

Fyzikálne a chemické vlastnosti *d*-prvkov

H	2																					He									
Li	Be																														
Na	Mg	3																													
K	Ca	Sc																													
Rb	Sr	Y																													
Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
																	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
																	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 **nestálych 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),
- **dobre vedú elektrický prúd a teplo, sú kujné a t'ažné**, majú veľkú pevnosť v tahu,
- **ochotne tvoria katióny**, ktoré vystupujú ako Lewisove kyseliny,
- **neušľachtilé kovy uvolňujú** 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 **velké koordinačné čísla** (až 12), a tým aj značnú pevnosť kovovej väzby ⇒ **vynikajúce mechanické vlastnosti kovov** (tvrdosť a pevnosť v tahu), veľké 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, $t_t/\text{°C}$	1539	1530	920
Teplota varu, $t_v/\text{°C}$	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

$$4 \text{ M(s)} + 3 \text{ O}_2(\text{g}) \xrightarrow{\Delta T} 2 \text{ M}_2\text{O}_3(\text{s}) \quad \text{M = Sc, Y, a La}$$

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

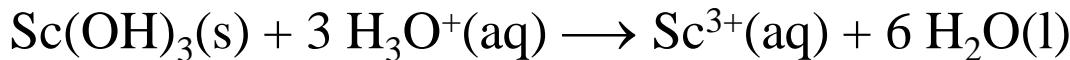
Sc, Y a La reagujú pozvol'na s **vodou**



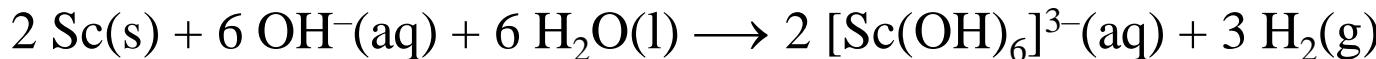
a zriedenými **roztokmi neoxidujúcich kyselín**



Z prvkov 3. skupiny **len Sc tvorí amfotérny hydroxid** Sc(OH)_3



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



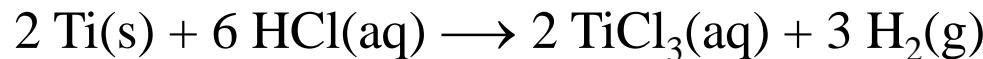
Sc sa teda svojimi chemickými vlastnosťami **podobá viac na Al než na Y a La.**

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, $t_t/\text{°C}$	1667	1857	2227
Teplota varu, $t_v/\text{°C}$	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 zlúčeniny Ti^{IV} a Ti^{II}



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

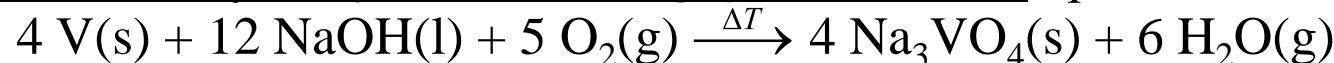
Podobne ako Ti aj Zr a Hf reagujú s HF a horúcimi zried. kyselinami.

Vlastnosti prvkov 5. skupiny

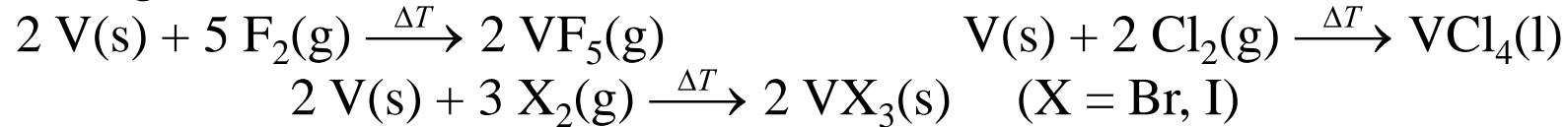
Prítomnosť 3. elektrónu v $(n-1)d$ -orbitáli spôsobuje spevnenie kovovej väzby. **V, Nb a Ta majú väčšie tep. topenia a varu a at. entalpie** než kovy v 4. skupine.

Prvok	V	Nb	Ta
Hustota, $\rho/\text{g cm}^{-3}$, 20 °C	6,11	8,57	16,65
Teplota topenia, $t_t/^\circ\text{C}$	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, $E^\theta(\text{M}^{2+}(\text{aq})/\text{M(s)})$	-1,18	-	-
$E^\theta(\text{M}^{3+}(\text{aq})/\text{M(s)})$	-1,1	-	-

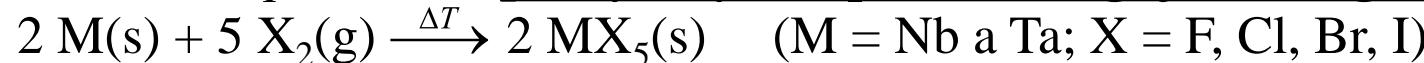
Vanád je pasivovaný vrstvou oxidu (podobne ako Nb a tantal). Osobitne výrazná je odolnosť Ta voči korózii. Vanád reaguje s roztokmi HNO_3 a lúčavky kráľovskej. V taveninách alkalických hydroxidov reaguje V, Nb a Ta v prítomnosti O_2



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, $\rho/g\ cm^{-3}$, 20 °C	7,14	10,28	19,3
Teplota topenia, $t_t/^\circ C$	1900	2620	(3380)
Teplota varu, $t_v/^\circ C$	2690	4630	(5500)
Atomizačná entalpia, $\Delta_a H / \text{kJ mol}^{-1}$	397	664	849
Štandardný elektródový potenciál, $E^\theta(\text{Ox}/\text{Red})/V$,			
$E^\theta(\text{M}^{2+}(\text{aq})/\text{M(s)})$	-0,91	-0,2	-
$E^\theta(\text{M}^{3+}(\text{aq})/\text{M(s)})$	-0,74	-	-

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 O₂ na MO₃



a ľahko sa oxidujú halogénmi. Dokonca s F₂ reagujú už pri laboratórnej teplote
 $\text{M(s)} + 3 \text{ F}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{MF}_6(\text{s}) \quad (\text{M} = \text{Mo, W})$

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



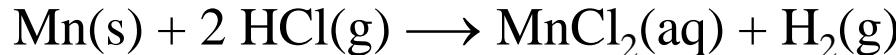
Vlastnosti prvkov 7. skupiny

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

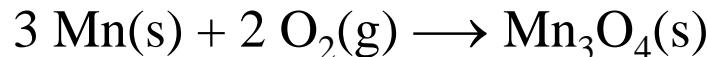
Mn je tvrdý, ale veľmi krehký kov. Tc a Re sú ľahké a kujné kovy, ktoré sú mäkšie ako Mn. Tc a Re majú tiež v porovnaní s Mn veľmi veľkú t_t . Pre Re je t_t druhá najväčšia po W. Nuklid Tc sú rádioaktívne a v prírode sa nevyskytujú.

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



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



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

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

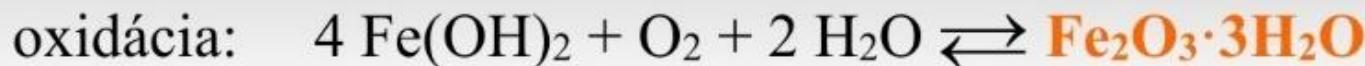
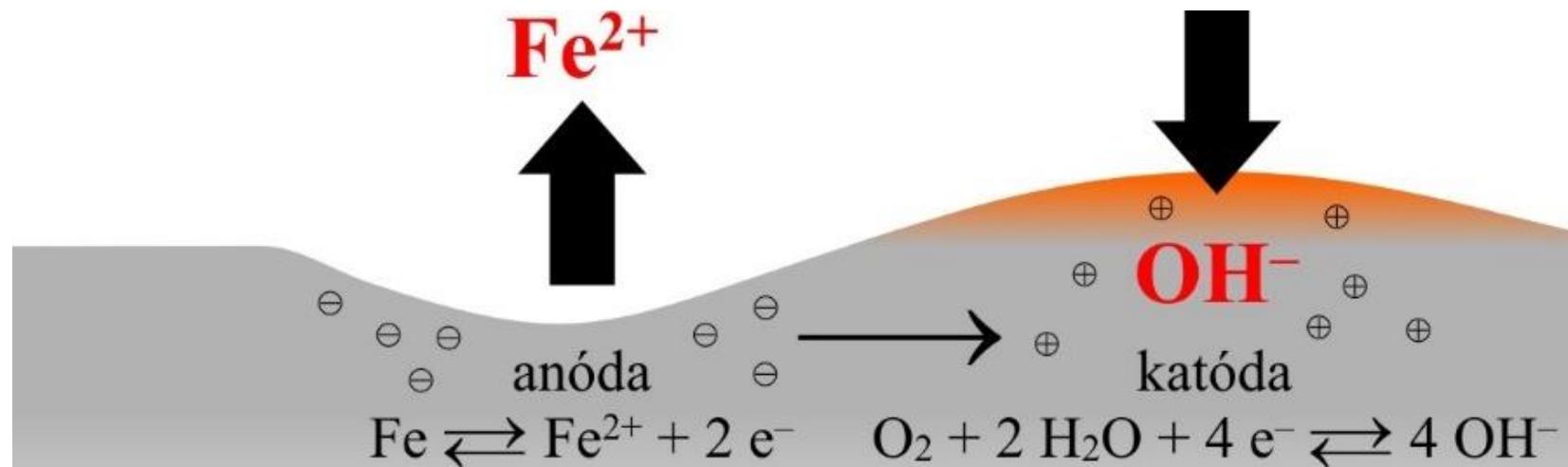
V zriedených neoxidujúcich kyselinách Fe reaguje na soli Fe^{II} , ale konzentrovaná HNO_3 a iné silné oxidačné činidlá Fe pasivujú.

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 O₂, H₂O a elektrolytu.



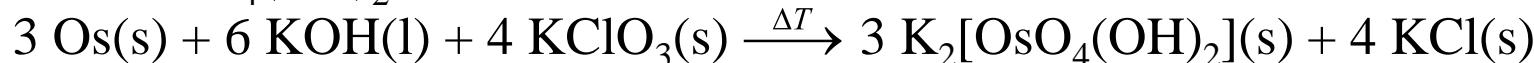
Medzi zasiahnutými miestami sa usádza Fe(OH)₂, ktorý sa d'alej oxiduje na hydratovaný oxid železitý, napr.



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 $[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$



Vlastnosti prvkov 9. skupiny

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

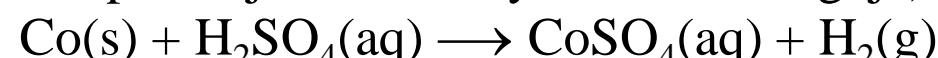
Prvok	Co	Rh	Ir
Hustota, $\rho/\text{g cm}^{-3}$, $20\ ^\circ\text{C}$	8,90	12,39	22,61
Teplota topenia, $t_t/^\circ\text{C}$	1495	1960	2443
Teplota varu, $t_v/^\circ\text{C}$	3100	3760	4550
Atomizačná entalpia, $\Delta H_a/\text{kJ mol}^{-1}$	425	556	669
Štandardný elektródový potenciál, $E^\theta(\text{Co}^{2+}(\text{aq})/\text{Co(s)})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

Pomaly 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 vel'mi neochotne reagujú aj s lúčavkou kráľovskou.

Vlastnosti prvkov 10. skupiny

Sú to kovy s vel'kými tep. topenia a varu. Sú kujné a t'ažné, 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, $t_t/^\circ\text{C}$	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.

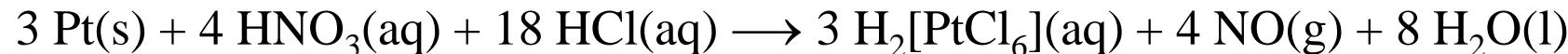
Pd a Pt sú pri laboratórnej teplote odolné voči korózii.

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 **t'ažné a kujné** (Au má najväčšiu t'ažnosť a kujnosť zo všetkých kovov).

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

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, $E^\theta(\text{M}^+/\text{(aq)}/\text{M(s)}) / \text{V}$	0,521	0,799	1,692
$E^\theta(\text{M}^{2+}/\text{(aq)}/\text{M(s)}) / \text{V}$	0,342	—	—
$E^\theta(\text{M}^{3+}/\text{(aq)}/\text{M(s)}) / \text{V}$	—	—	1,498

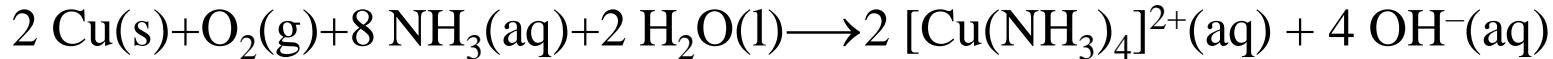
Cu je **z prvkov prvého prechodného radu najmenej reaktívna**.



a **horúcou koncentrovanou kyselinou sírovou**.



Cu sa na vzduchu pomaly **reaguje vo vodnom roztku NH₃**,
za vzniku tmavomodrého roztku obsahujúceho katióny [Cu(NH₃)₄]²⁺.

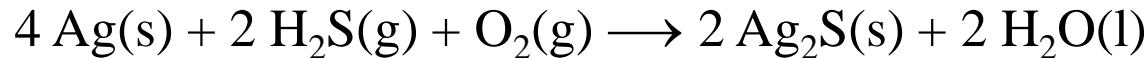


Cu sa pri vysokých teplotách (nad 1000 °C) zlučuje s O₂ za vzniku CuO.
Zahrievaním Cu s F₂, Cl₂ alebo Br₂ vznikajú halogenidy med'naté CuX₂.

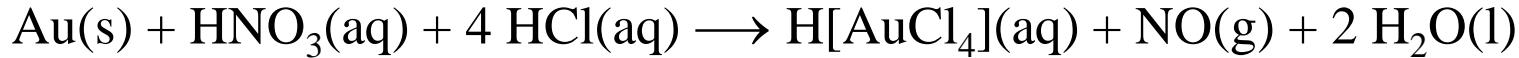
Ag je málo reaktívne a reaguje len s oxidujúcimi kyselinami, napr. s HNO₃



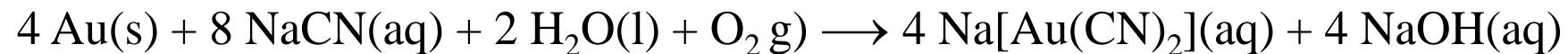
Na vzduchu v prítomnosti sulfánu H₂S stráca striebro lesk a černie, pretože sa jeho povrch pokrýva vrstvou Ag₂S (podobne reaguje aj med')



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 hneď silou tejto reakcie je vznik veľmi stabilných aniónov [M(CN)₂]⁻, napr.



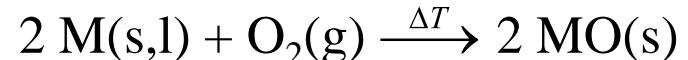
Kyanidový spôsob výroby zlata zo surových rúd.

Vlastnosti prvkov 12. skupiny

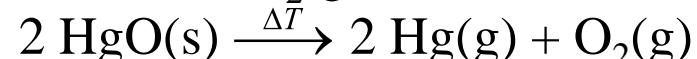
Zn, Cd a Hg sú pri lab. teplote krehké, ale pri teplotách nad 100 °C sú kujné a t'ažné. Všetky majú malú tep. topenia a varu. Dokonca Hg je kvapalná. Je takisto mimoriadne prchavá a jej pary sú veľmi toxické.

Prvok	Zn	Cd	Hg
Hustota, $\rho/\text{g cm}^{-3}$, 20 °C	7,14	8,65	13,53
Teplota topenia, $t_t/\text{°C}$	419,5	320	-38,9
Teplota varu, $t_v/\text{°C}$	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 ortutnatý sa pri teplote ≈ 400 °C rozkladá:



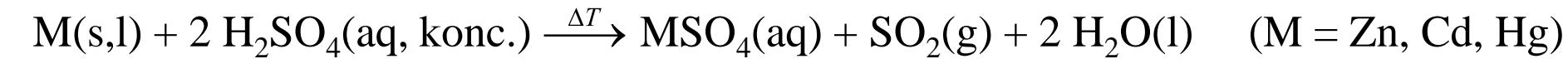
Zn, Cd a Hg reagujú aj s halogénmi za vzniku halogenidov MX_2 . So sírou vznikajú sulfidy MS, čo sa využíva pri likvidácii kvapôčok Hg (posypanie práškovou sírou).

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 elektrólýze sol'anky 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 $M(s) + H_2SO_4(aq) \rightarrow MSO_4(aq) + H_2(g)$

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

