

**Západočeská univerzita v Plzni**

Fakulta pedagogická

Katedra chemie

**Bakalářská práce**

Přechodné kovy a jejich sloučeniny

Kateřina Tláskalová

Studijní obor: Chemie se zaměřením na vzdělávání

Vedoucí práce: PaedDr. Vladimír Sirotek, CSc.

Plzeň 2020

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně s použitím uvedených pramenů a odborné literatury.

V Plzni dne 30. 6. 2020

.....

Kateřina Tláskalová

## **Poděkování**

Velmi děkuji panu PaedDr. Vladimíru Sirotkovi, CSc., za vedení bakalářské práce, odborné rady a klidný, trpělivý přístup. Velké poděkování také patří mé rodině, přátelům a partnerovi, kteří mi byli po celou dobu studia nejen oporou, ale také neuvěřitelnou podporou.

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta pedagogická  
Akademický rok: 2018/2019

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Kateřina TLÁSKALOVÁ**  
Osobní číslo: **P17B0300P**  
Studijní program: **B1001 Přírodovědná studia**  
Studijní obor: **Chemie se zaměřením na vzdělávání**  
Téma práce: **Přechodné kovy a jejich sloučeniny**  
Zadávací katedra: **Katedra chemie**

### Zásady pro vypracování

1. Prostudovat dostupnou literaturu odpovídající tématu a seznámit se s uvedenou problematikou.
2. Získané údaje porovnat, uspořádat a vyhodnotit.
3. Teoreticky zpracovat informace o vybraných prvcích a jejich sloučeninách se zaměřením na jejich vlastnosti, význam a praktické využití.



Rozsah bakalářské práce: **40 stran**

Rozsah grafických prací:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

**Seznam doporučené literatury:**

- Greenwood N. N., Earnshaw A.: Chemie prvků I., II., Informatorium, Praha 1993;  
Klíkorka J., Hájek B., Volínský J.: Obecná a anorganická chemie, SNTL Praha 1985;  
Brown G. L.: Úvod do anorganické chemie, SNTL, Praha 1982;  
Jursík F.: Anorganická chemie kovů, VŠCHT, Praha 2002;  
Lukeš I., Mička Z.: Anorganická chemie II. (Systematická část), Karolinum, Praha 1998;  
Banýr J.: Chemie kovových prvků, UK, Praha 2002;  
Housecroft C. E., Sharpe A. G.: Anorganická chemie, VŠCHT, Praha 2014.

Vedoucí bakalářské práce: **PaedDr. Vladimír Sirotek, CSc.**

Katedra chemie

Datum zadání bakalářské práce: **31. května 2019**

Termín odevzdání bakalářské práce: **30. června 2020**



**RNDr. Miroslav Randa, Ph.D.**  
děkan



**Doc. Mgr. Václav Richtř, CSc.**  
vedoucí katedry

V Plzni dne 10. září 2019

# Obsah

1	Úvod .....	1
2	Obecná charakteristika přechodných prvků .....	2
2.1	Základní vlastnosti přechodných kovů.....	2
2.1.1	Fyzikální vlastnosti .....	2
2.1.2	Chemické vlastnosti .....	4
2.1.2.1	Oxidační stavy první periody přechodných prvků .....	5
2.1.3	Zbarvení iontů.....	6
2.1.4	Magnetické vlastnosti .....	6
2.1.5	Katalytická aktivita .....	6
2.1.6	Intersticiální sloučeniny .....	7
2.1.7	Komplexní sloučeniny .....	7
2.2	Koordinační sloučeniny .....	7
2.2.1	Koordinačně-kovalentní vazba (donor-akceptorová) .....	8
2.2.2	Ligandy .....	8
2.2.3	Koordinační čísla .....	9
2.2.4	Izomerie komplexních sloučenin .....	11
2.2.4.1	Geometrická izomerie .....	11
2.2.4.2	Optická izomerie .....	12
2.2.4.3	Koordinační izomerie .....	13
2.2.4.4	Ionizační izomerie .....	13
2.2.4.5	Vazebná izomerie .....	13
3	Významní zástupci přechodných kovů a jejich sloučeniny.....	15
3.1	Skandium.....	15
3.1.1	Úvod ke skandiu .....	15
3.1.2	Výskyt a rozšíření skandia .....	15
3.1.3	Výroba a použití skandia .....	15
3.1.4	Fyzikální a chemické vlastnosti skandia.....	16
3.1.5	Sloučeniny skandia .....	16
3.2	Titan .....	17
3.2.1	Úvod k titanu .....	17
3.2.2	Výskyt a rozšíření titanu .....	17
3.2.3	Výroba a použití titanu .....	18
3.2.4	Fyzikální a chemické vlastnosti titanu.....	18

3.2.5	Sloučeniny titanu .....	19
3.3	Vanad .....	20
3.3.1	Úvod k vanadu .....	20
3.3.2	Výskyt a rozšíření vanadu.....	20
3.3.3	Výroba a použití vanadu .....	21
3.3.4	Fyzikální a chemické vlastnosti vanadu .....	21
3.3.5	Sloučeniny vanadu .....	22
3.4	Chrom.....	24
3.4.1	Úvod k chromu .....	24
3.4.2	Výskyt a rozšíření chromu.....	24
3.4.3	Výroba a použití chromu .....	24
3.4.4	Fyzikální a chemické vlastnosti chromu.....	25
3.4.5	Sloučeniny chromu .....	26
3.5	Mangan.....	28
3.5.1	Úvod k manganu .....	28
3.5.2	Výskyt a rozšíření manganu .....	28
3.5.3	Výroba a použití manganu .....	29
3.5.4	Fyzikální a chemické vlastnosti manganu .....	29
3.5.5	Sloučeniny manganu .....	30
3.6	Triáda železa .....	33
3.6.1	Úvod k triádě železa .....	33
3.6.2	Výskyt a rozšíření prvků triády železa .....	33
3.6.3	Výroba a použití prvků triády železa .....	33
3.6.4	Fyzikální a chemické vlastnosti prvků triády železa .....	35
3.6.5	Sloučeniny železa .....	37
3.6.6	Sloučeniny kobaltu .....	40
3.6.7	Sloučeniny niklu .....	42
3.7	Skupina mědi.....	43
3.7.1	Úvod ke skupině mědi .....	43
3.7.2	Výskyt a rozšíření prvků skupiny mědi .....	43
3.7.3	Výroba a použití prvků skupiny mědi.....	44
3.7.4	Fyzikální a chemické vlastnosti prvků skupiny mědi.....	46
3.7.5	Sloučeniny mědi .....	48
3.7.6	Sloučeniny stříbra .....	49
3.7.7	Sloučeniny zlata.....	50

3.8	Skupina zinku.....	51
3.8.1	Úvod ke skupině zinku .....	51
3.8.2	Výskyt a rozšíření prvků skupiny zinku .....	51
3.8.3	Výroba a použití prvků skupiny zinku.....	52
3.8.4	Fyzikální a chemické vlastnosti prvků skupiny zinku .....	52
3.8.5	Sloučeniny zinku.....	53
3.8.6	Sloučeniny kadmia.....	55
3.8.7	Sloučeniny rtuti.....	55
4	Závěr.....	57
5	Seznam tabulek.....	58
6	Seznam obrázků.....	58
7	Seznam použité literatury a internetových zdrojů .....	59
8	Resumé .....	62



# 1 Úvod

Tématem bakalářské práce je problematika přechodných kovů a jejich sloučenin. Mezi přechodné kovy patří skandium, yttrium, lanthan, aktinium, titan, zirkonium, hafnium, vanad, niob, tantal, chrom, molybden, wolfram, mangan, technecium, rhenium, železo, ruthenium, osmium, kobalt, rhodium, iridium, nikl, palladium, platina, měď, stříbro, zlato, zinek, kadmium a rtuť. Studium těchto prvků se zabývá anorganická chemie.

Bakalářská práce má teoretický charakter a je rozdělena na dvě části. První část práce je věnována obecným vlastnostem přechodných kovů a také komplexním sloučeninám, které jsou pro tyto prvky zcela typické. Druhá část práce se zabývá jednotlivými vybranými prvky (převážně první přechodné řady) a jejich sloučeninami. Důraz je kladen na ty, které patří mezi významné a jsou určitým způsobem užitečné, například pro člověka.

## 2 Obecná charakteristika přechodných prvků

Přechodné prvky, jak již z jejich názvu vypovídá, tvoří „přechod“ mezi s-prvky a p-prvky. V periodické tabulce se nachází ve 3.–12. skupině. Jedná se o prvky, které minimálně v jednom svém oxidačním stavu nemají zcela obsazené orbitály *d*. Vzhledem k tomuto uspořádání mají charakteristické rysy, mezi které patří například schopnost vyskytovat se v různých oxidačních stavech, schopnost tvořit barevné sloučeniny, schopnost tvořit komplexy, paramagnetismus a podobně.

Podobnost vlastností přechodných kovů je zřejmá jak v periodách, tak ve skupinách. V periodách je tato podobnost dána ne příliš velkými rozdíly elektronegativit a poloměrů atomů jednotlivých prvků. Ve skupinách analogii uvažujeme vzhledem k podobné struktuře sféry valenčních elektronů. U přechodných prvků se setkáváme spíše s vertikální analogií. Výjimku tvoří triáda železa a platinové kovy. Nejvýraznější vlastnosti mají nejlehčí prvky v uvedených skupinách, tudíž prvky náležící do první přechodné řady. Jejich souhrn udává tabulka 1.

Tabulka 1 Prvky první přechodné řady<sup>1</sup>

Český název	Latinský název	Značka	Protonové číslo	Relativní atom. hmotnost	Elektronegativita
Skandium	<i>Scandium</i>	Sc	21	44,956	1,20
Titan	<i>Titanium</i>	Ti	22	47,867	1,32
Vanad	<i>Vanadium</i>	V	23	50,942	1,45
Chrom	<i>Chromium</i>	Cr	24	51,996	1,56
Mangan	<i>Manganum</i>	Mn	25	54,938	1,60
Železo	<i>Ferrum</i>	Fe	26	55,845	1,64
Kobalt	<i>Cobaltum</i>	Co	27	58,933	1,70
Nikl	<i>Niccolum</i>	Ni	28	58,693	1,75
Měď	<i>Cuprum</i>	Cu	29	63,546	1,75
Zinek	<i>Zincum</i>	Zn	30	65,409	1,66

### 2.1 Základní vlastnosti přechodných kovů

#### 2.1.1 Fyzikální vlastnosti

Fyzikální vlastnosti jednotlivých přechodných kovů se příliš neliší. Jedná se o pravé kovy, které jsou mechanicky pevné, lesklé, tvrdé a mají značné průmyslové

využití. Dále se vyznačují malou stlačitelností, vysokým bodem varu i tání a velkými atomizačními teploty. Teploty tání a varu přechodných prvků 4. periody jsou zaznamenány v tabulce 2. Všechny tyto vlastnosti ukazují na kovovou vazbu o značné síle, která může být zprostředkována právě snadnou dostupností elektronů v orbitalech *d*. Tepelná a elektrická vodivost většiny přechodných kovů je naopak neočekávaně malá. Výjimkou je I.B skupina, u které je tepelná vodivost 4–5x vyšší než například u železa. Prvky této skupiny patří mezi nejlepší vodiče vůbec.<sup>2–5</sup>

Tabulka 2 **Hodnoty teplot tání a varu prvků první přechodné řady**<sup>1</sup>

<i>Název prvku</i>	<i>Teplota tání (°C)</i>	<i>Teplota varu (°C)</i>
Skandium	1 541	2 831
Titan	1 661	3 287
Vanad	1 890	3 380
Chrom	1 857	2 672
Mangan	1 244	1 962
Železo	1 535	2 750
Kobalt	1 495	2 870
Nikl	1 453	2 732
Měď	1 083	2 567
Zinek	419,6	907

Hodnoty kovového poloměru, který lze definovat jako polovinu vzdálenosti mezi atomovými jádry dvou nejbližších atomů v krystalové mřížce kovů<sup>6</sup>, by se teoreticky měly v periodách s rostoucím protonovým číslem zmenšovat, protože elektrony přibývají ve vnitřním orbitalu *d*. V praxi se s tím setkáme ovšem pouze u nepřechodných kovů 2. a 3. periody. Od 4. periody můžeme pozorovat odchylky, kdy se hodnoty kovového poloměru v určitém momentě začnou opět zvětšovat. Tento trend se v následujících periodách prohlubuje. Dané nepravidelnosti jsou způsobeny slabým stínícím efektem zaplněných orbitalů *d*. Vzhledem k tomuto efektu přitahuje atomové jádro vnější elektrony silněji, a tím se kovový poloměr zmenšuje. Ve skupinách, kde elektrony přibývají do atomového orbitalu s vyšším hlavním kvantovým číslem, a to převažuje nad protonovým číslem, by se měl kovový poloměr směrem shora dolů zvětšovat. V praxi se s tímto trendem setkáme pouze u s-prvků I.A a II.A skupiny. U ostatních skupin je změna kovového poloměru zcela nepravidelná. S poklesem hodnot kovového

poloměru a zároveň vzrůstem relativní atomové hmotnosti, dochází ke vzrůstu hustoty jednotlivých prvků.<sup>2,4</sup>

Hodnoty ionizační energie přechodných kovů (energie, potřebná k odtržení jednoho elektronu z atomu) mají stejný trend poklesu jako v ostatních skupinách. Dochází ke zmenšování hodnoty ionizační energie ve směru od shora dolů. V periodě ionizační energie stoupá směrem zleva doprava s rostoucím atomovým číslem. Obecně také platí, že k vytvoření iontu s vyšším nábojem je potřeba více energie. Celkově jsou ovšem hodnoty ionizačních energií přechodných kovů ve srovnání s ostatními prvky poměrně malé. Růstu ionizační energie v periodě směrem zleva doprava odpovídá také růst elektronegativity stejným směrem, ovšem rozdíly jednotlivých elektronegativit prvků bloku d jsou velmi malé.<sup>2</sup>

### 2.1.2 Chemické vlastnosti

Obecně lze konstatovat, že oxidační stavy přechodných kovů dosahují značné pestrosti a proměnlivosti. Je to dáno tím, že jejich orbitály *d* nejsou zcela obsazeny elektrony. Oxidační čísla přechodných kovů nabývají nejrůznějších hodnot, které se na rozdíl od prvků hlavních skupin, mohou lišit i o jeden stupeň, a ne o dva. Nejnižší hodnotou kladných oxidačních čísel je u většiny přechodných kovů číslo jedna. Nejvyšší hodnota oxidačních čísel odpovídá číslu skupiny, do které je přechodný kov v periodické soustavě prvků zařazen. To platí pouze pro prvky do VII.B skupiny. U přechodných prvků v komplexních sloučeninách se můžeme setkat dokonce i se zápornými oxidačními čísly, u karbonylů je jejich oxidační stav roven nule. Nejvyšší hodnoty oxidačního čísla dosahují přechodné kovy převážně ve sloučeninách s kyslíkem jako oxidy a s fluorem jako fluoridy. Stálost vyšších oxidačních stavů je dána tím, že menší atomy, které leží ve skupině výše, přitahují samotné elektrony a tím dochází k jejich redukci na nižší oxidační stupeň. Stabilita vyšších oxidačních stavů tedy roste ve skupině shora dolů. Příkladem může být vyšší stálost wolframanů než chromanů. Pokud přechodný kov dosáhne oxidačního stavu, který odpovídá číslu skupiny, ve které daný prvek leží, označujeme tento oxidační stav jako skupinový. Atomy, které tohoto stavu dosáhnou, mají nevazebnou konfiguraci  $d^0$ , tedy konfiguraci vzácného plynu. Svými vlastnostmi v tom případě odpovídají nepřechodným prvkům, které se nachází ve III.A–VII.A skupině a mají stejný oxidační stav. Příkladem mohou být sloučeniny chromu s oxidačním číslem šest, které se v mnoha vlastnostech podobají sloučeninám

síry s oxidačním číslem šest. Jelikož reaktivita jednotlivých prvků je poměrně variabilní, bude probrána u každého prvku zvlášť.<sup>2-6</sup>

#### 2.1.2.1 Oxidační stavy prvních periody přechodných prvků

Obecně jsou sloučeniny s vyššími oxidačními čísly většinou silná oxidační činidla. Nižší oxidační čísla mají sloučeniny, které mohou vystupovat jako silná redukční činidla. Příkladem mohou být manganistany ( $\text{MnO}_4^-$ ) či chromany ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) jako silná oxidační činidla využívána např. při titraci. Naopak ionty vanadnaté ( $\text{V}^{2+}$ ) či chromnaté ( $\text{Cr}^{2+}$ ) jsou silná redukční činidla, která dokážou redukovat vodu na vodík.

Oxidační číslo dva tvoří všechny prvky první přechodné řady s výjimkou skandia. Ionty  $\text{M}^{2+}$  se snadněji tvoří směrem od niklu k titanu, z čehož by teoreticky vyplývalo, že dvojjazné sloučeniny kovů, které leží blíže titanu, jsou běžnější než ty, co leží blíže niklu. V praxi je to ovšem přesně naopak, jelikož je nutno se zaobírat i následnou oxidací na  $\text{M}^{3+}$  ionty. Například skandium je vždy oxidováno na ionty skandité ( $\text{Sc}^{3+}$ ), jako ionty skandnaté ( $\text{Sc}^{2+}$ ) se vůbec nevyskytuje. Oproti tomu nikl se ve většině případů vyskytuje ve formě nikelnatých iontů ( $\text{Ni}^{2+}$ ) a jen velmi obtížně je lze oxidovat na výjimečně se vyskytující ionty niklité ( $\text{Ni}^{3+}$ ). Drobnou odchylku tvoří mangan, jehož manganaté ionty ( $\text{Mn}^{2+}$ ) jsou výjimečně stále vzhledem k zaplnění orbitalu  $3d$  právě z jedné poloviny.<sup>2</sup>

Oxidační číslo tři tvoří všechny prvky první přechodné řady, avšak ne všechny jsou stálé. Mezi nestálé patří manganité ionty ( $\text{Mn}^{3+}$ ), které disproportionují na stálější ionty manganaté ( $\text{Mn}^{2+}$ ) a oxid manganičitý ( $\text{MnO}_2$ ). Nestálými jsou také v jednoduchých sloučeninách ionty kobaltité ( $\text{Co}^{3+}$ ), v komplexních sloučeninách jsou ale stálější než ionty kobaltnaté ( $\text{Co}^{2+}$ ). Ostatní ionty s oxidačním číslem tři jsou ve sloučeninách poměrně běžné.<sup>2</sup>

Sloučeniny s vyššími oxidačními čísly, která odpovídají číslům skupin, se vyskytují často, jelikož v nich přechodné prvky dosahují konfigurací vzácných plynů. Velmi často se jedná o silná oxidační činidla. Mezi nejsilnější oxidační činidla patří železany ( $\text{FeO}_4^{2-}$ ), které jsou ve vodných roztocích schopné uvolňovat kyslík. Dalšími oxidačními činidly jsou vanadičnany ( $\text{VO}_3^-$ ), chromany ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), dichromany ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), manganistany ( $\text{MnO}_4^-$ ) či oxid manganičitý ( $\text{MnO}_2$ ).<sup>2</sup>

### 2.1.3 Zbarvení iontů

Přechodné kovy mají pět orbitalů  $d$ , které jsou energeticky rovnocenné, ale nemají stejný tvar. Absorpcí elektromagnetického záření může docházet k přechodům elektronů mezi orbitály, a tím ke vzniku barevnosti sloučenin přechodných prvků. Téměř všechny sloučeniny přechodných kovů jsou barevné. Výjimku tvoří sloučeniny, které mají orbitály  $d$  zcela zaplněny, nebo naopak úplně prázdné. Zbarvení sloučenin záleží nejen na oxidačních číslech prvků, ale i na druhu ligandů. Různé redoxní reakce mohou vzhledem ke změně oxidačních čísel poskytovat výraznou změnu zbarvení sloučenin přechodných kovů.<sup>2,4</sup>

### 2.1.4 Magnetické vlastnosti

Obecně lze prvky rozdělit na paramagnetické a diamagnetické. Železo, ocel, kobalt či nikl, jsou látky paramagnetické, ale jelikož mají vyšší magnetismus než ostatní paramagnetické látky, řadíme je do samostatné skupiny feromagnetických látek. Pokud do silného magnetického pole vložíme paramagnetickou látku, je do tohoto pole vtahována a se směrem siločar zaujímají paralelní postavení. Je to způsobeno větší prostupností magnetických siločar danými látkami než vakuem. Diamagnetické látky vložené do silného magnetického pole jsou naopak z tohoto pole vypuzovány a vůči magnetickým siločarám zaujímají kolmý směr. Sloučeniny, které obsahují nepárové elektrony ve svých orbitalech, jsou paramagnetické. Příkladem jsou mangan (Mn) či platina (Pt) jako paramagnetické přechodné prvky a oxid železitý ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) či chlorid železitý ( $\text{FeCl}_3$ ) jako paramagnetické sloučeniny. Pokud mají všechny elektrony spárované, jedná se o diamagnetické látky. Jako příklad diamagnetického prvku lze uvést měď (Cu) či zlato (Au). Počet nepárových elektronů lze určit pomocí změřením magnetického momentu. Jelikož přechodné kovy ve svých orbitalech  $d$  mají nepárové elektrony, jsou jejich sloučeniny většinou paramagnetické na rozdíl od nepřechodných prvků, jejichž sloučeniny jsou většinou diamagnetické.<sup>2,4</sup>

### 2.1.5 Katalytická aktivita

Přechodné kovy jsou dobrými heterogenními i homogenními katalyzátory. Jako heterogenní katalyzátory se uplatňují především jemně rozptýlené kovy, které poskytují aktivní povrch, kde dochází k navázání reaktantů. Homogenními katalyzátory jsou ionty přechodných kovů v roztoku, které vzhledem k variabilitě oxidačních čísel umožňují

s reaktanty tvorbu nestabilních meziproductů. Z přechodných prvků se jako katalyzátory uplatňují např. platina (Pt), nikl (Ni), či jejich sloučeniny. Dále také oxid vanadičný ( $V_2O_5$ ), oxid mangančitý ( $MnO_2$ ) nebo oxid železitý ( $Fe_2O_3$ ).<sup>2,7</sup>

### 2.1.6 Intersticiální sloučeniny

Intersticiální sloučeniny, kterými mohou být např. karbidy, boridy, nitridy a hydridy přechodných kovů, vznikají obsazením volných míst v krystalové mřížce kovu malými atomy, jako je uhlík, bor, dusík či vodík. Přípravují se zahřátím kovu za přítomnosti malých atomů na vysokou teplotu. Takto vzniklé sloučeniny mají zachovanou krystalovou strukturu kovu. Rovněž také vlastnosti kovů jako je vysoký bod tání, chemická odolnost či vysoká tvrdost jsou zachovány či zlepšeny. Příkladem těchto sloučenin jsou karbidy zirkonia (ZrC) a niobu (NbC) či nitridy vanadu (VN) a titanu (TiN).<sup>2</sup>

### 2.1.7 Komplexní sloučeniny

Tvorba komplexních sloučenin je pro přechodné kovy naprosto typická. Vazba v těchto sloučeninách je donor-akceptorová, dochází zde tedy ke sdílení volného elektronového páru. Přechodné prvky přijímají volné elektrony dokonce tak ochotně, že jejich kationty ve vodném roztoku i pevné fázi tvoří aquakomplexy, např. hexaaquanikelnatý kation ( $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ ). Komplexní sloučeniny vždy obsahují centrální atom, kterým je kation, a určitý počet ligandů, kterými jsou anionty nebo neutrální molekuly. Centrální atom je v této vazbě akceptorem elektronového páru, ligandy jsou donory. Počet ligandů, které obklopují centrální atom, udává koordinační číslo. Podle počtu centrálních atomů v komplexní sloučenině rozlišujeme mononukleární neboli jednojaderné komplexy a polynukleární neboli vícejaderné komplexy. Jako příklad jednojaderného komplexu lze uvést tetrachloroplatnatanový anion ( $[PtCl_4]^{2-}$ ), vícejaderným komplexem je např. bis(pentakarbonylmangan) ( $[(CO)_5Mn-Mn(CO)_5]$ ).

## 2.2 Koordinační sloučeniny

Základy chemie koordinačních sloučenin položil nositel Nobelovy ceny z roku 1913 Alfred Werner (1866-1919). Zabýval se hlavními a vedlejšími valencemi a vytvářel novou nomenklaturu a systematiku koordinačních sloučenin. Hlavní valence je typ vazby mezi částicemi komplexu, které disociují, v dnešní době se označuje jako oxidační stav.

Vedlejší valence je typ vazby mezi částicemi komplexu, které ve vodných roztocích nedisociují. Pomocí tohoto typu valence jsou ligandy pevně navázány k centrálnímu atomu komplexu. V dnešní době je nahrazena pojmem koordinační číslo. Pojem koordinační sloučenina používáme obecně, protože je poměrně široký a zahrnuje všechny sloučeniny vzniklé donor-akceptorovou vazbou. U přechodných prvků se proto vymezíme na používání pojmu komplexní sloučenina.<sup>3,5,6,8</sup>

### **2.2.1 Koordinačně-kovalentní vazba (donor-akceptorová)**

Jedná se o typ vazby mezi donorem (dárce) elektronového páru a akceptorem (příjemcem). Donorem je ligand, který poskytuje volné elektronové páry. Akceptor je centrální atom, který do dané vazby poskytuje volné (vakantní) valenční orbitály. Počet všech kovalentních vazeb vyjadřuje koordinační číslo, které je závislé na velikosti ligandů, a také na počtu valenčních orbitalů.

### **2.2.2 Ligandy**

Jedná se o atomy, ionty či molekuly, které jsou zpravidla schopné i samostatné existence a navázáním na centrální atom tvoří komplex. Nejčastěji jako ligandy vystupují atomy či sloučeniny bohaté na elektrony. Jedná se tedy o nekovy z pravého bloku periodické tabulky prvků. Ligandy obvykle dělíme podle počtu donorových atomů na jednovazné (monodentátní) a vícevazné (polydentátní). Mezi vícevazné patří dvou-, troj- až šestivazné ligandy. Jednovazné ligandy jsou jednoatomové nebo víceatomové ionty, případně molekuly, jejichž donorové atomy náleží prvkům IV.B–VI.B skupiny. Nejpočetnější skupinou vícevazných ligandů jsou dvojevazné (bidentátní) ligandy, které spolu s kovy tvoří chelátové kruhy. Velikost kruhu je závislá na tom, jak jsou donorové atomy od sebe vzdáleny, a tudíž podle délky řetězce rozlišujeme čtyř-, pěti-, šesti- i vícečlenné kruhy. U chelátových komplexů se často uplatňuje chelátový efekt, který ukazuje na větší stálost sloučenin, než jakou se vyznačují necyklické komplexní sloučeniny o stejném donorovém složení. Nejstálejší chelátové komplexy jsou složené z pěti nebo šesti atomů, z čehož vyplývá, že chelátový efekt závisí na velikosti uzavřených kruhů. Příčinou nestálosti ostatních kruhů jsou odchylky hodnot vazebných úhlů od ideálních stavů, a proto jsou tyto kruhy poměrně vzácné.<sup>2,5,6</sup>



### 2.2.3 Koordinační čísla

Koordinační číslo udává počet donorových atomů, které jsou navázané k centrálnímu atomu. V komplexních sloučeninách nachází hlavní uplatnění koordinační čísla od dvou do devíti. Vyšší koordinační čísla se vyskytují pouze ve výjimečných případech. Mezi nejběžnější hodnoty koordinačních čísel patří čtyři a šest. Hodnota koordinačního čísla je ovlivněna několika faktory, kterými jsou například náboje kationtů a aniontů, počet molekul či iontů rozmístěných kolem centrálního atomu, polarizovatelnost ligandů nebo dostupnost volných orbitalů o vhodné energii a symetrii.<sup>5</sup>

Nejnižší hodnotou koordinačního čísla je číslo dva. Dosahují ho komplexy, které jsou lineární a mají centrální atomy s oxidačním číslem jedna (případně dva). Příkladem je diamminstříbrný kation ( $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ).<sup>5,9</sup>

Koordinační číslo tři je v komplexních sloučeninách v celku vzácné. Jako příklad můžeme uvést trijodortuřnatanový anion ( $[\text{HgI}_3]^-$ ), jehož koordinační číslo je ovšem závislé na tom, jakou povahu má centrální atom.<sup>5</sup>

Koordinační číslo čtyři patří mezi nejběžnější. Podle konfigurace centrálního atomu rozlišujeme dvě různá uspořádání koordinační sféry – tetraedr a čtverec. Pokud jsou energetické rozdíly u obou uspořádání malé, komplexy se mohou vyskytovat v obou typech geometrických úprav, nebo mezi těmito geometriemi vzájemně přecházet. Příkladem komplexů s tímto koordinačním číslem může být tetrakarbonylnikl  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ , který má tetraedrické uspořádání a tetraaquapaladnatý kation ( $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ), jako příklad uspořádání do tvaru čtverce.<sup>5,9</sup>

Koordinační číslo pět patří také mezi poměrně běžné, nejčastěji se s ním setkáváme u prvků první přechodné řady. Geometrická uspořádání mají v tomto případě dvě mezní struktury, kterými jsou čtvercová pyramida a trigonální bipyramida. Jelikož energie přeměny mezi oběma strukturami je velmi malá, většina komplexů zaujímá uspořádání někde mezi těmito geometrickými strukturami. Příkladem komplexní sloučeniny s koordinačním číslem pět je pentakarbonyl kobaltu ( $[\text{Co}(\text{CO})_5]$ ) či železa ( $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ ). Obě struktury jsou stereochemicky nestálé, a tudíž jsou mnohé sloučeniny s koordinačním číslem pět tzv. fluxionální. Pod tímto pojmem si můžeme představit existenci dané sloučeniny minimálně ve dvou chemicky rovnocenných konfiguracích, které mezi sebou přechází tak rychle, že je fyzikálním měřením nelze rozlišit a uvažujeme tedy pouze časově zprůměrovanou strukturu.<sup>5,6</sup>

Koordinační číslo šest, stejně jako koordinační číslo čtyři, patří u přechodných prvků mezi nejčastěji se vyskytující. Prostorovému uspořádání komplexů s tímto koordinačním číslem teoreticky odpovídají tři symetrické struktury. Rovinná, trigonálně prizmatická a oktaedrická. Jejich praktické dokázání provedl v roce 1914 Alfred Werner a dokázal, že první dvě jmenované struktury kvůli nesplňujícím podmínkám pro vznik asymetrie tomuto koordinačnímu číslu odpovídat nemohou. Ovšem v roce 1923 byla popsána trigonálně prizmatická struktura v polymerním komplexu  $\text{MoS}_2$  a  $\text{WS}_2$ . Později se začaly objevovat i další příklady trigonálně prizmatické struktury. I přes tyto příklady jsou komplexy s tímto koordinačním číslem téměř výhradně oktaedrické, případně zaujímají tvar deformovaného oktaedru. Deformací může být právě trigonální prizma a trigonální či tetragonální uspořádání. Jako příklady lze uvést komplexní sloučeniny kobaltu – chlorid hexaamminkobaltnatý ( $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ) či hexakyanokobaltitany ( $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ ).<sup>5</sup>

Pro koordinační číslo sedm jsou charakteristické tři základní prostorová uspořádání: pentagonální bipyramida, odvozené trigonální prizma a odvozený oktaedr. Odvození chápeme tak, že sedmý ligand je umístěn nad některou ze stěn prizmatu, respektive oktaedru. Příklady sloučenin s tímto ne příliš obvyklým koordinačním číslem jsou heptafluorozirkoničitanový anion ( $[\text{ZrF}_7]^{3-}$ ) či heptafluoroniobičtanový anion ( $[\text{NbF}_7]^{3-}$ ).<sup>5,10</sup>

Nejsouměrnější uspořádání, které odpovídá koordinačnímu číslu osm, je tvar krychle, která se ovšem vyskytuje jen velmi výjimečně. Mnohem častěji se na základě odpudivých sil mezi ligandy setkáme s deformovanými krychlemi, které nazýváme čtvercové antiprizma a dodekaedr. Blíže specifikovat dané tvary je kvůli jejich blízkým energiím velmi obtížné. Komplexní sloučeninou s tímto koordinačním číslem může být např. žlutě zbarvený oktakyaniobičtan draselný ( $\text{K}_4[\text{Nb}(\text{CN})_8]$ ).<sup>5,10</sup>

Komplexy s koordinačním číslem devět se většinou vyskytují ve formě trigonálního prizmatu, které má navíc nad každou ze tří svislých ploch umístěný ligand. Komplexy s tímto uspořádáním jsou například hydratované soli lanthanoidů s obecným vzorcem  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ . Dalším, ovšem méně často se vyskytujícím uspořádáním, je čtvercové prizma s devátým ligandem umístěným nad jednou z jeho stěn.<sup>5</sup>

Koordinační čísla, větší než devět, mezi komplexy nejsou příliš častá a vyskytují se především u kationtů lehčích lanthanoidů a u několika málo aktinoidů, z čehož

vyplývá, že pro tvorbu komplexů s vysokým koordinačním číslem je potřeba volných  $f$  orbitalů. S koordinačními čísly 12–16 se nejčastěji setkáváme u organokovových sloučenin.<sup>5</sup>

#### 2.2.4 Izomerie komplexních sloučenin

Izomery jsou chemicky čisté látky, které mají stejné složení, ale jejich struktura je jiná. Jelikož vnitřní struktura komplexů je poměrně složitá a variabilní, jev izomerie se u nich uplatňuje výrazně. Běžná je izomerie hlavně u komplexů, které jsou vzhledem k pevným vazbám stabilní. Centrálním atomem těchto komplexů jsou často právě přechodné kovy, u kterých se i drobná změna ve struktuře projeví velkými změnami fyzikálních vlastností, jako je třeba barva sloučeniny. Izomerie existuje několik typů, některé jsou specifické pouze pro komplexy, s jinými typy se můžeme setkat i u dalších látek.

##### 2.2.4.1 Geometrická izomerie

Jedná se o izomerii sloučenin, které mají koordinační číslo vyšší než tři. Geometrické uspořádání je vhodného tvaru a jejich vnitřní koordinační sféra, tedy ligandy přímo navázané na centrální atom, je heterogenní. U koordinačního čísla čtyři můžeme izomerii uvažovat pouze u planárního čtvercového uspořádání, nikoli u tetraedru. Pokud bychom uvažovali tyto hypotetické vzorce sloučenin  $MA_2B_2$ ,  $MA_2BC$  a  $MABCD$ , kde  $M$  = centrální atom a  $A, B, C, D$  = různé jednodonorové ligandy, pak mohou být dva stejné ligandy ( $A_2$ ) umístěny na sousedních vrcholech čtverce, kdy se jedná o formu *cis* (což v latině znamená „na téže straně“), případně na dvou protějších vrcholech, takovou formu nazýváme *trans* (z latiny přeloženo jako „protilehlý“). V případě, že ani jeden z ligandů není stejný, může dojít ke vzniku až tří izomerů. Následně pak využíváme označení malými písmeny podle polohy jednotlivých ligandů. Ligandy zapisujeme postupně podle abecedy, písmenem „a“ je označený ligand vpravo nahoře, „b“ vpravo dole. Dále pokračujeme po směru hodinových ručiček. U komplexních sloučenin s koordinačním číslem šest hovoříme o izomerech nejčastěji při oktaedrickém uspořádání. U obecného vzorce komplexní sloučeniny  $MA_2B_4$  můžeme opět uvažovat *cis* a *trans* izomerii. Pokud bychom měli obecný vzorec  $MA_3B_3$ , pak se na izomerii podílejí tři ligandy a pro dvě různé formy užíváme označení *mer* (meridionální) a *fac* (faciální). Meridionální uspořádání je způsob, kdy tři ligandy spojují dvě hrany polyedru a leží na části jeho obvodu. Faciální uspořádání uvažujeme tehdy, pokud tři ligandy jsou

vrcholy polyedru a tvoří tak jeho jednu stěnu. Izomery se odlišují některými fyzikálními vlastnostmi (např. dipólový moment, elektronová adsorpční spektra).<sup>3,5,6,11</sup>

#### 2.2.4.2 Optická izomerie

Izomery optické, které lze také nazývat enantiomery či optické antipody, mohou být sloučeniny, které nemají žádnou rovinu ani střed symetrie. Jejich symetrie je tedy minimální a nedochází k vzájemnému překrytí jejich struktur. Zjednodušeně lze říci, že tyto sloučeniny jsou jako předmět a jeho zrcadlový obraz, případně jako pravá a levá ruka. Na základě tohoto chování lze optické izomery nazývat chirálními sloučeninami (přeloženo z řečtiny, kde „chiros“ znamená ruka). Fyzikální a chemické vlastnosti optických izomerů jsou proto, až na způsob, jakým stáčí rovinu polarizovaného světla, zcela shodné. Stáčení roviny polarizovaného světla je možné vpravo, antipody pak nazýváme pravotočivé izomery a značíme je písmenem *d*, nebo znakem (+). Pokud je to vlevo, antipody jsou pak nazývány jako levotočivé izomery a označovány písmenem *l*, nebo znaménkem (-). Sloučeniny s koordinačním číslem čtyři, jak již bylo uvedeno dříve, tvoří čtvercové či tetraedrické komplexy. Jelikož čtvercové komplexy mají rovinu souměrnosti, která je shodná s vlastní rovinou komplexu, nepodléhají optické izomerii. U tetraedrických komplexů je přítomnost roviny souměrnosti závislá pouze na struktuře koordinační sféry. Jedinou skupinou tetraedrických komplexů, u které se setkáme s optickou izomerií, jsou cheláty se složitou strukturou organických ligandů. Nejčastěji se s optickými izomery setkáme u sloučenin s koordinačním číslem šest, jejichž prostorové uspořádání je oktaedrické. Důležitá je přítomnost dvojnásobného ligandu buď se shodnými nebo s různými donorovými atomy a přítomnost jednovazných ligandů. S optickou izomerií se setkáváme u *cis*, *fac* a *mer* izomerů, které nemají rovinu souměrnosti a existují v podobě dvou enantiomerů. Naopak *trans* izomery mají roviny souměrnosti, a proto se u nich optická izomerie neuplatňuje. Optickou aktivitu lze nejlépe dokázat v roztocích látek, musíme ovšem zajistit vyšší koncentraci jednoho z enantiomerů, aby došlo k viditelnému stáčení roviny polarizovaného světla na jednu stranu. Pokud bychom připravili racemickou směs, což znamená, že koncentrace obou optických izomerů by byla stejná, jejich optická aktivita by se navzájem kompenzovala.<sup>3,5,6</sup>

#### 2.2.4.3 Koordinační izomerie

Tento typ izomerie se vyskytuje pouze u komplexů, které jsou složeny jak z komplexního kationtu, tak i z komplexního aniontu. Podstatou je, že dva různé centrální atomy, případně stejné centrální atomy různých oxidačních stavů, mají mezi sebou různě rozdělené ligandy. Jako příklad můžeme uvést následující dvojici komplexů – tetrachloroplatnatan tetraamminměďnatý ( $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ ) a tetrachloroměďnatan tetraamminplatnatý ( $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$ ). Pokud dochází k různým kombinacím ligandů u vícejaderných komplexů, izomerii označujeme jako polohovou. Zvláštním typem koordinační izomerie je izomerie polymerační. Pojem polymerační však v tomto případě zcela nesouvisí s opakováním nejjednodušších strukturních jednotek (monomerů) za sebou. V dané chemické oblasti je pojem polymerační využíván volněji. Týká se sloučenin o stejném prvkovém složení, které se od sebe liší strukturou, a tudíž i molekulární hmotností sloučenin.<sup>3,5,6</sup>

#### 2.2.4.4 Ionizační izomerie

Ionizační izomery se od sebe liší umístěním komplexních aniontů, a to tak, že buď jsou navázány uvnitř koordinační sféry středového atomu nebo vně. Oba izomery pak v roztoku poskytují různé aniony. Příkladem takových izomerů je bromid tetraammin-dichloroplatičitý ( $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Br}_2$ ), který ve vodném roztoku poskytuje bromidové ionty, a chlorid tetraammin-dibromoplatičitý ( $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Cl}_2$ ), u kterého dochází elektrolýzou roztoku ke vzniku chloridových iontů. Speciálním případem izomerie ionizační je hydrátová izomerie. Její podstatou je navázání molekul vody buď přímo uvnitř koordinační sféry komplexu, nebo mimo tuto sféru. Klasickým příkladem hydrátové izomerie je hexahdrát chloridu chromitého ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), který tvoří tři různě barevné izomery.<sup>2,3,5,6</sup>

#### 2.2.4.5 Vazebná izomerie

S vazebnou izomerií se setkáváme u komplexních sloučenin, které ve své struktuře vážou víceatomový ligand. K odlišení obou izomerů využíváme zápisu vzorce dané sloučeniny tak, že donorový atom, který se podílí na vazbě, píšeme jako první. V názvu vyznačíme donorový atom, nebo uijeme úplně jiného názvu. Mezi víceatomové ligandy patří například thiokyanatanový anion ( $\text{SCN}^-$ ), který může být k centrálnímu atomu vázán buď atomem síry, nebo atomem dusíku. Pokud dochází

k navázání přes atom dusíku, do vzorce se tento donorový atom zapíše následujícím způsobem ( $\text{NCS}^-$ ). Rozdíl v názvech obou izomerů bychom vyznačili značkou příslušného atomu, který je donorem. V názvu by se pak objevilo např. N-thiokyanato či S-thiokyanato spojení. Jako další příklad můžeme uvést dusitanový anion, který v komplexech odlišujeme nejen různými zápisy, ale i názvy. Při navázání ligandu přes dusík ( $\text{NO}_2^-$ ) uijeme v názvu předponu nitro. Pokud se ligand váže přes kyslík ( $\text{ONO}^-$ ), používáme předponu nitrito. Jednotlivé vazebné izomery lze v praxi odlišit pomocí infračervené spektroskopie.<sup>3,5,6</sup>

## 3 Významní zástupci přechodných kovů a jejich sloučeniny

Vzhledem k tomu, že přechodné kovy tvoří značně rozsáhlé seskupení prvků, které dohromady čítá 31 prvků, bude v této bakalářské práci dále pojednáno pouze o vybraných významných přechodných prvcích. Jedná se zejména o prvky první přechodné řady.

### 3.1 Skandium

#### 3.1.1 Úvod ke skandiu

Skandium (Sc) radíme do III.B skupiny periodického systému. Dalšími prvky této skupiny je yttrium (Y), lanthan (La) a aktinium (Ac). Lanthan a aktinium bývají někdy také zařazovány k lanthanoidům a aktinoidům. Elektronová konfigurace valenční sféry prvků této skupiny je  $ns^2(n-1)d^1$ .

#### 3.1.2 Výskyt a rozšíření skandia

Skandium je poměrně vzácně se vyskytující prvek. V přírodě jej lze nalézt téměř výhradně samostatně. Výjimkou je vzácný nerost thortveitit ( $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ), který je na daný prvek bohatý a jeho hlavní naleziště se nacházejí v Norsku. Dalším zdrojem skandia může být oxid skanditý ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ), který vzniká jako vedlejší produkt při zpracování uranu.<sup>5,12,13</sup>



Obr. 1 Nerost thortveitit<sup>14</sup>

#### 3.1.3 Výroba a použití skandia

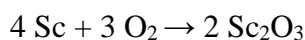
Význam skandia pro technické účely je velmi malý, a proto i jeho výroba je značně omezena. Je možné jej získat z odpadů, které vznikají při zpracování uranových rud, případně je možné zpracovat nerost thortveitit. Skandium nachází využití především

ve slitinách s hliníkem. Ty se uplatňují při výrobě sportovního vybavení, a také jako konstrukční materiály v leteckém a kosmickém průmyslu.<sup>5,12,13</sup>

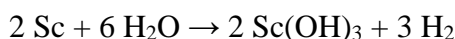
### 3.1.4 Fyzikální a chemické vlastnosti skandia

Jedná se o stříbrobílý lesklý měkký kov, který vzhledem k sousedství se silně elektropozitivními prvky II.A skupiny periodické tabulky prvků, vykazuje jednu z nejvyšších hodnot elektropozitivity ze všech přechodných kovů. Navíc nemá některé zcela typické vlastnosti přechodných kovů. Například neposkytuje velké množství komplexních sloučenin, nemá proměnlivé hodnoty oxidačních čísel. Skandium má nejmenší hodnotu atomového poloměru, z celé skupiny je také nejvíce kyselé. Na vzduchu jej pokrývá vrstvička oxidu nažloutlé barvy, která ho chrání před případnou korozí. Svými chemickými vlastnosti se nejvíce podobá hliníku.<sup>3,5,12,13</sup>

Ke stabilizaci daného prvku dochází odtržením tří elektronů z valenční vrstvy, a tudíž jeho jediné stabilní oxidační číslo má hodnotu tři. Reaktivita skandia je značná. Za normální teploty reaguje s halogeny za vzniku halogenidů. Zahřátím prvku na vzduchu dochází k prudké oxidaci a vzniku oxidu skanditého:



Po zahřátí reaguje také s většinou nekovů a redukuje vodu za vývoje vodíku:

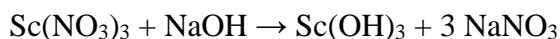


Při reakci se silnými zředěnými kyselinami dochází ke vzniku ve vodě rozpustných solí. Pokud reaguje se slabými zředěnými kyselinami, vznikají soli ve vodě málo rozpustné.<sup>3,5</sup>

### 3.1.5 Sloučeniny skandia

#### Oxidy a hydroxidy

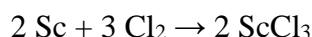
Jediný známý je oxid skanditý ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ). Jedná se o pevnou látku bílé barvy, která je připravována přímým slučováním zahřátého prvku s kyslíkem. Nachází především průmyslové využití. Další jednoduchou sloučeninou je hydroxid skanditý  $\text{Sc(OH)}_3$ . Lze jej získat jako gelovitou sraženinu reakcí mezi vodným roztokem soli skandité a alkalickým hydroxidem, např.:<sup>5</sup>





## Halogenidy

Všechny halogenidy skandia, kromě fluoridu, jsou ve vodě dobře rozpustné. Rozpustnost fluoridu skanditého v nadbytku fluoridových aniontů ( $F^-$ ) lze považovat za jeden z důkazů schopnosti skandia tvořit komplexní sloučeniny. Při této reakci totiž dochází ke vzniku hexafluorskanditanového aniontu. Příprava bezvodých halogenidů je založena na přímém slučování prvků, např.:<sup>5</sup>



## Komplexní sloučeniny

Nejčastější koordinační číslo skandia je šest. Příkladem je již dříve zmiňovaný hexafluorskanditanový anion ( $[\text{ScF}_6]^{3-}$ ).<sup>5</sup>

## 3.2 Titan

### 3.2.1 Úvod k titanu

Titan (Ti) je nejvýznamnějším kovem IV.B skupiny přechodných prvků. Dalšími prvky této skupiny jsou zirkonium (Zr) a hafnium (Hf). Elektronová konfigurace jejich valenční sféry je  $ns^2(n-1)d^2$ .

### 3.2.2 Výskyt a rozšíření titanu

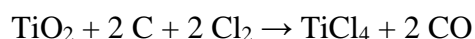
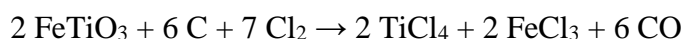
Titan je druhým nejrozšířenějším přechodným kovem, celkově se jedná o desátý nejrozšířenější prvek v zemské kůře. Nevýznamnějšími zdroji titanu jsou ilmenit, který lze chemicky pojmenovat jako oxid železnato-titaničitý ( $\text{FeTiO}_3$ ), a rutil neboli oxid titaničitý ( $\text{TiO}_2$ ). Na Zemi lze tyto nerosty nalézt především v Kanadě, USA, Austrálii a Skandinávii. Významně je titan zastoupen také v horninách na povrchu Měsíce. V přírodě ho lze nalézt i ve formě ryzího kovu.<sup>2,5,12</sup>



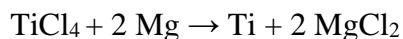
Obr. 2 Ryzí titan<sup>15</sup>

### 3.2.3 Výroba a použití titanu

Výroba ryzího kovu z oxidických rud je v tomto případě náročná. K jejich redukcí není možné použít uhlík, jelikož s danými kovy tvoří nepoddajné karbidy. Alternativní redukující prvky, například sodík či hořčík, by neodstranily veškerý kyslík, a prvky by tak zůstávaly znečištěny. Proto se k získávání titanu využívá tzv. Krollův proces. Jeho podstatou je nejprve pyrolýza ilmenitu, nebo rutilu s pevným uhlíkem v proudu chloru:



Vzniklý přečištěný chlorid titaničitý se následně v inertní argonové atmosféře redukuje hořčíkem případně sodíkem při teplotě kolem 800 °C:



Kovový titan, i přes malou hustotu, vykazuje dobrou mechanickou pevnost. Slitiny titanu s hliníkem či cínem představují nejlepší technicky využitelné kovy. Využívají se proto v kosmickém, leteckém i námořním průmyslu. Velké uplatnění také nachází v lékařství, kde je využíván pro výrobu implantátů.<sup>4,12,13</sup>

### 3.2.4 Fyzikální a chemické vlastnosti titanu

Jedná se o stříbrolesklý kov s vysokou teplotou tání, který se v přírodě vyskytuje v řadě izotopů. Má o něco lepší vlastnosti než prvky předešlé skupiny, což naznačuje význam elektronu *d* pro pevnost vazby. Pevnost kovu ovlivňuje přítomnost znečišťujících prvků jako jsou kyslík, dusík a uhlík. Dané prvky činí kovy křehčí.<sup>2,5,12</sup>

Titan je relativně elektropozitivní prvek. Při zahřátí reaguje s většinou nekovů přímo, mnohdy za vzniku velmi odolných látek. Pokud je jemně rozptýlen, může být dokonce samozápalný. I přes danou vysokou reaktivitu je vzhledem k samovolné tvorbě silné vrstvy oxidu na povrchu velmi odolný, a tudíž v anorganických kyselinách (vyjma kyseliny fluorovodíkové (HF)) a hydroxidech v podstatě nerozpustný. Maximálním a nejdůležitějším oxidačním číslem titanu je číslo čtyři. Sloučeniny s nižšími oxidačními čísly se u titanu příliš nevyskytují, neboť se snadno oxidují.<sup>5,12,13</sup>

### 3.2.5 Sloučeniny titanu

#### Oxidy

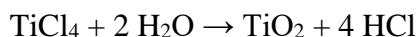
Nejvýznamnější sloučeninou titanu je velmi stabilní oxid titaničitý ( $\text{TiO}_2$ ). Existuje ve třech krystalických modifikacích, ovšem nejběžnější je rutil. Prakticky je využíván jako bílý pigment, tzv. titanová běloba. Jedná se o velmi stálou, nezávadnou látku používanou do barev, zubních past a na bělení papíru.



Obr. 3 Titanová běloba<sup>16</sup>

#### Halogenidy

Mezi důležité sloučeniny titanu s halogeny náleží tetrahalogenidy, zvláště chlorid titaničitý ( $\text{TiCl}_4$ ). Jedná se o bezbarvou kapalinu, která vzhledem ke vzdušné vlhkosti podléhá hydrolyze:

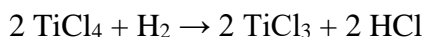


Dochází k vývinu intenzivního bílého netoxického dýmu oxidu titaničitého ( $\text{TiO}_2$ ). Pro tento jev je chlorid titaničitý využíván v pyrotechnice či pro vytváření umělé mlhy. Zajímavostí halogenidů titanu je jejich odstupňovaná barevnost. Postupně dochází ke zvyšování absorpce viditelného světla, a tudíž ke změnám barev, jak je uvedeno v tabulce 3.

Tabulka 3 Zbarvení halogenidů titaničitých<sup>5</sup>

Název sloučeniny	Vzorec sloučeniny	Barva
fluorid titaničitý	$\text{TiF}_4$	bílá
chlorid titaničitý	$\text{TiCl}_4$	bezbarvá
bromid titaničitý	$\text{TiBr}_4$	oranžová
jodid titaničitý	$\text{TiI}_4$	tmavě hnědá

Dále můžeme zmínit chlorid titaničitý ( $\text{TiCl}_3$ ), jehož roztok lze využít v odměrné analýze. Získáváme ho redukcí chloridu titaničitého silným redukovadlem:<sup>2,3,5,12</sup>



### **Karbidy a nitridy**

K dalším sloučeninám titanu s oxidačním číslem čtyři se řadí např. karbid titanu ( $\text{TiC}$ ). Jedná se o černý, velmi pevný, žáruvzdorný prášek. Pro svoje vlastnosti se používá na výrobu rezných a žáruvzdorných materiálů.<sup>3,12</sup>

V neposlední řadě je možné ještě zmínit nitrid titanu ( $\text{TiN}$ ). S tvrdostí 9 v Mohsově stupnici se jedná o jednu z nejtvrděších známých látek. Využíván je obdobně jako karbid titaničitý pro rezné a brusné materiály.<sup>2,3,12</sup>

### **Komplexní sloučeniny**

Titan s oxidačním číslem čtyři ochotně tvoří stálé komplexy, např. hexafluorotitaničitanový anion ( $[\text{TiF}_6]^{2-}$ ). Známe je také značné množství komplexních sloučenin, které snadno podléhají polymeraci. Jako příklad lze uvést komplexy typu  $[\text{TiF}_4\text{L}]$ , které jsou pospojovány fluoridovými můstky. Koordinační číslo v těchto sloučeninách má hodnotu šest, výjimečně pět.<sup>5,12</sup>

## **3.3 Vanad**

### **3.3.1 Úvod k vanadu**

Vanad (V) je prvek první řady přechodných prvků náležící do V.B skupiny. Dalšími prvky této skupiny jsou niob (Nb) a tantal (Ta). Elektronová konfigurace valenční sféry V.B skupiny je  $ns^2(n-1)d^3$ . Rozpustné sloučeniny vanadu jsou jedovaté, po jejich požití může dojít až ke smrti. Nebezpečný je také oxid vanadičtý ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), jehož prach způsobuje podráždění sliznic, zánět plic až smrt.<sup>17</sup>

### **3.3.2 Výskyt a rozšíření vanadu**

Vanad se svým zastoupením prvků v zemské kůře řadí na devatenácté místo (mezi přechodnými kovy je to místo páté). Přes toto své zastoupení vanadu v zemské kůře jsou velká ložiska vanadu v přírodě ojedinělá. Hlavními zdroji vanadu je minerál patronit ( $\text{VS}_4$ ) a rudy vanadinit, chemicky se jedná o podvojný chlorid-vanadičnan olovnatý ( $\text{PbCl}_2 \cdot 3 \text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ ), a karnotit, vanadičnan uranylo-draselný ( $\text{K}(\text{UO}_2)\text{VO}_4 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ ).

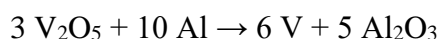
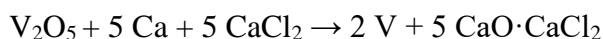
Vysoké koncentrace vanadu mají ve svých organismech někteří mořští živočichové, např. pláštěnci (*Ciona*, *Phallusia*). Jedná se o prvek, který je součástí jejich krevního barviva. Ke kumulaci vanadu dochází také u muchomůrky červené (*Amanita muscaria*).<sup>5,12,13,18</sup>



Obr. 4 Pláštěnec rodu *Phallusia*<sup>19</sup>

### 3.3.3 Výroba a použití vanadu

Výroba vanadu je založena na pražení odpadů z výroby železa s přísadou tavidel, případně na tavení patronitu s tavidly (např. uhličitan sodný ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) a chlorid sodný ( $\text{NaCl}$ )). Těmito reakcemi je získáván oxid vanadičný ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), který lze následně redukovat na čistý vanad:



Protože výroba čistého vanadu je složitá, pro technické účely jsou vyráběny jeho slitiny. Nejčastěji se jedná o slitinu železa a vanadu, tzv. ferrovanad. Ten nachází uplatnění jako přídavek do oceli, které dodá pevnost a zvýší pružnost. Při výrobě kyseliny sírové kontaktním způsobem nachází využití oxid vanadičný ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) jako katalyzátor. Pro katalýzu mnoha hydrogenačních reakcí lze využít oxid vanaditý ( $\text{V}_2\text{O}_3$ ).<sup>2,5,13</sup>

### 3.3.4 Fyzikální a chemické vlastnosti vanadu

Vanad je stříbrolesklá látka s typickou kovovou mřížkou. Vzhledem k přítomnosti nečistot se jedná o tvrdý křehký kov. V porovnání s prvky skupiny titanu má větší elektronegativitu, menší poloměr a nejvyšší teplotu tání ze všech prvků první přechodné řady. Její hodnotu lze přidáním uhlíku a kyslíku ještě řádově zvyšovat.<sup>1,5,13</sup>

Chemickými vlastnostmi se vanad v mnoha vlastnostech podobá skupině předchozí. Za vyšší teploty reaguje s většinou nekovů, pokrývá se vrstvičkou oxidu

na povrchu. Dobře se rozpouští pouze v kyselině fluorovodíkové (HF), lučavce královské (směs  $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$  v poměru 1:3) a některých horkých minerálních kyselinách, jinak je značně odolný. Maximální a nejstabilnější hodnota oxidačního čísla je hodnota pět. Stále jsou také sloučeniny vanadu s oxidačním číslem čtyři a tři, nižší hodnoty jsou značně nestabilní. Typickým koordinačním číslem daných prvků je číslo osm.<sup>3,5,12,13</sup>

### 3.3.5 Sloučeniny vanadu

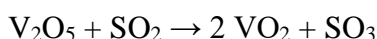
#### Oxidy

Vanad ve sloučeninách s kyslíkem poskytuje čtyři základní sloučeniny. Oxid vanadičný ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), oxid vanadičitý ( $\text{VO}_2$ ), oxid vanaditý ( $\text{V}_2\text{O}_3$ ) a oxid vanadnatý (VO).

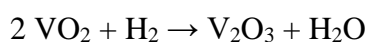
Oxid vanadičný ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) je v čistém stavu žlutooranžový prášek amfoterní povahy, což znamená, že je schopný reagovat jak s kyselinami, tak se zásadami. S kyselinami reaguje za vzniku žlutě zbarvených kationtů vanadylu ( $\text{VO}^{2+}$ ), reakcí s hydroxidy vznikají bezbarvé orthovanadičnanové anionty ( $\text{VO}_4^{3-}$ ). Příprava nejčastěji probíhá tepelným rozkladem „metavanadičnanu“ amonného (správněji tetravanadičnanu tetraamonného  $(\text{NH}_4)_4\text{V}_4\text{O}_{12}$ ):



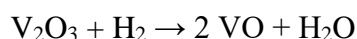
Jedná se o oxid se slabými oxidačními účinky. Lze ho pomocí oxidu uhelnatého (CO) či oxidu siřičitého ( $\text{SO}_2$ ) redukovat na tmavě modrý až černý oxid vanadičitý ( $\text{VO}_2$ ):



Redukce oxidu vanadičitého ( $\text{VO}_2$ ) vodíkem vede ke vzniku černého, těžko tavitelného oxidu vanaditého ( $\text{V}_2\text{O}_3$ ):



Zajímavostí u daného oxidu je schopnost přeměny elektrické vodivosti. Při poklesu teploty zhruba pod  $100^\circ\text{C}$  se z dobrého vodiče stává izolant. Redukcí oxidu vanaditého ( $\text{V}_2\text{O}_3$ ) lze získat poslední typický oxid vanadu:

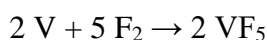


Oxid vanadnatý (VO) je šedý kovový ve vodě nerozpustný prášek. Stálý je pouze za vysokých teplot, ochlazením se rozkládá.<sup>3,5,13</sup>

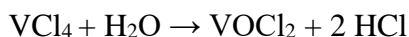
## Halogenidy

Zajímavou skupinou sloučenin vanadu jsou jejich halogenidy. Sloučeniny vanadu s fluorem jsou stabilní pouze v nejvyšších oxidačních stavech. Existují proto fluorid vanadičný (VF<sub>5</sub>), fluorid vanadičitý (VF<sub>4</sub>) a fluorid vanaditý (VF<sub>3</sub>). Fluoridy s nižšími oxidačními čísly známy nejsou. Opakem jsou sloučeniny vanadu s jodem. Stabilní jodidy mají nižší oxidační čísla, známe proto pouze jodid vanaditý (VI<sub>3</sub>) a jodid vanadnatý (VI<sub>2</sub>).

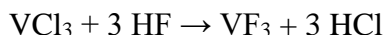
Z pentahalogenidů vanadu je známý pouze fluorid vanadičný (VF<sub>5</sub>). Jedná se o pevnou bezbarvou látku, kterou lze snadno připravit slučováním zahřátého vanadu s fluorem:



Tetrahalogenidy lze připravit také přímým slučováním prvků. Fluorid vanadičitý (VF<sub>4</sub>) tvoří zelenou hygroskopickou látku, chlorid vanadičitý (VCl<sub>4</sub>) je červenohnědá olejovitá kapalina. Při styku s vodou dochází k hydrolyze a vzniku sloučeniny zvané chlorid-oxid vanadičitý:



Halogenidy vanadu s oxidačním číslem tři jsou krystalické barevné látky. Všechny trihalogenidy, kromě fluoridu, jsou látky rozpustné ve vodě a velmi snadno oxidovatelné vzdušným kyslíkem. Připravit se dají přímým slučováním obou prvků. Fluorid vanaditý (VF<sub>3</sub>) lze navíc získat reakcí zahřátého chloridu vanaditého s kyselinou fluorovodíkovou:



Redukcí trihalogenidů vznikají odpovídající halogenidy s oxidačním číslem dvě. Příkladem je hnědooranžový bromid vanadnatý (VBr<sub>2</sub>) či červenofialový jodid vanadnatý (VI<sub>2</sub>). Mají silné redukční účinky a snadno váží vzdušnou vlhkost.<sup>3,5,13</sup>

## Komplexní sloučeniny

Vanad tvoří poměrně značné množství komplexních sloučenin. Vystupuje v nich v různých oxidačních číslech. Mezi nejznámější bychom mohli zařadit bíle zbarvené hexafluorovanadičnany s obecným vzorcem M[VF<sub>6</sub>]. Známým je také často se vyskytující hexaaquanaditý kation ([V(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>).<sup>3,5</sup>

## 3.4 Chrom

### 3.4.1 Úvod k chromu

Chrom (Cr) je kov VI.B skupiny přechodných prvků. Molybden (Mo) a wolfram (W) ho v této skupině doplňují. Teoreticky by elektronová konfigurace valenční sféry prvků skupiny chromu měla být  $ns^2(n-1)d^4$ . V praxi se s tím setkáme ale pouze u wolframu. Přesmyknutím jednoho elektronu u molybdenu a chromu dochází ke vzniku stabilnější elektronové konfigurace valenční sféry  $ns^1(n-1)d^5$ . Všechny tři prvky jsou důležité pro správné fungování některých živých organismů.

### 3.4.2 Výskyt a rozšíření chromu

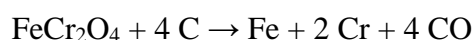
Chrom se v zemské kůře nachází v poměrně velkém množství, které je srovnatelné například s vanadem. Nejvýznamnějším zdrojem chromu je jeho ruda chromit. Chemicky se jedná o podvojný oxid železato-chromitý ( $FeCr_2O_4$ ). K jeho největším světovým producentům patří Jihoafrická republika (s přibližně polovinou světové produkce), Indie, Kazachstán či Turecko. Dalším zdrojem chromu je minerál krokoit, chemicky chroman olovnatý ( $PbCrO_4$ ). Stopové množství chromu lze nalézt také ve smaragdu a rubínu. Chrom těmto drahokamům dodává jejich charakteristické zbarvení.<sup>5,12,13</sup>



Obr. 5 Ruda chromit, zdroj chromu<sup>20</sup>

### 3.4.3 Výroba a použití chromu

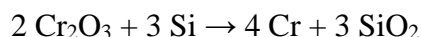
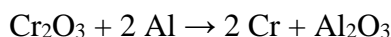
Chrom lze vyrobit různými způsoby, buď pro technické účely, nebo jako čistý kov. Chrom pro technické účely lze vyrobit redukcí chromitu koksem v elektrické peci:





Tímto procesem dojde ke vzniku ferrochromu, slitiny obsahující 70 % Cr a 30 % Fe, který lze použít jako zpevňující příměs chromových ocelí. Přidávky chromu také zlepšují žáruvzdornost a žárupevnost materiálů.

Čistý chrom se nejčastěji vyrábí redukcí oxidu chromitého hliníkem (aluminotermie) či křemíkem (silikotermie):



Čistý chrom je často využíván k pochromování látek. Vrstva chromu na povrchu může sloužit jednak jako ochrana před korozí, ale také může být pouze dekorativního charakteru.<sup>2,5,12,13</sup>

#### 3.4.4 Fyzikální a chemické vlastnosti chromu

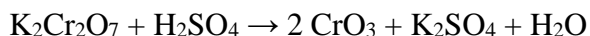
Chrom je stříbřitě lesklý bílý kov vynikající mimořádnou tvrdostí. Jedná se o nejtvrďší elementární kov, který v Mohsově stupnici tvrdosti dosahuje hodnoty až 8,5. Ve srovnání s prvky předchozí skupiny má chrom nižší teplotu tání i varu.<sup>5,12,13</sup>

Za normální teploty se jedná o prvek stálý. Od chromu k wolframu roste odolnost vůči různým chemickým látkám. Lze to ukázat na reakcích s halogeny, kdy nejreaktivnější chrom reaguje se všemi, molybden nereaguje s jodem a wolfram je odolný vůči působení bromu i jodu. Čistý chrom se velmi snadno rozpouští ve zředěné kyselině chlorovodíkové (HCl), zředěné kyselině sírové (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) zcela odolává. Působením kyseliny dusičné (HNO<sub>3</sub>) dochází k jeho pasivaci. Nereaguje s vodíkem. Po zahřátí reaguje s mnoha nekovy. Nejvyšší možné oxidační číslo chromu odpovídá číslu skupiny, jedná se zároveň o číslo nejstabilnější. Sloučeniny chromu s oxidačním číslem šest jsou toxické a patří mezi silná oxidační činidla. Chrom se v takovém případě redukuje a vznikají sloučeniny s nižšími oxidačními čísly. Chrom se vyznačuje také největší variabilitou oxidačních čísel z celé skupiny. Setkáváme se s poněkud nestabilními sloučeninami chromičnými a chromičitými, naopak chromité sloučeniny jsou velmi stálé. Chrom s oxidačním číslem dvě vystupuje jako silné redukovaadlo. Acidobazické vlastnosti sloučenin chromu jsou různé. Oxid chromový (CrO<sub>3</sub>) je silně kyselinotvorný, oxid chromičitý (CrO<sub>2</sub>) a oxid chromitý (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) jsou amfoterními sloučeninami. Koordinační čísla komplexních sloučenin chromu nabývají nejrozličnějších hodnot, od čísla tři až po číslo dvanáct.<sup>3,5,12</sup>

### 3.4.5 Sloučeniny chromu

#### Oxidy a hydroxidy

Chrom tvoří tři hlavní oxidy. Oxid chromový ( $\text{CrO}_3$ ) je krystalická tmavě červená látka hořkokyselé chuti. Jedná se o látku jedovatou se silnými oxidačními účinky. Při reakci s vodou vzniká žlutě zbarvená kyselina chromová ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ). Lze ho připravit reakcí chromanu či dichromanu s koncentrovanou kyselinou sírovou:



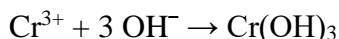
Dalším je tmavě zbarvený oxid chromičitý ( $\text{CrO}_2$ ). Pro své ferromagnetické a vodivé vlastnosti je využíván pro výrobu magnetických pásků. Vzniká v průběhu rozkladu oxidu chromového ( $\text{CrO}_3$ ) na oxid chromitý ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

Nejvýznamnějším oxidem je velmi stálý tmavě zelený oxid chromitý ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Pro svou barvu je využíván jako pigment nazývaný chromová zeleň. Lze ho připravit reakcí známou jako „chemická sopka“. Jedná se o tepelný rozklad dichromanu amonného:



Obr. 6 Pokus „chemická sopka“, vznik oxidu chromitého<sup>21</sup>

Takto vzniklý oxid je poměrně netečný a jen velmi obtížně reaguje s kyselinami a zásadami. Hydratovaný oxid chromitý ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ), který je mnohem reaktivnější, lze připravit reakcí kationtů chromitých s hydroxidovými anionty:<sup>2,3,5,13</sup>



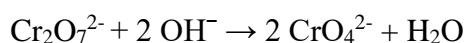
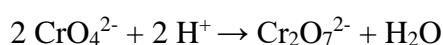
#### Halogenidy

Jedná se o sloučeniny vznikající přímou syntézou obou prvků. Nejobsáhlejší skupinou jsou fluoridy, kde chrom vystupuje ve všech běžných oxidačních číslech. Všechny fluoridy jsou pevné a poměrně stálé látky. Ostatní halogeny poskytují

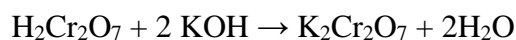
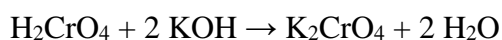
sloučeniny chromičité ( $\text{CrX}_4$ ) (ty ovšem nejsou příliš stálé), chromité ( $\text{CrX}_3$ ) i chromnaté ( $\text{CrX}_2$ ). Nejstálejšími jsou chromité halogenidy, známé od všech čtyř halových prvků. Lze je od sebe barevně odlišit. Existují ve formě bezvodých i hydratovaných sloučenin.<sup>3,5</sup>

### Soli oxokyselin

Dalšími podstatnými sloučeninami chromu jsou chromany a dichromany. Jedná se o soli odvozené od kyseliny chromové ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) a dichromové ( $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). Oba typy aniontů mohou v závislosti na pH roztoku mezi sebou navzájem přecházet. Žlutě zbarvené chromany jsou stálé v alkalickém prostředí, v kyselém volně přecházejí v oranžové dichromany a naopak:



Chromany i dichromany jsou silnými oxidačními činidly. Oba typy sloučenin je možné připravit neutralizací vodného roztoku příslušné kyseliny:



Chromany jsou látky důležité při výrobě barviv. Za zmínku stojí chroman olovnatý ( $\text{PbCrO}_4$ ) neboli chromová žlut, zásaditý chroman olovnatý ( $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ) neboli chromová červeň, a také chroman barnatý ( $\text{BaCrO}_4$ ), známý jako žlutý ultramarín. Z dichromanů uvedme dva příklady. Prvním je dichroman sodný, obvykle vázaný ve formě dihydrátu ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ). Jeho využití je velice široké. Je používán při úpravách kaučuku, výrobě inkoustů a dalších nátěrových barviv, také jako fungicid či inhibitor koroze. Dalším je dichroman draselný ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), který lze využít jako silné oxidační činidlo či standard při analytických titracích.<sup>3,5,12,13</sup>

### Komplexní sloučeniny

Komplexní sloučeniny chromu patří mezi jedny z nejvíce rozmanitých a rozsáhlých skupin komplexů. Středovým atomem je ve většině případů kation chromitý ( $\text{Cr}^{3+}$ ) a téměř vždy se uplatňuje koordinační číslo šest. Příkladem mohou být hexafluorochromitanový anion ( $[\text{CrF}_6]^{3-}$ ) či hexaaquachromitý kation ( $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ).<sup>3,5</sup>

Sloučeniny chromové jsou toxikologicky nebezpečné. Při styku s rozpustnými sloučeninami dochází k poleptání, vzniku kožních vředů, při styku s ústní dutinou až ke smrti. Při inhalaci prachových částic dochází k dechovým potížím a poškození nosní sliznice. Soli chromové jsou mutageny, karcinogeny a silné alergen. Sloučeniny chromité a chromnaté jsou netoxické, je však potřeba počítat s možnými reakcemi, které mohou vést ke změně oxidačního čísla.<sup>17</sup>

## 3.5 Mangan

### 3.5.1 Úvod k manganu

Mangan (Mn) je nejvýznamnějším prvkem další skupiny přechodných kovů. Jedná se o VII.B skupinu, kam dále patří také technecium (Tc) a rhenium (Re). Elektronová konfigurace valenční sféry manganu a rhenia je  $ns^2(n-1)d^5$ . U technecia dochází, stejně jako u předchozí skupiny, k přesmyku elektronu. Elektronová konfigurace valenční sféry technecia má následující podobu  $ns^1(n-1)d^6$ .

### 3.5.2 Výskyt a rozšíření manganu

Mangan je dvanáctým nejvíce rozšířeným prvkem na Zemi (třetím nejrozšířenějším přechodným kovem). Jeho naleziště jsou téměř vždy společně s rudami železa. Zvětráváním primárních ložisek v podobě křemičitanů vznikly mnohem důležitější sekundární ložiska manganu. V nich se mangan vyskytuje v podobě oxidů či uhličitanů. Nejvýznamnějšími zdroji jsou minerály pyroluzit neboli oxid manganičitý ( $MnO_2$ ), hausmannit neboli oxid manganato-manganitý ( $Mn_3O_4$ ) a rhodochrozit, chemicky uhličitan manganatý ( $MnCO_3$ ). Největšími producenty manganu jsou JAR, Austrálie a Gabon. Zajímavostí jsou tzv. manganové kuličky (konkrece) na dnech oceánů. Jedná se o materiály vzniklé zvětráváním a následným vyplavováním koloidních částic oxidů manganu, železa a dalších prvků do moří. Uvažuje se o jejich těžbě z důvodu možného získání velkého množství různých prvků z jednoho naleziště.<sup>5,12,22</sup>

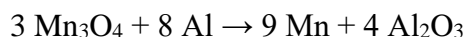


Obr. 7 Manganové konkrece<sup>23</sup>

### 3.5.3 Výroba a použití manganu

Zhruba 95 % veškerého manganu je využíváno v metalurgickém průmyslu. Jeho výroba je převážně z rud manganu, které se zpracovávají na ferromangan. Jedná se o slitinu manganu a železa obsahující zhruba 80 % manganu, kterou lze vyrobit redukcí oxidu manganičitého ( $\text{MnO}_2$ ) a oxidu železitého ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) v pecích. Přídavek manganu do ocelí je důležitý pro odstranění síry a kyslíku, čímž dochází ke zvýšení jejich pevnosti. Mangan se sírou tvoří sulfid manganatý ( $\text{MnS}$ ), a předchází tak vzniku sulfidu železnatého ( $\text{FeS}$ ), který by mohl způsobit zkřehnutí oceli. S kyslíkem mangan tvoří oxid manganatý ( $\text{MnO}$ ), a tím zabraňuje tvorbě bublin, které by v oceli zůstaly a narušovaly by tak její strukturu. Nejznámějším typem takové oceli je Hadfieldova ocel, využívaná jako součást nárazuvzdorných materiálů. Další důležitou slitinou je dural. Jedná se o velmi lehké odolné slitiny hliníku a hořčíku s přídavkem manganu.<sup>5,12,13</sup>

Velmi čistý mangan lze získat elektrolýzou roztoku síranu manganatého či aluminotermicky (redukcí kovovým hliníkem). Jelikož reakce oxidu manganičitého ( $\text{MnO}_2$ ) s kovovým hliníkem by probíhala příliš prudce a za uvolnění velkého množství tepla, je potřeba nejprve oxid manganičitý převést na oxid manganato-manganitý ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) a ten následně redukovat hliníkem:



Čistý kovový mangan je využíván v keramickém a sklářském průmyslu, dále také při výrobě chemikálií.<sup>5,12,13</sup>

### 3.5.4 Fyzikální a chemické vlastnosti manganu

Mangan je stříbřitě lesklý bílý velmi tvrdý, ale zároveň křehký kov. Jedná se kov s nižší teplotou tání, než mají předchozí prvky první přechodné řady. Známe u něj tři stabilní alotropické modifikace  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $\gamma$ -mangan, a také jednu nestabilní  $\delta$ -mangan. Změna mezi jednotlivými modifikacemi je závislá na teplotě. Jedinou stálou modifikací za běžné teploty je modifikace  $\alpha$ . Aluminotermickou výrobou manganu lze získat první dvě stabilní modifikace, které jsou tvrdé a křehké. Třetí stabilní modifikace se získává elektrolyticky při teplotách kolem 1100 °C. Jedná se o měkkou a tažnou látku.<sup>5,12,13</sup>

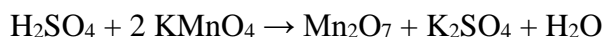
Mangan je poměrně reaktivním prvkem, který se ve sloučeninách vyskytuje v řadě oxidačních čísel. Takové chování lze přičítat postavení prvku v periodické tabulce.

Nejvyšším oxidačním číslem je číslo sedm. Oxidační čísla čtyři a dva jsou u manganu nejstálější. Méně stálými jsou sloučeniny manganité, manganičné a manganové. Sloučeniny manganisté jsou silnými oxidačními činidly a snadno se redukují na sloučeniny s nižšími oxidačními čísly manganu. Na vzduchu se mangan oxiduje, pokud je jemně rozptýlen stává se samozápalným. Ve zředěných kyselinách a roztocích hydroxidů je snadno rozpustný za vzniku vodíku a příslušné soli manganaté. S nekovy reaguje až po zahřátí, a to velmi ochotně.<sup>5,12</sup>

### 3.5.5 Sloučeniny manganu

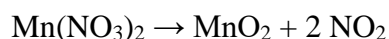
#### Oxidy

Oxidy manganu jsou známy ve čtyřech oxidačních stavech. Oxid manganistý ( $Mn_2O_7$ ) je tmavě zelená olejovitá látka, kterou lze získat reakcí koncentrované kyseliny sírové s manganistanem draselným:



Jedná se o kyselinotvorný oxid, který se ve vodě rozpouští za vzniku kyseliny manganisté ( $HMnO_4$ ). Stáním postupně uvolňuje kyslík, a vzniká tak další oxid.

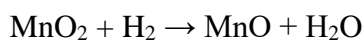
Burel neboli oxid manganičitý ( $MnO_2$ ) je velice stabilní prášek tmavé barvy. Je využíván jako katalyzátor a silné oxidační činidlo. Lze ho připravit v hydratované formě oxidací roztoku, který obsahuje manganaté kationty, či lehkým zahříváním dusičnanu manganatého:



Obr. 8 Černě zbarvený oxid manganičitý<sup>24</sup>

Oxid manganitý ( $Mn_2O_3$ ) je amorfni tmavá látka nerozpustná ve vodě. Připravuje se pražením oxidu manganičitého.

Další stálou sloučeninou manganu a kyslíku je oxid manganatý (MnO). Jedná se o šedo zelenou silně bazickou látku, která s kyselinami poskytuje jejich manganaté soli. Lze ho připravit redukcí vyšších oxidů vodíkem:<sup>5,12</sup>

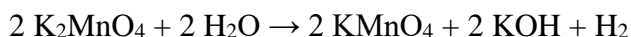


### Halogenidy

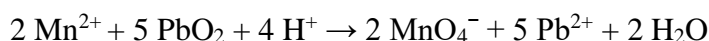
Rozpuštěním kovového manganu či uhličitanu manganatého ve vodném roztoku halogenvodíku (HX) dochází ke vzniku halogenidů manganatých (MnX<sub>2</sub>). Bromid, chlorid i jodid manganatý jsou narůžovělé, ve vodě velmi dobře rozpustné krystalické látky. Fluorid manganatý (MnF<sub>2</sub>) je ve vodě málo rozpustný a tvoří komplexní sloučeniny manganu.<sup>3,5,12</sup>

### Soli oxokyselin

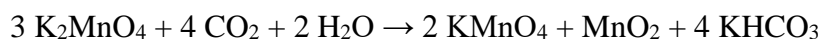
Technicky významné sloučeniny jsou manganistany a manganany. Hypermangan neboli manganistan draselný (KMnO<sub>4</sub>) je fialová, ve vodě velmi dobře rozpustná krystalická látka. Vzhledem ke svým velmi silným oxidačním vlastnostem je využíván v analytické chemii. Pro své dezinfekční účinky je využíván jako náhrada chloru při úpravě pitné vody. Průmyslová příprava manganistanu draselného probíhá elektrolytickou oxidací manganů:



V laboratoři je možné manganistan připravit oxidací manganatých solí silným oxidačním činidlem, např. oxidem olovičitým:



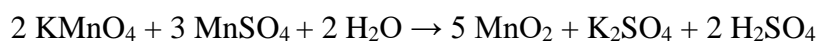
Starší způsob přípravy manganistanu se zakládal na disproportionaci mangananu draselného v roztoku:



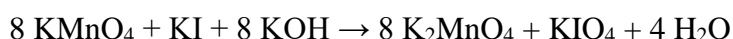
Manganistan, jako oxidační činidlo, se v různých prostředích chová různě. V kyselém roztoku dochází k jeho redukcí na manganatou sůl:



V neutrálním prostředí (případně slabě kyselém) dochází k jeho redukcí na oxid manganičitý:



V zásaditém prostředí se manganistan redukuje pouze na manganan:



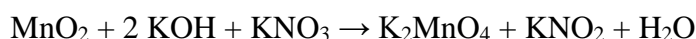
Obr. 9 Krystalky manganistanu draselného<sup>25</sup>

Lepšími vlastnostmi disponuje manganistan sodný ( $\text{NaMnO}_4$ ). Jeho výroba je ovšem mnohem nákladnější a obtížnější, a proto je užíván jen omezeně.

Manganany jsou v pevném stavu a silně alkalickém roztoku sloučeniny stálé, v neutrálním a kyselém roztoku ovšem velmi rychle a ochotně přecházejí v manganistany:



Jedná se o silná redukční činidla tmavě zelené barvy. Vznikají tavením oxidu manganického s alkalickým hydroxidem a za přítomnosti oxidovadla:<sup>3,5,12,13,26</sup>



### Komplexní sloučeniny

Komplexy tvoří převážně mangan v oxidačních číslech dvě a tři. Komplexy s oxidačním číslem tři jsou silnými oxidovadly. Příkladem je hexakyanomanganitanový anion ( $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ ), jehož centrální atom má koordinační číslo šest. Dalšími příklady jsou anion pentafluoromanganitanový ( $[\text{Mn}(\text{F})_5]^{2-}$ ) a pentachloromanganitanový ( $[\text{Mn}(\text{Cl})_5]^{2-}$ ). Nejvíce komplexů tvoří mangan v oxidačním čísle dva. Typickou sloučeninou je narůžovělý hexaaquamanganatý kation ( $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ).<sup>5,12</sup>



## 3.6 Triáda železa

### 3.6.1 Úvod k triádě železa

Vzhledem ke své větší podobnosti v periodě než ve skupině, je následující skupina přechodných prvků (VIII.B) rozdělena do tří trojic, tzv. triád. Jedná se o triádu železa, lehké platinové kovy a těžké platinové kovy. Triádu železa tvoří železo (Fe), kobalt (Co) a nikl (Ni). Jedná se o prvky první přechodné řady (4. periody), které mají pro některé své vlastnosti značný technický význam.

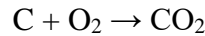
### 3.6.2 Výskyt a rozšíření prvků triády železa

Železo je čtvrtým nejvíce rozšířeným prvkem na Zemi, jedná se dokonce o nejrozšířenější přechodný kov v zemské kůře. Nalézt ho lze v rudách ve formě sloučenin, převážně oxidů a uhličitanů. Mezi nejznámějšími oxidy patří hematit neboli krevet (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), který je zároveň nejhojněji se vyskytující rudou železa. Dalšími oxidy jsou magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), a také limonit neboli hnědel (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·n H<sub>2</sub>O). Nejvýznamnějším uhličitanem je siderit (FeCO<sub>3</sub>), známý také jako ocelek. Běžnou sloučeninou obsahující železo je také pyrit (FeS<sub>2</sub>), který ovšem kvůli obtížnému oddělení síry od železa není vhodným zdrojem pro výrobu železa. Významnými světovými producenty železa jsou především Austrálie, Brazílie a také Čína. Kobalt je celkově až třicátým nejrozšířenějším prvkem zemské kůry. Nejdůležitějšími nerosty, které obsahují kobalt, jsou arsenidy kobaltu smaltin (CoAs<sub>2</sub>) a kobaltin (CoAsS), a také linnéit (Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub>) neboli sulfid kobaltnato-kobaltitý. Ložiska kobaltu vždy doprovází ložiska posledního prvku triády železa, kterým je nikl. Nikl se co do výskytu v zemské kůře řadí na dvacáté druhé místo. V přírodě ho lze nalézt převážně v rudách a vzácně i jako ryzí kov. Nejdůležitějšími rudami obsahující nikl jsou nikelin (NiAs), laterity (oxidické a silikátové rudy niklu) a sulfidy. Největšími zásobami niklových rud disponují Kanada, Austrálie či Nová Kaledonie.<sup>5,12,22</sup>

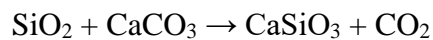
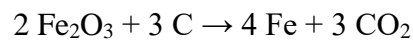
### 3.6.3 Výroba a použití prvků triády železa

Železo lze získat jako čistý kov, mnohem větší uplatnění však mají různé druhy ocelí, pro jejíž výrobu je důležité železo surové. Výroba surového železa probíhá ve vysokých pecích, kam je horem navážena směs železné rudy, koksu a struskotvorných látek (vápenec, oxidy křemíku), spodem je vhnán horký vzduch obohacený o kyslík,

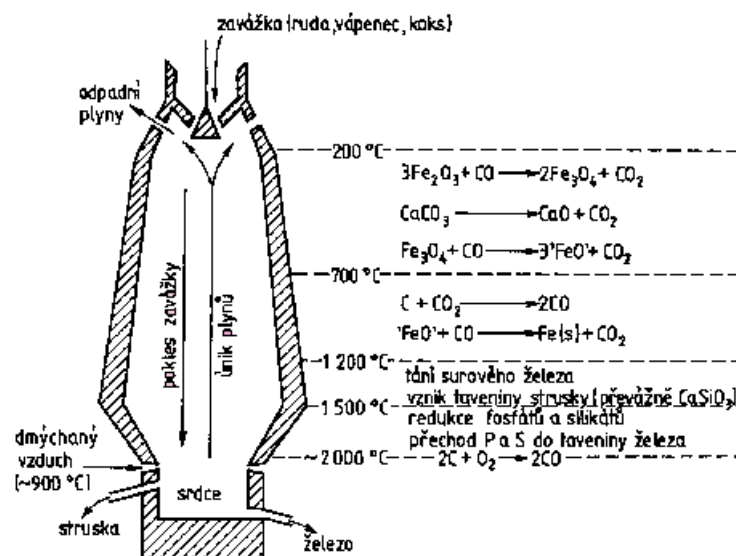
případně topný olej. Ve vysoké peci se odehrává několik chemických dějů, které zatím nejsou zcela objasněny. Následující rovnice vyjadřují pouze základní domněnku. Ve spodní části pece dochází ke spalování koksu a teplota zde dosahuje hodnoty až 2 000 °C:



Železné rudy se redukují na železo a vlivem vápence se oxidy křemíku mění ve strusku:



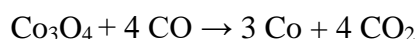
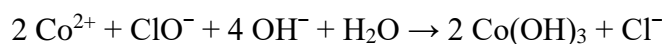
Struska pro svou nižší hustotu zůstává na povrchu roztaveného železa, a chrání ho tak před další nechtěnou oxidací vzdušným kyslíkem. Vzniklé železo se společně se struskou hromadí na dně pece. Odtud jsou pak obě části odděleně vypouštěny. Vzniklý prázdný prostor je vyplněn další navážkou, tudíž se jedná o nepřetržitý proces výroby železa.<sup>2,5,12</sup>



Obr. 10 Výroba železa ve vysoké peci<sup>27</sup>

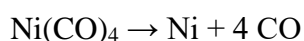
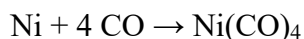
Železo je vzhledem ke svým vlastnostem a dostupnosti využíváno jako nejdůležitější konstrukční materiál. Hlavní využití nachází ve formě ocelí. Ocel je dále využita např. ve strojírenství, automobilovém průmyslu či k výrobě rezných materiálů a vrtáků.

Výroba kobaltu je běžně spojena se získáváním některých ostatních kovů, např. mědi, niklu či olova. Nejprve se rudy obsahující kobalt praží, čímž se získá tzv. míšeň, která obsahuje kov a oxidy. Míšeň se následně vyluhuje kyselinou sírovou, při čemž se do roztoku uvolňuje železo, kobalt a nikl. Působením chlornanu na kobalt vzniká „hydroxid kobaltitý“, který se zahřátím převádí na oxid, ten je pak žháním na dřevěném uhlí redukován na kovový kobalt:



Kobalt je využíván jako součást sloučenin v keramickém a silikátovém průmyslu. Sloučeniny kobaltu je možné využít jako katalyzátory mnohých organických reakcí a také jako konstrukční materiál či na výrobu slitin.<sup>2,5,12</sup>

Výroba niklu spočívá v rozdrčení rud obsahující nikl a jejich následné flotaci, čímž se od ostatních sloučenin oddělí sulfid nikelnatý. Jeho pražením vzniká oxid, jehož redukcí koksem vzniká surový nikl. Čištění surového niklu je možné elektrolyticky, nebo tzv. Mondovým procesem. Jeho podstatou je převedení niklu pomocí oxidu uhelnatého na tetrakarbonylnikl, který je za vyšší teploty zpětně rozložen na oxid uhelnatý a velmi čistý nikl:<sup>2</sup>



Nikl nachází využití především jako součást při výrobě železných i neželezných slitin a mnohých druhů ocelí. Ze slitin můžeme jmenovat například Monelův kov (68 % Ni, 32 % Cu a stopy Mn a Fe), nichrom (60 % Ni a 40 % Cu) nebo niklové stříbro (10–30 % Ni, 55–65 % Cu a 5–35 % Zn). Částečné využití má nikl také jako katalyzátor při ztužování tuků.<sup>2,5,12</sup>

### 3.6.4 Fyzikální a chemické vlastnosti prvků triády železa

Železo je prvek lesklý, má stříbřitou barvu a v pevné fázi také typickou kovovou strukturu. Pokud je železo čisté, je poměrně měkké, snadno opracovatelné a až do Curieho teploty (pro železo = 768 °C) feromagnetické. Curieho teplota je hodnota, při které kov ztrácí feromagnetické vlastnosti, pro každý kov je jiná. Teplota tání se postupně se zvyšujícím obsahem uhlíku snižuje, čehož je využíváno při výrobě železa ve vysoké

peci. I některé další fyzikální či magnetické vlastnosti železa jsou závislé na obsahu uhlíku v něm.

Železo je značně nestálým a reaktivním prvkem. V kyselině chlorovodíkové nebo zředěné kyselině sírové se rozpouští za uvolnění vodíku a vzniku železnaté soli, která se ovšem velmi rychle vlivem kyslíku oxiduje na sůl železitou. Ve zředěné horké kyselině dusičné se železo rozpouští, vzniká dusičnan železitý a oxid dusnatý (příp. až oxid dusičitý):<sup>2,5,28</sup>



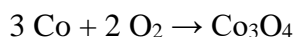
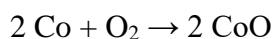
Koncentrovaným oxidujícím kyselinám odolává, jelikož se jeho povrch pasivuje. S hydroxidy reaguje až za zvýšené teploty. Snadno se slučuje také s většinou nekovů. Pokud je železo vystaveno suchému vzduchu nebo vodě bez přítomnosti kyslíku, je stálé. Na vlhkém vzduchu se postupně pokrývá vrstvou hydratovaného oxidu, který ovšem materiál nechrání tak, jako tomu je u pasivace. Vzniká rez, která se snadno odlupuje. Koroze postupně prostupuje i do hloubky materiálu:<sup>2,5,28</sup>



Známé jsou především sloučeniny železnaté a železité. Nestabilní jsou sloučeniny s oxidačními čísly čtyři a šest.

Kobalt je stříbřitě lesklý kov s modrým nádechem. Jedná se o feromagnetický kov, který svou tvrdostí a pevností předčí železo. Curieho bod má u kobaltu hodnotu vyšší než 1 100 °C. Teplota tání a varu je nižší než u prvků, které mu v řadě předchází.<sup>5</sup>

Chemicky je kobalt méně aktivní než železo. Na vzduchu i ve vodě je za normální teploty stálý, nekoroduje. Pokud je rozmělněný na jemný prášek, může se na vzduchu samovznítit. Za zvýšené teploty reaguje s halogeny a mnoha dalšími nekovy, a také se postupně oxiduje. Nejprve na oxid kobaltnatý (CoO), při vyšší teplotě až na oxid kobaltnato-kobaltitý (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>):<sup>2,5,28</sup>



Se zředěnými kyselinami reaguje velmi pomalu a neochotně za vzniku kobaltnatých solí. S koncentrovanými kyselinami nereaguje, neboť se v jejich přítomnosti pasivuje.

Ve sloučeninách dosahuje kobalt především oxidačních čísel dva a tři. Maximální, a poněkud vzácné, je oxidační číslo pět. Velmi výjimečné jsou také oxidační čísla jedna a čtyři. Nejběžnějším koordinačním číslem je u komplexních sloučenin kobaltu číslo šest.

Zbývající prvek triády železa – nikl – je stříbrný lesklý feromagnetický kov. Curieova teplota niklu je o poznání nižší než u obou předchozích prvků, dosahuje hodnoty 375 °C. Nikl se vyznačuje výbornou tažností a kujností. Vzhledem k těmto vlastnostem je vhodným materiálem pro kování či sváření.<sup>5,12</sup>

Kompaktní nikl je na vzduchu i ve vodě za normálních podmínek stálý. Rozmělněný nikl může být na vzduchu pyroforický, tedy samozápalný. Za zvýšené teploty se přímo slučuje s halogeny a některými dalšími nekovy. Stejně jako kobalt, také nikl se v přítomnosti minerálních kyselin (mimo kyseliny dusičné) rozpouští jen velmi pozvolna za vzniku nikelnatých solí:



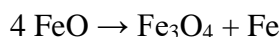
Koncentrovaná kyselina dusičná nikl pouze pasivuje. Nikl je mimořádně odolný vůči působení alkalických hydroxidů. Proto je využíván jako materiál, ze kterého jsou zařízení na výrobu těchto hydroxidů zhotovena.<sup>5,12,28</sup>

Nejvyšší, avšak ne příliš běžné oxidační číslo, které může nikl ve sloučeninách dosáhnout, je číslo čtyři. Běžně nikl dosahuje oxidačního čísla dvě. Koordinační čísla komplexních sloučenin niklu nabývají nejčastěji hodnot čtyři, pět a šest.

### 3.6.5 Sloučeniny železa

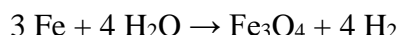
#### Oxidy

Oxid železnatý (FeO) je černě zbarvená práškovitá ve vodě nerozpustná látka. Lze ho vyrobit zahříváním železa v atmosféře obohacené o kyslík, nebo zahříváním šřavelanu železnatého. Oxid železnatý je stálý pouze nad teplotou 575 °C. Pod touto teplotou probíhá jeho rozklad na oxid železnato-železitý a kovové železo:



Oxid železnato-železitý (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), známý také jako minerál magnetit, je černý ve vodě nerozpustný smíšený oxid železa. Má poměrně vysokou elektrickou vodivost. Jedná se o technicky nejvýznamnější oxid železa. Využití nachází jako látka pro výrobu

železa a barevných pigmentů. Je možné ho připravit působením vodní páry na červeně rozžhavené železo:



Hematit neboli oxid železitý ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) je žlutě až červenohnědě zbarvený prášek. Zbarvení je dáno způsobem, jakým oxid vzniká. Připravit ho lze například žíháním hydroxidu železitého ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ). Jedná se o látku důležitou pro výrobu železa a magnetických pásků.<sup>5,12,28</sup>

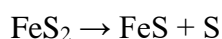
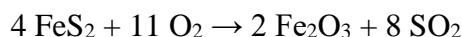
### Halogenidy

Bezvodé halogenidy železnaté ( $\text{FeX}_2$ ) (kromě jodidu) se připravují vedením příslušného halogenvodíku přes rozehřáté železo. Jedná se o barevné sloučeniny, které lze ve vodě rozpustit. Krystalizací z vodných roztoků či rozpuštěním kovového železa v příslušné kyselině je možné připravit jejich hydráty.

Bezvodé halogenidy železité ( $\text{FeX}_3$ ) a jodid železnatý ( $\text{FeI}_2$ ) je možné snadno připravit přímým slučováním obou prvků za zvýšené teploty. Z vodných roztoků krystalizují ve formě různě barevných hydrátů. Nejvýznamnějším halogenidem železa s oxidačním číslem tři je chlorid železitý.<sup>5,12</sup>

### Sulfidy

Nejznámější sloučeninou síry a železa je disulfid železnatý ( $\text{FeS}_2$ ). V přírodě ho lze nalézt ve dvou různě barevných formách – zlatavě žlutý lesklý pyrit, známý také jako tzv. kočičí zlato a bílý markazit. Za normální teploty je na vzduchu stálý. Pokud je zahříván za přístupu vzduchu, dochází ke vzniku oxidu železitého a oxidu siřičitého. Zahříváním ve vakuu vzniká sulfid železnatý a síra.<sup>5,12,28</sup>



Obr. 12 Nerost pyrit<sup>29</sup>



Obr. 11 Nerost markazit<sup>30</sup>

## Soli oxokyselin

Železnaté soli jsou většinou světle zelené krystalické látky, které ve vodném roztoku poskytují hexaaquaželeznaté kationty ( $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ). Tyto soli i jejich roztoky velmi snadno podléhají oxidaci za vzniku solí železitých. Nejvýznamnější železnatou solí je heptahydrát síranu železnatého ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ) neboli zelená skalice. Připravit ji lze reakcí zředěné kyseliny sírové s kovovým železem. Průmyslově je získávána ze zbytků po čištění oceli. Využívána je jako zdroj železa v lékařství, jako složka hnojiv či součást inkoustů.

Další známou železnatou solí je hexahydrát podvojného síranu amonnoželeznatého ( $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ). Jedná se o tzv. Mohrovu sůl, která nepodléhá vzdušné oxidaci, a proto se využívá především jako standardní roztok v analytické chemii. Připravit ji lze reakcí roztoku síranu železnatého se síranem amonným.

Soli železité jsou krystalické, žluté až hnědé, ve vodě dobře rozpustné látky. Jejich rozpouštěním dochází ke vzniku hexaaquaželezitých kationtů ( $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ), které roztoku dodávají typické hnědožluté zbarvení. Příkladem železité soli může být síran železitý ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ). Jedná se o bílý prášek, který v roztoku snadno podléhá tvorbě podvojných solí, tzv. kamenců. Jako příklad lze uvést fialový kamenec amonno-železitý ( $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ). Kamence nacházejí využití jako mořidla či v barvířství.<sup>5,12,13,28</sup>

## Komplexní sloučeniny

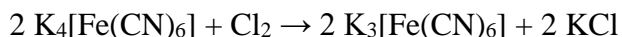
Technicky nejvýznamnějšími komplexními sloučeninami železa jsou jeho kyanokomplexy. Patří mezi ně hexakynoželeznan draselný  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Pro svou světle žlutou barvu je triviálně nazýván jako žlutá krevní sůl. V laboratoři ho lze připravit krystalizací z roztoku železnaté soli, do kterého je přidán nadbytek kyanidu draselného. Vzniká pevný kyanid železnatý, který se ovšem v nadbytku kyanidu draselného opět rozpouští. Následně vzniká hexakynoželeznan draselný:



Hexakynoželeznan draselný lze použít v analytické chemii pro důkazy přítomnosti různých iontů v roztocích. S železitymi ionty ( $\text{Fe}^{3+}$ ) tvoří temně modrou

sraženinu nazývanou berlínská modř ( $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ). S měďnatými ionty ( $\text{Cu}^{2+}$ ) pak hnědě zbarvený hexakynoželeznan měďnatý ( $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ).

Dalším, v analytické chemii hojně využívaným kyanokomplexem, je hexakynoželeznan draselný ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ). Triviálně je nazýván jako červená krevní sůl, a to vzhledem k barvě jeho krystalů. Získat ho lze oxidací dříve zmíněného hexakynoželeznanu například chlorem, či elektrolyticky:

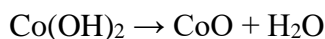


Využit ho lze k důkazu železnatých iontů v roztoku, se kterými poskytuje také tmavě modrou sraženinu, která je ovšem nazývána jako Turnbullova modř. Obě „modře“ se liší pouze způsobem vzniku, jinak je od sebe odlišit nelze. Použit je lze jako pigmenty.<sup>2,5,12,28</sup>

### 3.6.6 Sloučeniny kobaltu

#### Oxidy a hydroxidy

Oxid kobaltnatý ( $\text{CoO}$ ) je různě barevný (nejčastěji olivově zelený), ve vodě nerozpustný prášek. Barva této sloučeniny je dána velikostí částic. Může být žlutá, hnědá, červená, namodralá, či dříve zmíněná, olivově zelená. Připravit ho je možné zahříváním například hydroxidu kobaltnatého ve vakuu:



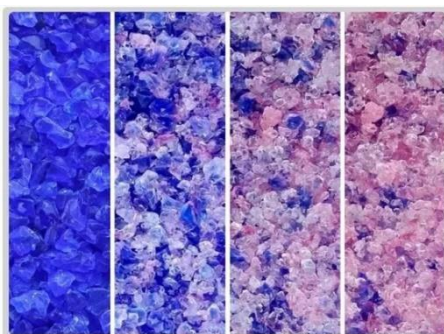
Za normální teploty se jedná o stálou látku. Zahříváním při teplotě v rozmezí zhruba 600-700 °C získáme černě zbarvený oxid kobaltnato-kobaltitý ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ).

Hydroxid kobaltnatý ( $\text{Co}(\text{OH})_2$ ) je čerstvě po přípravě modrá sraženina, postupně však mění barvu na světle růžovou. Rozpustit ji je možné v kyselinách, ve vodě je nerozpustná.<sup>5,12,13</sup>

#### Halogenidy

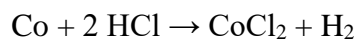
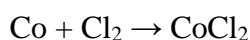
Chlorid kobaltnatý ( $\text{CoCl}_2$ ) je vzhledem ke své barevnosti typickou kobaltnatou solí, jelikož v bezvodém stavu se jedná o modře zbarvený prášek, který postupnou hydratací přechází až v růžově zbarvený hexahydrát ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ). Těhle barevné změny se využívá k indikaci množství vlhkosti obsažené v silikagelu (obr. 13).





Obr. 13 Postupná hydratace chloridu kobaltnatého v silikagelu<sup>31</sup>

Připravit ho lze přímým spalováním kobaltu ve chloru, jeho roztok se připravuje rozpuštěním kobaltu v kyselině chlorovodíkové:



I ostatní halogenidy kobaltnaté tvoří jednak bezvodé, ale také hydratované sloučeniny, které se liší barvou. Kromě fluoridu jsou to látky dobře rozpustné ve vodě, které v roztoku tvoří komplexní kobaltnaté sloučeniny. Jediným známým halogenidem kobaltitým je hnědě zbarvený fluorid ( $\text{CoF}_3$ ).<sup>5,12</sup>

### Komplexní sloučeniny

Stálejšími komplexy jsou sloučeniny, ve kterých má kobalt oxidační číslo tři. Komplexy kobaltnaté snadno podléhají oxidaci, a jsou také méně početné.

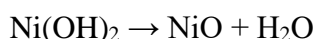
Hlavními donory kobaltitých komplexů jsou sloučeniny dusíku. Nejvýznamnějšími jsou pestře zbarvené stálé amoniakáty chloridu kobaltitého. Jako příklad můžeme uvést oranžově zbarvený chlorid hexaamminkobaltitý ( $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ) či červený chlorid pentaammin-aquakobaltitý ( $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ ). Jako další můžeme zmínit hexanitrokobaltitany ( $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ ) a hexakyanokobaltitany ( $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ ).

Poměrně běžnými komplexními sloučeninami kobaltnatými jsou modré halogenkobaltnatany, které obsahují tetrahalogenkobaltnatanový anion ( $[\text{CoX}_4]^{2-}$ ). Komplexně vázané molekuly amoniaku obsahují červeně zbarvené kobaltnaté amoniakáty, například hexaamminkobaltnatý chlorid ( $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ).<sup>5,12</sup>

### 3.6.7 Sloučeniny niklu

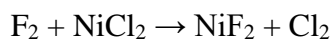
#### Oxidy

Známým a dobře popsaným je pouze jeden oxid niklu. Jedná se o zelený, ve vodě nerozpustný oxid nikelnatý (NiO). Rozpustit ho je možné v kyselinách, za vzniku příslušné nikelnaté soli. Nelze ho připravit oxidací kovového niklu v atmosféře kyslíku, spalování totiž probíhá neúplně a vznikají pouze nestechiometrické oxidy niklu. Využít ho lze k barvení keramiky na šedo. Příprava probíhá zahříváním zeleného hydroxidu či uhličitanu nikelnatého:<sup>5,12</sup>



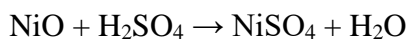
#### Halogenidy

Halogenidy nikelnaté jsou v hydratované podobě zelené krystalické látky, které je možné snadno rozpustit ve vodě za vzniku jejich roztoků. Z nich pak následně krystalizují v podobě hydrátů, které obsahují hexaaquanikelnatý kation ( $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ). Připravují se přímým slučováním obou prvků. Jedinou výjimkou je fluorid nikelnatý ( $\text{NiF}_2$ ), který je ve vodě málo rozpustný. Jeho příprava probíhá působením fluoru na chlorid nikelnatý při teplotě 350 °C:<sup>5,12</sup>



#### Soli oxokyselin

Jako typický příklad nikelnaté soli lze uvést síran nikelnatý ( $\text{NiSO}_4$ ). Laboratorní příprava je možná rozpouštěním hydroxidu, oxidu nebo uhličitanu ve zředěné kyselině sírové:



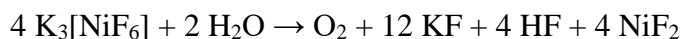
Z roztoku pak za normální teploty krystalizuje ve formě heptahydrátu ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ). Jedná se o krystaly smaragdově zelené barvy, známé pod názvem nikelnatá skalice.<sup>5,12</sup>



Obr. 14 Smaragdově zelená nikelnatá skalice<sup>32</sup>

### Komplexní sloučeniny

Komplexní sloučeniny nikelnaté jsou téměř všechny odolné vůči oxidaci. Z tohoto tvrzení vyplývá, že komplexní sloučeniny niklu s vyšším oxidačním číslem téměř neznáme. Výjimku tvoří například hexafluoroniklitan draselný ( $K_3[NiF_6]$ ). Jedná se o krystalickou látku fialového zbarvení, která oxiduje vodu za vývoje kyslíku:



Přednostně vytváří nikl s oxidačním číslem dva komplexní sloučeniny s dusíkatými ligandy. Tvoří tedy například fialový kation hexaamminnikelnatý ( $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ ), který je možné připravit převedením amoniaku přes bezvodou nikelnatou sůl, případně k hydratovaným solím přidat amoniak ve formě roztoku.<sup>5,12</sup>

## 3.7 Skupina mědi

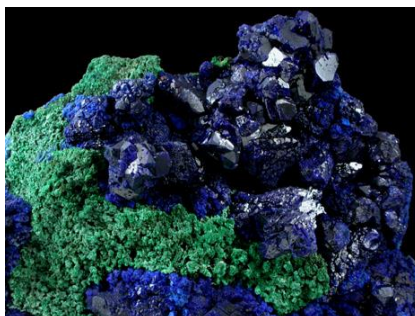
### 3.7.1 Úvod ke skupině mědi

Do I.B skupiny přechodných prvků řadíme měď (Cu), stříbro (Ag) a zlato (Au). Jedná se o ušlechtilé kovy s elektronovou konfigurací valenční sféry  $ns^1(n-1)d^{10}$ . Všechny prvky jsou v každodenním životě běžně využívány člověkem.

### 3.7.2 Výskyt a rozšíření prvků skupiny mědi

Měď se v zemské kůře vyskytuje poměrně vzácně. Zcela výjimečně ji lze nalézt i jako ryzí kov, běžnější je výskyt ve sloučeninách. Nalézt ji lze v sulfidech, kterými jsou například chalkopyrit neboli sulfid měďnato-železnatý ( $CuFeS_2$ ) a chalkosin čili sulfid měďný ( $Cu_2S$ ). Měď lze nalézt také ve formě oxidu měďného ( $Cu_2O$ ) neboli kupritu. Dalšími významnými nerosty jsou modrý azurit ( $2 CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ ) a zelený malachit ( $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ ). Mezi významné světové producenty patří mnoho států Severní a Jižní Ameriky, např. Chile, USA a Peru. V Evropě patří první mezi přední vývozce Polsko.

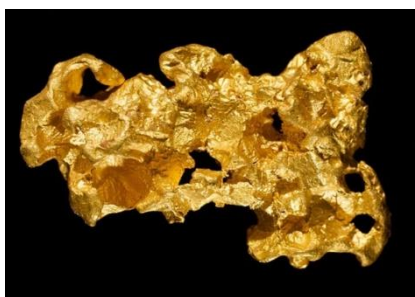
Měď lze nalézt i v živých organismech, je součástí krevního barviva tzv. hemocyjaninu u měkkýšů.<sup>5,12,22</sup>



Obr. 15 Minerály obsahující měď – zeleně zbarvený malachit a modrý azurit<sup>33</sup>

Stříbro je vzácným prvkem zemské kůry. Stejně jako měď, i stříbro lze v přírodě nalézt jako ryzí, častěji se ovšem vyskytuje ve formě sloučenin. Nejvýznamnějším minerálem obsahující stříbro je argentit, chemicky sulfid stříbrný ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ). Světovými producenty stříbra jsou Mexiko, Peru, Čína či Polsko. Značné množství stříbra produkovala ve středověku také česká města – Kutná Hora, Stříbro a další.<sup>5,22</sup>

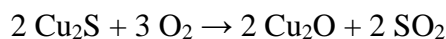
I zlato patří mezi velmi vzácné prvky. Nalézt ho můžeme ve formě plíšků či zrn uzavřených v křemenných žilách. Pokud dojde k porušení žil, může být zlato vyplaveno a následně rýžováno. Výjimečně lze nalézt zlato v podobě valounů (nugetů) o hmotnosti i několika kilogramů. Čína, Austrálie a Rusko jsou nejvýznamnějšími světovými producenty zlata.<sup>5,22</sup>



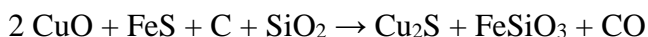
Obr. 16 Nuget zlata<sup>34</sup>

### 3.7.3 Výroba a použití prvků skupiny mědi

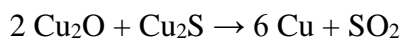
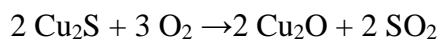
Průmyslová výroba mědi vychází ze zpracování sulfidických rud obsahujících malé množství mědi, ale bohatých na obsah železa. Proto nejprve dochází k drcení a koncentraci vytěžené rudy, čímž se obsah mědi 15–20x zvětší. Následně probíhá výroba mědi ve třech krocích. Prvním je pražení, při kterém je třeba odstranit z rudy síru a sulfidy převést na oxidy:



Druhým krokem je tavení na měděný kamínek. Pro odstranění sulfidu železnatého (FeS) je třeba přidat struskotvorné přísady, např. oxid křemičitý (SiO<sub>2</sub>) a koks (C). Vznikající sulfid měďný se spolu s dalšími sloučeninami usazuje na dně a tvoří měděný kamínek:



Posledním krokem je zpracování měděného kamínku na surovou měď. Do roztaveného měděného kamínku je vháněn vzduch. Následně probíhá oxidace sulfidu měďného na oxid měďný, který pak reakcí se sulfidem měďným tvoří kovovou měď:



Vzniklou surovou měď je třeba ještě elektrolyticky přečistit. Vytvořené nečistoty jsou dobrým zdrojem stříbra, zlata a jiných těžkých kovů.<sup>5,12,13,28</sup>

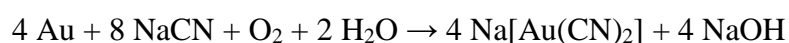
Měď lze využít v podobě čistého kovu, ale i jako součást slitin. Čistá měď je využívá především pro svou odolnost vůči korozi. Na povrchu se pokrývá vrstvičkou modrozelené směsi uhličitanu měďnatého (CuCO<sub>3</sub>) a hydroxidu měďnatého (Cu(OH)<sub>2</sub>) zvané měděnka. Vlivem znečištění ovzduší se měděnka v dnešní době může barvit do hněda. Měď lze využít pro výrobu střešních krytin a okapů. Dále je měď využívána pro svou výbornou elektrickou a tepelnou vodivost jako součást elektrických vodičů a chladičů.

Velmi významnou slitinou mědi je bronz. Jedná se o slitinu mědi a jakéhokoli prvku mimo zinek. Nejběžnější je slitina mědi a cínu. Přidáním cínu do mědi dojde ke zlepšení jejích mechanických vlastností, především tvrdosti. Bronz je v dnešní době využíván pro výrobu dekorativních předmětů, medailí, ale i součástek pro lodní dopravu. Slitina mědi a zinku je známá jako mosaz. Jedná se poměrně měkkou slitinu využívanou pro výrobu hudebních nástrojů, bižuterii a bytových doplňků. Dalšími příklady mohou být slitiny užívané v klenotnictví či zubním lékařství.

Stříbro je v dnešní době vyráběno především z odpadů vznikajících při výrobě jiných kovů. K jeho získání a následnému čištění je využívána elektrolýza. Stejně jako měď i stříbro nachází uplatnění v ryzí podobě ale i jako součást slitin. Čisté stříbro

je dobrým materiálem pro výrobu kompaktních disků, zrcadel, akumulátorů a pamětních mincí či medailí. Pro zlepšení některých vlastností je stříbro sléváno s jinými kovy, např. zlatem, mědí či cínem.<sup>5,12</sup>

Získávání zlata bylo v minulosti téměř výhradě formou rýžování. Dnes je založeno na dolování. Získanou horninu je třeba nejprve rozdrtit, aby došlo k uvolnění kovu. Následně je zlato pomocí zředěného roztoku kyanidu a kyslíku extrahováno:<sup>5</sup>



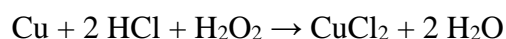
Z roztoku je pak možné zlato získat redukcí elektrickým proudem, nebo redukčním činidlem. Zlato nachází využití především ve šperkařství a jako mezinárodní platidlo. Dále se uplatňuje v zubním lékařství, elektronickém a kosmickém průmyslu, a také ve stavebnictví jako tepelná izolace.

### 3.7.4 Fyzikální a chemické vlastnosti prvků skupiny mědi

Jedná se o prvky typických barev. Měď je červená, stříbro bílé a zlato žluté. Všechny tři prvky jsou známé také v koloidní formě, kde jsou jejich barvy různé. Jedná se o typické lesklé kovy, které vynikají svou měkkostí, tažností, kujností a výjimečně dobrou elektrickou i tepelnou vodivostí.

Skupinu mědi tvoří ušlechtilé, ne příliš reaktivní prvky. Nejreaktivnějším prvkem je měď, méně reaktivní je stříbro. Zlato patří ke značně chemicky odolným prvkům. Chemickými vlastnostmi jsou si všechny prvky relativně málo podobné.

Měď, jak už bylo zmíněno dříve, se na vzduchu pokrývá vrstvou zásaditých uhličitánů. S halogeny, kyslíkem a sírou se slučuje přímo, s většinou ostatních prvků nepřímo, až za vyšší teploty. Rozpustit měď je možné v oxidujících kyselinách, případně v neoxidujících kyselinách, ale s nutností přídavku oxidačního činidla. Příkladem je rozpouštění mědi ve zředěné i koncentrované kyselině dusičné (oxidující kyseliny) a v kyselině chlorovodíkové (neoxidující kyselina) s přídavkem peroxidu vodíku (oxidační činidlo):<sup>5,12,28</sup>

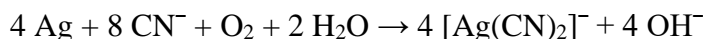


Nejstabilnějším oxidačním číslem mědi je číslo dva. Znamé jsou také sloučeniny měďné. Velmi vzácnými jsou sloučeniny s oxidačními čísly tři a čtyři.

Stříbro je chemicky odolnější prvek než měď, na čistém vzduchu je až neomezeně stálé. Pokud je ale vystaveno působení sulfanu ( $\text{H}_2\text{S}$ ) dochází na jeho povrchu ke vzniku černého sulfidu stříbrného ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ). S většinou minerálních kyselin nereaguje, výjimkou je reakce se zředěnou kyselinou dusičnou za vývinu oxidu dusnatého:

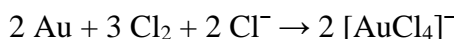


Přímo reaguje stříbro také s halogeny, rtuť a s roztokem alkalických kyanidů v přítomnosti kyslíku:



Ve sloučeninách se stříbro vyskytuje především v oxidačním čísle jedna. Sloučeniny stříbrnaté jsou nestálé a mají velmi silné oxidační účinky. Nestálými jsou také stříbřité sloučeniny, které je nutno stabilizovat velkými anionty.<sup>5,12,28</sup>

Chemicky nejodolnějším prvkem skupiny mědi je zlato. Z běžně dostupných minerálních kyselin je rozpustné pouze v lučavce královské (směs kyseliny dusičné a chlorovodíkové v poměru 1:3). Ochotně reaguje s roztoky halogenů v bezkyslíkatých kyselinách i se samotnými halogeny.<sup>5,28</sup>



Zlato poměrně ochotně reaguje také s tekutou rtuť za vzniku amalgámu. Pokud je amalgám zahřátý na více než 300 °C, dojde k odpaření rtuti a zůstane jen ryzí zlato.

Nejběžnějším a poměrně stálým oxidačním číslem zlata v jednoduchých sloučeninách je číslo tři. Stálým oxidačním číslem je v řadě sloučenin také číslo jedna.

Prvky skupiny mědi uplatňují v komplexních sloučeninách koordinační čísla dva, čtyři a šest. V oxidačních stavech jedna je jejich koordinační číslo rovno dvěma, což je u jiných přechodných prvků číslo poměrně vzácné.<sup>5</sup>

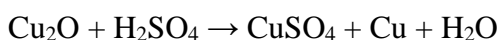
### 3.7.5 Sloučeniny mědi

#### Oxidy

Měď s kyslíkem tvoří dva oxidy. Oxid měďnatý (CuO) je černě zbarvená, ve vodě nerozpustná, krystalická látka. Využívá se především jako látka k barvení a zdobení různých materiálů. Lze ho připravit zahříváním kovové mědi, nebo termickým rozkladem dusičnanu měďnatého:

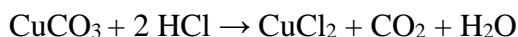


Zahříváním oxid měďnatý přechází na červený oxid měďný (Cu<sub>2</sub>O). Využití nachází také jako látka pro barvení skla a keramiky. Je nerozpustný ve vodě, se zředěnými kyslíkatými kyselinami poskytuje měďnatou sůl a kovovou měď:<sup>2,5,12,13</sup>



#### Halogenidy

Mezi stálé sloučeniny halových prvků s mědí patří fluorid (CuF<sub>2</sub>), chlorid (CuCl<sub>2</sub>) a bromid měďnatý (CuBr<sub>2</sub>). Jodid měďnatý (CuI<sub>2</sub>) je poměrně nestabilní a rozkládá se za vzniku jodidu měďného a jodu. Všechny halogenidy lze připravit rozpouštěním hydroxidu nebo uhličitanu měďnatého v příslušné kyselině, např.:



Všechny halogenidy měďnaté (kromě jodidu) jsou známé v hydratovaném i bezvodém stavu. Obě formy se liší zbarvením, jak je uvedeno v tabulce 4.

Tabulka 4 Zbarvení halogenidů měďnatých<sup>5</sup>

<i>Název sloučeniny</i>	<i>Vzorec sloučeniny</i>	<i>Bezvodá forma</i>	<i>Hydratovaná forma</i>
fluorid měďnatý	CuF <sub>2</sub>	bílá	světle modrá
chlorid měďnatý	CuCl <sub>2</sub>	tmavě hnědá	zelená
bromid měďnatý	CuBr <sub>2</sub>	černá	hnědozelená
jodid měďnatý	CuI <sub>2</sub>	hnědá	—————

Halogenidy měďné (CuX) jsou téměř bezbarvé krystalické látky, které existují pouze v bezvodém stavu. Známé jsou všechny kromě fluoridu měďného, který dosud nebyl připraven.<sup>5,12</sup>



## Soli oxokyselin

Asi nejznámější měďnatou solí je pentahydrát síranu měďnatého ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) neboli modrá skalice. Jedná se o modrou krystalickou látku, ze které je možné pomalým zahříváním vodu odstranit. Dojde tak ve vzniku bílého síranu měďnatého ( $\text{CuSO}_4$ ), který však vodu velmi ochotně váže zpět. Proto je využíván k sušení některých látek. Dále lze modrou skalici využít jako součást prostředků proti houbám a plísním. Připravit ji lze rozpouštěním mědi v horké koncentrované kyselině sírové.<sup>2,5,12</sup>



Obr. 17 Krystalky modré skalice<sup>35</sup>

## Komplexní sloučeniny

Komplexní sloučeniny tvoří měď ochotně v obou svých stálých oxidačních stavech. Koordinační čísla těchto sloučenin jsou čtyři, pět, šest, výjimečně dva. Jednoduché měďnaté soli mohou být tvořeny téměř všemi anionty. Příkladem může být modrofialový tetraamminměďnatý kation  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  či jím tvořený hydroxid tetraamminměďnatý  $([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2)$ . Roztok hydroxidu je známý také jako Schweizerovo činidlo, které je využíváno při výrobě hedvábí. Světle modrá barva roztoků měďnatých solí je dána přítomným hexaaquaměďnatým kationtem  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .<sup>3,5,12</sup>

### 3.7.6 Sloučeniny stříbra

#### Halogenidy

Jedná se o ve vodě nerozpustné bílé až nažloutlé látky. Využit je lze ve fotografickém průmyslu jako materiál pro výrobu fotografických papírů a filmů.<sup>5</sup>

#### Sulfidy

Sulfid stříbrný ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) vzniká, pokud je stříbro vystaveno působení sulfanu. Jedná se o černou nerozpustnou sloučeninu.<sup>5</sup>

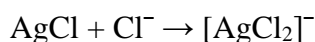
### Soli oxokyselin

Technicky nejvýznamnější sloučeninou stříbra je dusičnan stříbrný ( $\text{AgNO}_3$ ). Jedná se o ve vodě velmi dobře rozpustnou bílou látku. Využít ji lze jako zdroj stříbrných kationtů pro další chemické reakce. Připravit ji lze rozpuštěním kovového stříbra v kyselině dusičné:<sup>5,12</sup>

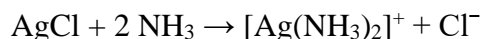


### Komplexní sloučeniny

Komplexní sloučeniny s centrálním atomem v podobě stříbrnatého iontu jsou běžné. Koordinační číslo v těchto sloučeninách je většinou rovno dvěma. Mnoho nerozpustných stříbrných solí je rozpustných v nadbytku roztoku komplexotvorného aniontu právě za vzniku komplexních sloučenin:



Nerozpustné sloučeniny stříbrné lze rozpustit také tvorbou amminokomplexů:<sup>5,28</sup>



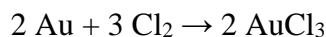
### 3.7.7 Sloučeniny zlata

#### Oxidy

Jediným oxidem zlata je oxid zlatitý ( $\text{Au}_2\text{O}_3$ ). Jedná se o tmavě zbarvenou, tepelně nestálou látku, která se při vyšších teplotách rozkládá na kov a kyslík.<sup>5,12</sup>

#### Halogenidy

Z halogenidů zlata je nejběžnější chlorid zlatitý ( $\text{AuCl}_3$ ). Existuje v podobě dimeru ( $\text{Au}_2\text{Cl}_6$ ). Připravit ho lze přímou syntézou daných prvků:



Je vhodnou výchozí látkou pro tvorbu komplexů. Lze ho rozpustit v kyselině chlorovodíkové za vzniku kyseliny tetrachlorozlatité, od které lze odvodit tetrachlorozlatitanový anion:<sup>5,28</sup>



## Komplexní sloučeniny

Nejběžnějšími ligandy v komplexních sloučeninách s centrálním atomem zlata jsou např. halogenidové anionty, kyanatanové anionty, a také dusičnanový anion. Koordinační číslo v těchto sloučeninách je čtyři. Jako příklad lze uvést již dříve zmíněný anion tetrachlorozlatitanový ( $[\text{AuCl}_4]^-$ ).<sup>5,12</sup>

## 3.8 Skupina zinku

### 3.8.1 Úvod ke skupině zinku

Poslední skupinou přechodných prvků je II.B skupina tvořená zinkem (Zn), kadmíem (Cd) a jediným kapalným přechodným kovem rtuť (Hg). Elektronová konfigurace valenční vrstvy této skupiny je  $ns^2(n-1)d^{10}$ . Zinek patří mezi prvky nezbytné pro správné fungování organismu, zatímco kadmium a rtuť patří mezi značně toxické prvky.

### 3.8.2 Výskyt a rozšíření prvků skupiny zinku

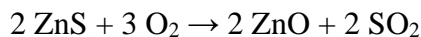
Zinek je v zemské kůře poměrně rozšířeným prvkem. Kadmium a rtuť se řadí mezi prvky vzácné. Obsah rtuti je oproti kadmiu zhruba poloviční. Všechny tři prvky lze nalézt ve formě sulfidů, zinek byl postupně ze zemské kůry vyluhován a následně srážen ve formě jiných solí např. uhličitanů. Největším zdrojem zinku jsou minerály sfalerit neboli sulfid zinečnatý (ZnS), a také smithsonit, chemicky uhličitan zinečnatý ( $\text{ZnCO}_3$ ). Největší světová naleziště můžeme najít v Číně, Indii a Peru. Kadmium lze v přírodě nalézt také jako sulfid, přesně sulfid kademnatý (CdS). Technicky je ovšem získáváno pouze z rud zinku, které určité množství kadmia obsahují. Cinabarit neboli rumělka (HgS) je významnou sulfidickou rudou. Její naleziště jsou na místech, kde dříve docházelo k vulkanické činnosti. Světovými producenty jsou Španělsko, Itálie či USA.<sup>5,12,22</sup>



Obr. 18 Minerál cinabarit, známý také jako rumělka<sup>36</sup>

### 3.8.3 Výroba a použití prvků skupiny zinku

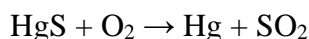
Většina zinku je získávána ze sulfidických rud. Pro výrobu zinku je potřeba rudy nejprve koncentrovat. Poté následuje pražení za přístupu kyslíku:



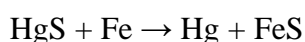
Oxid siřičitý ( $\text{SO}_2$ ), který pražením vzniká, je zachycován a následně využíván pro výrobu kyseliny sírové. Z oxidu zinečnatého ( $\text{ZnO}$ ) lze zinek získat elektrolyticky, nebo tavením. Elektrolytickým způsobem lze kromě zinku získat také kadmium. Nejdůležitější využití nachází zinek jako antikoroziční materiál. Zinek také vyniká svou výbornou zatékavostí a odolností vůči vlivům atmosféry, mechanická odolnost mu ale chybí. Proto je využíván pro výrobu konví, střešních okapů či součástek karburátorů. Zinek je také součástí mnoha slitin. Hlavní slitinou je mosaz, dalšími jsou mnohé klenotnické slitiny.<sup>2,5,12,13</sup>

Kadmium nemá kvůli toxicitě příliš velké využití a v současné době je spíše nahrazováno jinými materiály.<sup>17</sup>

Výroba rtuti je založena na rozdrčení a koncentrování rudy. Následně je rumělka pražena při teplotě 600 °C v proudu vzduchu:



Dalším způsobem získání může být pražení rudy s železným odpadem:



Takto získanou rtuť lze čistit její oxidací, čímž vzniká struska, kterou lze snadno odstranit. Rtuť lze využít při výrobě chloru a hydroxidu sodného, a také jako náplň teploměrů či tlakoměrů v laboratořích. Kvůli vysoké toxicitě je však tendence ji využívat co nejméně.<sup>5,12,28</sup>

### 3.8.4 Fyzikální a chemické vlastnosti prvků skupiny zinku

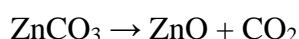
Zajímavými vlastnostmi všech tří prvků jsou ve srovnání s ostatními kovy jejich nízké teploty tání a varu. Určitou zajímavostí může také být kapalný stav rtuti při normální teplotě. Zinek a kadmium jsou pevné a tažné látky, stříbřité barvy a modrého lesku. Jedná se o prvky nižší pevnosti a hustoty, než jaké měla skupina předchozí.

Zinek i kadmium na vzduchu ztrácí svůj lesk, ale jsou velmi stálé, jelikož se pokrývají vrstvičkou příslušného oxidu. Přímo se slučují s kyslíkem, sírou a fosforem. Pokud jsou zahřáty, slučují se také s halogeny. Za žádných podmínek nereagují s vodíkem, uhlíkem a dusíkem. Reagují s oxidujícími i neoxidujícími kyselinami, a zinek také s roztoky alkalických hydroxidů. Rtuť reaguje velmi podobně jako zbývající dva prvky, ale vzhledem ke své ušlechtilosti s neoxidujícími kyselinami nereaguje. Všechny tři prvky tvoří mnoho slitin s jinými prvky. Téměř výhradně mají ve sloučeninách oxidační číslo dva. Výjimkou jsou sloučeniny obsahující rtuťný kation ( $\text{Hg}_2^{2+}$ ), kde má rtuť oxidační číslo jedna. Zinek a kadmium tvoří komplexní sloučeniny s koordinačním číslem čtyři, případně šest. Pro sloučeniny obsahující rtuťnatý kation je typické koordinační číslo dva.<sup>2,5,12,13</sup>

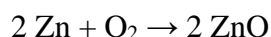
### 3.8.5 Sloučeniny zinku

#### Oxidy

Jednou z nejdůležitějších sloučenin zinku je oxid zinečnatý ( $\text{ZnO}$ ). Jedná se o bílou krystalickou látku nerozpustnou ve vodě. Využít ho lze jako netoxický pigment při výrobě zinkové běloby. Uplatnění má také při výrobě pryže či speciálních skel a glazur. V laboratoři ho lze připravit termickým rozkladem např. uhličitanu zinečnatého:

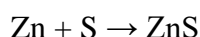


Průmyslově je připravován spalováním zinku:<sup>2,5,12</sup>



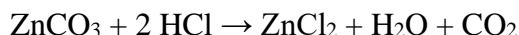
#### Sulfidy

Sulfid zinečnatý ( $\text{ZnS}$ ) je bíle zbarvená nerozpustná sloučenina zinku. Známý je jako nerost sfalerit, který lze běžně nalézt v přírodě. Jedná se o jeho nejvíce rozšířenou rudu. Sulfid zinečnatý lze využít jako přísadu do nátěrových barev. Připravit ho lze například přímým slučováním obou prvků:<sup>5,12</sup>



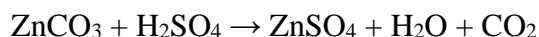
## Halogenidy

Známý jsou všechny čtyři halogenidy ( $\text{ZnX}_2$ ). Kromě fluoridu se jedná o ve vodě velmi dobře rozpustné krystalické látky. Nejvýznamnějším je chlorid zinečnatý ( $\text{ZnCl}_2$ ). Je to bílá krystalická látka, využívána pro své impregnační vlastnosti jako ochrana dřeva. Uplatnění nachází také při výrobě barviv, deodorantů nebo v lékařství. Připravit ho lze rozpouštěním mnohých zinečnatých solí v kyselině chlorovodíkové, např.:<sup>2,5,12</sup>



## Soli oxokyselin

Síran zinečnatý ( $\text{ZnSO}_4$ ) je bílou krystalickou, ve vodě velmi dobře rozpustnou látkou. Znamější je ve formě heptahydrátu ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ) označovaného jako bílá skalice. Stejně jako mnoho předchozích sloučenin zinku je i síran využíván jako součást barviv, v lékařství nebo pro impregnaci dřeva. Zároveň se jedná o základní látku využívanou pro přípravu ostatních zinečnatých sloučenin. Připravuje se rozpouštěním zinečnatých solí či odpadů v kyselině sírové, např.:<sup>2,5,12</sup>



Obr. 19 Krystalky bílé skalice<sup>37</sup>

Uhličitan zinečnatý ( $\text{ZnCO}_3$ ) je bílý prášek, který nelze rozpustit ve vodě. Rozpustný je ve zředěných kyselinách. Využití nachází v lékařství jako složka kalamínové masti, která se používá na léčbu různých kožních problémů.<sup>5,12</sup>

## Komplexní sloučeniny

V komplexech má zinek většinou koordinační číslo čtyři, případně šest. Většinou se jedná o bezbarvé sloučeniny. Komplexní anionty tvoří zinek například s halogenidovými anionty ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  a  $\text{I}^-$ ), s hydroxidovým aniontem ( $\text{OH}^-$ ) či s kyanidovým aniontem ( $\text{CN}^-$ ). Jsou jimi například tetrachlorozinečnanový anion

( $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ ) či tetrahydroxozinečnanový anion ( $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ). Komplexní kationty tvoří zinek ochotně s vodou, a také amoniakem. Příkladem je kation tetraamminzinečnatý ( $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ).<sup>5</sup>

### 3.8.6 Sloučeniny kadmia

Sloučeninou kadmia, která má určitý praktický význam, je žlutě zbarvený sulfid kademnatý (CdS). Jedná se o ve vodě nerozpustnou látku, využívanou při výrobě pigmentů známých jako kadmiová žlut.<sup>5,28</sup>

### 3.8.7 Sloučeniny rtuti

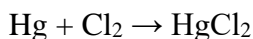
Známé jsou sloučeniny nejen rtuťnaté, ale i rtuťné. Všechny sloučeniny rtuti jsou jedovaté.

#### Oxidy

Oxid rtuťnatý (HgO) známe ve dvou různě barevných modifikacích – žluté a červené. Červenou lze získat za tepla, žlutou reakcí za studena. Rozdíl barev je dán velikostí částic, struktura obou modifikací je stejná. Je látkou ve vodě nerozpustnou, rozpustit ji lze v kyselinách.<sup>5,28</sup>

#### Halogenidy

Mezi význačné sloučeniny rtuti s halovými prvky patří chlorid rtuťnatý (HgCl<sub>2</sub>). Jedná se o velmi toxickou, ve vodě rozpustnou látku. Dříve byl užíván jako jed nejen na hlodavce, dnes je jeho použití kvůli toxicitě značně omezené. Lze ho vyrobit přímou syntézou obou prvků:



Kalomel neboli chlorid rtuťný (Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) je bílá krystalická látka. Jedná se o toxickou látku, která se ale vzhledem k velmi nízké rozpustnosti ve vodě, po požití téměř nedostává mimo trávicí trakt. Využití nachází především jako referenční kalomelová elektroda v elektrochemii.<sup>5,12</sup>

#### Sulfidy

Sulfid rtuťnatý (HgS) neboli rumělka patří mezi nejvýznamnější přírodní zdroje rtuti. Zajímavostí je zbarvení sulfidu. Jako minerál rumělka se vyskytuje v červené barvě, při přípravě v laboratoři získáme černě zbarvenou sraženinu. Jedná se o nereaktivní látku,

rozpustná je pouze v koncentrované kyselině bromovodíkové (HBr), jodovodíkové (HI) či lučavce královské. Využití nachází zejména jako pigment, dříve byl také složkou kosmetických přípravků.<sup>5,28</sup>



## 4 Závěr

Cílem bakalářské práce bylo prostudovat příslušnou literaturu a na základě získaných informací teoreticky zpracovat základní charakteristiku přechodných prvků a jejich sloučenin. Přechodné prvky tvoří rozsáhlou skupinu, která dohromady čítá 31 kovů. Charakteristika všech prvků by nebyla v rámci rozsahu bakalářské práce možná, proto jsem se snažila vybrat prvky důležité pro člověka, prvky značně rozšířené či technicky významné. Jednalo se převážně o prvky 4. periody, dále o drahé kovy – zlato, stříbro – a v neposlední řadě také o jediný kapalný přechodný kov – rtuť. Práce byla rozdělena do dvou teoretických částí.

V první části byly popsány obecné vlastnosti přechodných prvků, kterými jsou například fyzikální a chemické vlastnosti, magnetismus či zbarvení. Dále bylo detailněji pojednáno o komplexních sloučeninách, které jsou právě pro přechodné kovy typickými sloučeninami. Důraz byl kladen na objasnění základních pojmů jako například ligand, centrální atom, koordinační číslo či izomerie.

Druhá část bakalářské práce byla věnována podrobnému rozboru vybraných prvků. Pojednávala o jejich výskytu a rozšíření na Zemi, výrobě a použití, fyzikálních a chemických vlastnostech, a také významných sloučeninách.

Jedná se o prvky s velmi rozmanitým zastoupením v zemské kůře. Patří sem jednak železo, jako čtvrtý nejrozšířenější prvek na Zemi, ale také skupina mědi, kam patří velmi vzácně se vyskytující prvky. Využití přechodných prvků je velmi rozličné. Od lékařství (například zinek) až po technické materiály (železo, titan a další). Jedná se o prvky typických kovově lesklých barev. Až na výjimku, kterou je zinek, mají také velmi vysoké teploty tání i varu. Ve sloučeninách se vyskytují ve velice rozmanitých oxidačních stavech. Všechny zmíněné prvky tvoří oxidy, halogenidy a komplexní sloučeniny. Většinou se jedná o sloučeniny různobarevné.

## 5 Seznam tabulek

Tabulka 1 Prvky první přechodné řady.....	2
Tabulka 2 Hodnoty teplot tání a varu prvků první přechodné řady.....	3
Tabulka 3 Zbarvení halogenidů titaničitých.....	19
Tabulka 4 Zbarvení halogenidů měďnatých.....	48

## 6 Seznam obrázků

Obr. 1 Nerost thortveitit.....	15
Obr. 2 Ryzí titan.....	17
Obr. 3 Titanová běloba.....	19
Obr. 4 Pláštěnec rodu Phallusia.....	21
Obr. 5 Ruda chromit, zdroj chromu.....	24
Obr. 6 Pokus „chemická sopka“, vznik oxidu chromitého.....	26
Obr. 7 Manganové konkrce.....	28
Obr. 8 Černě zbarvený oxid manganičitý.....	30
Obr. 9 Krystalky manganistanu draselného.....	32
Obr. 10 Výroba železa ve vysoké peci.....	34
Obr. 11 Nerost pyrit.....	38
Obr. 12 Nerost markazit.....	38
Obr. 13 Postupná hydratace chloridu kobaltnatého v silikagelu.....	41
Obr. 14 Smaragdově zelená nikelnatá skalice.....	43
Obr. 15 Minerály obsahující měď – zeleně zbarvený malachit a modrý azurit.....	44
Obr. 16 Nuget zlata.....	44
Obr. 17 Krystalky modré skalice.....	49
Obr. 18 Minerál cinabarit, známý také jako rumělka.....	51
Obr. 19 Krystalky bílé skalice.....	54

## 7 Seznam použité literatury a internetových zdrojů

- 1 Periodická video tabulka prvků, <http://www.chemickeprvky.cz>, citováno 14.4.2020
- 2 Brown G. L.: Úvod do anorganické chemie. SNTL, Praha 1982.
- 3 Klikorka J., Hájek B., Votinský J.: Obecná a anorganická chemie. SNTL, Praha 1985.
- 4 Drátovský M., Kratochvíl B.: Anorganická chemie pro posluchače učitelských kombinací s chemií. Státní pedagogické nakladatelství, Praha 1981.
- 5 Greenwood N. N., Earnshaw A.: Chemie prvků II. Informatorium, Praha 1993.
- 6 Jursík F.: Anorganická chemie kovů. VŠCHT, Praha 2002.
- 7 VŠCHT, <https://web.vscht.cz/~paidarm/ACHP/prezentace/5cz%20-%20Heterogenn%C3%AD%20katalyzované%20reakce.pdf>, citováno 26.2.2020
- 8 E-CHEMBOOK.EU, <http://www.e-chembook.eu/alfred-werner>, citováno 28.2.2020
- 9 E-CHEMBOOK.EU, <http://www.e-chembook.eu/nazvoslovi-komplexnich-sloucenin-reseni>, citováno 4.3.2020
- 10 Wikipedie, [https://cs.wikipedia.org/wiki/Koordina%C4%8Dn%C3%AD\\_%C4%8D%C3%A2slo#](https://cs.wikipedia.org/wiki/Koordina%C4%8Dn%C3%AD_%C4%8D%C3%A2slo#), citováno 10.3.2020
- 11 Informační systém Masarykovy univerzity, [https://is.muni.cz/el/1431/jaro2012/C0001/um/32299794/C1020\\_L11\\_complex.pdf](https://is.muni.cz/el/1431/jaro2012/C0001/um/32299794/C1020_L11_complex.pdf), citováno 20.3.2020
- 12 Cotton F. A., Wilkinson J.: Anorganická chemie, souborné zpracování pro pokročilé. Academia, Praha 1973.
- 13 Remy H.: Anorganická chemie II. díl. SNTL, Praha 1971.
- 14 Wikipedie, <https://en.wikipedia.org/wiki/Thortveitite>, citováno 15.5.2020
- 15 Periodická tabulka, <http://www.prvky.com/22.html>, citováno 15.5.2020
- 16 Encyclopaedia Britannica, <https://www.britannica.com/science/titanium-dioxide>, citováno 15.5.2020
- 17 Tichý M.: Toxikologie pro chemiky. Karolinum, Praha 1998.
- 18 Grégr E., Rayman B., Hykeš V., Krejčí J., Purkyně J. E.: Stopové prvky v biologii. In: *Živa*. **1956**, 3, s. 81-84.

- 19 Florent's guide to tropical reefs, <https://reefguide.org/phallusiajulinea.html>, citováno 15.5.2020
- 20 Geologyscience, <https://geologyscience.com/minerals/chromite/>, citováno 15.5.2020
- 21 Shutterstock, <https://www.shutterstock.com/video/clip-7035289-volcano-chemical-experiment-ammonium-dichromate-thermally-decomposing%20citováno%2015.5.2020>, citováno 15.5.2020
- 22 Starý J. et al.: Surovinové zdroje České republiky – Nerostné suroviny 2019. Česká geologická služba, Praha 2020.
- 23 Fotoarchiv České geologické služby, <http://fotoarchiv.geology.cz/cz/foto/14911/>, citováno 15.5.2020
- 24 Výtvarný-shop.cz, <https://www.vytvarny-shop.cz/zbozi/burel--oxid-manganicity--1kg/>, citováno 15.5.2020
- 25 Denore, <https://www.denore.cz/Hypermangan-na-barveni-rulicek-500-g-d15243.htm?tab=description>, citováno 15.5.2020
- 26 Přírodovědecká fakulta UK, [https://web.natur.cuni.cz/~micka/2\\_Rce.pdf](https://web.natur.cuni.cz/~micka/2_Rce.pdf), citováno 27.5.2020
- 27 Informační systém Masarykovy univerzity, <https://is.muni.cz/el/1431/podzim2008/C1441/publikace/ch26s01.html>, citováno 17.6.2020
- 28 Kameníček J. et al.: Anorganická chemie. Univerzita Palackého, Olomouc 2006.
- 29 Minerály, <https://www.minerals.cz/pyrit24.html>, citováno 17.6.2020
- 30 Rockhound.cz, <https://rockhound.cz/fotografie-mineralu/10690>, citováno 17.6.2020
- 31 Quora, <https://www.quora.com/What-happens-when-we-drop-silica-gel-in-water>, citováno 17.6.2020
- 32 Wikipedia, [https://simple.wikipedia.org/wiki/Nickel\(II\)\\_sulfate#/media/File:Nickel\(II\)-sulfate-hexahydrate-sample.jpg](https://simple.wikipedia.org/wiki/Nickel(II)_sulfate#/media/File:Nickel(II)-sulfate-hexahydrate-sample.jpg), citováno 17.6.2020
- 33 Online mineral museum, <http://www.johnbetts-fineminerals.com/jhbnyc/mineralmuseum/picshow.php?id=23537>, citováno 17.6.2020
- 34 OZlatu.cz, <https://www.ozlatu.cz/post/zlaté-nugety/>, citováno 17.6.2020

- 35 Naturshop.cz, <https://naturshop.cz/chalkantit-modra-skalice-mala-umele-vyrobeno>, citováno 17.6.2020
- 36 Alchetron, <https://alchetron.com/Mercury-sulfide>, citováno 17.6.2020
- 37 Indiamart, <https://www.indiamart.com/proddetail/zinc-sulphate-crystal-10853663812.html>, citováno 17.6.2020

## 8 Resumé

This bachelor thesis refers to selected transition elements and their compounds. The thesis consists of two main theoretical parts.

The first theoretical part involves general characteristic of transition metals. For example, basic physical and chemical properties, magnetism, colouring etc. In addition, information about coordination complexes are described.

The second part of the thesis deals with incidence in the Earth's crust, production, application, physical properties, chemical properties and important compounds of selected transition elements.

Keywords: transition elements, compounds, coordination complexes, incidence, production and application, physical and chemical properties