

Kovové d-prvky a ich zlúčeniny

Prvky 3. až 12. skupiny periodickej sústavy prvkov majú spoločný názov **d-prvky** (prvky bloku d). Tieto prvky sa nachádzajú medzi kovovými s-prvkami a p-prvkami a označujú sa aj ako **hlavné prechodné prvky**.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.																														
1.	H																	He																														
2.	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																														
3.	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																														
4.	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																														
5.	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																														
6.	Cs	Ba	La – Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																														
7.	Fr	Ra	Ac – Lr	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une																																					
La – Lu			<table border="1"> <tr> <td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </table>																La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																		
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																		

Ak za **d-prvky** považujeme tie prvky, ktoré buď v nezlučenom stave alebo v niektorom z oxidačných stavov **majú neúplne obsadené d-orbitály**, tak je do určitej miery problematické postavenie prvkov 12. skupiny periodického systému (**Zn, Cd a Hg**), pre ktoré je typické oxidačné číslo II, s úplne obsadenými d-orbitálmi. Z **hľadiska vlastností sú však blízke prechodným kovom**, a preto im venujeme pozornosť v tejto skupine prvkov.

Elektrónová konfigurácia a väzbové vlastnosti atómov *d*-prvkov

Vlastnosti atómov *d*-prvkov

Prechodné *d*-prvky zahŕňajú prvky 3. až 12. skupiny periodického systému, t. j. prvky, ktoré majú 3 až 12 elektrónov vo valenčnej vrstve a vo všeobecnosti majú elektrónovú konfiguráciu valenčných orbitálov

$$(n-1)d^y ns^x, \text{ kde } (x + y) = \text{poradové číslo skupiny}$$

Prechodné *d*-prvky sa delia na:

*prvý rad prechodných prvkov (3*d*-prvky)*, $Z = 21$ až 30 , ktoré sa nachádzajú v štvrtej perióde, $3d^{1-10}4s^{1-2}$;

*druhý rad prechodných prvkov (4*d*-prvky)*, $Z = 39$ až 48 , ktoré sa nachádzajú v piatej perióde, $4d^{1-10}5s^{1-2}$;

*tretí rad prechodných prvkov (5*d*-prvky)*, $Z = 57, 72$ až 80 , ktoré sa nachádzajú v šiestej perióde, $4f^{1-14}5d^{1-10}6s^{1-2}$ (okrem lantánu, ktorý má elektrónovú konfiguráciu valenčnej vrstvy $4f^05d^16s^2$);

*štvrtý rad prechodných prvkov (6*d*-prvky)*, $Z = 89, 104$ až 112 , ktoré sa nachádzajú v siedmej perióde, vrstvy $5f^{1-14}6d^{1-10}7s^{1-2}$ (okrem aktínia, ktoré má elektrónovú konfiguráciu valenčnej vrstvy $5f^06d^17s^2$) je známa pre prvých osem prvkov tohto radu.

d-prvky a f-prvky

2												13	14
2A												3A	4A
4												5	6
Be												B	C
$2s^2$												$2s^22p^1$	$2s^22p^2$
12	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
Mg	3B	4B	5B	6B	7B	8B			1B	2B	Al	Si	
$3s^2$											$3s^23p^1$	$3s^23p^2$	
20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	
Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	
$4s^2$	$4s^23d^1$	$4s^23d^2$	$4s^23d^3$	$4s^13d^5$	$4s^23d^5$	$4s^23d^6$	$4s^23d^7$	$4s^23d^8$	$4s^13d^{10}$	$4s^23d^{10}$	$4s^24p^1$	$4s^24p^2$	
38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	
Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	
$5s^2$	$5s^24d^1$	$5s^24d^2$	$4f^1d^4$	$5s^14d^5$	$5s^24d^5$	$5s^14d^7$	$5s^14d^8$	$4d^{10}$	$5s^14d^{10}$	$5s^24d^{10}$	$5s^25p^1$	$5s^25p^2$	
56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	
Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	
$6s^2$	$6s^25d^1$	$6s^25d^2$	$6s^25d^3$	$6s^25d^4$	$6s^25d^5$	$6s^25d^6$	$6s^25d^7$	$6s^15d^9$	$6s^15d^{10}$	$6s^25d^{10}$	$6s^26p^1$	$6s^26p^2$	
88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	
Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn			
$7s^2$	$7s^26d^1$	$7s^26d^2$	$7s^26d^3$	$7s^26d^4$									

Lanthanides

Actinides

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$6s^24f^2$	$6s^24f^3$	$6s^24f^4$	$6s^24f^5$	$6s^24f^6$	$6s^24f^7$	$6s^24f^75d$	$6s^24f^9$	$6s^24f^{10}$	$6s^24f^{11}$	$6s^24f^{12}$	$6s^24f^{13}$	$6s^24f^{14}$	$6s^24f^{14}5d^1$
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
$7s^26d^2$	$7s^25f^6d^1$	$7s^25f^6d^1$	$7s^25f^6d^1$	$7s^25f^6$	$7s^25f^7$	$7s^25f^76d^1$	$7s^25f^9$	$7s^25f^{10}$	$7s^25f^{11}$	$7s^25f^{12}$	$7s^25f^{13}$	$7s^25f^{14}$	$7s^25f^{14}6d^1$

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

Elektrónová konfigurácia a väzbové vlastnosti atómov d-prvkov

3 až 12 elektrónov vo valenčnej vrstve – elektrónová konfigurácia $(n-1)d^y ns^x$

1. rad (3d-prvky, $3d^{1-10}4s^{1-2}$).

2. rad (4d-prvky, $4d^{1-10}5s^{1-2}$).

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

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

3d 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	$4s^2 3d^{10}$

4d 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	$5s^2 4d^{10}$

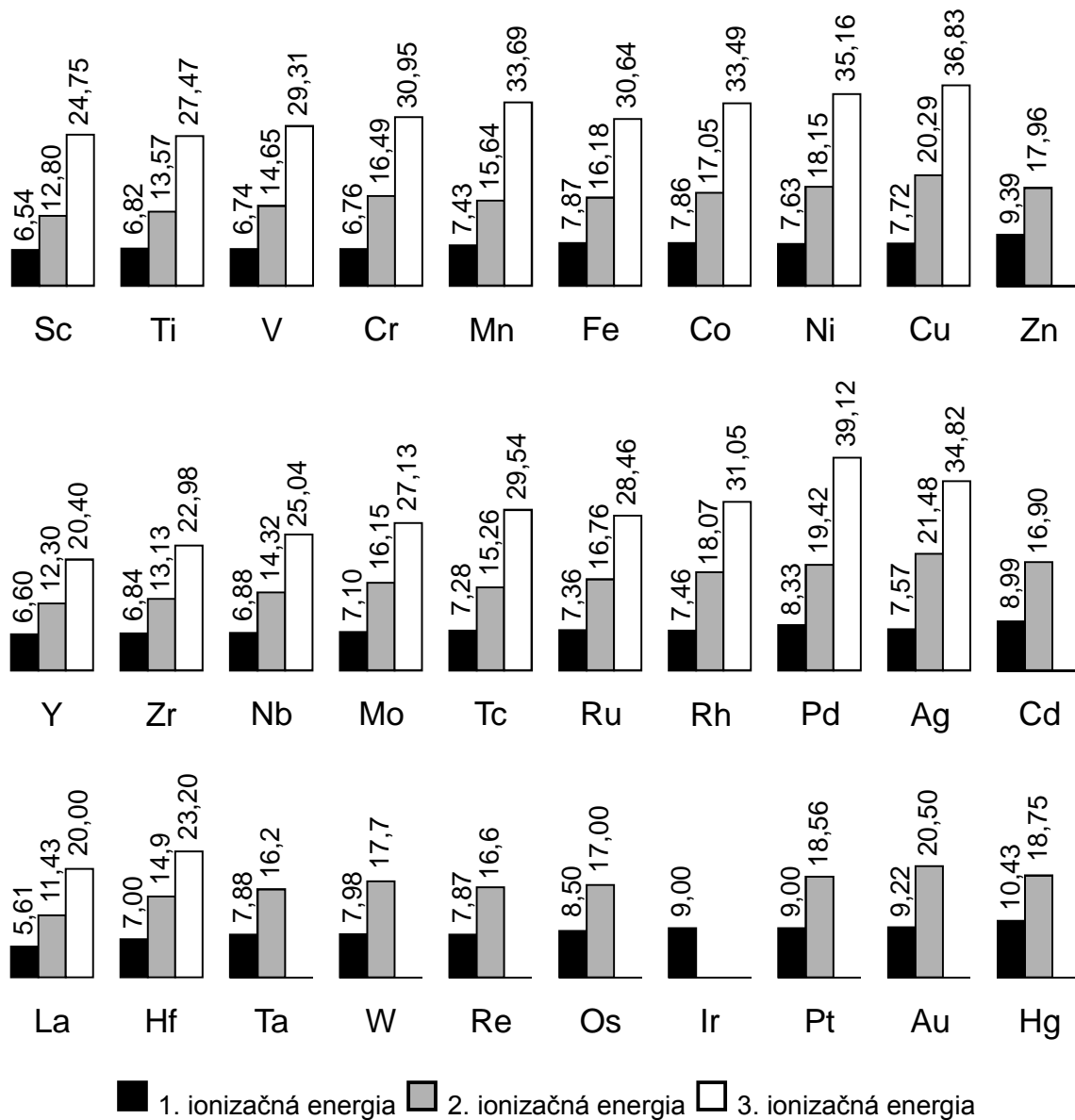
5d prvky

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	$6s^2 4f^{14} 5d^{10}$

Charakteristickým znakom elektrónovej konfigurácie atómov *d*-prvkov je skutočnosť, že sa stabilizujú elektrónové konfigurácie, ktoré **nekorešpondujú s tzv. výstavbovým princípom**. V prípade *3d*-prechodných prvkov sa to prejavuje pri atóme chrómu a medi.

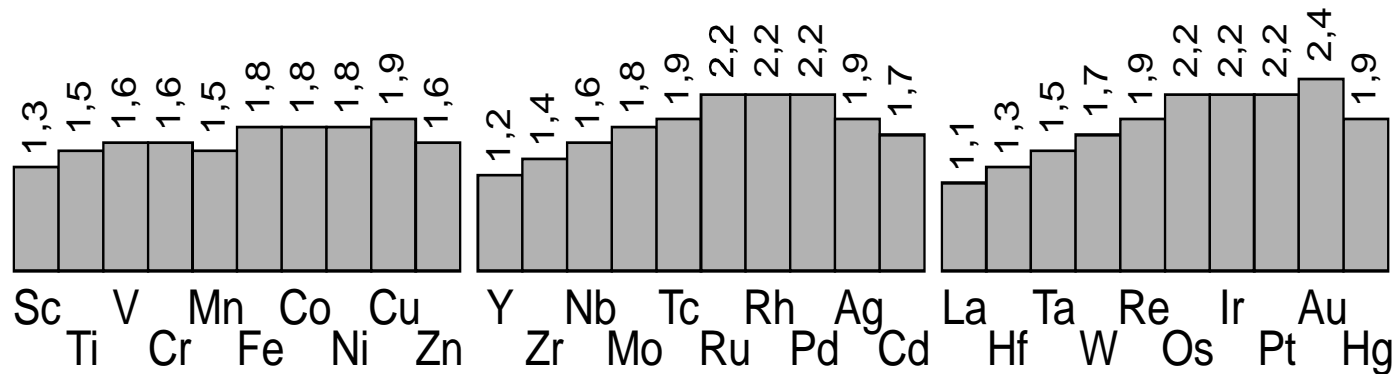
Pre *d*-prvky sú typické **malé hodnoty ionizačných energií**, rovnako ako aj elektronegativít. Hodnoty ionizačných energií jednotlivých atómov *d*-prvkov **sú navzájom blízke** ($I_1 = 7,4 \pm 1,8 \text{ eV}$; $I_2 = 16,4 \pm 5,0 \text{ eV}$; $I_3 = 30,0 \pm 10,0 \text{ eV}$). Vzt'ahuje sa to najmä na **prvé ionizačné energie I_1 elektrónov z orbitálu ns** , kde postupný vzrast náboja atómových jadier, ktorý by mal spôsobiť zväčšenie hodnôt ionizačných energií, je podstatne zoslabený tienením jadra, spôsobeným elektrónmi vstupujúcimi do vnútorných $(n-1)d$ -orbitálov.

Malé hodnoty ionizačných energií, ktoré majú atómy *d*-prvkov, umožňujú reálne predpokladať **existenciu katiónov** s nábojom $z = 1$ až 3 (napr. katión železnatý Fe^{2+} alebo katión chromitý Cr^{3+}).



Hodnoty ionizačných energií d-prvkov

Rozdiely v hodnotách elektronegativít sú pomerne malé a celkovo sa menia od 1,1 (La, Ac) až po 2,4 (Au). Stredné hodnoty elektronegativít χ_P , ako aj veľké hodnoty ionizačných energií / spôsobujú, že atómy *d*-prvkov s maximálnym kladným oxidačným číslom sa v zlúčeninách viažu zväčša kovalentnými väzbami s viac alebo menej polárnym charakterom.

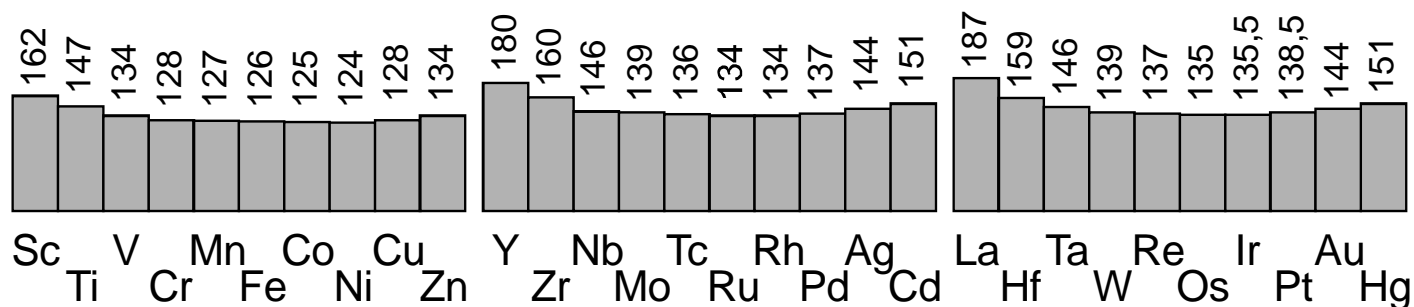


Hodnoty elektronegativít χ_P *d*-prvkov

Keďže na vznik kationov s menšími nábojmi sú potrebné menšie hodnoty ionizačných energií, so znižujúcim sa oxidačným číslom atómu *d*-prvkov narastá iónový charakter ich väzieb.

Hodnoty kovových polomerov v 2. a 3. perióde sa s rastúcim protónovým číslom znižujú. V 4. perióde sa v tomto trende začínajú prejavovať mnohé výnimky. 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).

Hodnoty kovových polomerov sú najmenšie približne v prostriedku jednotlivých radov prechodných prvkov. Príčinou pozorovaných nepravidelností je skutočnosť, že atómy d-prechodných kovov (pre lantanoidy a aktinoidy sa tento jav nazýva **lantanoidová kontrakcia**) obsadzujú elektrónmi vnútorné atómové orbitály *d* a *f*. Pretože tieniaci účinok obsadených orbitálov $(n-1)d$ a $(n-2)f$ je veľmi slabý, priťahuje jadro vonkajšie elektróny v orbitáloch *ns* väčšou silou.



Hodnoty kovových polomerov r_k / pm d-prvkov

Oxidačné čísla atómov *d*-prvkov v zlúčeninách

Atómy *d*-prechodných prvkov v nezlúčenom alebo zlúčenom stave majú väčšinou čiastočne zaplnené *d*-orbitály ($n-1$) vrstvy, prípadne aj *s*-orbitály n -vrstvy elektrónmi, čo je hlavnou príčinou **značnej variability ich oxidačných čísel**. Atómy *d*-prvkov môžu mať v zlúčeninách rôzne oxidačné čísla (od $-IV$ do VIII).

Prechodné prvky **3. až 7. skupiny** vykazujú maximálne oxidačné čísla rovnajúce sa počtu elektrónov vo valenčných orbitáloch ns a $(n-1)d$, a teda **totožné s číslom skupiny**.

V 8. skupine tejto pravidelnosti vyhovuje ruténium a osmium, nie však železo, ktoré má maximálne oxidačné číslo VI. V 9. a 10. skupine je maximálne oxidačné číslo VI (Rh, Ir a Pt), oxidačné číslo V (Co), prípadne IV (Ni, Pd).

Prvky 11. skupiny (podskupiny medi) majú maximálne oxidačné číslo V (Au), IV (Cu), prípadne III (Ag).

Oxidačné čísla N_o atómov 3d- 4d- a 5d-prvkov v zlúčeninách^a

3d	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
N_o	III	II, III, IV	II, III, IV, V	-IV, II, III, IV, V, VI	-III, II, III, IV, V, VI, VII	II, III, IV, VI	II, III, IV	II, III, IV	I, II, III	II
4d	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
N_o	III	IV	V	VI	IV, VII	II, IV, VI, VIII	I, III	II, IV	I	II
5d	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
N_o	III	IV	V	VI	IV, VII	VI, VIII	I, III, IV	II, IV	I, III	I, II

^aTypické oxidačné čísla sú vyznačené tučne

Chemické vlastnosti

Chemicky sú *d*-prvky v bežných podmienkach pomerne stále. Hoci väčšina týchto prvkov sú neušľachtilé kovy, pri izbovej teplote v kompaktnom stave (práškové kovy sú podstatne reaktívnejšie) odolávajú postupujúcej atmosférickej korózii, pretože sa pokrývajú vrstvičkou oxidu, hydroxidu, prípadne hydroxid-uhličitanu, ktorá ich chráni pred ďalším účinkom vzduchu (napr. titán a jeho zliatiny s hliníkom a cínom).

Naopak, železo sa oxiduje účinkom vzdušného kyslíka za prítomnosti vlhkosti na hydratovaný oxid železitý (hrdzu)



V kompaktnom stave je Ni odolný proti vzduchu a vode, a preto sa často používa na galvanické pokovovanie predmetov. Podobne aj chróm sa používa na povrchovú ochranu iných reaktívnejších kovov.

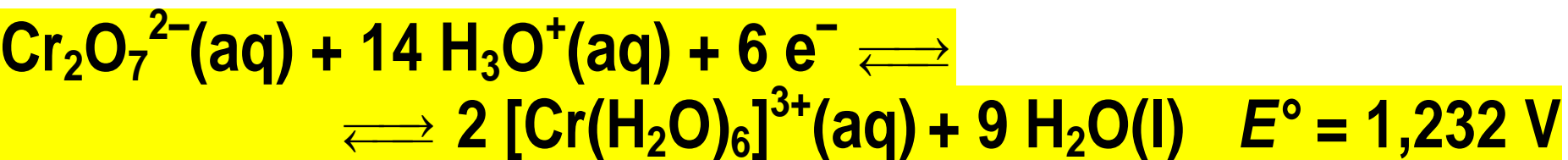
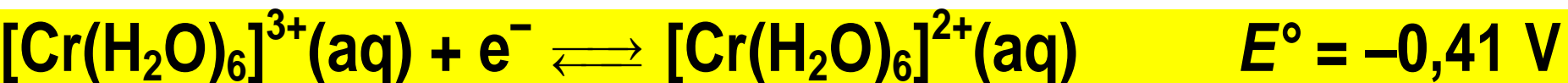
Všetky prechodné kovy vytvárajú s mnohými kovmi **intermetalické zlúčeniny**, z ktorých **najznámejšie sú zliatiny železa, ktoré tvoria základ rôznych druhov ocele** (napr. prídavkom mangánu sa zvyšuje ich tvrdosť a odolnosť proti nárazom, prídavkom niklu a chrómu sa získava nehrdzavejúca oceľ, prídavkom kobaltu vysoko magnetická oceľ). Podobne aj **ortuť** má schopnosť rozpúšťať mnohé kovy a tvoriť zliatiny, tzv. **amalgámy**.

Pri **zvýšených teplotách** sa *d*-prvky priamo zlučujú s viacerými nekovovými prvkami, najmä s chlóróm, kyslíkom a sírou za vzniku zodpovedajúcich zlúčenín.

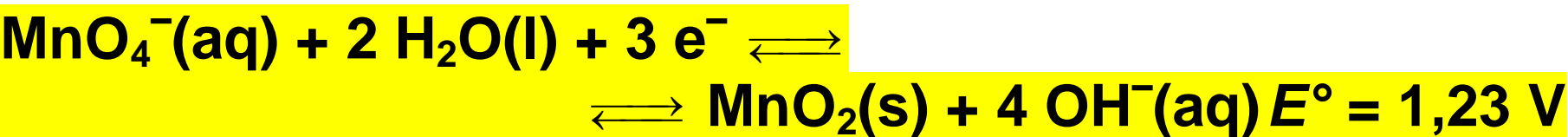
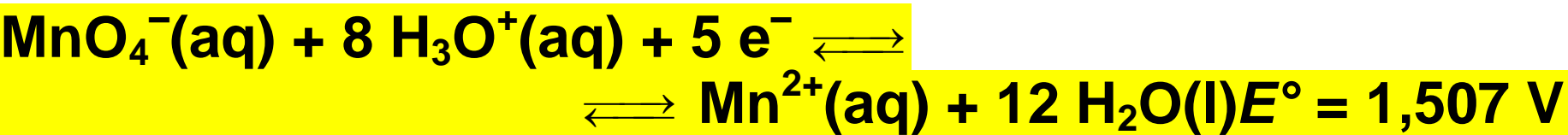
Paládium a **platina** majú **osobitnú schopnosť rozpúšťať plyny**, najmä vodík (Pd) a kyslík (Pt). Paládium môže absorbovať vodík, a to až 900-násobok svojho vlastného objemu. V styku s paládiom má vodík omnoho väčšiu reaktivitu (napr. jemné práškové paládium, nasýtené vodíkom, na vzduchu vzplanie). **Katalytické vlastnosti týchto kovov** sa využívajú najmä v hydrogenačných a oxidačných procesoch (napr. platina pri oxidácii amoniaku na oxid dusnatý).

Príklady redoxných vlastností prechodných prvkov

Pre **atóm chrómu** sú charakteristické oxidačné čísla **II**, **III** a **VI**, pre atómy molybdénu a volfrámu **VI**. Proti redoxným premenám je **najstálejší atóm Cr^{III}**. **Chrómnaté zlúčeniny** pôsobia ako **redukovadlá**, naopak, zlúčeniny obsahujúce atóm **chrómu s vyšším oxidačným číslom** ako **oxidovadlá**



Charakteristické oxidačné čísla pre atóm mangánu sú II, IV a VII, pre atómy technécia a rénia VII. Proti redoxným premenám je najstálejší atóm Mn^{II} (kyslé prostredie). Redoxná stabilita atómov mangánu s rozdielnymi oxidačnými číslami závisí od koncentrácie oxóniových katiónov. Zlúčeniny mangánu s oxidačným číslom VII patria medzi najsilnejšie anorganické oxidovadlá najmä v kyslom prostredí.



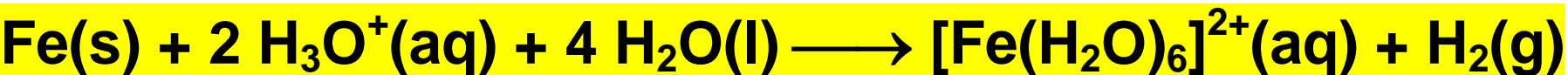
Vlastnosti *d*-prvkov

Z látkových vlastností *d*-prvkov sa osobitná pozornosť venuje ich fyzikálnym a chemickým vlastnostiam, resp. ich výskytu, výrobe a využitiu. Hlavné rozdiely v základných fyzikálnych a chemických vlastnostiach kovových prvkov v porovnaní s nekovmi sú nasledujúce:

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

Redoxné reakcie d -prvkov vo vodných roztokoch charakterizujú hodnoty ich štandardných redoxných potenciálov $E^\circ(\text{M}^{n+} | \text{M})$.

Väčšina z nich má záporné hodnoty štandardných elektródových potenciálov, a preto by mali reagovať s neoxidujúcimi kyselinami, resp. vo vode (napr. kovy 3. skupiny a niektoré práškové kovy) za vývoja vodíka.

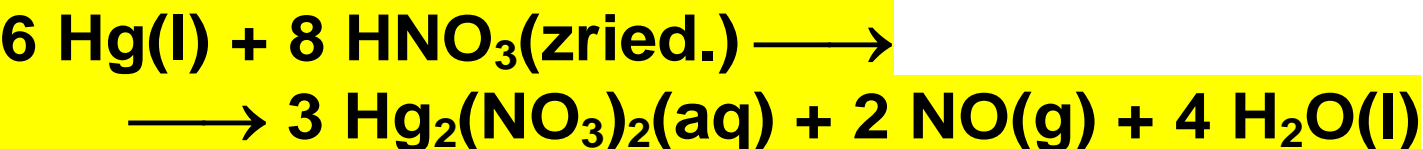
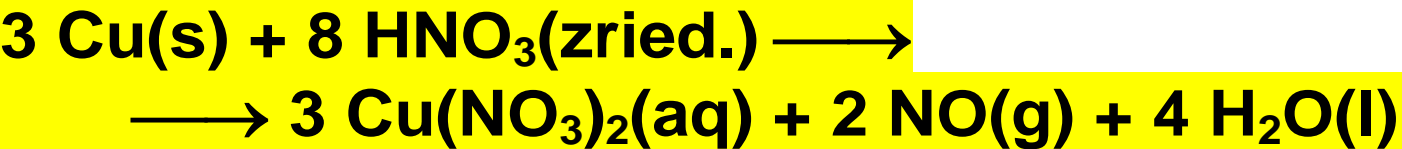


Niektoré z nich však takto nereagujú, pretože ich reaktivita závisí od povrchovej úpravy kovového prvku, **pasivujú sa** a pod.

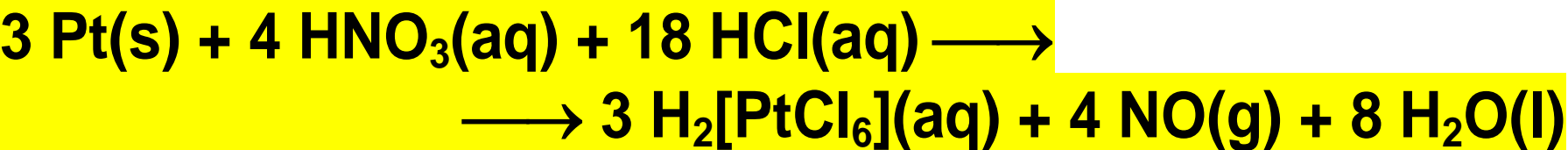
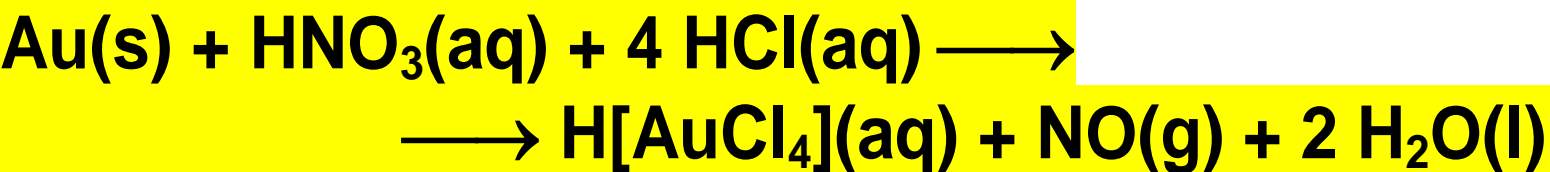
Menšia časť d-prvkov má kladné hodnoty $E^\circ(M^{n+}|M)$. Z prvého radu prechodných prvkov je ušľachtilým kovom len **meď. Typickými predstaviteľmi ušľachtilých kovov sú **ľahké** a **ťažké platinové kovy** (**ruténium, ródium, paládium, osmium, irídium a platina**), ako aj **striebro, zlato** a **ortuť**. Väčšina ušľachtilých kovov reaguje s roztokmi oxidujúcich kyselín, resp. zmesí kyselín. Napr. meď reaguje s koncentrovanou kyselinou sírovou.**



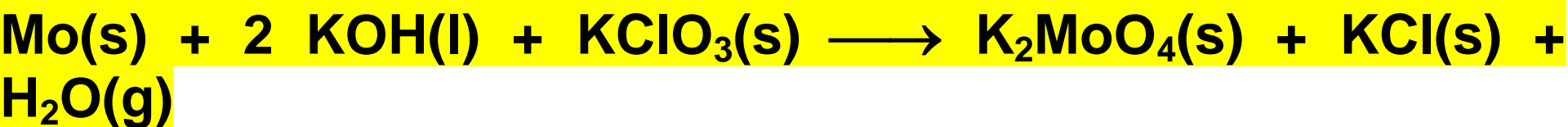
S kyselinou dusičnou reaguje redoxnými reakciami napr. meď, striebro a ortuť:



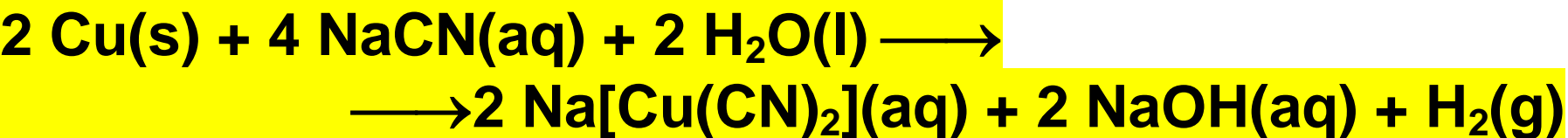
Najušľachtilejšie kovy, napr. zlato a platina, reagujú v lúčavke kráľovskej (HCl a HNO₃ v objem. pomere 3 : 1)



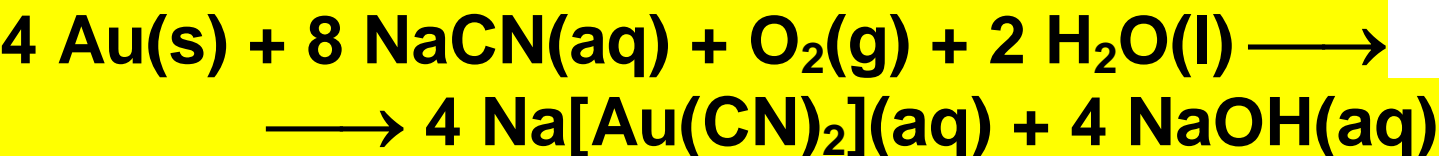
Kovy 6. skupiny chróm, molybdén, volfrám, ako aj ruténium možno rýchlo oxidovať na anióny MO_4^{2-} v **tavenine alkalického hydroxidu a oxidovadla**, napr. KNO_3 alebo KClO_3 (alkalické oxidačné tavenie).



Na reakciu *d*-prvkov vo vodnom roztoku vplývajú aj ich **komplexotvorné vlastnosti**. Napr. kovová meď, hoci je ušľachtilým kovom, reaguje s koncentrovanými roztokmi kyanidov alkalických kovov za vývoja vodíka



Striebro a zlato reaguje s roztokmi kyanidov len v prítomnosti kyslíka



Výskyt a príprava

Prechodné kovy sa v prírode nachádzajú najčastejšie v podobe zlúčenín s elektronegatívnymi prvkami, prípadne s ich zložitejšími aniónmi. Povaha týchto zlúčenín je z chemického hľadiska vo väčšine prípadov určená kovovými alebo iónovými polomerami.

Atómy kovov s malými polomerami, ako sú Cr^{III} , Fe^{II} , Fe^{III} , Mn^{IV} , Ti^{IV} , Zr^{IV} , sa vyskytujú v zlúčeninách s jednoduchými aniónmi, ako je O^{2-} (Cr_2O_3 – chrómový oker, Fe_2O_3 – hematit, Fe_3O_4 – magnetit, MnO_2 – burel, TiO_2 – rutil, ZrO_2 – baddeleyit), alebo s aniónmi zložitejšej povahy obsahujúcimi vždy kyslíkové atómy, ako sú: CO_3^{2-} (FeCO_3 – siderit), kremičitany SiO_4^{4-} (ZrSiO_4 – zirkón), fosforečnany, hlinitokremičitany, boritany, titaničitany.

Atómy väčších polomerov, ako sú napríklad Ag^{I} , Cu^{I} alebo Hg^{II} , sa v prírode nachádzajú v sulfidoch (CuS – kovelín, CuFeS_2 – chalkopyrit, Ag_2S – argenit, HgS – cinabarit, rumelka). S kovmi v rýdzej podobe sa v prírode stretávame len zriedkavo (**Au**, **Ag**, **Pt**).

Spôsob výroby kovov

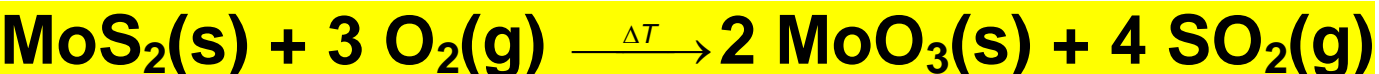
závisí od chemického zloženia príslušnej rudy. Napríklad, z niektorých oxidov možno pripraviť kov priamo, z iných typov zlúčenín je potrebné pripraviť oxidy. Najdôležitejšie spôsoby prípravy kovových *d*-prvkov sú založené na chemických alebo elektrochemických postupoch.

Reakcia oxidov kovových prvkov s vodíkom

V praxi sa z kinetických dôvodov reakcia s vodíkom uskutočňuje pri $t \approx 350$ až 500 °C. Redukciou zodpovedajúcich oxidov vodíkom sa získavajú niektoré prechodné kovy 5. a 6. periódy, ako sú Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, ako aj 4. periódy, napr. Fe a Co.

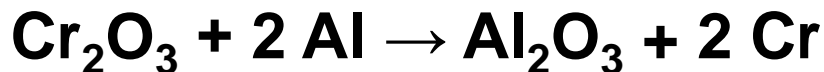
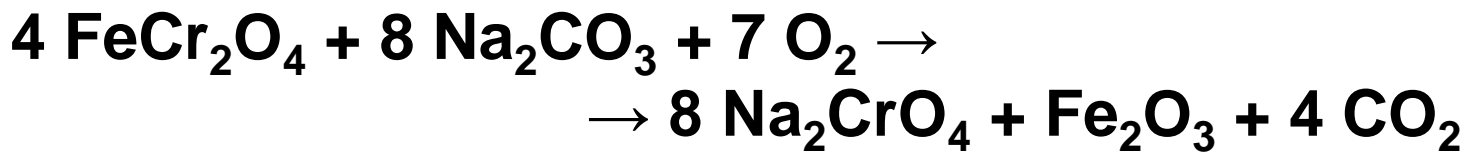


Oxid molybdénový sa pripravuje pražením *molybdenitu*

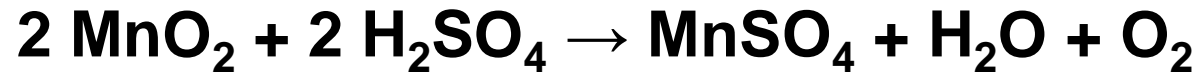
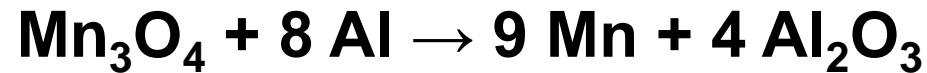


Výroba chrómu

Chróm sa vyrába v podobe zliatiny železa s chrómom (*ferochróm*) redukciou *chromitu* FeCr_2O_4 , ktorá sa pridáva do železa pri výrobe nehrdzavejúcich a tvrdých ocelí



Výroba mangánu



Metalotermické reakcie oxidov

Čistý kovový chróm sa získava redukciou oxidu chromitého hliníkom alebo kremíkom

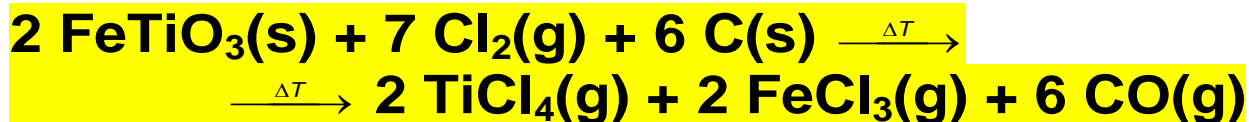


Metalotermické reakcie halogenidov

Pri výrobe titánu plynný chlorid titaničitý v argónovej atmosfére v uzavretej peci ($t = 950$ až 1150 °C) reaguje s roztaveným horčíkom (Krollov proces)



Chlorid titaničitý sa získava z *ilmenitu* (FeTiO_3) alebo *rutilu* (TiO_2), ktoré sa reakciou s chlóróm v prítomnosti uhlíka prevedú na TiCl_4 ($t = 1000$ – 1150 °C)



Vlastnosti zlúčenín d-prvkov

Oxidy, hydráty oxidov a hydroxidy

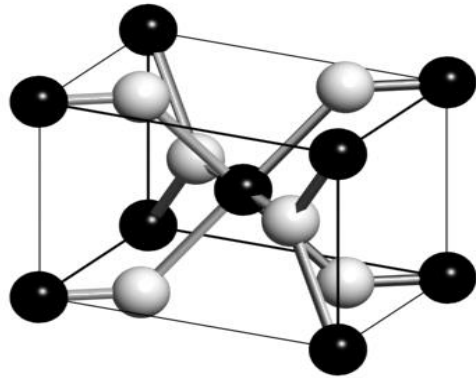
V tejto skupine oxidov sa vyskytujú *molekulové oxidy*, a to s niektorými kovmi s veľkými oxidačnými číslami (Mn_2O_7 , Tc_2O_7 , RuO_4 , OsO_4).

K *iónovým oxidom* sa svojimi vlastnosťami blížia oxidy M_2O_3 kovov 3. skupiny ($\text{M} = \text{Sc}$, Y a La). Napr. oxid lantanitý reaguje s vodou podobne ako CaO .

Najväčší počet oxidov prechodných kovov má *kovalentnú štruktúru* (väzby sa vyznačujú väčším stupňom kovalencie než v prípade iónových oxidov). V tejto skupine okrem oxidov s trojrozmernou skeletovou periodickou štruktúrou (napr. Cu_2O , Ag_2O , MnO , FeO , CoO , NiO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO_2 , TiO_2 , WO_3) poznáme oxidy s vrstevnatou štruktúrou (napr. MoO_3 , PbO , Re_2O_7) a oxidy s reťazcovou štruktúrou (napr. HgO , CrO_3). **Teploty topenia týchto oxidov, najmä s trojrozmernou štruktúrou, sú zvyčajne veľmi vysoké.**

Väčšina týchto oxidov nereaguje s vodou. S vodou reaguje napr. oxid chrómový alebo oxid manganistý za vzniku roztokov kyseliny dichrómovej alebo manganistej (uvedené oxidy majú kyslé vlastnosti).

Oxid titaničitý TiO_2 tvorí tri polymorfné modifikácie, ktoré pri zahrievaní podliehajú vratným premenám



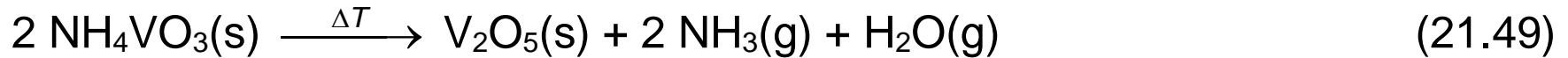
Štruktúra rutilu
(zvýraznená je len
koordinácia atómov
 Ti^{IV} atómami O^{II})



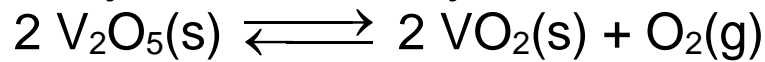
Vzájomné obklopenie atómov titánu a kyslíka vyjadruje Niggliho vzorec $\{\text{TiO}_{6/3}\}$.

Oxid zirkoničitý ZrO_2 a ***oxid hafničitý*** HfO_2 majú odlišnú štruktúru v porovnaní s TiO_2

Vanád, niób a tantal tvoria oxidy M_2O_5 , MO_2 , V_2O_3 a MO .

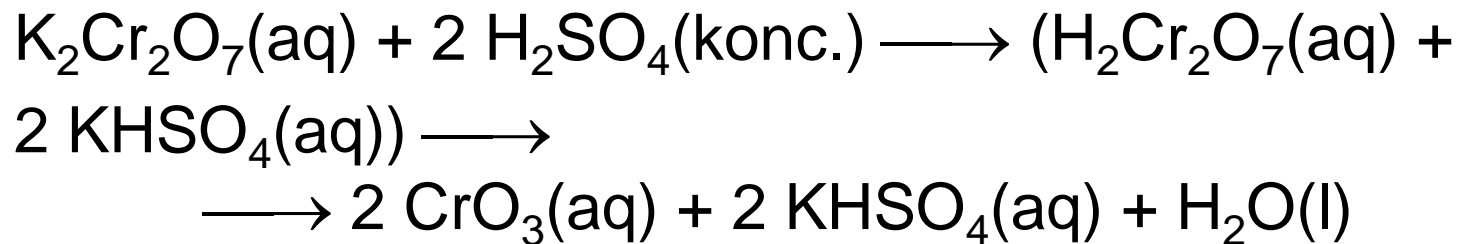


Oxid vanadičný pri zahrievaní ľahko odštiepuje kyslík a prechádza na tmavomodrý oxid vanadičitý

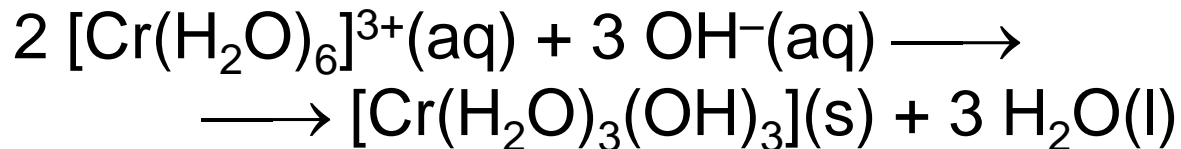
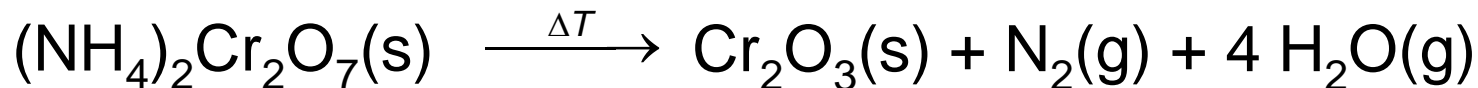


Oxid niobičný Nb_2O_5 a **oxid tantaličný** Ta_2O_5 majú atómovú štruktúru a vyskytujú sa vo viacerých polymorfných modifikáciách. Sú menej reaktívne a stabilnejšie proti redukcii než V_2O_5 .

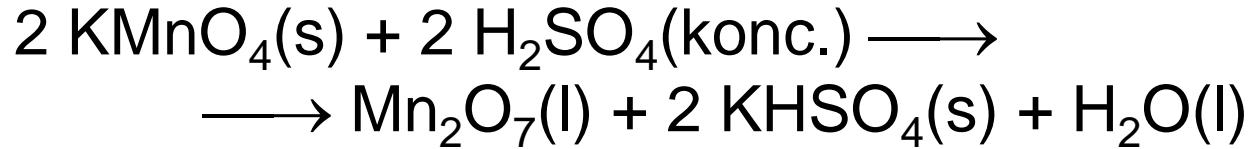
Tmavočervený *oxid chrómový* CrO_3 má reťazcovú štruktúru, zloženú z tetraédrov CrO_4 , ktoré sú pospájané dvoma vrcholmi.



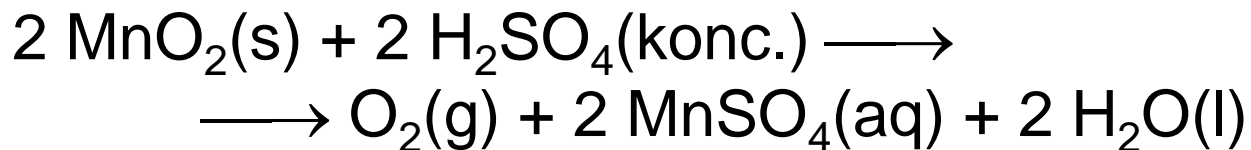
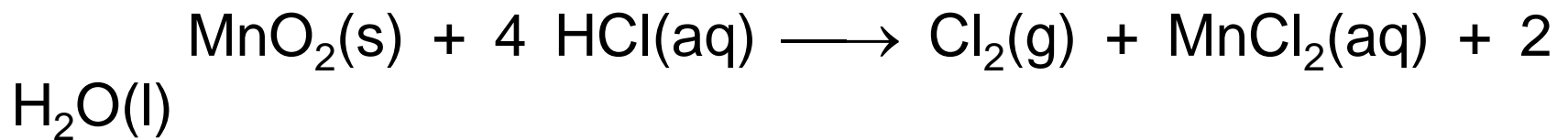
Oxid chromitý Cr_2O_3 má podobne ako iné oxidy M_2O_3 prechodných prvkov štruktúru korundu.



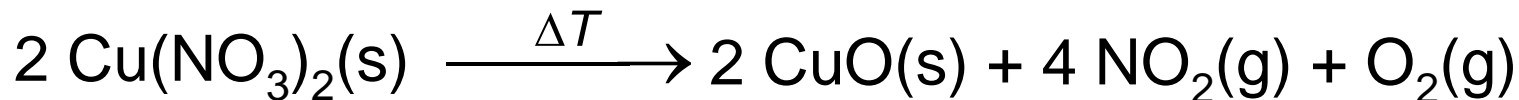
Oxid manganistý Mn_2O_7 je tmavozelená olejovitá, explozívna kvapalina. Molekula Mn_2O_7 je tvorená dvomi tetraédrami MnO_4 , spojenými jedným atómom kyslíka.



Oxid manganičitý MnO_2 má len zriedkavo stechiometrické zloženie. Oxid manganičitý (*bureľ*) je silné oxidovadlo, z kyseliny chlorovodíkovej uvoľňuje chlór, s kyselinou sírovou reaguje za vzniku kyslíka



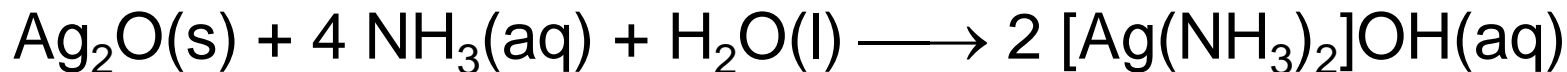
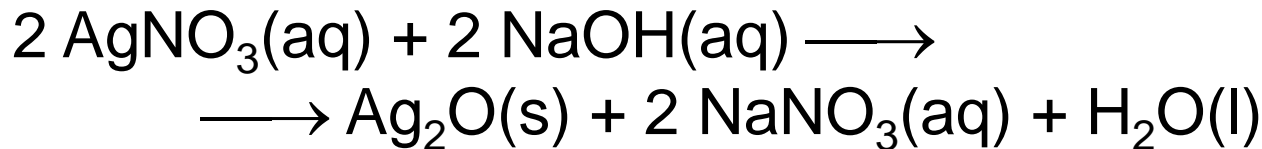
Oxid med'natý CuO je čierna tuhá látka, ktorá je vo vode veľmi málo rozpustná. Pri vyšších teplotách sa rozkladá na oxid med'ný a dikyslík.



Červený **oxid med'ný** Cu₂O je vo vode veľmi málo rozpustný.



Oxid strieborný Ag₂O je čierna tuhá látka s iónovou štruktúrou.



Acidobázické vlastnosti oxidov

vykazujú závislosť od **postavenia prvkov v periodickom systéme**, ako aj **od oxidačného stavu**, v ktorom sa atóm nachádza. Napríklad kyslé oxidy kovov jestvujú len v prípade niektorých prechodných kovov vo vysokom oxidačnom stave.

So **vzrastajúcim oxidačným číslom atómu d-prvku (M)** a v súhlase so zmenami v polarite väzieb M–O sa **zosilňujú kyselinotvorné vlastnosti hydrátov oxidov** a zoslabujú ich zásadotvorné vlastnosti:

- hydroxidy $M^{II}(OH)_2$ (M = Mn, Fe, Co a Ni) **majú zásadité, resp. slabozásadité vlastnosti**. Výnimkou sú $Zn(OH)_2$ a $Cu(OH)_2$ ktoré sú amfotérne.
- hydroxidy, hydratované oxidy a oxidy, obsahujúce M^{III} alebo M^{IV} , majú **viac alebo menej výrazne amfotérne vlastnosti**, s M^V slabé, s M^{VI} **silné** a M^{VII} **veľmi silné kyslé vlastnosti**, takže v radoch



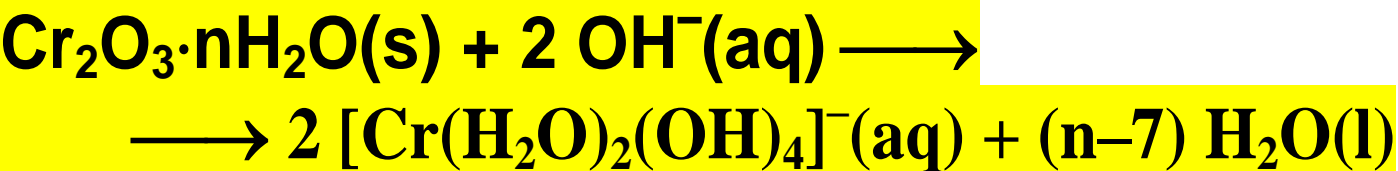
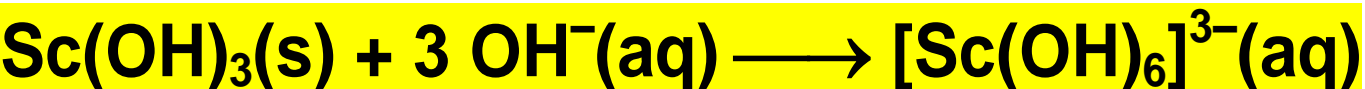
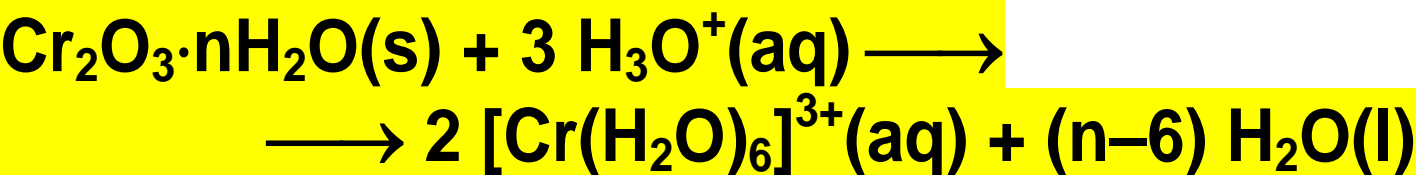
acidobázické vlastnosti menia od amfotérnych, resp. slabo zásaditých po kyslé.

$N_o(M)$	Prvok					
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	
II	Sc(OH) ₃ , amfotérny	TiO ₂ ·nH ₂ O amfotérny	V(OH) ₂ zásaditý	Cr ₂ O ₃ ·nH ₂ O amfotérny	Mn(OH) ₂ zásaditý	
III			V ₂ O ₃ ·nH ₂ O zásaditý		Mn ₂ O ₃ ·nH ₂ O slabo zásaditý	
IV			VO ₂ amfotérny		MnO ₂ ·nH ₂ O amfotérny	
V			V ₂ O ₅ kyslý			
VI					CrO ₃ kyslý	(H ₂ MnO ₄) [*] kyslý
VII						Mn ₂ O ₇ kyslý
$N_o(M)$	Prvok					
	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	
II	Fe(OH) ₂ zásaditý	Co(OH) ₂ zásaditý	Ni(OH) ₂ zásaditý	Cu(OH) ₂ amfotérny	Zn(OH) ₂ amfotérny	
III	Fe ₂ O ₃ ·nH ₂ O slabo zásaditý	CoO(OH) slabo zásaditý				
VI	(H ₂ FeO ₄) [*] kyslý					

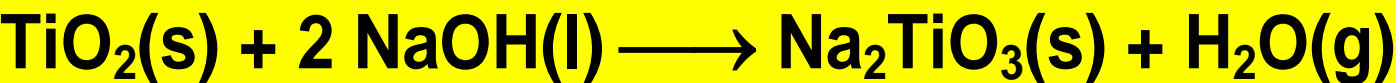
*jestvují len vodné roztoky solí týchto kyselín

Prehľad acidobázických vlastností hydroxidov, oxidov a hydratovaných oxidov 3d-prvkov

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 a zásadami vo vodných roztokoch, napr.



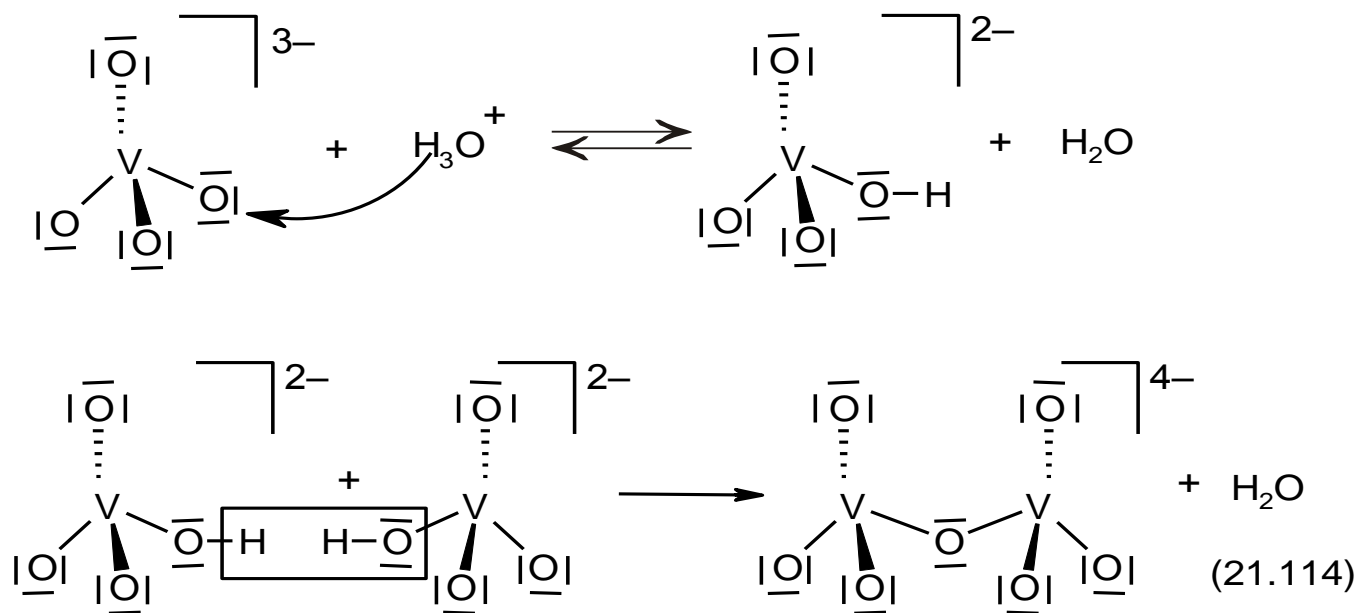
Niektoré amfotérne oxidy sa rozpúšťajú len po tavení s hydroxidmi alebo uhličitanmi alkalických kovov



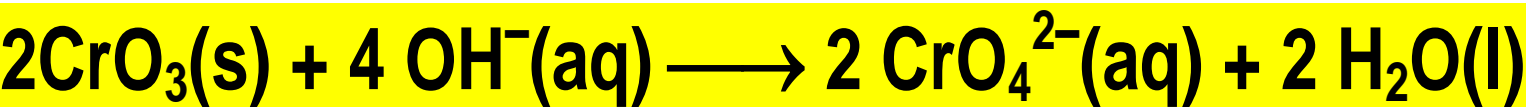
Podobný trend acidobázických vlastností 3d-prvkov sa pozoruje v prípade oxidov a hydroxidov prechodných prvkov **5. a 6. periódy**, kde sa acidobázické vlastnosti menia od **zásaditých** pre $\text{M}(\text{OH})_3$ (M = Y a La), cez **amfotérne** pre M_2O_5 (M = Nb a Ta), **kyslé** pre MO_3 (M = Mo a W) až po **silne kyslé** pre M_2O_7 (M = Tc a Re). Zásaditosť hydroxidov rastie so vzrastom iónového polomeru katiónu M^{2+} .

Pre *d*-prvky 5. a 6. skupiny je charakteristická tvorba **izopolykyselín** a ich **solí**, t.j. **kondenzačných polymérov**, v ktorých sú atómy toho istého prvku **pospájané kyslíkovými mostíkmi**. Izopolyzlučieniny vanádu vznikajú spájaním koordinačných polyédrov VO₄ (tetraéder), VO₅ (trigonálna bipyramída) alebo VO₆ (oktaéder) cez vrchol alebo hranu koordinačného polyédra.

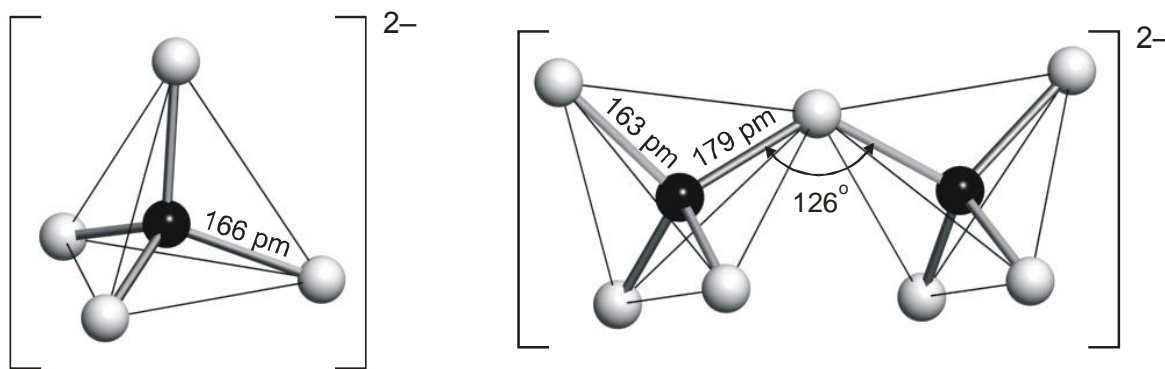
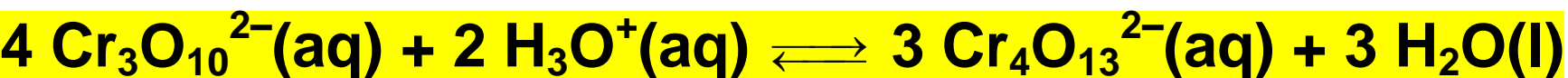
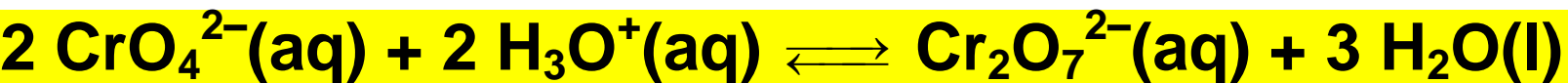
Stupeň kondenzácie vanadičnanových aniónov závisí od koncentrácie oxóniových katiónov a od celkovej koncentrácie vanádu v roztoku. Ak sa rozpustí V₂O₅ vo veľmi zásaditom roztoku (pH > 13), vznikajú izolované ióny VO₄³⁻. Okysľovanie zásaditého roztoku vedie ku kondenzačným reakciám.



Pre prvky 6. skupiny tendencia k tvorbe izopolykyselín a ich solí rastie od chrómu k volfrámu. Roztoky oxidu chrómového vo vode obsahujú rôzne anióny v závislosti od koncentrácie katiónov vodíka v roztoku. V zásaditých roztokoch CrO_3 vznikajú žlté chrómanové anióny CrO_4^{2-}



Chrómanový anión je vo vodnom roztoku stály len v zásaditom prostredí (pH > 8). Okysľovaním roztoku vznikajú oranžovo sfarbené dichrómanové anióny (v silno kyslých roztokoch prechádzajú na červené tri- resp. tetrachrómanové anióny)

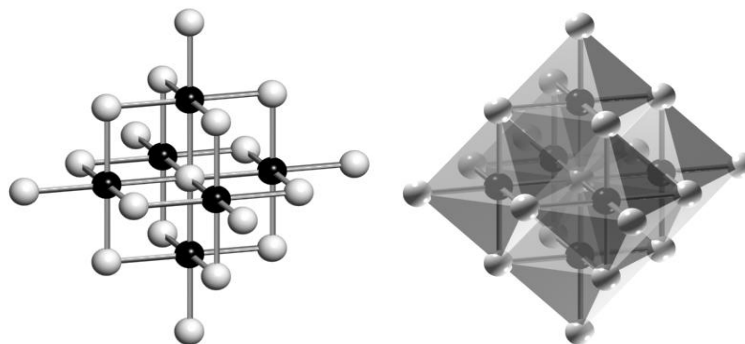
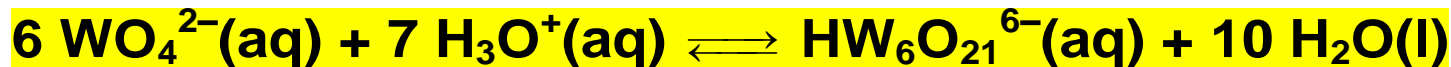


Štruktúra aniónov CrO₄²⁻ a Cr₂O₇²⁻ (na obrázku sú uvedené medziatómové vzdialenosti a väzbový uhol Cr-O-Cr)

Kondenzačné reakcie, ktoré prebiehajú v roztokoch obsahujúcich Mo^{VI} a W^{VI} , sú podstatne komplikovanejšie v porovnaní s roztokmi Cr^{VI} . Z roztokov oxidov MoO_3 a WO_3 v alkalických hydroxidoch kryštalizujú zlúčeniny $\text{M}^{\text{I}}_2\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_4$ s tetraédrickými aniónmi MO_4^{2-} . Z roztokov so strednými hodnotami pH kryštalizujú izopolymolybdénany alebo izopolyvolfrámny, v ktorých sú atómy Mo^{VI} a W^{VI} oktaédricky koordinované šiestimi atómami kyslíka.



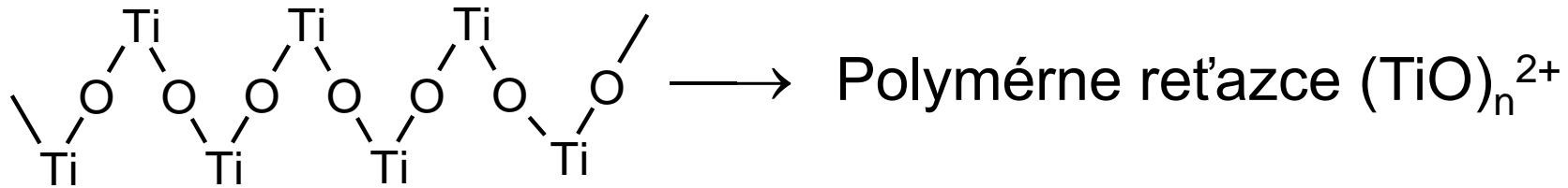
Volfrám prejavuje ešte väčšiu tendenciu k tvorbe izopolyzlúčenín než molybdén. Rovnováhy sa v roztokoch ustávajú omnoho pomalšie



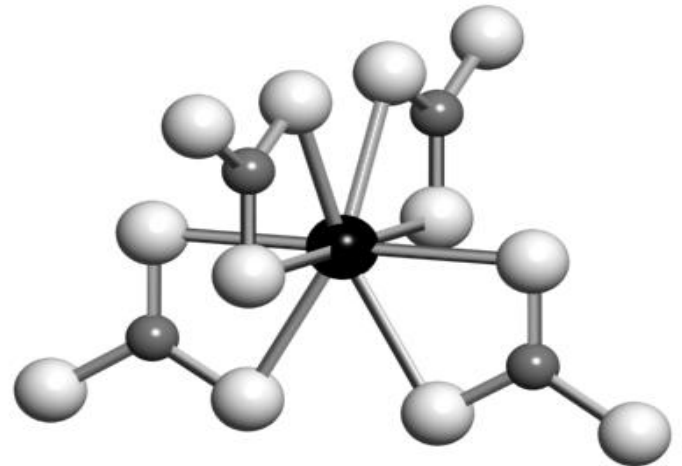
Spôsoby znázornenia štruktúry hexamolybdénanového(2-) aniónu

4. skupina

Malý kovalentný polomer Ti^{IV} a jeho relatívne veľký náboj vedú k tomu, že hypotetický hydratovaný atóm $[\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_x]^{4+}$ takmer kvantitatívne hydrolyzuje, pričom vznikajú častice **TiO^{2+}** , nazývané **titanyl**.

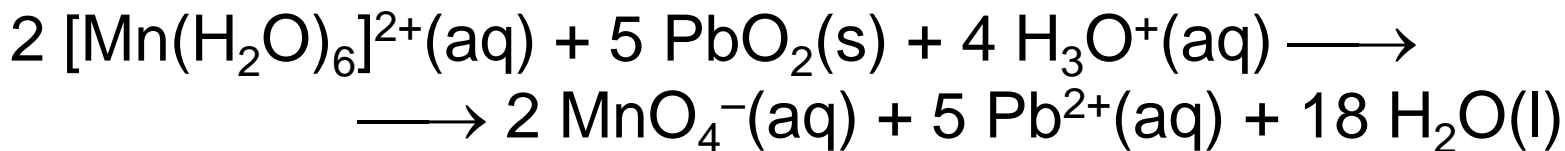
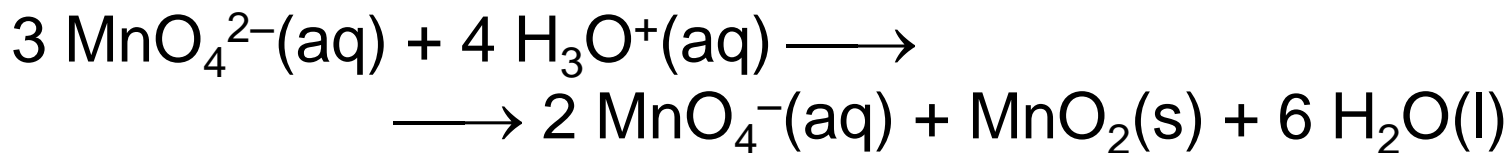
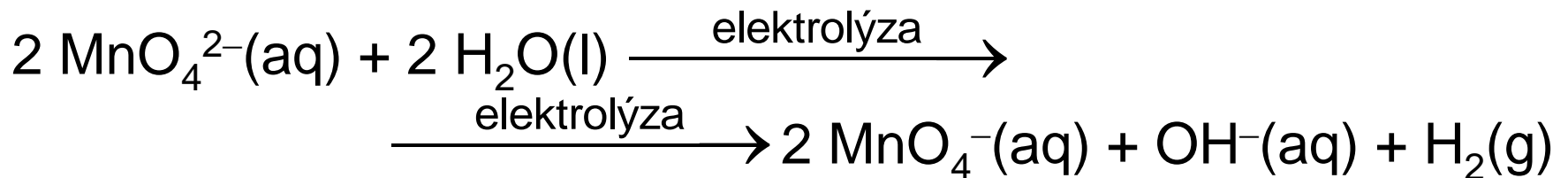
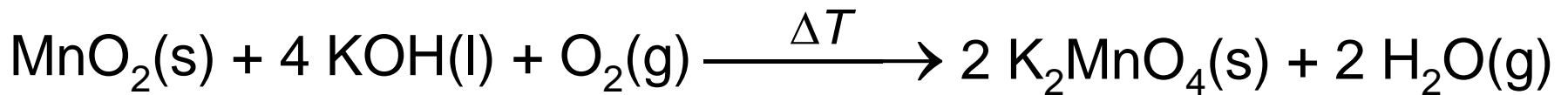


V bezvodom prostredí možno pripraviť dusičnany $\text{M}(\text{NO}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Ti}$ alebo Zr), v ktorých je dusičnanová skupina koordinovaná k atómu M^{IV} . Napr. v *dusičnane titaničitom* **$\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$**

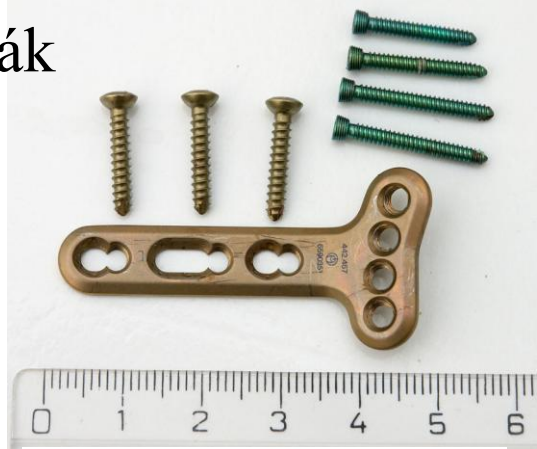


7. skupina

Zo solí Mn^{VII} (charakteristické fialové sfarbenie) je najdôležitejší **manganistan draselný** KMnO_4 . Je to silné oxidovadlo, najmä v kyslom prostredí. V zásaditom prostredí je slabším oxidovadlom.



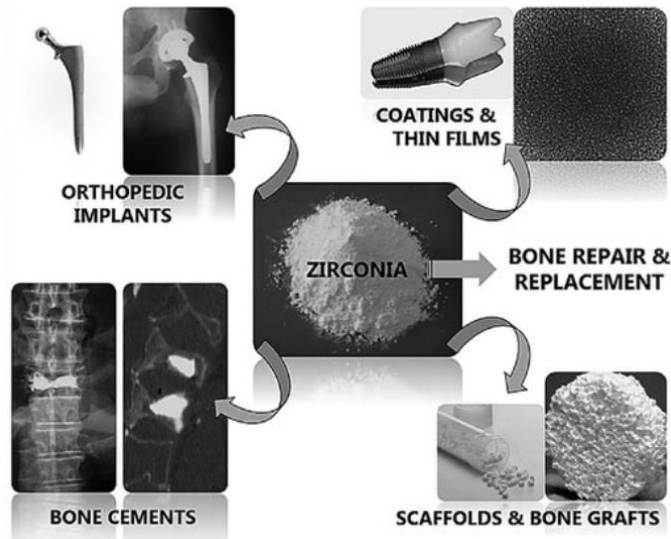
TiN vrták



Ti v medicíne



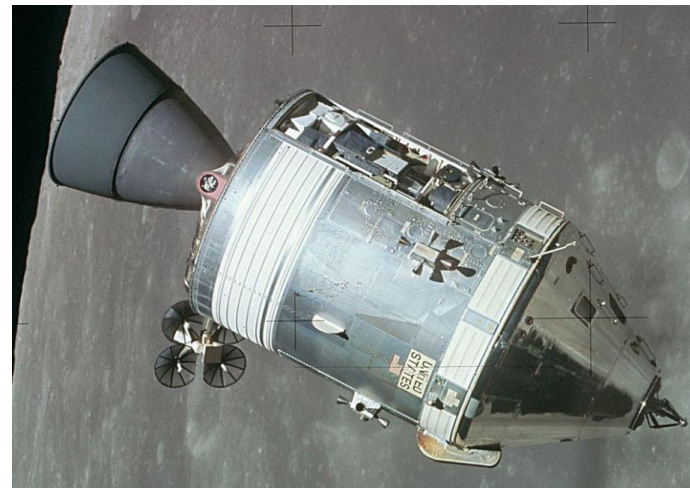
Ti-Al zliatina v letectve



ZrO₂ v medicíne

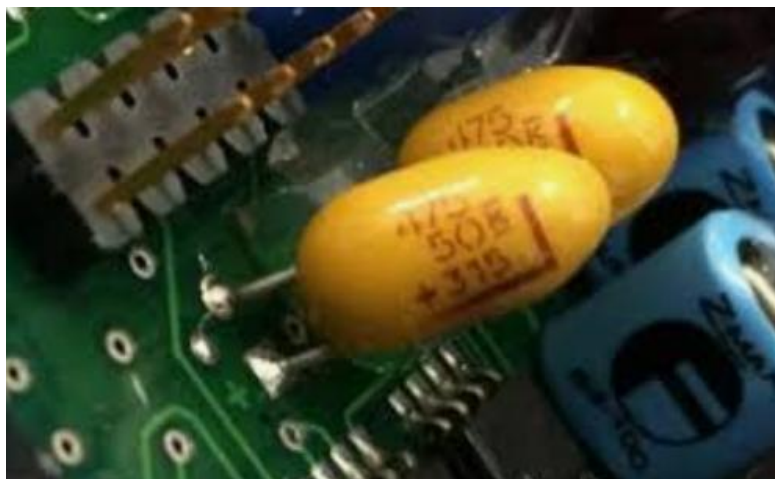


Hf zliatiny



Nb – Ti zliatina

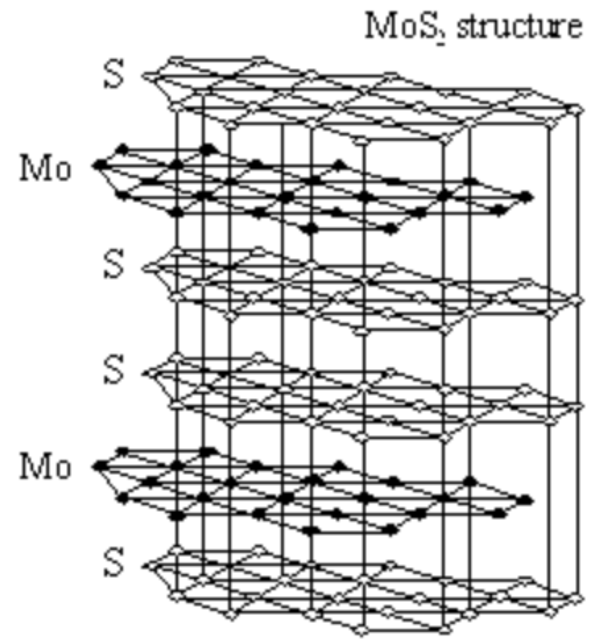
V obsahujúce ocele a V_2O_5



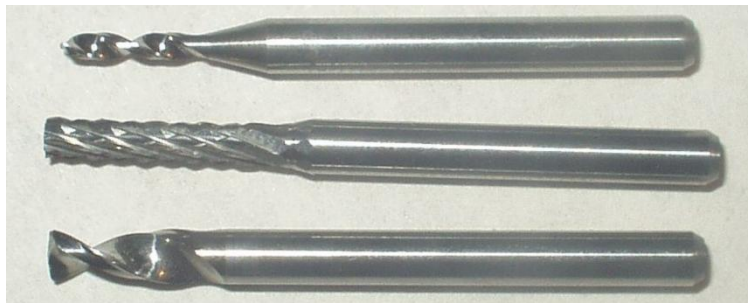
Ta kapacitátor



Ta v medicíne a šperkárstve

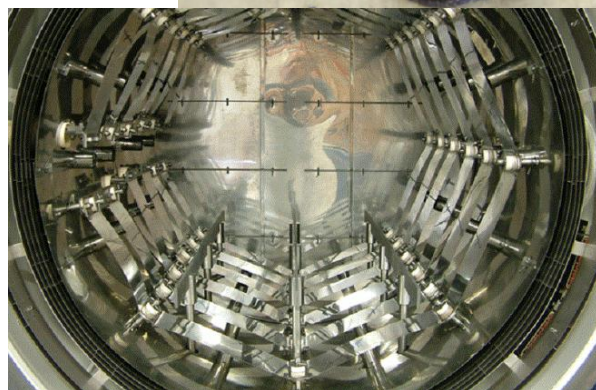
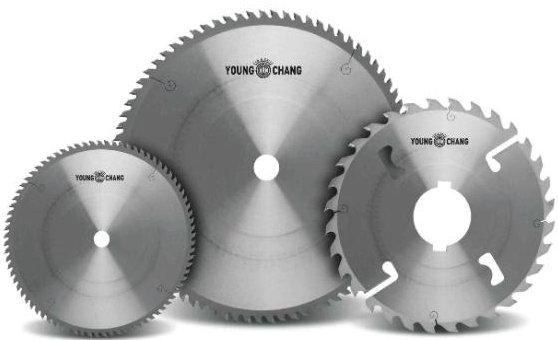


Cr na pochromovanie, alebo v oceli, tiež umelé rubíny



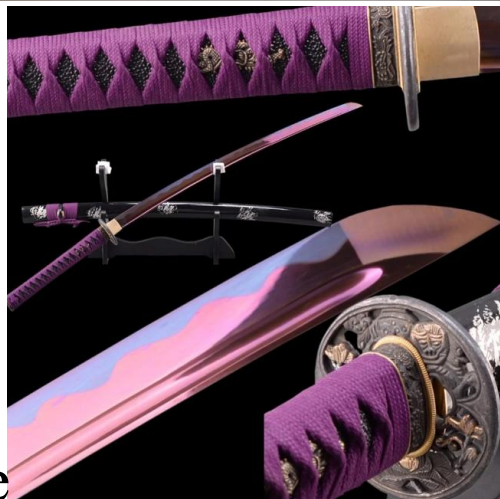
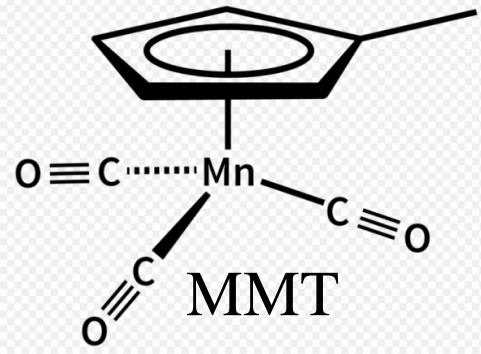
Mo

W ako material a WC





Ocel' s 3 % Re



Mn obsahujúce ocele

Izotop ^{99m}Tc v medicíne

