú odlišnú štruktúru v porovnaní s TiO₂, pretože atómy zirkónia, resp. hafnia sú koordinované siedmimi atómami kyslíka.

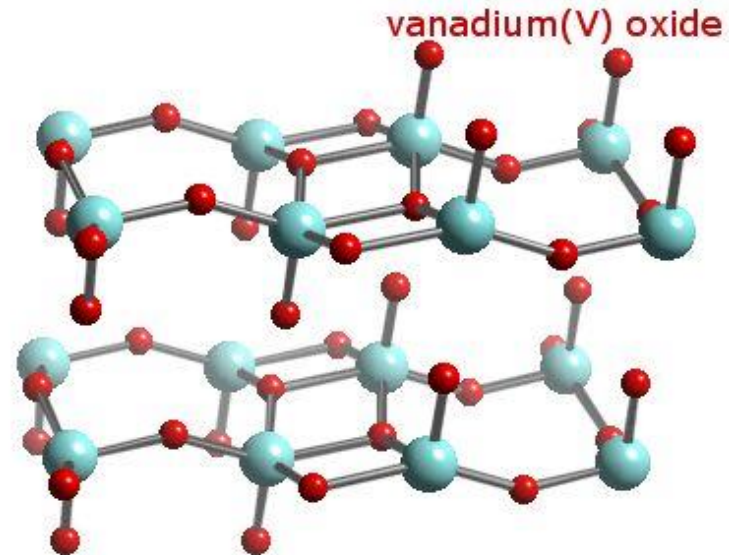
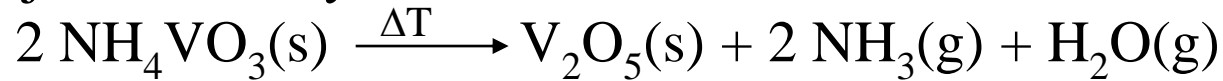
Podvojný oxidy M^{II}TiO₃ alebo M^{II}₂TiO₄ sú typu ilmenitu, FeTiO₃ (patrí sem napr. MgTiO₃ a MnTiO₃) a perovskitu CaTiO₃ (patrí sem napr. SrTiO₃ a BaTiO₃). Zlúčeniny M^{II}₂TiO₄ majú štruktúru spinelu MgAl₂O₄.

Oxidy prvkov 5. skupiny

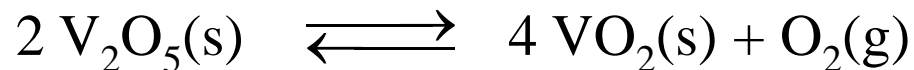
V, Nb a Ta tvoria oxidy M_2O_5 , MO_2 , V_2O_3 a MO .

Najvýznamnejší oxid je **V_2O_5** .

Pripravuje sa termickým rozkladom:



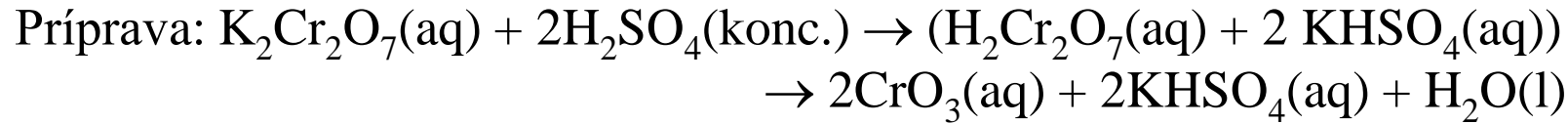
V_2O_5 pri zahrievaní ľahko odštiepuje O_2 :



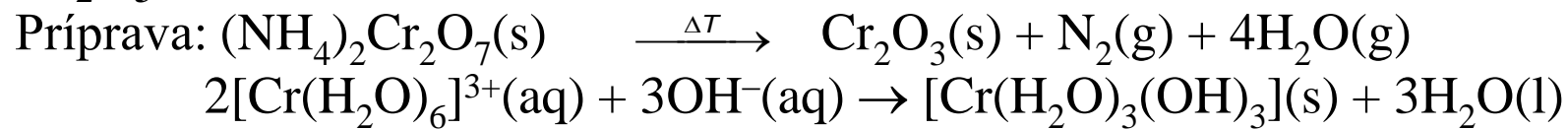
Účinný katalyzátor oxidačných reakcií (oxidácia SO_2 na SO_3).

Oxidy prvkov 6. skupiny

CrO₃ - vo vode veľmi dobre rozpustný na silno kyslé roztoky (roztok H₂Cr₂O₇).



Cr₂O₃ (štruktúra korundu) - zelená, vo vode nerozpustná a málo reaktívna látka.



Cr₂O₃·nH₂O - omnoho reaktívnejší než Cr₂O₃ pripravený termickým rozkladom.

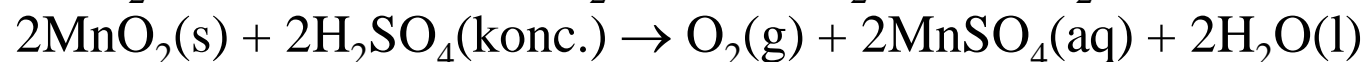
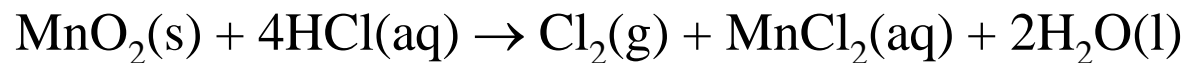
Oxidy prvkov 7. skupiny

Príprava Mn₂O₇: 2KMnO₄(s)+2H₂SO₄(konc.) → Mn₂O₇(l)+2KHSO₄(s)+H₂O(l)

Zahrievanie prebieha s explóziou: 2Mn₂O₇(l) → 4MnO₂(s) + 3O₂(g)

Tc₂O₇ a Re₂O₇ sú na rozdiel od Mn₂O₇ len slabými oxidovadlami.

MnO₂ (burel) je silné oxidovadlo.



Mn(OH)₂ je vo vode málo rozpustný. V prítomnosti kyslíka sa však veľmi rýchlo

oxiduje: 2Mn(OH)₂(s) + O₂(g) → 2MnO₂(s) + 2H₂O(l)

12.15 Napíšte rovnicu reakcie explozívneho rozkladu Mn_2O_7



12.16 Uved'te, ktorý z dvoch bežných oxidov chrómu – oxid chromitý alebo oxid chrómový bude mať nižšiu teplotu topenia? Vysvetlite!

Oxid chrómový. Veľmi vysoká nábojová hustota atómu Cr(VI) spôsobuje vznik kovalentnej väzby.

12.17 Uved'te, ktorý z dvoch bežných oxidov chrómu – oxid chromitý alebo oxid chrómový je kyslejší? Vysvetlite!

Oxid chrómový bude kyslejší. Obsahuje kov vo vyššom oxidačnom stave (ktorému zodpovedá väčšie množstvo kyslíka), takže bude vykazovať kyslejšie vlastnosti.

Halogenidy a halogenokomplexy prvkov 4 až 7. skupiny

Molekulové halogenidy

- väčšinou halogenidy kovov **vo vysokom oxidačnom stave**, napr. **TiX₄, ZrX₄, HfX₄** (X = F, Cl, Br a I), **VX₄** (X = F, Cl a Br), **VF₅, NbX₅, TaX₅** (X = F, Cl, Br a I) a **fluoridy MF₆** (M = Mo, W).

V prípade **fluoridov** (ale aj **niektorých chloridov**, napr. ZrCl₄) sa v **tuhom skupenstve potvrdila polymérna štruktúra**.

Ostatné halogenidy možno podľa štruktúrneho motívu rozdeliť na:

a) **trojrozmerné (skeletové) halogenidy** - zahŕňajú predovšetkým **fluoridy s polárnymi kovalentnými väzbami**, ako sú napr. **VF₂, CrF₂, CrCl₂, MnF₂**. Väčšina z týchto halogenidov **má vysoké t_t a t_v**. V roztavenom stave **dobre vedú elektr. prúd**.

b) **vrstevnaté halogenidy** - vytvárajú **dvojrozmerné siete**, medzi ktorými sa uplatňujú **slabé medzimolekulové interakcie** (halogenidy s **menej polárnymi kovalentnými väzbami**, ako sú TiCl₂, TiBr₂, TiI₂, VCl₂, VBr₂, VI₂, MnBr₂, MnI₂, VCl₃, VI₃, CrCl₃, CrBr₃). **V porovnaní s iónovými halogenidmi majú menšiu tvrdosť** (odpuďzovanie rovnako nabitých krajných rovín susedných vrstiev). **Majú nižšie t_t a t_v**. V roztavenom stave **sú málo vodivé**.

c) **reťazcové halogenidy** – patria sem napr. ZrCl₃, ZrI₄.

Halogenidy 3d-prvkov 4. až 7. skupiny

N_o (M)	Prvok M			
	Ti	V	Cr	Mn
II	TiX ₂ (F, Cl, Br, I)	VX ₂ (F, Cl, Br, I)	CrX ₂ (F, Cl, Br, I)	MnX ₂ (F, Cl, Br, I)
III	TiX ₃ (F, Cl, Br, I)	VX ₃ (F, Cl, Br, I)	CrX ₃ (F, Cl, Br, I)	MnF ₃
IV	TiX ₄ (F, Cl, Br, I)	VX ₄ (F, Cl, Br)	CrX ₄ (F, Cl, Br, I)	MnF ₄
V		VF ₅	CrF ₅	
VI			CrF ₆	

- 1) **Vlastnosti halogenidov určuje charakter väzby medzi kovom a halogénom, relatívna veľkosť kovu, ako aj oxidovateľnosť aniónu X⁻.**
- 2) **Pre ťažko oxidovateľný anión F⁻ sú známe aj zlúčeniny, v ktorých má atóm kovu väčšie oxidačné čísla (napr. MnF₄, VF₅ a CrF₆).**
- 3) **Naopak, sú známe všetky halogenidy MX₂. V súvislosti s väčšou stabilitou vyšších oxid. stavov pre 4d a 5d prvky sa pozoruje tvorba halogenidov, v ktorých je kov vo vyššom oxidačnom stave (napr. sa pozoruje tvorba TcF₆ a ReF₇ v porovnaní s MnF₄).**

Najbežnejšie koordinačné čísla N_k atómov 4 až 7.skupiny a KP ich halogenidov, halogeno- a pseudohalogenokomplexov

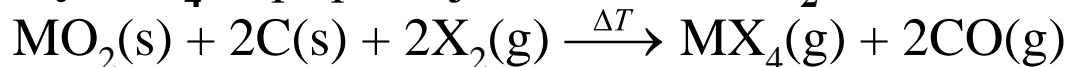
Atóm <i>d</i> -prvku	N_o (M)	d^x (M)	N_k (M)	Koordinačný polyéder	Príklady zlúčenín
Sc	III	d^0	6	oktaéder	$[\text{ScF}_6]^{3-}$
Ti, Zr, Hf	III IV	d^1 d^0	6 4 5 6	oktaéder tetraéder štv. pyramída oktaéder	$[\text{TiX}_6]^{3-}$, $[\text{TiCl}_3\text{L}_3]$ TiCl_4 , $\text{ZrCl}_4(\text{g})$ $[\text{TiCl}_4\text{O}]^{2-}$ $\text{ZrCl}_4(\text{l})$, $[\text{MX}_6]^{2-}$, $[\text{TiX}_4\text{L}_2]$, $[\text{MF}_6]^{2-}$
V, Nb, Ta	III IV V	d^2 d^1 d^0	4 6 4 6 8 4 5 5 6	tetraéder oktaéder tetraéder oktaéder dodekaéder tetraéder trig. bipyramída štv. pyramída oktaéder	$[\text{VCl}_4]^-$ VX_3 , $[\text{VF}_6]^{3-}$ VCl_4 , VBr_4 $[\text{VF}_6]^{2-}$, $[\text{MCl}_6]^{2-}$ (M = Nb, Ta) $[\text{Nb}(\text{CN})_8]^{4-}$ VCl_3O $\text{MF}_5(\text{g})$, $\text{VCl}_5(\text{g})$ $[\text{VF}_4\text{O}]^-$ $[\text{VF}_6]^-$, $[\text{MCl}_6]^-$ (M = Nb, Ta)
Cr, Mo, W	II III IV	d^4 d^3 d^2	6 6 6 8	oktaéder oktaéder oktaéder dodekaéder	$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$ $[\text{CrCl}_4]^-$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ $[\text{CrF}_6]^{2-}$, $[\text{MCl}_6]^{2-}$ $[\text{M}(\text{CN})_8]^{4-}$ (M = Mo, W)
Mn, Tc, Re	II IV	d^5 d^3	4 6 6	tetraéder oktaéder oktaéder	$[\text{MnCl}_4]^{2-}$ $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ $[\text{MnF}_6]^{2-}$, $[\text{Ml}_6]^{2-}$ (M = Tc, Re)

Halogenidy a halogenokomplexy prvkov 4. skupiny

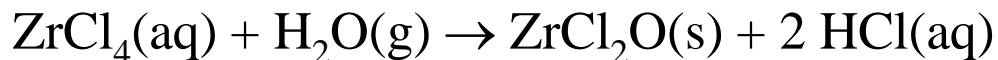
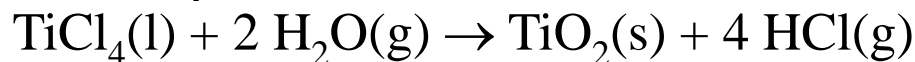
Ti, Zr a Hf tvoria halogenidy zloženia **MX_4 , MX_3 a MX_2** .

MX_4 – polymérna oktaédrická štruktúra **TiF_4** ($t_t = 284 \text{ }^\circ\text{C}$) v porovnaní s molekulovou tetraédrickou štruktúrou **TiCl_4** ($t_t = -24 \text{ }^\circ\text{C}$), **TiBr_4** ($t_t = 38 \text{ }^\circ\text{C}$) a **TiI_4** ($t_t = 155 \text{ }^\circ\text{C}$). V **ZrF_4** je atóm Zr koordinovaný 8 atómami F a **ZrCl_4** tvorí polymérnu štruktúru, v ktorej sú oktaédre **ZrCl_6** .

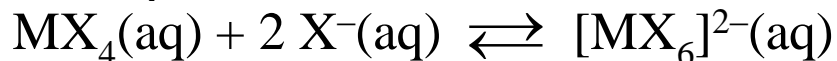
Halogenidy MX_4 sa pripravujú z oxidov **MO_2**



Halogenidy MX_4 sú veľmi hygroskopické



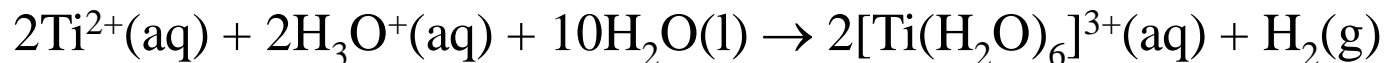
Molekuly MX_4 sú silné Lewisove kyseliny



Z halogenidov **MX_3** má najväčší význam **TiCl_3** .

Okrem **TiF_3** sú všetky **halogenidy MX_3** silné redukovadlá.

TiCl_2 - vo vodnom roztoku dochádza k redoxnej reakcii



Halogenidy a halogenokomplexy prvkov 5. skupiny

Pre V^V je známy len fluorid VF_5 . Atómy Nb^V a Ta^V , V^{III} a V^{II} tvoria všetky halogenidy.

Halogenidy MX_4 - pripravujú syntézou z prvkov.

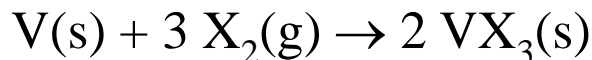
- podliehajú disproporcionácii alebo rozkladu, napr.



- sú hygroskopické a podliehajú hydrolýze



Halogenidy VX_3 sú kryštalické polymérne látky s oktaédrickou koordináciou vanádu ($N_k(V) = 6$). Príprava:



Halogenidy VX_3 sú redukovadlá.

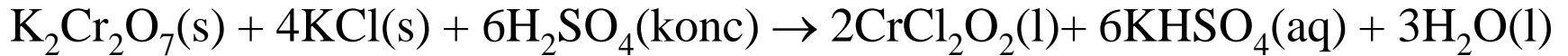
Z koordinačných zlúčenín vanádu V^V sú charakteristické bezfarebné, diamagnetické hexafluorovanadičnany $M^I[VF_6]$.

Halogenidy a halogenokomplexy prvkov 6. skupiny

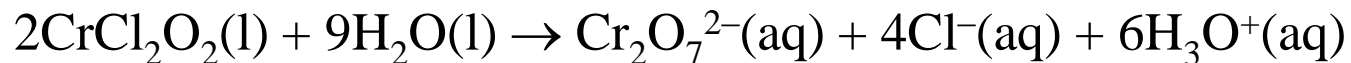
Oxidačné číslo VI má chróm len pri väzbe s atómom fluóru v CrF_6 . Halogenidy Cr, Mo a W s oxidačným číslom VI, V a IV sú molekulové zlúčeniny s kovalentnými väzbami. Majú nízke teploty topenia a varu.

Atómy Cr, Mo a W s oxid. číslom VI tvoria halogenid-oxidy. Tieto ľahko hydrolyzujú.

Príprava:



Hydrolyza:



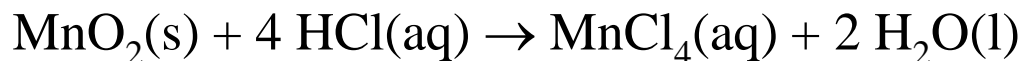
Cr tvorí všetky halogenidy chromité. Z vodných roztokov CrCl_3 kryštalizuje $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (tvorí izoméry: sivomodrý $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, jasnozelený $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a tmavozelený $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Tvorba koordinačných zlúčenín s oxidačným číslom III (d^3) je charakteristická najmä pre Cr, napr. $[\text{CrX}_6]^{3-}$ (X je halogenid, CN^- , SCN^- atď), $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$.

Všetky komplexy Cr^{III} sú paramagnetické ($\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}} = 3.8$). Chromité komplexy sa vyznačujú kinetickou stálosťou, ktorá je dôsledkom do polovice zaplneného orbitálu t_{2g}^3 .

Halogenidy a halogenokomplexy prvkov 7. skupiny

Maximálne oxidačné číslo VII majú len Tc a Re, a to vo fluoridoch MF₇. Atóm Mn dosahuje najvyššie oxidačné číslo v MnF₄. MnCl₄, o ktorom sa predpokladá, že vzniká reakciou:



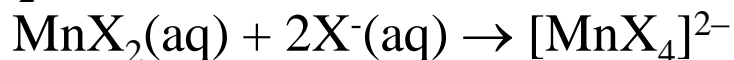
je nestály medziprodukt a rozkladá sa na MnCl₂ a Cl₂:



Väzby atómov mangánu, technécia a rénia s vysokými oxidačnými číslami (IV a VII) s atómami halogénov sú kovalentné. Príslušné halogenidy majú molekulovú - ReF₇, dimérnu - ReCl₅ alebo polymérnu - TcCl₄ a ReCl₄ štruktúru.

Halogenidy Mn^{II} majú relatívne vysoké t_t a vo vode sa okrem MnF₂ rozpúšťajú na roztoky, ktoré nepatrne hydrolyzujú.

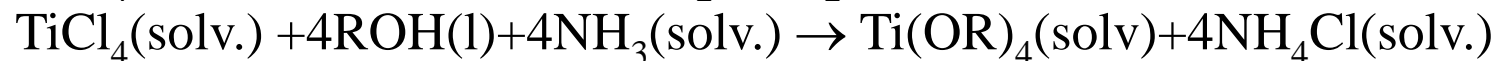
V roztokoch MnX₂ obsahujúcich nadbytok X⁻ jestvujú anióny [MnX₄]²⁻:



ReCl₃ a ReBr₃ tvoria v tuhom skupenstve klastre, v ktorých sú atómy Re^{III} spojené mostíkovými atómami X a súčasne násobnou väzbou Re–Re.

Koordinačné zlúčeniny atómov Ti^{IV}, Zr^{IV} a Hf^{IV} sú diamagnetické zväčša bezfarebné látky, (d⁰). Pre komplexy Ti^{IV} je typ. koordinačné číslo 6, ale sú známe aj komplexy s vyššími koordinačnými číslami. Pre atómy Zr^{IV} a Hf^{IV} sú v dôsledku ich väčšieho polomeru typické koordinačné čísla 7 a 8.

Alkoxidy titaničité TiCl₂(OR)₂ a Ti(OR)₄ - sú to kvapalné alebo ľahko sublimujúce tuhé látky, v ktorých sa oktaédrická koordinácia Ti^{IV} dosahuje polymerizáciou. Obidve skupiny alkoxidov sú citlivé na vlhkosť, hydrolyzujú na oxid titaničitý. Pripravujú sa solvolýzou chloridu titaničitého alkoholmi



Komplexy Ti^{III} sa oxidujú vzdušným kyslíkom na Ti^{IV}, takže sa s nimi musí pracovať v ochranej atmosfére.



Titanité komplexy majú elektrónovú konfiguráciu atómu Ti^{III} 3d¹

Soli oxokyselín a koordinačné zlúčeniny 5. skupiny

Atómy V, Nb a Ta s rôznymi oxidačnými číslami tvoria veľmi málo tzv. jednoduchých solí, v ktorých sú atómy týchto prvkov súčasťou kationov. V zlúčenine VO_2NO_3 sa nachádza kation VO_2^+ (svetložltý). Kation VO^{2+} sa nachádza v pentahydráte oxid-síranu vanadičitého $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ktorý sa skladá z komplexného kationu $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ (modrý) a síranového aniónu.

Kationy $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ a $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ sú silné redukovadlá. Kation $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ vzniká redukciou $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ vodíkom v stave zrodu.

TABLE 21.4 Oxidation States and Species for Vanadium in Aqueous Solution

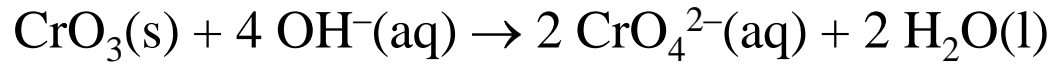
Oxidation State of Vanadium	Species in Aqueous Solution
+5	VO_2^+ (yellow)
+4	VO^{2+} (blue)
+3	$\text{V}^{3+}(\text{aq})$ (blue-green)
+2	$\text{V}^{2+}(\text{aq})$ (violet)

$\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2^+$

$\text{V}^{\text{IV}}\text{O}^{2+}$ rôzne koncentrácie

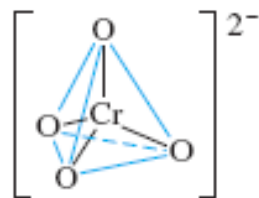
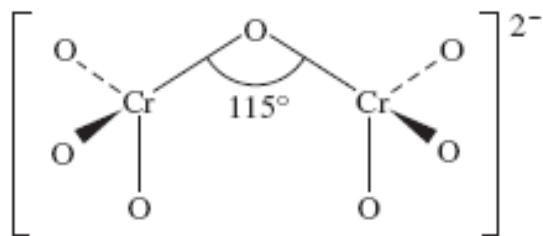
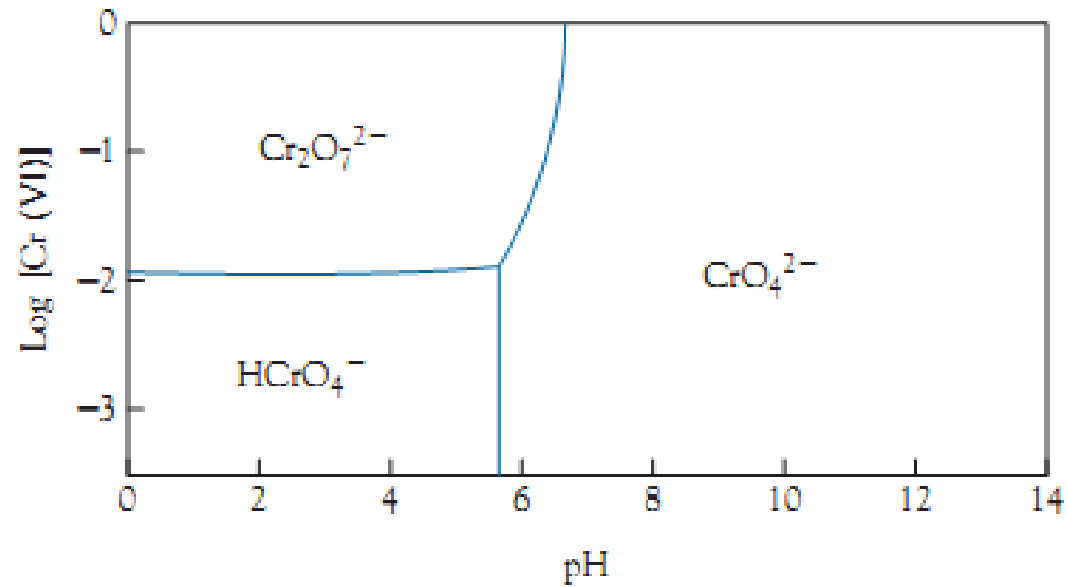
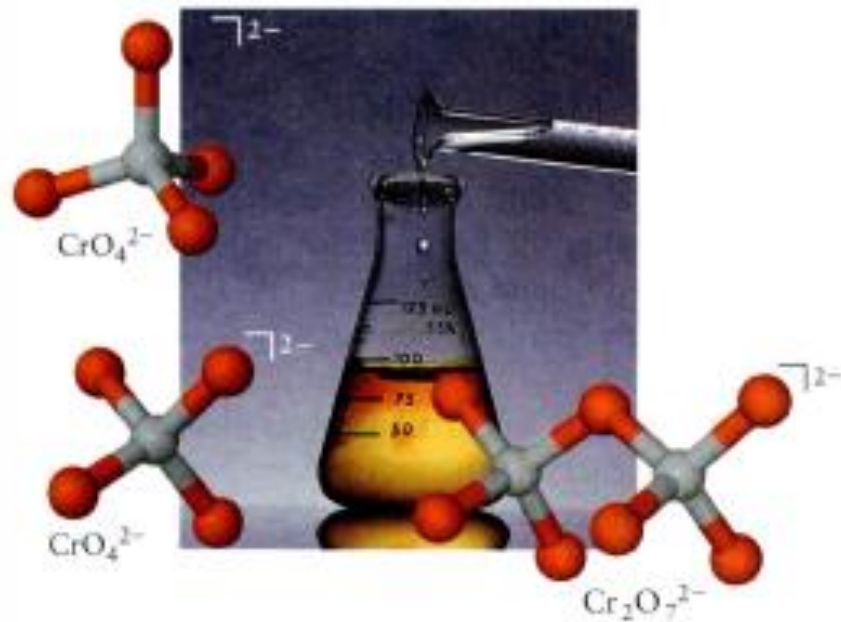
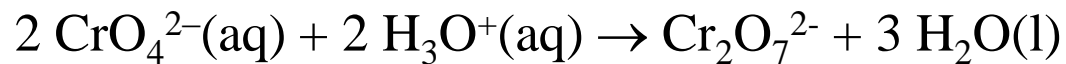


Prvky 6. skupiny - tendencia k tvorbe izopolykyselín a ich solí rastie od Cr k W. Roztoky CrO_3 vo vode obsahujú rôzne anióny v závislosti od koncentrácie kationov H_3O^+ v roztoku. V zásaditom roztoku CrO_3 vznikajú žlté CrO_4^{2-} :



CrO_4^{2-} je stály len v zásaditom prostredí ($\text{pH} > 8$).

Okysľovaním vznikajú oranžovo sfarbené $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, červené $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$, resp. $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$:

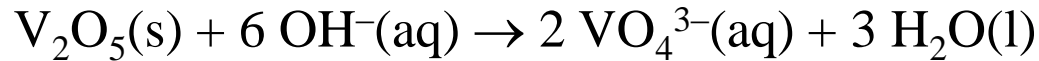


Zastúpenie oxoaniónov Cr(VI) v závislosti na koncentrácii Cr(VI) a pH

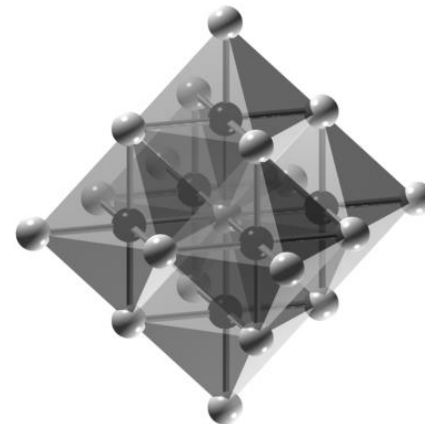
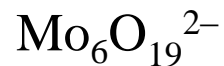
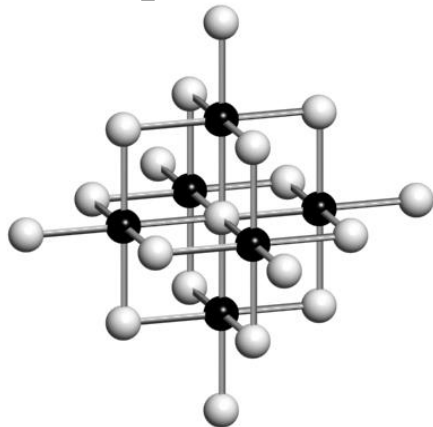
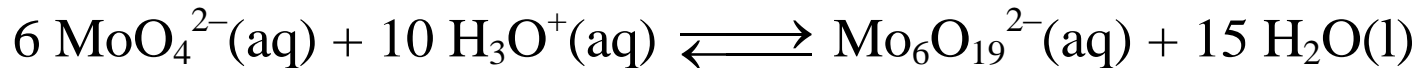
***d*-prvky 5. a 6. skupiny –typická tvorba izopolykyselín a ich solí.**

Izopolyzlúčeniny V^V vznikajú spájaním koordinačných polyédrov VO_4 (tetraéder), VO_5 (trigonálna bipiramída) alebo VO_6 (oktaéder) cez vrchol alebo hranu polyédra. Stupeň kondenzácie vanadičnanových aniónov závisí od koncentrácie H_3O^+ a od celkovej koncentrácie V^V v roztoku.

Rozpuštením V_2O_5 vo veľmi zásaditom roztoku ($pH > 13$), vznikajú ióny VO_4^{3-} .



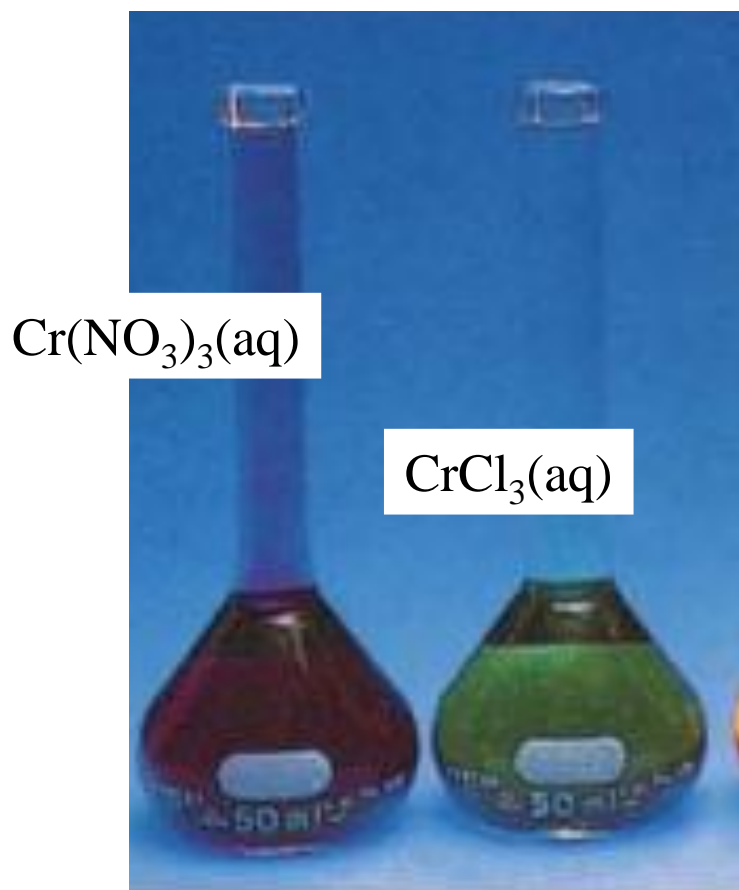
Okyslenie zásaditého roztoku vedie ku kondenzačným reakciám. Zo zásaditého roztoku kryštalizujú zlúč. obsahujúce tetraédrické V^V anióny (VO_4^{3-} , HVO_4^{2-} ako aj $V_2O_7^{4-}$). V kyslých roztokoch dochádza k značnej kondenzácii a z roztoku kryštalizujú polyvanadičnany obsahujúce atómy vanádu v oktaédrickom obklopení (napr. $HV_{10}O_{28}^{5-}$, $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$).



Soli oxokyselín a koordinačné zlúčeniny 6. skupiny

Charakteristickým predstaviteľom chromitých komplexov je fialový katión $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Zlúčeniny Cr^{III} sú však vo vodných roztokoch často zelené, čo súvisí so substitúciou molekúl vody inými ligandmi. Príkladom sú rôzne sfarbené izoméry $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Všetky komplexy Cr^{III} majú k. č. 6 a oktédrický tvar, napr. $[\text{CrL}_6]^{3+}$ (L - NH_3 , H_2O), $[\text{Cr}(\text{L-L})_3]^{3+}$ (L-L je en, bpy, phen) a pod.



Soli oxokyselín a koordinačné zlúčeniny 7. skupiny

Soli s aniónmi anorganických alebo organických kyselín tvorí len Mn^{II} , Mn^{III} a Mn^{IV} (zriedka). Mn^{II} soli sú zväčša dobre rozpustné vo vode, pričom sa tvoria katióny $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. V neutrálnom a zásaditom prostredí sa mangánaté katióny oxidujú kyslíkom rozpusteným vo vode.

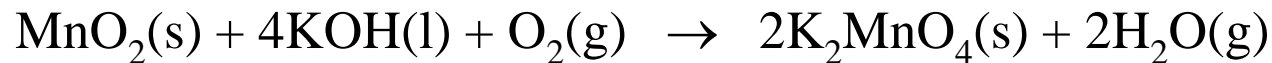
Z vodných roztokov kryštalizujú soli Mn^{II} ako slaboružovo sfarbené hydráty, napr. $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Vo vode nerozpustný je $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

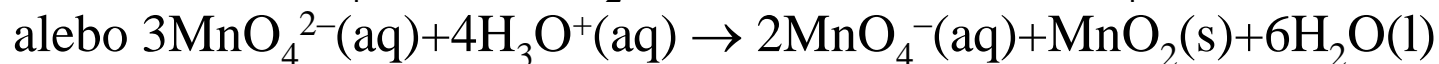
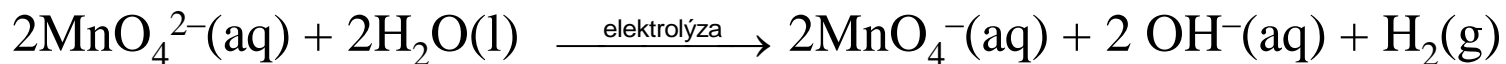
Pre Mn, Tc a Re s vyššími oxidačnými číslami je charakteristická tvorba MO_4^{n-} ($n = 1$ až 3 , pre Tc a Re len MO_4^-).

Zo solí Mn^{VII} je najdôležitejší manganistan draselný. Je to silné oxidovadlo, najmä v kyslom prostredí. V zásaditom prostredí je slabším oxidovadlom.

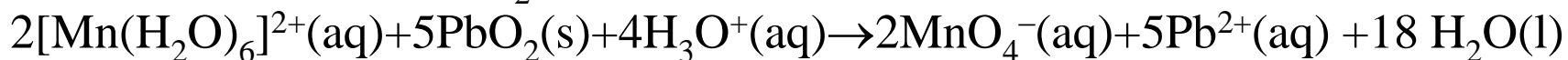
Príprava KMnO_4 alkalickým oxidačným tavením:



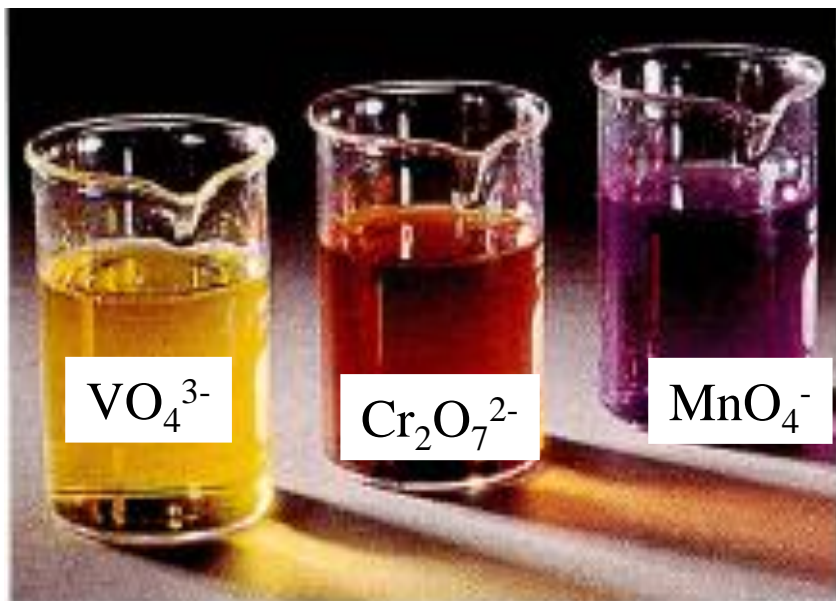
Pri výrobe KMnO_4 sa mangánan draselný oxiduje elektrolyticky



Manganistany možno pripraviť aj z mangánatých solí účinkom silných oxidovadiel, ako je napr. PbO_2



Mangánany sú vo vode dobre rozpustné, zeleno sfarbené zlúčeniny. Sú stále len v silne zásaditom prostredí, v neutrálnom prostredí sa rýchlo disproportionujú na zlúčeniny Mn^{VII} a Mn^{IV} .

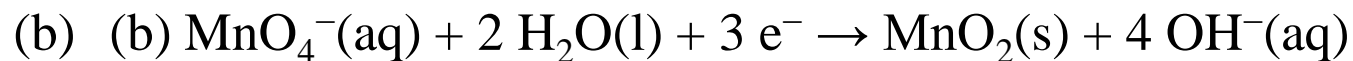
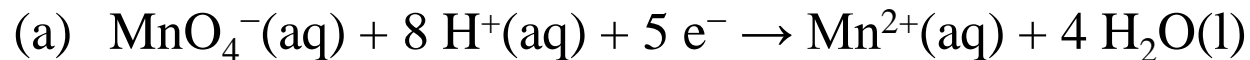


Najbežnejšie koordinačné čísla (N_k) atómov 4. až 7. skupiny a KP solí oxokyselín ako aj ich komplexov

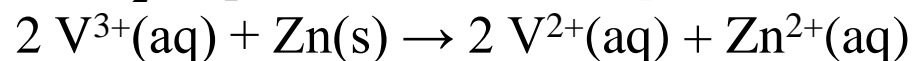
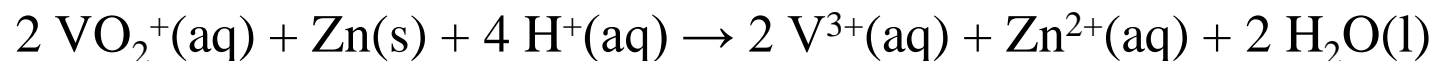
Atóm d -prvku	N_o (M)	d^x (M)	N_k (M)	Koordinačný polyéder	Príklady zlúčenín ^a
Sc	III	d^0	6	oktaéder	$[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Sc}(\text{bpy})_3]^{3+}$, $[\text{Sc}(\text{OH})_6]^{3-}$
Ti, Zr, Hf	III	d^1	6	oktaéder	$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
	IV	d^0	6	oktaéder	$\text{Ti}(\text{OEt})_4$, $\text{TiCl}_2(\text{OR})_2$
			8	dodekaéder	$\text{M}(\text{NO}_3)_4$ (M = Ti, Zr)
V, Nb, Ta	II	d^3	6	oktaéder	$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
	III	d^2	6	oktaéder	$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{V}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
	IV	d^1	6	oktaéder	$[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$
	V	d^0	4	tetraéder	VO_4^{3-} , HVO_4^{2-} , $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$
			6	oktaéder	V_2O_5 , $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$
			8	dodekaéder	$[\text{M}(\text{O}_2)_4]^{3-}$
Cr, Mo, W	II	d^4	6	oktaéder	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$
	III	d^3	6	oktaéder	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{L-L})_3]^{3+}$ (L-L = en, bpy, phen)
	VI	d^0	4	tetraéder	MO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
			6	oktaéder	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$
Mn, Tc, Re	II		4	štvorec	$[\text{Mn}(\text{ftalocyanín})]$
			6	oktaéder	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
	III	d^2	6	oktaéder	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
	IV	d^1	6	oktaéder	MnO_2 ,
	VI	d^0	4	tetraéder	MnO_4^{2-}
	VII		4	tetraéder	MO_4^-

12.12 Napíšte polreakciu redukcie manganistanového aniónu v

a) kyslom roztoku b) b zásaditom roztoku



12.14 Napíšte rovnicu chemickej redukcie katiónu vanadylu(V) zinkom v kyslom prostredí (dve reakcie),



12.18 Vysvetlite, prečo dusičnan chromitý po rozpustení vo vode vytvára kyslý roztok.

Rozpustením vo vode vzniká hexaakvachromitý katión, ktorý podlieha hydrolyze:



12.38 Napíšte rovnice prípravy týchto izopolyaniónov kondenzačnou reakciou

a) dichrómanového(2-) aniónu b) tetrachrómanového(2-) aniónu

c) divanadičného(4-) aniónu

