

Kovy

A. Obecná charakteristika

Pod pojmem *kovy* rozumíme nejčastěji ty prvky, které se vyznačují určitými charakteristickými vlastnostmi, zejména fyzikálními jako elektrická a tepelná vodivost, lesk, kujnost, tažnost a další. V PSP jsou zastoupeny více než 80-ti %. Patří tam kovy alkalické a kovy alkalických zemin a prvky umístěné nalevo od pomyslné úhlopříčky spojující prvky bór – astat. Všechny mají silnější nebo slabší kovový charakter.

Vedle prvků s typickým kovovým a nekovovým charakterem existuje skupina prvků, které tvoří přechod mezi těmito skupinami. Jsou to tzv. polokovy. V PSP se nacházejí podél úhlopříčky bor – astat a patří tam zejména prvky germanium, arsen, antimon, bismut, selen a tellur. Na rozdíl od kovů jsou křehké a mají malou elektrickou vodivost, která s rostoucí teplotou stoupá (rozdíl od kovů). Jsou málo kujné.

Mezi významnější skupiny kovů v PSP patří:

- 1/ *kovy alkalické* – jsou prvky I. hlavní podskupiny (bez vodíku), označované krátce **s¹ – prvky**; jejich elektronová konfigurace valenčních elektronů je **ns¹**, jsou to Li, Na, K, Rb, Cs a Fr.
- 2/ *hořčík a kovy alkalických zemin* – jsou prvky II. hlavní podskupiny, **s² – prvky**; jejich elektronová konfigurace valenčních elektronů je **ns²**, jsou to Mg a Ca, Sr, Ba a Ra.
- 3/ *kovy přechodné* – jsou prvky I. až VIII. vedlejší podskupiny, zvané **d – prvky**; jejich elektronová konfigurace valenčních elektronů je **(n-1)d^{1 až 10} ns²**.
- 4/ *kovy vnitřně přechodné* – jsou umístěny ve III. vedlejší podskupině za lanthanem a aktiniem. Zaplňují orbital **(n-2)f** jedním až 14 elektrony, proto se označují zjednodušeně jako **f – prvky**. Valenční elektrony jsou v orbitalech **(n-2)f** a **ns**, u některých také ještě v orbitalu **(n-1)d**.
 - a) *lanthanoidy* – prvky následující za lanthanem (La), jejich protonové číslo je Z = 58 (cer) až Z = 71 (lutecium). Zaplňují orbital **4f** jedním až 14 elektrony.
 - b) *aktinoidy* – prvky následující v PSP po aktiniu (Ac). Jejich protonové číslo Z = 90 (thorium) až Z = 103 (lawrencium). Zaplňují orbital **5f** rovněž jedním až 14 elektrony.

Všechny charakteristické vlastnosti kovů podmiňuje povaha jejich vazeb a krystalové struktury. Nízký počet valenčních elektronů neumožňuje vytvářet v krystalické mřížce lokalizované elektronové páry (chemické vazby), naopak elektrony jsou nelokalizované. Proto ionizační energie a elektronegativita kovů jsou nízké. To umožňuje mezi jinými vytváření prostorové krystalické mřížky s kovovou vazbou. Kovovou vazbou rozumíme soudržné síly, působící mezi kovovými kationty, tvořícími kovovou mřížku, a volnými delokalizovanými valenčními elektrony (tvoří tzv. elektronový mrak nebo-li *elektronový plyn*), rovnoměrně rozptýlenými v mřížce. Tuto vazbu je možno z hlediska novějších teorií chemické vazby považovat ze extrémní případ delokalizované vazby.

Mírou pevnosti kovové vazby je atomizační teplo $\Delta H^\circ_{\text{at}}$. Je to teplo potřebné k přeměně tuhého kovu na izolované atomy v plynném stavu za standardních podmínek.

B. Fyzikální vlastnosti kovů

Povaha, pevnost a charakter kovové vazby podmiňují řadu fyzikálních vlastností. Uvedme několik základních a nejdůležitějších z nich:

- 1) *Krystalová struktura kovů* – vyplývá z možnosti nejtěsnějšího uspořádání „kulovitých“ atomů v prostoru. Proto kovy krystalizují nejčastěji v soustavě krychlové s plošně centrovanou mřížkou /např. Cu, Ag, Au/ a v soustavě šesterečné /např. Mg, Zn, Cd/. Obě soustavy mají koordinační číslo 12. Menší část kovů krystalizuje v soustavě krychlové s prostorově centrovanou mřížkou s koordinačním číslem 8 + 6 s méně těsným uspořádáním atomů /např. Li, Na, K, W/.
- 2) *Elektrická a tepelná vodivost* – je umožněna přítomností delokalizovaných elektronů v kovové mřížce. Elektrická vodivost je závislá na teplotě /s rostoucí teplotou klesá/ a na přítomnosti nečistot. Mezi nejlepší elektricky i tepelně vodivé kovy patří Ag, Au, Cu, Al a kovy alkalické /např. měrná elektrická vodivost stříbra je 67,1 MS.m⁻¹/, mezi špatné elektrické vodiče patří např. olovo / měrná elektrická vodivost olova je 5,3 MS.m⁻¹/.

- 3) *Kovový lesk* – je dán schopností absorbce (pohlcování) energie dopadajícího záření elektrony a zpětné emise záření o stejné vlnové délce. Tím se vysvětluje vysoká odrazivost /lesk/ kovů a jejich neprůhlednost.
- 4) *Fotoelektrická a termoiontová emise* – je uvolnění elektronů z kovu působením záření vhodné vlnové délky /fotoelektrický jev/ nebo účinkem vysokých teplot /tepelná emise/.
- 5) *Teplota tání a tvrdost* – jsou důsledkem pevnosti kovové vazby. Kovové prvky mají zpravidla vyšší bod tání než nekovy. Rozmezí jejich bodů tání je však velmi široké – od $-38,9^{\circ}\text{C}$ u rtuti až po 3410°C u wolframu. Rovněž tvrdost kovů má značné rozpětí. V Mohsově stupnici tvrdosti má sodík stupeň 0,4, olovo 1,5, železo 4 až 5, chrom 9 (nejvyšší je stupeň tvrdost 10 – diamant).
- 6) *Hustota kovů* – je závislá částečně na velikosti atomů, ale hlavně na hmotnosti atomů a jejich uspořádání v krystalu. Proto hustota kovů je větší než hustota nekovů. Rozdíly mezi jednotlivými kovy jsou však značné. Největší hustoty mají rhenium, osmium, platina a iridium /20 až 22 g.cm^{-3} / a jejich hodnoty jsou asi 2krát větší než u olova / $\rho_{\text{Pb}} = 11,34\text{ g.cm}^{-3}$ / . Nízké hodnoty hustoty mají např. kovy alkalické / $\rho_{\text{Li}} = 0,53\text{ g.cm}^{-3}$, $\rho_{\text{Na}} = 0,971\text{ g.cm}^{-3}$, $\rho_{\text{K}} = 0,862\text{ g.cm}^{-3}$ / . Podle hodnoty hustoty se někdy používá označení lehké a těžké kovy.
- 7) *Kujnost a tažnost* – je důsledkem možnosti „klouzání“ jednotlivých atomových vrstev v mřížce po sobě bez narušení soudržnosti. Kujností a tažností vyniká zejména zlato, z něhož lze zhotovit folie o tloušťce 10^{-4} mm nebo z 1g lze vytáhnout drátek o délce 3 km. Cín nebo olovo se snadno dají zpracovat válcováním nebo lisováním na tenké folie /např. staniol u cínu, alobal u hliníku/ nebo plechy, případně trubky, tyče či dráty.

C. Chemické vlastnosti kovů.

Význačnými charakteristickými znaky kovů, které spolu vzájemně souvisí jsou:

- 1) *Nízké hodnoty elektronegativity* – jsou důsledkem slabých soudržných sil mezi jádrem atomu a valenčními elektrony. Jejich hodnoty jsou nejnižší u kovů I. a II. hlavní podskupiny /od 0,7 do 1,2/, poněkud vyšších hodnot dosahují kovy ostatních hlavních podskupin a kovy vedlejších podskupin /1,2 až 2,2/.
- 2) *Nízké hodnoty ionizačních potenciálů (energie)* – hodnoty první ionizační energie I_1 nepřesahují 1000 kJ.mol^{-1} .
- 3) *Redukční schopnosti kovů* – většina kovů má záporné hodnoty standardního elektrodového potenciálu E° / $E^{\circ}_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} < 0$ / pro děj $\text{Me} \longrightarrow \text{Me}^{n+} + n\text{e}^{-}$. Kovy, jejichž hodnoty E° jsou kladné / $E^{\circ} > 0$ /, se nazývají ušlechtilé a patří k nim např. Cu, Hg, Ag, Au. Hodnoty E° pro jednotlivé redoxní dvojice Me^{n+}/Me jsou seřazeny do řady zvané *elektrochemická řada napětí kovů*. Z tohoto uspořádání vyplývá, že *čím je hodnota E° zápornější /méně kladnější/, tím silnější jsou redukční schopnosti kovu*. Kov se zápornějším E° může vytěsnit /vyredukovat/ z roztoku kov s kladnějším E° .

Zjednodušené uspořádání kovů podle redukčních schopností představuje tzv. Beketovova řada kovů:

Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, H Cu, Hg, Ag, Au ;

směrem zleva doprava se zvyšují hodnoty E° , tudíž klesají redukční schopnosti jednotlivých kovů.

Kovy nalevo od vodíku mají záporné hodnoty E° , kovy napravo od vodíku mají E° kladné. V Beketovově řadě kovů je vodík /nekov/ uveden proto, že jeho E° je smluvně stanoveno jako nula / $E^{\circ}_{2\text{H}^{+}/\text{H}_2} = 0\text{ V}$ / . Umožňuje to posoudit reakci různých kovů s kyselinami /viz dále/.

- 4) *Oxidační číslo* – kovy ve sloučeninách tvoří kationty Me^{n+} a mají kladné oxidační číslo. Je to důsledek malé elektronegativity a tudíž značné elektropozitivity kovů. Některé kovy se vyskytují pouze v jednom oxidačním čísle, např. Na^{+} , K^{+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} . Jiné kovy mohou tvořit i několik oxidačních stupňů, např. železo (Fe^{2+} , Fe^{3+}), měď (Cu^{+} , Cu^{2+}), olovo (Pb^{2+} , Pb^{4+}), mangan (Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{6+} , Mn^{7+}) a další. Stálost oxidačního čísla je různá u různých kovů. Vyplývá především z elektronové konfigurace kationtu a je často závislá na podmínkách (pH prostředí, teplota, povaha sloučeniny apod.). Hodnota maximálního oxidačního čísla je dána číslem skupiny v PSP (výjimku tvoří některé prvky VIII skupiny). Stálost vyššího oxidačního čísla v hlavních

podskupinách klesá směrem shora dolů ($\text{Sn}^{\text{IV}+}$ je stálější než $\text{Sn}^{\text{II}+}$, ale $\text{Pb}^{\text{IV}+}$ je méně stálý než $\text{Pb}^{\text{II}+}$), ve vedlejších podskupinách směrem shora dolů stoupá, např. chrom tvoří ionty s ox. číslem III+ a VI+ (Cr^{3+} , Cr^{6+}), zatímco molybden a wolfram pouze s ox. číslem VI+ (Mo^{6+} , W^{6+}).

5) Reakce kovů s vodíkem a jinými nekovy.

Kovy tvoří s vodíkem binární hydridy typu MeH_x nebo Me_mH_n . Podle předpokládané povahy vazby a pro lepší přehled je dělíme do několika tříd:

- iontové neboli solné hydridy – vznikají přímým slučováním kovu s plynným vodíkem při teplotě kolem 700°C . Jsou tvořeny kationty kovu a anionty vodíku H^- . Mezi ionty je vazba iontová. Do této skupiny patří hydridy kovů alkalických a kovů alkalických zemin.
- polymerní hydridy – představují přechod mezi iontovými a kovalentními hydridy (sloučeniny vodíku s nekovy). Tvoří polymery a předpokládá se, že obsahují vodíkové můstky. Řadíme zde hlavně hydrid berylia BeH_2 a hydrid hořčíku MgH_2 .
- hydridy přechodných kovů (kovové hydridy) – vazby mezi kovem a vodíkem mají charakter kovové vazby. Lze je považovat za specifický druh „slitin“ z vmezeřenými atomy vodíku (intersticiální hydridy). Vznikají absorbcí vodíku do krystalické struktury kovů. Jejich struktura a složení nejsou dnes ještě dostatečně známy. Hydridy této skupiny tvoří např. prvky podskupiny chrómu, železa, kobaltu a niklu.
- hydridy přechodného typu – jsou např. hydridy kovů podskupiny mědi a zinku. Jsou nestálé (kromě CuH), obtížně se připravují a některé pravděpodobně neexistují.

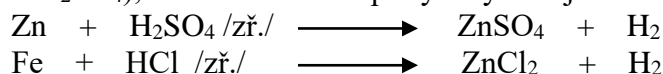
Výše uvedené dělení hydridů je nevyhovující, protože povaha vazby není v mnoha případech dostatečně známa a roztřídění zastírá plynulý přechod vlastností a vazebných typů mezi členy tříd.

S kyslíkem tvoří kovy kovové oxidy převážně zásaditého charakteru (viz kapitola Základní typy chemických látek – Oxidy), se sírou vznikají sulfidy, s halogeny halogenidy, s uhlíkem karbidy, s dusíkem jsou známy amidy – Me^1NH_2 , imidy Me^1_2NH a nitridy Me^1_3N a s fosforem fosfidy.

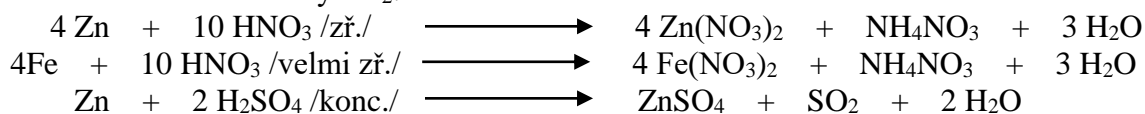
6) Reakce kovů s kyselinami.

Průběh reakce určuje několik faktorů, např. hodnota E° kovu, povaha reagující kyseliny (např. její oxidační schopnosti), teplota, koncentrace kyseliny, vzájemný stechiometrický poměr kovu a reagující kyseliny a další.

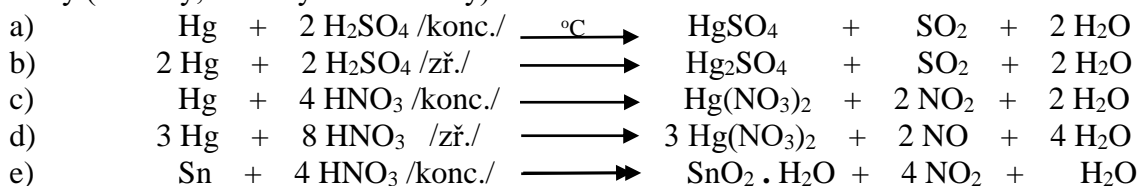
Kovy, jejichž $E^\circ < 0$ reagují s běžnými zředěnými kyselinami, které samy *nemají* oxidační schopnosti (HCl , zř. H_2SO_4), už za normální teploty a vytěsňují vodík, např.:



Při reakci těchto kovů s oxidujícími kyselinami (např. HNO_3 , konc. H_2SO_4) uvolněný atomární vodík redukuje kyselinu dusičnou na amoniak NH_3 , případně na dusičnan amonný NH_4NO_3 , a kyselinu sírovou na oxid siřičitý SO_2 .

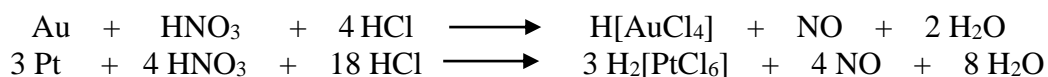


Kovy, jejichž $E^\circ > 0$ (kovy ušlechtilé) a také cín a olovo s neoxidujícími kyselinami nereagují. Při reakci s oxidujícími kyselinami se (podle podmínek) vedle příslušné soli uvolňuje voda a oxidy kyseliny (dusnatý, dusičitý nebo siřičitý).



Podle rovnic a), c), d) reagují také měď, olovo a stříbro.

Kovy s velmi slabými redukčními schopnostmi jako zlato, platina a paladium se dobře rozpouštějí v lučavce královské (směs konc. HCl a konc. HNO_3 v obj. poměru 3 : 1).

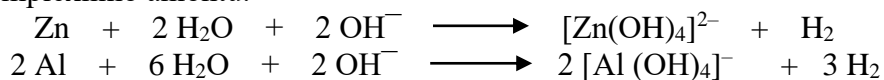


Paladium reaguje rovněž pomalu se zředěnou kys. dusičnou, s koncentrovanou o něco rychleji. Práškové osmium s konc. kyselinou dusičnou a s horkou konc. kyselinou sírovou. S kyselinou chlorovodíkovou nereaguje. Iridium a rhodium se nerozpouštějí v žádné z běžných kyselin, ani v lučavce královské.

Některé kovy, např. železo, hliník, chrom, nikl, jsou kyselinou dusičnou pasivovány (pravděpodobně tvorbou nerozpustné vrstvičky příslušného oxidu). Olovo se v kyselině sírové pokrývá vrstvičkou síranu PbSO_4 , která jej chrání před dalším účinkem kyseliny.

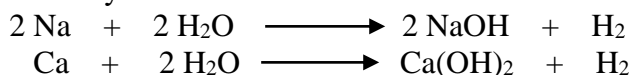
7) Reakce kovů s hydroxidy.

Některé kovy reagují s vodnými roztoky hydroxidů alkalických kovů a vytěsňují vodík. Tyto kovy se označují jako amfoterní (reagují zároveň s kyselinami) a z běžných, známějších kovů k nim patří např. hliník, zinek, berylium. Vznikající soli patří mezi komplexní sloučeniny, v nichž je kov součástí komplexního aniontu.



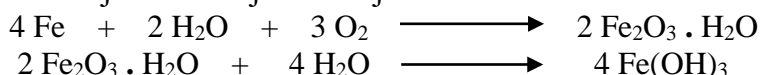
8) Reakce kovů s vodou.

Vodu rozkládají za normální teploty pouze ty kovy, které mají značný negativní E° , např. kovy alkalické a kovy alkalických zemin.



Některé kovy jako hořčík, hliník nebo berylium, které se pokrývají na vzduchu vrstvičkou oxidu, s vodou nereagují. Hořčík a hliník, pokud byly amalgamovány, reagují s vodou na příslušný hydroxid a vodík. U hořčíku probíhá oxidace vodou rovněž při zahřátí.

Voda prostá vzduchu (kyslíku) na železo za obvyčejné teploty téměř nepůsobí, protože se na něm utvoří vrstva oxidu železnatého FeO , která je chrání i při své malé tloušťce. Za přístupu vzduchu se však tvoří pórovitý hydratovaný oxid železitý $2 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, který se pozvolna mění na hydroxid železitý $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Oba děje znázorňují následující chemické rovnice:



Výše uvedený proces se označuje názvem koroze (rezivění) železa.

Některé reakce mají uplatnění v technické praxi. Např. významnou reakcí je reakce železa s vodní párou za zvýšené teploty



Touto reakcí se získává poměrně čistý technický vodík.

9) Tvorba slitin

Jako slitiny označujeme takové směsi, které vzniknou smísením dobře mísitelných tavenin dvou nebo více pevných látek a po ztuhnutí vytvoří kompaktní celek, který je homogenní nebo mikroskopicky heterogenní. Kovy v tuhém stavu se spolu mohou mísit neomezeně a vytvářet tzv. směsné krystaly (např. Au-Ag, Mo-W, Ni-Pd nebo Cu-Ni) nebo omezeně (např. Bi-Cd, Cu-Ag). Některé kovy nemohou slitiny vytvářet vůbec, neboť jsou už v kapalně fázi nemísitelné, např. Al-Pb nebo Zn-Pb).

Slitiny jsou klasickým příkladem tuhých roztoků. Jejich vlastnosti jsou odlišné od vlastností čistých složek. Mají proto značný význam v technické praxi. Příkladem význačnějších slitin jsou: *mosaz* (Cu + Zn), *bronz* (Cu + Sn), *liteřina* (Pb + Sb + Sn), *elektron* (Mg + Al), *dural* (Al + Cu + Mg + Mn), *Woodův kov* (Bi + Pb + Sn + Cd), jehož teplota tání je 66°C , Dewardovy slitiny (Cu, Al, Zn), používané často jako redukční činidla.

Samostatnou skupinu slitin tvoří tzv. *amalgamy*. Jsou to kapalné nebo pevné slitiny rtuti s některými kovy. Některé z nich, např. amalgamy sodíku a zinku, jsou důležitá redukční činidla.

Nejsnadněji tvoří amalgamy těžké kovy, zatímco lehčí kovy první přechodné řady (s výjimkou Mn a Cu) jsou ve rtuti nerozpustné.

10) Tvorba komplexních sloučenin.

Významnou vlastností většiny přechodných prvků (kovů vedlejších podskupin) je tvorba *komplexních* neboli *koordinačních* sloučenin. Kationty přechodných prvků jsou donory prázdných (vakantních) orbitalů a umožňují vznik koordinačně kovalentní vazby s ligandy (jednoduché nebo složité anionty, příp. neutrální molekuly jako donory volných elektronových párů). Ze základních prvků – kovů mají tuto vlastnost hliník, příp. berylium.

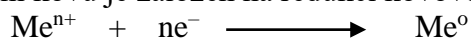
Komplexní sloučeniny mají význam v analytické chemii, při výrobě barviv a pigmentů, při změkčování vody, k potlačování katalytické aktivity iontů, při výrobě některých kovů apod.

D. Výskyt a výroba kovů.

Kovy se v přírodě vyskytují převážně ve sloučeninách, některé ryzí. Do druhé skupiny patří především kovy s vyšším, tedy kladnějším standardním redoxním potenciálem E° , např. Hg, Ag, Au, Pt a další. Přírodní sloučeniny kovů se označují názvem nerosty, horniny nebo rudy. Většina těchto nerostných surovin se musí před vlastním zpracováním upravit, aby vznikla tzv. průmyslová surovina. Ta je charakterizována zpravidla vyšším procentovým obsahem složky (kovu), dále vhodnou velikostí částic, vlhkostí, nižším obsahem škodlivých příměsí (tzv. hlušina) apod. Úpravy nerostných surovin se provádějí klasickými metodami, založenými především na fyzikálních vlastnostech nerostů (např. ryžování, flotace) nebo chemickými procesy (např. amalgamace, kyanizace, chlorace). Vedle těchto operací, jejichž účelem je zvýšení koncentrace surovinové složky a oddělení hlušiny, se uplatňují při úpravě nerostných surovin ještě další mechanické způsoby jako drcení a třídění, sušení, briketování a aglomerace.

Z hlediska chemického složení nerostů se jedná o více či méně složené sloučeniny, nejčastěji oxidy, sulfidy, chloridy, uhličitany, méně již sírany, fosforečnany, fluoridy nebo dusičnany. Podle povahy nerostu a doprovodné hlušiny se řídí i způsob výroby kovů. U kovů, vyskytujících se jako ryzí, je nutné jejich oddělení od doprovodných složek, které jsou přímo obsažené v nerostné surovině nebo vznikly její úpravou. Získaný surový kov je nutno dále vhodnými metodami dokonale přečišťovat. Čistota kovu podmiňuje jeho základní fyzikální i chemické vlastnosti a následné použití v praxi.

Obecný princip získávání kovů je založen na redukci kovového kationtu, který je složkou nerostu:



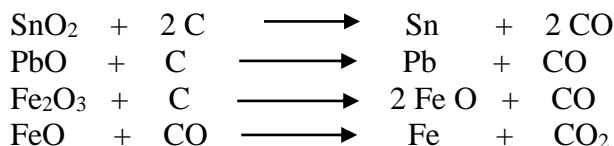
Způsob provedení redukce a volba vhodného redukčního činidla závisí na typu kovového kationtu a na chemické povaze nerostu.

Stručný přehled způsobů získávání kovů:

Kovy je možno získat těmito způsoby:

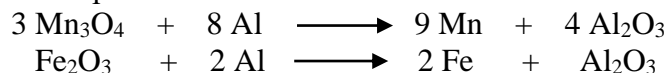
1) z oxidů redukcí

a/ *uhlíkem* (koks, antracit) nebo oxidem uhelnatým – tímto způsobem lze získat např. Pb, Sn, Zn, Bi, Fe a další.



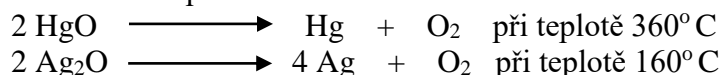
Uhlík jako redukční činidlo nelze použít při výrobě těch kovů, s kterými se slučuje a vytváří karbidy, příkladně Mn, Al, Ca a jiné.

b/ *hliníkem* (metoda se nazývá *aluminotermie*) – používá pro kovy s vysokým bodem tání a tehdy, když nelze použít uhlík nebo oxid uhelnatý. Nejčastěji se tak získává mangan, čisté železo a chrom, někdy stroncium a vápník.



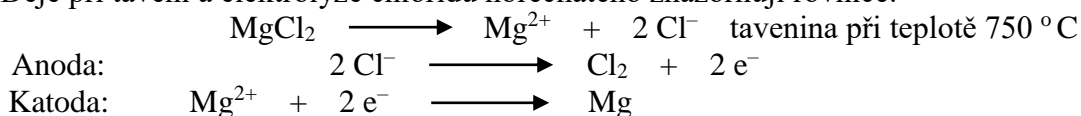
c/ *vodíkem* – tento způsob se uplatňuje jen ojediněle, např. při výrobě germania a wolframu.

d/ *tepelným rozkladem* – má malé uplatnění



2) elektrolytickou redukcí

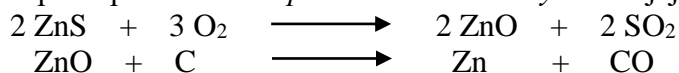
a) *tavenin oxidů, hydroxidů a chloridů* – používá se pro získávání kovů s negativní hodnotou E° (Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Al). Příměsi obsažené v tavenině často snižují její bod tání a zvyšují vodivost. Děje při tavení a elektrolýze chloridu hořečnatého znázorňují rovnice:



b) *vodných roztoků solí* – používá se pro získávání kovů přechodných s pozitivními nebo málo negativními hodnotami E° (např. Zn, Cu, Ag, Co, Ni, Cd, a další). Tento způsob se používá zejména při rafinaci kovů (přečišťování). Kovy získávají téměř 100% čistotu. Kromě toho lze tuto metodu použít k ochraně kovů proti korozi pokovováním (např. pozinkování, poniklování, pochromování atd.).

3) ze sulfidů

pražením za přístupu vzduchu a *převedením na oxidy* a dále jejich redukcí, např.

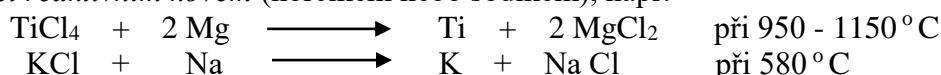


Podobně lze postupovat při výrobě olova.

4) z halogenidů

a) *elektrolytickou redukcí* – viz. výše odst. 2a

b) *redukcí reaktivním kovem* (hořčíkem nebo sodíkem), např.



Redukcí hořčíkem se získávají také Uran, zirkon, hafnium a berylium.

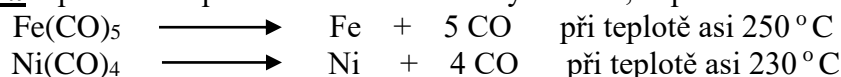
c) *termickým rozkladem* zejména jodidů na elektricky rozžhaveném wolframovém vlákne.



Kov připravený touto metodou je velmi čistý, a proto lze tento způsob použít k čištění surových, zejména těžkovatelných kovů.

5) z uhličitánů, síranů, případně ostatních solí – tyto se převádí na některý z výše uvedených typů sloučenin a další redukcí pak na čistý kov.

6) z karbonylů kovů – používá se pro získávání velmi čistých kovů, např. niklu nebo železa



Kovy	Nekovy
tvoří kovové krystaly s velkými koordinačními čísly a kovovou vazbou	tvoří molekulové krystaly se slabými van der Waalsovými silami nebo kovalentní krystaly
velká elektrická a tepelná vodivost	nevodiče a malá tepelná vodivost
vykazují termoiontovou a fotoelektrickou emisi	nevykazují termoiontovou a fotoelektrickou emisi
lesklé, mohou být leštěny	nelesklé
jsou kujné a tažné	křehké, nejsou kujné ani tažné
vysoké body tání a varu, velká hustota	nízké body tání a varu, nízká hustota
tvoří mnohé slitiny	mohou být minoritními složkami slitin
jsou elektropozitivní	jsou elektronegativní
v obvyklém oxidačním čísle tvoří zásadité nebo amfoterní oxidy	v obvyklém oxidačním čísle tvoří kyselé nebo neutrální oxidy
tvoří zásadité nebo amfoterní hydroxidy	tvoří oxokyseliny
tvoří tuhé iontové halogenidy	tvoří kapalné kovalentní halogenidy
většinou netvoří stálé hydridy	tvoří stálé, většinou plynné hydridy

Přehled kovů

I. Kovy I. – IV. hlavní podskupiny (prvky 1., 2., 13. a 14. skupiny)

1. Kovy I. hlavní podskupiny – kovy alkalické (prvky 1. skupiny).

Patří zde Li (lithium), Na (sodík), K (draslík), Rb (rubidium) a Cs (cesium); Fr (francium) mezi kovy alkalické neřadíme, je nestálý, radioaktivní. Elektronová konfigurace valenčních elektronů je ns^1 , kde n je číslo periody.

Výskyt v přírodě:

$LiAlSi_2O_6$ /minerál spodumen/

$NaCl$ /sůl kamenná/, $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ /trona/, $NaNO_3$ /chilský ledek/, $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$ /Glauberova sůl/, Na_3AlF_6 /kryolith/,

KCl /sylvin/, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ /karnalit/, $KCl \cdot MgSO_4$ /kainit/, $K_2SO_4 \cdot 2 MgSO_4$ /langbeinit/.

Výroba :

Lithium a sodík se vyrábí elektrolýzou tavenin chloridů při teplotě asi 500°C.

Draslík se získává redukcí roztaveného KCl sodíkem při teplotě asi 580 °C. Podobně se připravuje rubidium a cesium. K redukcí se používá vápník.

Použití :

Lithium se používá hlavně ve formě svých sloučenin.

Sodíku se využívá hlavně při výrobě titanu, zirkonu a jiných kovů redukcí jejich chloridů, k přípravě sloučenin jako Na_2O_2 , NaH , $NaNH_2$, $NaOR$ /alkoholáty, fenoláty/, na výrobu sodíkových lamp, kapalný sodík tvoří náplň v některých typech jaderných reaktorů.

Kovový draslík se používá na výrobu superoxidu draselného K_2O_4 , sloužícího jako náplň do dýchacích přístrojů.

Cesium se uplatňuje při výrobě cesiových fotočlánků.

Vlastnosti:

Alkalické kovy jsou kovy s malou hustotou a nízkými body tání a varu. Jsou měkké, dají se krájet nožem. Na čerstvém řezu stříbrolesklé. Na vzduchu jsou nestálé, reagují se vzdušnou vlhkostí a s CO_2 , proto se uchovávají v petroleji. Po chemické stránce jeví silné redukční účinky, které se zvyšují s rostoucím protonovým číslem /v PSP směrem shora dolů/. Těchto schopností se využívá k přípravě některých kovů. Alkalické kovy reagují s vodou na hydroxidy /silné louhy/, s alkoholy na alkoholáty, s kyslíkem na oxidy, peroxidy, s halogeny na halogenidy, se sírou na sulfidy. Těkavé soli kovů alkalických barví nesvítivý plamen Bunsenova kahanu: lithné – karmínově červeně, sodné – žlutě, draselné, rubidné a cesné – fialově. Těchto schopností lze využít v chemické analýze (spektrální analýza).

Sloučeniny – přehled použití:

– jsou bílé krystalické látky /pokud zbarvení není způsobeno aniontem/, velmi dobře rozpustné ve vodě. Výjimku tvoří $KClO_3$, dobře rozpustný jen za tepla. Hojně se vyskytují v přírodě, některé se těží, např. $NaCl$, $NaNO_3$.

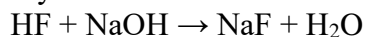
Hydroxid lithný $LiOH$ – používá se k adsorbci CO_2 v uzavřených prostorech /kosmické kabiny, ponorky/,

Monohydrát hydroxidu lithného $LiOH \cdot H_2O$ – příprava motorových maziv

Uhličitán lithný Li_2CO_3 – při výrobě porcelánu jako tavidlo ve smalttech a při výrobě speciálních bezpečnostních skel, při výrobě hliníku jako přísada do taveniny.

Hydrid lithný LiH – příprava vodíku, reakcí s $AlCl_3$ vzniká $Li[AlH_4]$, s B_2H_6 dává $Li[BH_4]$ – obě látky jsou důležitá redukční činidla v organické chemii.

Fluorid sodný NaF - je iontová sloučenina, krystalizuje v krychlové soustavě (jako chlorid sodný). NaF se připravuje neutralizací kyseliny fluorovodíkové nebo hexafluorkřemičité (H_2SiF_6) hydroxydem sodným nebo uhličitánem sodným.



Z roztoků obsahujících HF se fluorid sodný sráží jako NaHF₂, který při zahřívání uvolňuje HF a zbývá NaF.



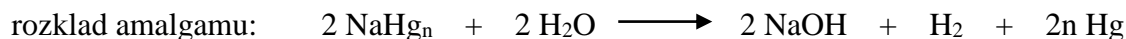
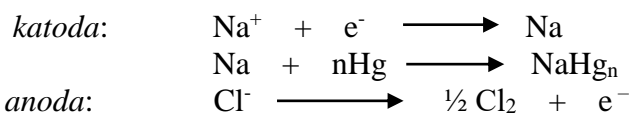
Ve zprávě z roku 1986 se světová roční spotřeba NaF odhaduje na několik milionů tun. Fluoridové soli slouží k posilování zubů tvorbou fluorapatitu, přirozené složky zubní skloviny. Fluorid sodný NaF je proto často obsažen jako složka zubních past (např. Glister) nebo ústních vod. Spolu s kyselinou hexafluorokřemičitou (H₂SiF₆) a její soli hexafluorokřemičitanem sodným (Na₂SiF₆) se používá také k fluorizaci vody. Fluorid sodný se používá také jako čisticí činidlo. Stejně jako další fluoridy nachází fluorid sodný použití při destilaci v organické syntéze.

Chlorid sodný NaCl – patří mezi nejdůležitější a nejužívanější suroviny. Používá se k výrobě volných složek, tj. sodíku a chloru, dále hydroxidu sodného NaOH, uhličitanu sodného Na₂CO₃, chlornanu a chlorečnanu sodného /NaClO a NaClO₃/, při výrobě mýdel, v potravinářském a konzervářském průmyslu, k posypu silnic. Velká naleziště se nachází v Polsku (aktuálně Kłodawa ve Velkopolském vojvodství, dříve Wieliczka, Bochnia, nyní známé jako muzea).

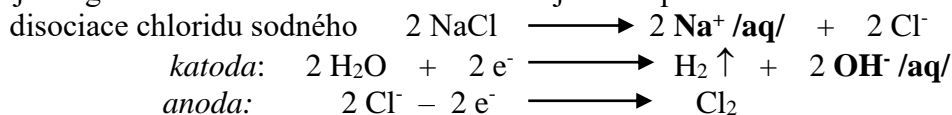
Hydroxid sodný NaOH – jeden z nejsilnějších a nejpoužívanějších hydroxidů (kromě KOH). Používá se k výrobě sodných solí, kovového sodíku, viskózního hedvábí, syntetických vláken a plastů, při výrobě celulózy a papíru, mýdel apod.

Výroba NaOH – z NaCl se provádí elektrolýzou solanky /asi 30% roztoku NaCl ve vodě/ v elektrolýzách:

- a) **s rtuťovou katodou** – kde vyloučený sodík se slučuje se rtutí na amalgam sodíku NaHg_n. Ten se po odvedení z elektrolýzéry rozkládá vodou na NaOH a vodík. Chemické děje znázorňují následující rovnice:



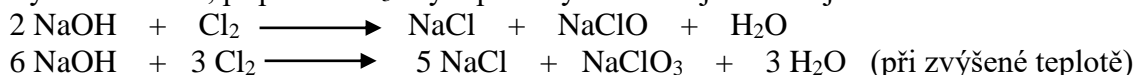
- b) **se železnou katodou /diafragmový způsob/** – anodový a katodový prostor je oddělen vhodnou přepónou /diafragmou/ z azbestu nebo plastu za účelem zabránění reakce mezi vznikajícím v prostoru železné katody hydroxidem sodným NaOH a chlorem Cl₂, který se vylučuje na grafitové anodě. Elektrochemické děje lze zapsat rovnicemi:



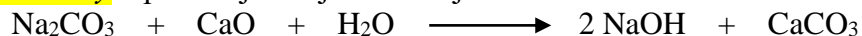
V roztoku zůstávají ionty Na⁺ a OH⁻. Konečným produktem je buď 40 – 50% vodní roztok nebo pevný hydroxid sodný.

Výše uvedený způsob výroby NaOH má z ekologických i ekonomických důvodů přednost před způsobem rtuťovým.

Vhodnou úpravou elektrolýzéry pro diafragmovou metodu a změnou pracovních podmínek lze vyrábět NaClO, příp. NaClO₃. Tyto procesy znázorňují následující chemické rovnice:



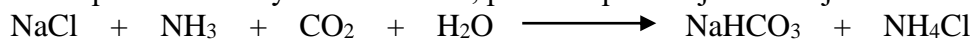
- c) **kaustifikací sody** – probíhající děj znázorňuje rovnice



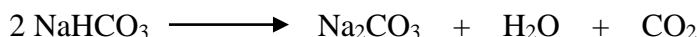
Z ekonomického hlediska nemá dnes tato metoda praktický význam.

Uhličitán sodný Na₂CO₃ – se vyrábí nejčastěji jako bezvodý uhličitán Na₂CO₃ /kalcinovaná soda/, monohydrát Na₂CO₃·H₂O a dekahydrát Na₂CO₃·10 H₂O /krystalová soda/. Soda má použití při úpravě vody /změkčování vody/, používá se k výrobě sodných solí, k výrobě skla, mýdel a pracích prášků, jako neutralizační činidlo, v potravinářském a farmaceutickém průmyslu.

Výroba sody se dnes provádí Solvayovou metodou, při které probíhají následující chemické děje:



Vzniklý hydrogenuhlíčan sodný NaHCO_3 se po odfiltrování kalcinací (zahřívání při 140 – 220 °C) převede na normální uhlíčan



Vedlejší produkt chlorid amonný NH_4Cl je zpět regenerován na amoniak



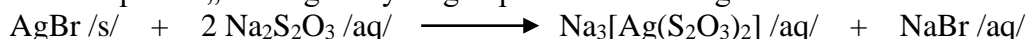
NH_3 a CO_2 se vrací do výroby. Obtížná likvidace vedlejších produktů, rostoucí cena amoniaku a možnost těžby minerálu trona $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ jsou důvody pro postupné omezování Solvayova způsobu výroby sody.

Síran sodný Na_2SO_4 – se používá v průmyslu papírenském a při výrobě skla, celulózy a detergentů.

Dusičnan sodný a draselný NaNO_3 , KNO_3 – dusičnan sodný (zvaný chilský ledek) a draselný – se používají jako dusíkatá hnojiva a oxidační činidla.

Dusitan sodný a draselný NaNO_2 , KNO_2 – vznikají tepelným rozkladem příslušných dusičnanů. Uplatňují se při výrobě azobarviv a dalších organických dusíkatých sloučenin, NaNO_2 dále jako inhibitor koroze a ke konzervování masa.

Pentahydrát thiosíranu (sírnatanu) sodného $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ – se používá jako ustalovač v černobílé fotografii, protože rozpouští „nezreagovaný“ AgBr po osvětlení fotografické emulze



Jeho reakce s jódem na tetrathionan ($\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$) je základem jodometrických stanovení v analytické chemii.



Sířičitan sodný Na_2SO_3 – se uplatňuje v papírenském průmyslu a jako redukční činidlo ve fotografii.

Peroxid sodný Na_2O_2 – je bělicí prostředek v textilním průmyslu, v papírnictví, při zpracování dřeva. Má silné oxidační účinky, při reakci s CO_2 uvolňuje kyslík /uplatnění v dýchacích přístrojích, v ponorkách; v kosmických lodích se používá lehčí Li_2O_2 /.

Mravenčan sodný HCOONa – vzniká reakcí NaOH a CO , zahříváním se rozkládá na vodík a oxalát /šťavelan/ sodný

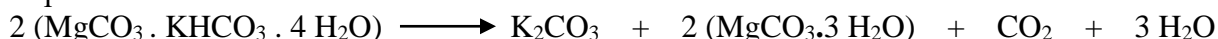


Fluorid sodný NaF se používá k fluoraci kuchyňské soli. Snižuje možnost vzniku zubního kazu. Jeho obsah odpovídá max. 250 mg fluoru na 1 kg soli.

Chlorid draselný KCl – je důležitým draselným hnojivem, používá se na výrobu KOH a kovového draslíku.

Hydroxid draselný KOH – se vyrábí podobně jako NaOH . Používá se jako elektrolyt v alkalických akumulátorech, dále na přípravu fosforečnanu draselného pro tekuté prací prostředky, na výrobu draselných solí a při výrobě pryže.

Uhlíčan draselný K_2CO_3 /tzv. potaš/ – se **nedá** vyrobit podobně jako soda. Získává se proto reakcí KOH s CO_2 nebo tzv. Engelovou metodou. Zde se CO_2 se zavádí do suspenze trihydrátu uhlíčitanu hořečnatého v roztoku KCl . Vyloučena sůl o složení $\text{MgCO}_3 \cdot \text{KHCO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ se při teplotě asi 60°C rozkládá podle rovnice

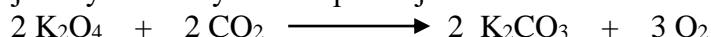


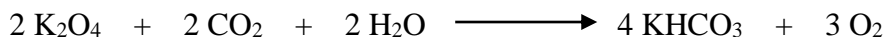
Uhlíčan draselný se používá při výrobě skla, porcelánových výrobků, textilních barviv a pigmentů.

Dusičnan draselný KNO_3 – je silné oxidační činidlo užívané hlavně při výrobě střelného prachu a v pyrotechnice.

Manganistan draselný KMnO_4 – se jako silné oxidační činidlo používá v analytické chemii (manganometrie) a při výrobě sacharínu (umělé sladidlo).

Superoxid draselný K_2O_4 – vzniká přímým spalováním draslíku, podobně jako Na_2O_2 je velmi silným oxidačním činidlem a zdrojem kyslíku v dýchacích přístrojích





Bromid draselný KBr – se používá v organických syntézách a k výrobě AgBr.

Chlorečnan draselný KClO₃ – je důležitým oxidačním činidlem při výrobě zápalek a výbušnin.

Jodičnan kraselný KIO₃ se používá k jodaci kuchyňské soli. Obsah této soli odpovídá $27 \pm 7 \text{ mg I}_2$ na kilogram soli. Jod podporuje správnou funkci štítné žlázy a tvorbu hormonu trijodtyrosinu, ovlivňujícího mj. látkový metabolismus.

Analytické vlastnosti.

Barvení plamene: pro důkaz využíváme rozdílné bavení plamene solemi alkalických kovů: sodné (Na⁺) – intenzivně žlutě, draselné (K⁺) – světle fialově, lithné (Li⁺) – intenzivně karmínově, rubidné (Rb⁺) – fialově a cesné (Cs⁺) – modře.

Ionty sodné – antimoničnan draselný K[Sb(OH)₆] sráží v neutrálním nebo slabě alkalickém prostředí bílý antimoničnan sodný.

– uranyl-acetát zinečnatý UO₂Zn(ac)₄ nebo hořečnatý UO₂Mg(ac)₄ sráží v neutrálním nebo slabě kyselém prostředí žlutý krystalický NaZn(UO₂)₃(ac)₉·9 H₂O nebo NaMg(UO₂)₃(ac)₉·9 H₂O. (ac = zbytek kyseliny octové CH₃COO⁻).

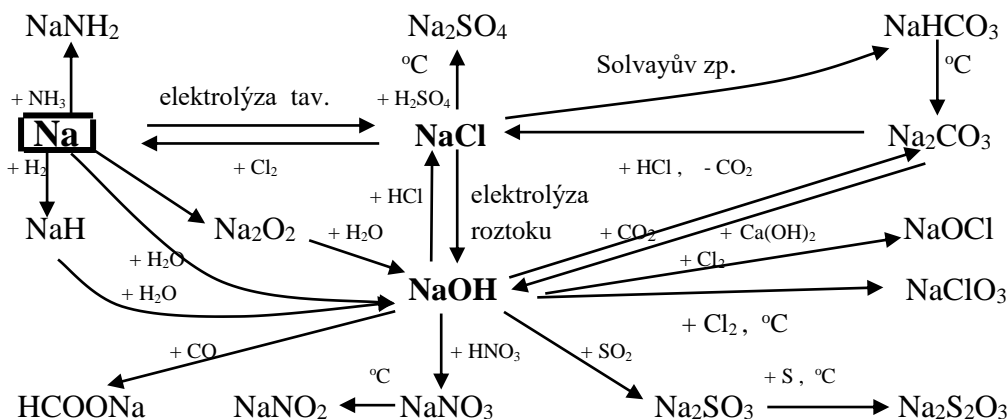
Ionty draselné – kyselina fluorokřemičitá sráží bílý rosolovitý fluorokřemičitan draselný K₂SiF₆.

– kyselina chloristá sráží bílý chloristan draselný KClO₄.

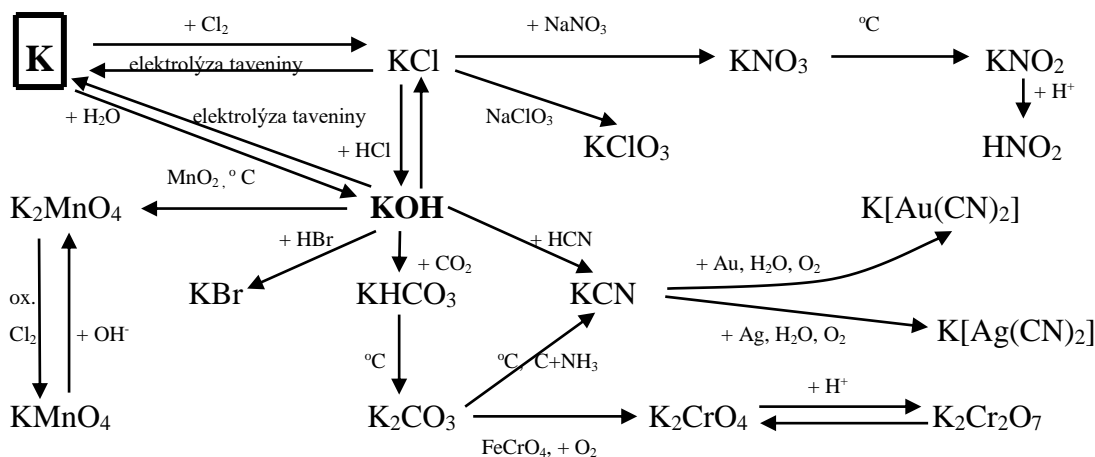
– hexanitrokobaltitan sodný Na₃[Co(NO₂)₆] sráží v neutrálním nebo kyselém prostředí žlutou sraženinu sodno-draselné soli K₂Na[Co(NO₂)₆].

Ionty lithné – hydrogenfosforečnan sráží bílý fosforečnan lithný Li₃PO₄.

Rozpustnost ve vodě – špatně rozpustné především chloristany, chloroplaticitany, fluorokřemičitany a fluorboritany rubidné a cesné.



Reakce sodíku a jeho sloučenin.



Reakce sodíku a draslíku a jejich sloučenin.

2. Kovy II. hlavní podskupiny – hořčík a kovy alkalických zemin (prvky 2. skupiny).

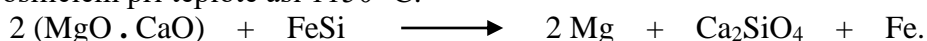
Patří zde hořčík Mg (magnesium), dále vápník Ca (calcium), stroncium Sr (stroncium), barium Ba (barium) a radioaktivní rádiu (Ra). Elektronová konfigurace valenčních elektronů je ns^2 , kde n je číslo periody.

Výskyt v přírodě:

$MgCO_3$, $CaCO_3$ /dolomit/, $MgCO_3$ /magnezit/, $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$ /epsonit/, Mg_2SiO_4 , $FeSiO_4$ /olivín/ a řada dalších, složitějších křemičitanů hořečnatých /mastek, granáty, azbest, slída apod./, $CaCO_3$ /vápenec, křída, mramor, kalcit, aragonit, islandský vápenec/, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ /sádrovec/, $3Ca_3(PO_4)_2$. CaF_2 /fluoroapatit/, CaF_2 /fluorit, kazivec/, $SrSO_4$ /celestit/, $SrCO_3$ /stroncianit/, $BaSO_4$ /baryt/.

Výroba:

Hořčík se získává elektrolýzou taveniny chloridu hořečnatého $MgCl_2$ při teplotě 750 °C. nebo redukcí ferrosiliciem při teplotě asi 1150 °C.



Ostatní kovy se vyrábí elektrolýzou tavenin příslušných chloridů, Sr a Ba také aluminotermicky.

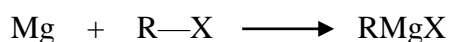
Vlastnosti:

Kovy 2. hlavní podskupiny mají podobné fyzikální i chemické vlastnosti jako kovy alkalické. Relativně stálý na vzduchu je hořčík. Těkavé sloučeniny vápníku, stroncia a baria barví nesvítlivý plamen Bunsenova kahanu: soli Ca^{2+} cihlově červeně, Sr^{2+} karmínově a Ba^{2+} žlutozeleně.

Použití:

Hořčík je nejlehčím konstrukčním materiálem, základní složkou slitin jako dural, mangalium, elektron apod.

V současné době se používá hořčík k výrobě organohořečnatých sloučenin, které se uplatňují v organických syntézách. Připravují se přímým slučováním hořčíku s alkyhalogenidy v éterickém prostředí



Vzniklé alkylmagneziuhalogenidy jsou známy pod názvem Grignardova činidla. /Victor Grignard žil v letech 1871 – 1935 a v r. 1912 obdržel Nobelovu cenu za chemii/.

Hořčík a vápník ve formě kationtů jsou velmi důležité pro správný růst a vývoj rostlin a živočichů. Zapojují se do biochemických procesů / Ca^{2+} – tvorba kostí a zubů, udržování srdečního rytmu a srážlivosti krve, Mg^{2+} – aktivátor enzymů, převod nervových impulzů, stahování svalů, metabolismus cukrů atd./ Hořčík je dále součástí porfyrinových komplexů a uplatňuje se při fotosyntéze. Vápník, stroncium a barium mají ještě ojedinělý význam při úpravě některých kovů a při výrobě speciálních slitin.

Sloučeniny – přehled a použití:

– jsou většinou bílé krystalické látky, rozpustné ve vodě. Nerozpustné jsou normální uhličitany, sírany, fosforečnany a šťavelany kovů alkalických zemin, hydrogensoli jsou rozpustné.

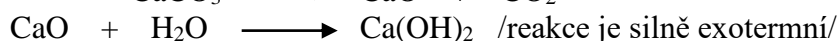
Oxidy – bílé látky s vysokými body tání, reagují s vodou na hydroxidy. Připravují se tepelným rozkladem uhličitánů.

Oxid vápenatý CaO /pálené vápno/ se vyrábí průmyslově ve vápenkách zahříváním vápence při teplotách okolo 900°C. Používá se ve stavebnictví na výrobu hašeného vápna, tj. hydroxidu vápenatého $Ca(OH)_2$.

Pálení vápna



Hašení vápna

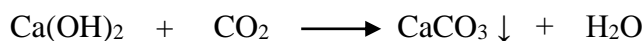


Oxid hořečnatý MgO se používá na výrobu žáruvzdorných materiálů na vyzdívku komínů a vysokých pecí. Spolu s $MgCl_2$ tvoří hmotu zvanou Sorelův cement a používanou v technice jako tmel kovů a skla, ve stavebnictví na výrobu tzv. xylolitových materiálů /např. krytina na podlahy/.

Hydroxidy – bílé krystalické látky, málo rozpustné ve vodě.

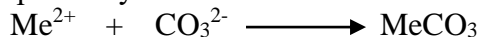
Hydroxid hořečnatý $Mg(OH)_2$ – slabší hydroxid, ve vodě nerozpustný.

Hydroxid vápenatý $Ca(OH)_2$ – technický se používá na výrobu malty / směs vody, písku a hašeného vápna/. *Tvrdnutí malty* (a zároveň důkaz CO_2) znázorňuje rovnice



Čirý nasycený roztok Ca(OH)_2 ve vodě se nazývá *vápenná voda*, jeho bílá emulze je *vápenné mléko*. Spolu s oxidem vápenatým patří hydroxid vápenatý mezi klíčové chemikálie chemického, metalurgického a stavebního průmyslu.

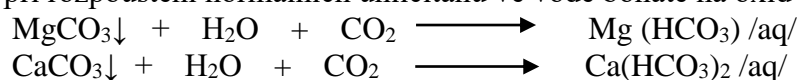
Uhličitany /normální/ kovů alkalických zemin – jsou tuhé, bílé, ve vodě nerozpustné sloučeniny. Vznikají srážením z roztoků příslušných solí



Uhličitán vápenatý CaCO_3 se jako přírodní surovina /vápenec v různých modifikacích/ používá jako stavební materiál /mramor/, na výrobu páleného vápna a cementu. Speciálně jemně srážený velmi čistý CaCO_3 se používá při výrobě kvalitního papíru, ve farmaceutickém průmyslu, jako plnivo pryže, při výrobě plastů apod.

Hydrogenuhlčitany – jsou ve vodě rozpustné, zahříváním (odpařováním vody) se mění zpět na normální uhličitany.

Hydrogenuhlčitán hořečnatý a vápenatý $\text{Mg(HCO}_3)_2$ a $\text{Ca(HCO}_3)_2$ jsou obsaženy v minerálních vodách, kam se dostaly při rozpouštění normálních uhličitánů ve vodě bohaté na oxid uhličitý



Hydrogenuhlčitany způsobují tzv. přechodnou tvrdost vody, kterou lze odstranit převařením /opačná reakce k tvorbě hydrogenuhlčitánů/. Stejný děj probíhá, ovšem mnohem pomaleji, v přírodě při tvorbě krasových útvarů.

Ostatní sloučeniny

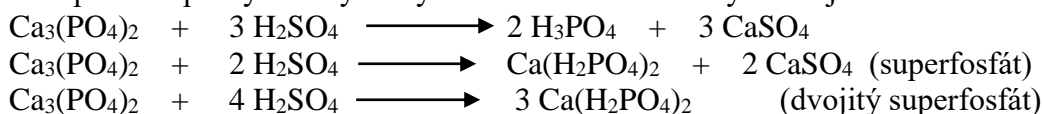
Heptahydrát síranu hořečnatého $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – tzv. hořká sůl, je obsažen v některých minerálních vodách /šaratica/, má průjmové účinky. Ve vodě je více rozpustný než sírany kovů alkalických zemin.

Hexahydrát fosforečnanu hořečnatého-amonného $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – vzniká srážením iontů Mg^{2+} ionty PO_4^{3-} v amoniakálním prostředí jako bílá látka. /viz též kap. Fosfor/.

Chloristan hořečnatý $\text{Mg(ClO}_4)_2$ – se používá jako sušidlo.

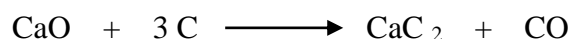
Dihydrát síranu vápenatého $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /sádrovec/ – přechází při teplotách 150 až 165°C na hemihydrát síranu vápenatého $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ zvaný *sádra*. Ta se používá ve stavebnictví, lékařství, sochařství apod. Síran vápenatý způsobuje v přírodní vodě tzv. trvalou tvrdost vody, která se odstraňuje např. přidáním sody.

Fosforečnan vápenatý $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – se v přírodě vyskytuje jako minerál *fosforit*. Jeho reakce s kyselinou sírovou se používá při výrobě kyseliny fosforečné a fosforečných hnojiv.



Fosforečnan vápenatý je základní složkou jiného hnojiva tzv. Thomasovy moučky /směs $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ + CaO + Ca_2SiO_4 /.

Karbid /acetylid/ vápenatý CaC_2 je tmavošedá pevná, tvrdá látka. Připravuje se z CaO reakcí s uhlíkem /koksem/



S vodou reaguje na acetylen, který je výchozí surovinou četných organických syntéz, např. výroba butadienu, benzenu, kyseliny octové, syntetického lihu apod.



Chlorid vápenatý CaCl_2 krystaluje nejčastěji se 6 molekulami vody, které zahříváním ztrácí a za normálních podmínek opět samovolně váže ze vzduchu. Používá se proto k vysoušení plynů jako náplň do exikátorů. Roztok CaCl_2 se používá jako solanka v chladicích zařízeních, k postřiku dálnic a dláždění při sněžení a náledí, do betonových směsí apod.

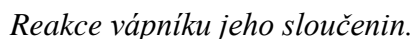
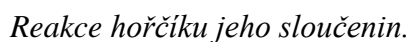
Chloridy a dusičnany ostatních kovů alkalických zemin jsou rozpustné ve vodě, slouží k přípravě příslušných solí.

Síran barnatý BaSO_4 je ve vodě prakticky nerozpustný. Na rozdíl od jiných solí barnatých není proto jedovatý. V lékařství se používá při rentgenování žaludků a střev /pohlcuje RTG záření/.

Hořčík – ionty hořečnaté Mg^{2+} se sráží fosforečnanem sodným v amoniakálním prostředí jako bílý NH_4MgPO_4 , který žiháním přechází na $Mg_2P_2O_7$ /viz kap Fosfor/.

Jinak se dokazují jako dvojmocné kationty. S uhličitany vznikají bílé sraženiny příslušných uhličitánů, s ionty síranovými bílé sraženiny odpovídajících síranů, s ionty šťavelanovými $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ bílé sraženiny šťavelanů /oxalátů/. *Rozpuštěnost síranů klesá s rostoucím protonovým číslem kovu, u šťavelanů ve stejném směru stoupá.*

Ionty Ba^{2+} reagují v neutrálním prostředí pouze s $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ za vzniku žlutého BaCrO_4 .



Hliník je dominantním představitelem kovů 3. hlavní podskupiny. Následuje po boru (nekov, viz nekovy) a předchází galiu, indiu a thaliu. Jejich elektronová konfigurace valenčních elektronů je ns^2np^1 , tedy celkem 3 valenční elektrony.

53

Výskyt v přírodě:

Al_2O_3 – korund /odrudy: *rubín* – červený (znečist. Cr^{3+}), *safir* – modrý (znečištěný Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+}), *smaragd* – zelený, *ametyst* – fialový, *topas* – žlutý.

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – bauxit /hydratovaný oxid hlinitý s proměnlivým množstvím vody/.

$\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ – kryolith neboli hexafluorohlinitan sodný.

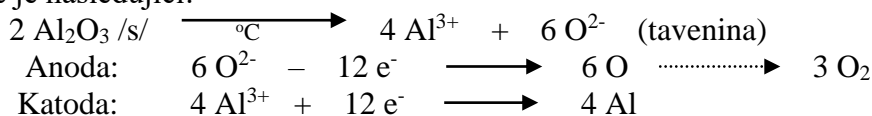
Hlinitokřemičitany jsou známy pod názvem

– *živce* / KAlSi_3O_8 – ortoklas, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – albit, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ – anortit/,

– *slidy*, *zeolity* apod., *jíly* a *kaolíny*, které vznikají větráním živců (např. kaolinit $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),

– *hlíny* jsou jíly znečištěné pískem, Fe_2O_3 apod.

Výroba: surovinou je bauxit, který se mechanicky upravuje a převede na čistý oxid hlinitý. Ten se rozpustí v roztaveném kryolithu $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ s přísadou CaF_2 a AlF_3 (pro lepší tavitelnost směsi) a tavenina se při teplotě asi 950°C podrobí elektrolýze. Na katodě se vylučuje kapalný hliník, na anodě kyslík, příp. oxidy uhlíku, jsou-li elektrody uhlíkové). Zjednodušený zápis procesů při elektrolýze je následující:



Použití hliníku: vyplývá z vlastností – je lehký, netoxický, má velkou tepelnou i elektrickou vodivost, je odolný vůči korozi, je nemagnetický, nejiskří, jeho slitiny mají vysokou mechanickou pevnost a jsou pevné i v tahu. Používá se proto na výrobu varných nádob, kuchyňského nádobí, cisteren, elektrických kabelů, dále jako konstrukční materiál ve stavebnictví, v letectví a kosmonautice, na výrobu řady slitin a v obalové technice (alobal). Redukčních schopností hliníku za zvýšených teplot se využívá při výrobě některých, zejména těžkovytavitelných kovů z jejich oxidů, např. železa, chromu, manganu apod. Metoda se označuje názvem **aluminotermie**.

Reakci s vodíkem a kovovým lithiem dává komplexní hydrid $\text{Li}[\text{AlH}_4]$. (viz níže)

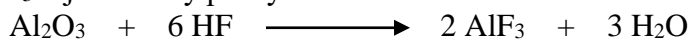


Sloučeniny – přehled a použití:

Tetrahydridohlinitan lithný $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ – všestranné hydrogenační a redukční činidlo anorganických i organických látek, používá se hojně v organické syntéze. V poslední době se nahrazuje lacinějšími a bezpečnějšími organohliníty, např. Bu_2AlH . / $\text{Bu} \equiv \text{C}_4\text{H}_9$ – butyl/.

Oxid hlinitý Al_2O_3 – se vyskytuje jako minerál korund a smrek (zrnitá forma korundu, znečištěna Fe_2O_3 a SiO_2). Korund je velice tvrdý (9. stupeň Mohsovy stupnice tvrdosti), vysoký bod tání (2045°C), je chemicky netečný a má dobré izolační vlastnosti. Používá se k výrobě kovového hliníku, jako brusný materiál, na výrobu žárovzdorných hmot a keramiky. Velké krystaly zbarvené nečistotami iontů kovů jsou ceněny jako drahokamy.

Fluorid hlinitý AlF_3 – je důležitý při výrobě hliníku. Získává se reakcí



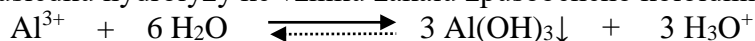
Chlorid hlinitý AlCl_3 – připravuje se přímou syntézou, má použití jako katalyzátor při Friedel – Craftsově syntéze v organické chemii.

Krystalický síran hlinitý $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ – se používá v papírenském (jako plnidlo) a textilním průmyslu, při úpravě vody, v kožedělném průmyslu apod. Se sírany typu M_2SO_4 , kde M je Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ag^+ a Ti^+ vytváří podvojně sírany o vzorci $\text{M}^1\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, tzv. kamence. Všechny krystalizují v krychlové soustavě a jsou proto *izomorfní*. Mezi nejznámější kamence patří kamenec hlinito-draselný $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Další velká skupina kamenců vzniká náhradou hliníku jinými trojmocnými kationty jako Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Ti^{3+} a jiné.

Soli hlinité, odvozené od *silných* kyselin, jsou ve vodě dobře rozpustné. Jejich vodné roztoky obsahují komplexní kationty $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, mají zřetelně kyselý charakter a při reakci s vodou podléhají acidobázické reakci



Často dochází v důsledku hydrolyzy ke vzniku zákalu způsobeného koloidním Al(OH)_3

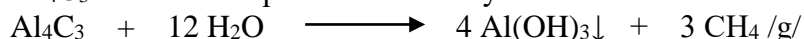


Vznikající Al(OH)_3 při koagulaci strhává drobné nečistoty, vytváří dobře sedimentovatelné vločky. Toho se využívá při tzv. *číření* vody, procesu, který se provádí při úpravě vody. Podobně lze použít i soli Fe^{3+} .

Hlinité soli slabých kyselin podléhají značné hydrolyze a velmi obtížně se připravují.

Octan hlinitý $\text{Al(CH}_3\text{COO)}_3$ – se připravuje reakcí síranu hlinitého s octanem barnatým nebo olovnatým. Po oddělení sraženiny příslušného síranu se z vodného roztoku zvolna vylučuje sraženina hydroxidu hlinitého a zásaditého octanu hlinitého. Roztoky octanu hlinitého, obsahující zásaditý octan hlinitý, se používají v lékařství jako obklady na otoky, jako desinfekční prostředek a antiseptikum, dále v barvířství jako mořidlo na bavlnu.

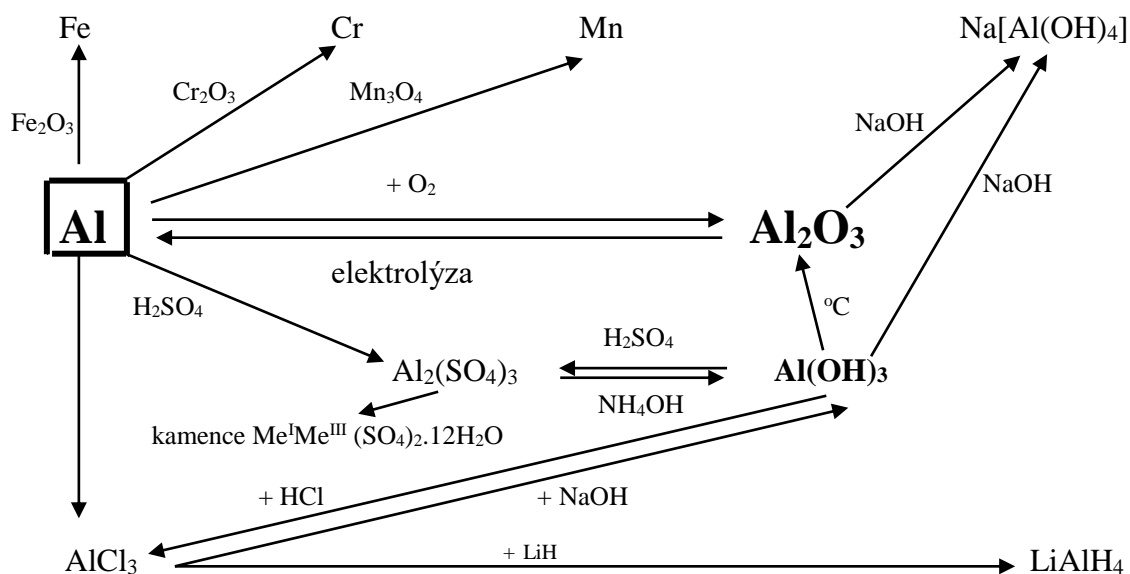
Karbid hlinitý Al_4C_3 – rozkládá teplou vodu na čistý metan



Analytické vlastnosti.

Al^{3+} ionty reagují s hydroxidy alkalických kovů za vzniku bílé sraženiny hydroxidu hlinitého, rozpustného v nadbytku hydroxidu. Vzniká tetrahydroxohlinitý komplex.

Specifickým činidlem je lihový 1% roztok alizarinu, který v amoniakálním prostředí dává fialové až červené sraženiny. Důkaz provádíme tak, že na filtrační papír nakápneme kapku zkoumaného roztoku a činidla a přidržíme nad otevřenou láhví s amoniakem. Alizarin se zbarví v párách amoniaku fialově. Párami kyseliny octové se temně fialové zbarvení změní na červené.



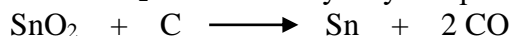
Reakce hliníku a jeho sloučenin.

4. Kovy IV. hlavní podskupiny – cín Sn – Stannum, olovo Pb – plumbum (prvky 14. skupiny).

Výše uvedené prvky jsou umístěny ve 4. hlavní podskupině PSP. Na rozdíl od dalších prvků této skupiny – germania Ge, který se chová jako polokov, dále uhlíku C a křemíku Si – typických nekovů, se cín a olovo jeví jako prvky kovového charakteru. Všechny mají konfiguraci valenčních elektronů. $ns^2 np^2$. Pro cín je $n = 5$, pro olovo je $n = 6$.

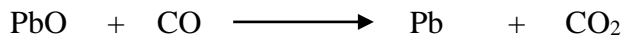
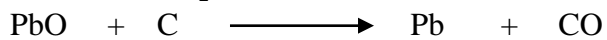
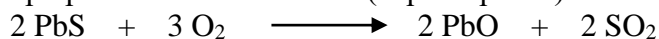
Výskyt v přírodě: SnO_2 – kassiterit (cínovec), PbS – galenit, PbSO_4 – anglezit, PbCO_3 – cerussit

Výroba: a/ cínu – redukcí SnO_2 uhlíkem za vysokých teplot

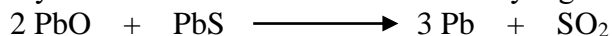


Získaný cín se čistí tavením a oxidací příměsí /hlavně železa/ kyslíkem. Značné množství cínu se získává zpracováním odpadního cínového materiálu.

b/ olova – obvykle redukcí z PbS. Ten se nejprve koncentruje z chudých rud pěnovou flotací jako PbO a po přidání koksu a tavidla (např. vápence) redukuje v šachtové peci:



Redukci pražené rudy uhlíkem lze nahradit redukcí čerstvým galenitem

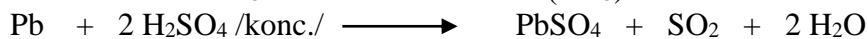
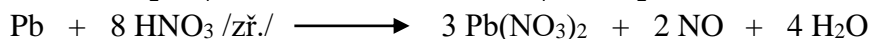
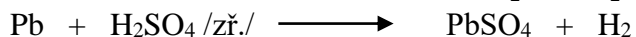
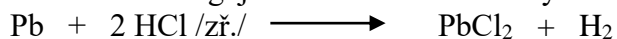


Vzniklé olovo je silně znečištěné jinými kovy (Cu, Ag, Au, Zn, Sn, Sb, a jiné), proto se musí dalšími postupy čistit.

Laboratorně lze olovo připravit:

- pražením směsi oxidu olovnatého PbO a sulfidu olovnatého PbS, (vzniklý SO₂ odbarvuje roztok KMnO₄),
- redukcí roztoků Pb²⁺ solí kovovým zinkem,
- tepelným rozkladem vinanu nebo šťavelanu olovnatého; vzniklé olovo je pyroforické.

Vlastnosti: kovové olovo je měkký, šedobílý kov. Patří mezi těžké kovy. Za zvýšené teploty reaguje se zředěnou kyselinou chlorovodíkovou a sírovou za vzniku příslušných solí a uvolnění vodíku. Zř. kyselinou dusičnou redukuje na oxid dusnatý NO, s konc. vzniká oxid dusičitý NO₂, s konc. kyselinou sírovou reaguje na síran a oxid sišičitý.



Použití: Cín se zřídka používá jako čistý kov, běžné je jeho použití v obalové technice (staniolové folie, pocínované plechy) a na výrobu slitin. Pocínováním ocelových plechů vzniká netoxický, antikorozní povlak /výroba plechovek k distribuci piva a ostatních nápojů, výroba konzervových obalů/. Ze známých slitin jsou to hlavně klempířská pájka (Sn+Pb) a bronz (Cu+Sn).

Olovo jako volný kov má rovněž omezené použití, např. odstínění prostor s radioaktivním nebo RTG zářením, výroba Pb akumulátorů. Větší část vyrobeného olova se spotřebuje na výrobu slitin, např. pájky, snadno tavitelné slitiny, ložiskové kovy, liteřina.

Sloučeniny – přehled a použití:

Cín a olovo tvoří sloučeniny v oxidačním stupni IV a II. Jejich stálost je odlišná. Sloučeniny Sn^{IV} – ciničité jsou stálejší než sloučeniny Sn^{II}, které se snadno oxidují a mají redukční schopnosti. Ze sloučenin olova jsou stálejší naopak sloučeniny olovnaté - Pb^{II}. Všechny sloučeniny olova jsou více či méně jedovaté, což často omezuje jejich praktické použití.

Význačnou vlastností cínu i olova a jejich některých sloučenin (oxidů, hydroxidů) je jejich amfoterní charakter.

Sloučeniny cínu:

Fluorid cínatý SnF₂ – součást zubní pasty a zubních přípravků, zabraňuje demineralizaci zubů a omezuje vývoj zubního kazu. Má antibakteriální a také protizánětlivý účinek. Není však schopen chránit proti rozvoji zubního kazu tak jako fluorid sodný, který se proto používá daleko častěji.

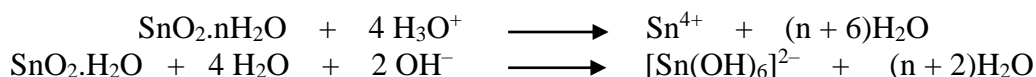
Chlorid cínatý SnCl₂ – běžné mírné redukční činidlo v H⁺ prostředí. Dihydrát se používá ke galvanickému pokovování, při postříbřování zrcadel a pokovování plastů. Vzniká přímou reakcí cínu s plynným HCl za zvýšené teploty. S chlorem tvoří zvolna SnCl₄.

Chlorid ciničitý SnCl₄ – se připraví přímým slučováním cínu s chlorem. V podobě pár se používá při výrobě láhví k jejich tvrzení a při povrchové úpravě skel. Používá se dále jako katalyzátor při

Friedel-Craftsových heterogenních alkylací, acylací a cyklizací. Podléhá hydrolyze a vzniká bílý hydratovaný $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Oxid cínatý SnO – je znám v několika modifikacích. Hydratovaný SnO vzniká hydrolyzou Sn^{2+} solí, bezvodý termickým rozkladem šťavelanu cínatého nebo zahřátím hydratované formy. SnO je amfoterní. Reakcí s kyselinami poskytuje cínaté soli, účinkem roztoků hydroxidů alkalických kovů vznikají rozpustné cínatany s komplexními ionty $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$. Ty se používají jako silná redukční činidla, protože cínaté sloučeniny mají velký sklon přecházet na sloučeniny ciničité.

Oxid ciničitý SnO_2 – vzniká pražením SnO na vzduchu /asi 300°C /. Ve vodě, v kyselinách a hydroxidech je nerozpustný. Snadno reaguje s taveninami hydroxidů alkalických kovů a vznikají ciničitany obecného složení $\text{M}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ nebo $\text{M}_2[\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$. Hydratovaný $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ je amfoterní a označuje se jinak jako tzv. kyselina α -ciničitá, kterou lze vysrážet přidáním kyseliny k ciničitanu. Její amfoterní povahu znázorňují reakce:



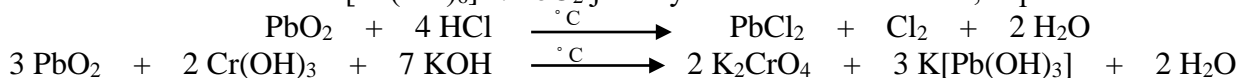
Vedle této kyseliny je ještě známá kyselina β -ciničitá, nerozpustná v kyselinách. Vzniká reakcí cínu s konc. kyselinou dusičnou.

Oxid ciničitý se používá při výrobě glazur a emailů, skel a jako heterogenní katalyzátor.

Sulfid ciničitý SnS_2 – v podobě zlatožlutých šupinek pod názvem „musivní zlato“ (aurum mosaicum) se používá pro mozaikové práce a ke zlacení „cínového bronzů“.

Sloučeniny olova:

Oxid olovičitý PbO_2 – je obvykle kaštanové barvy. Vzniká např. oxidací Pb_3O_4 kys. dusičnou a při vysokých tlacích může být černý. Podobně jako PbO reaguje s taveninami hydroxidů alkalických kovů za vzniků olovočitanů $[\text{Pb}(\text{OH})_6]^{2-}$. PbO_2 je silným oxidačním činidlem, např.



Oxid olovičitý nachází uplatnění při výrobě chemikálií, barviv, zápalek, a pyrotechnického materiálu. Zahříváním s vhodnými kovovými oxidy, hydroxidy nebo solemi oxokyselin vznikají smíšené oxidy typu $\text{PbO}_2 \cdot \text{M}^{\text{II}}\text{O}$ čili $\text{M}^{\text{II}}\text{PbO}_3$ nebo $\text{PbO}_2 \cdot 2\text{M}^{\text{II}}\text{O}$ čili $\text{M}_2^{\text{II}}\text{PbO}_4$, které mají uplatnění v technologii a průmyslu barviv. CaPbO_3 příkladně nahrazuje Pb_3O_4 .

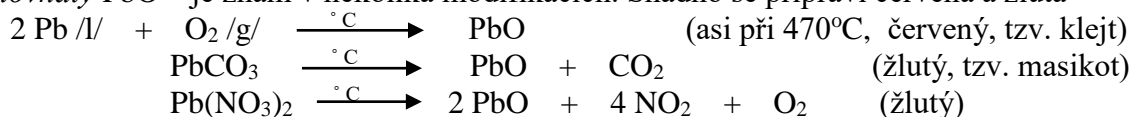
Oxid olovnato-olovičitý Pb_3O_4 – se jinak formuluje jako olovičitan olovnatý Pb_2PbO_4 . Ve značném měřítku se používá jako antikoroziční nátěr na železo a ocel pod názvem minium, k výrobě vitrážového skla, keramických glazur, jako aktivátor, vulkanizační prostředek a pigment pro přírodní a syntetické kaučuky. Vzniká zahříváním PbO_2 na vzduchu při teplotě asi 370°C .

Hydroxid olovnatý $\text{Pb}(\text{OH})_2$ – se připraví srážením Pb^{2+} solí alkalickým hydroxidem. Je amfoterní a v nadbytku alkalického hydroxidu se rozpouští na olovnatan.

Chlorid olovnatý PbCl_2 – bílá krystalická látka, nerozpustná ve studené, rozpustná v teplé vodě (rozdíl od chloridu stříbrného nebo síranu olovnatého - využití při důkazu).

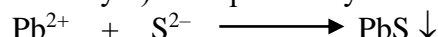
Jodid olovnatý PbI_2 – žlutá, ve studené vodě nerozpustná látka. Rozpouští se opět při zahřátí.

Oxid olovnatý PbO – je znám v několika modifikacích. Snadno se připraví červená a žlutá



PbO je rovněž amfoterní. S kyselinami dává olovnaté soli, s hydroxidy alkalických kovů vznikají olovnatany, obsahující komplexní ionty $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$. Používá se hlavně na výrobu optického skla, glazur a skelných emailů, na výrobu olovených akumulátorů, pigmentů a tzv. smíšených oxidů (např. $\text{PbO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{PbO} \cdot \text{TiO}_2$), které mají význačné ferromagnetické, příp. ferroelektrické vlastnosti.

Sulfid olovnatý PbS – je ve vodě nerozpustný a vzniká srážením Pb^{2+} solí s ionty sulfidovými (se sulfanem nebo sulfidem amonným) nebo přímou syntézou jako černá sraženina



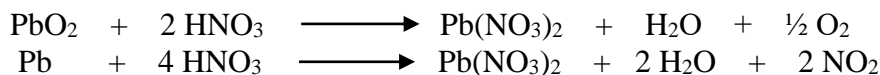
Zásaditý uhličitan olovnatý $\text{Pb(OH)}_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$ – je znám pod názvem olověná běloba. Používá se jako bílá malířská barva s vynikajícími krycími schopnostmi. Nevýhodou je, že na vzduchu časem tmavne, což se projevuje černáním bílých míst na obrazech (důsledek přítomnosti sirovodíku ve vzduchu, vzniká černý PbS). Renovace těchto černých míst na starých obrazech se provádí jemným potíráním postižených plošek roztokem peroxidu vodíku. Využívá se tak schopnosti H_2O_2 oxidovat černý PbS na bílý PbSO_4 . Dnes se olověná běloba nahrazuje oxidem titaničitým TiO_2 . Zásaditý uhličitan olovnatý se dříve usazoval ve vodovodních olověných trubkách a částečně tak přecházel do pitné vody a do živých organismů.

Chroman olovnatý PbCrO_4 – tzv. chromová žluť, se rovněž používá jako minerální barva.

Síran olovnatý PbSO_4 – síran olovnatý – je bílá, ve vodě nerozpustná látka. Rozpouští se v konc. H_2SO_4 a v konc. loužích (rozdíl o bílého BaSO_4 , využití pro analytický důkaz).

Tetraethyl olova $\text{Pb(C}_2\text{H}_5)_4$ – je používán jako antidetonační přísada do automobilových benzínů. V poslední době se od tohoto prostředku odstupuje.

Dusičnan olovnatý $\text{Pb(NO}_3)_2$ – jedna z nejběžnějších sloučenin olova, je bílá, krystalická látka, dobře rozpustná ve vodě. Vzniká reakcí oxidu olovičitého nebo granulovaného olova s horkou konc. kyselinou dusičnou



Používá se při výrobě zápalek, je výchozí surovinou pro výrobu olovnatých sloučenin. Teplem (nad 400°C) se rozkládá na oxid olovnatý PbO , oxid dusičitý a kyslík.



Octan olovnatý kryst. $\text{Pb(CH}_3\text{COO)}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ – se připravuje rozpouštěním PbO v kyselině octové a krystalizací vzniklého roztoku. Je snadno rozpustný ve vodě, používá se k přípravě olovnatých solí a jako činidlo v analytické chemii. Někdy se používá název „olověný cukr“ pro jeho intenzivně sladkou chuť. Je prudce jedovatý.

Poznámka: „Olověný cukr“ se používal dříve jako sladidlo při doslazování vína. Zvýšený obsah olova v organismu, vznikající v důsledku dlouhodobého a častého pití vína, způsoboval pozvolnou otravu organismu olovem, která vedla až k smrti. Údajně vyvolával rovněž poruchu sluchového ústrojí spojenou se záchvaty velké až nesnesitelné bolesti, a časté halucinace. Tyto stavy provázely i konec života slavného hudebního skladatele L. van Beethovena.

Uhličitan olovnatý PbCO_3 – je bílá, ve vodě nerozpustná sraženina, vznikající přidáním octanu nebo dusičnanu olovnatého k roztoku uhličitanu amonného za chladu. Zahřátím se rozkládá na PbO a CO_2 .

Analytické vlastnosti.

Cínaté ionty Sn^{2+} - důkaz je často založen na redukčních schopnostech cínatých sloučenin. Např. ionty Fe^{3+} se redukují na ionty Fe^{2+} , které s dimethylglyoximem v amoniakálním prostředí dávají červené roztoky. Podobně ionty Hg^{2+} (HgCl_2) se postupně redukují na ionty Hg_2^{2+} (Hg_2Cl_2 – bílý) a Hg (tmavá šedá).

Ciničité ionty – dokazujeme většinou po redukci na Sn^{2+} ; velmi vhodná je redukce kovovým hliníkem. Podobně reaguje také železo. Zinek redukuje soli Sn^{4+} až na kovový cín.

Olovnaté ionty Pb^{2+} – s ionty S^{2-} vzniká černý PbS , nerozpustný v kyselinách,

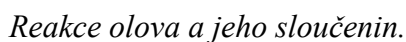
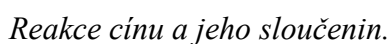
– s roztokem K_2CrO_4 vzniká žlutý, ve vodě nerozpustný PbCrO_4 ,

– s roztokem alkalického uhličitanu vzniká bílá sraženina PbCO_3

a) s roztokem alkalického hydroxidu vzniká bílá sraženina Pb(OH)_2 , rozpustná v nadbytku hydroxidu,

b) s ionty Cl^- vzniká bílá sraženina PbCl_2 , rozp. po zahřátí, rozdíl od AgCl ,

c) s ionty I^- vzniká žlutá sraženina PbI_2



v f-orbitalech na vlastnostech těchto prvků příliš neprojevují. Proto vnitřně přechodné prvky mají téměř stejné nebo velmi podobné vlastnosti. Dále uvedené vlastnosti se proto budou vztahovat především na první skupinu prvků přechodných, tj. d-prvky.

b/ *mají proměnlivá oxidační čísla* (až na malé výjimky) – ve sloučeninách se vyskytují v různých oxidačních stupních, jejich stálost je podmíněna typem sloučeniny, podmínkami (hlavně pH prostředí) apod. Např. železo tvoří sloučeniny Fe^{II} a Fe^{III} , vzácně Fe^{VI} , chrom je znám v oxidačním stupni Cr^{II} (málo stálý), Cr^{III} a Cr^{VI} , u manganu známe oxidační čísla Mn^{II} , Mn^{III} , Mn^{IV} , Mn^{VI} a Mn^{VII} .

c/ sloučeniny přechodných prvků jsou velmi často barevné. Zbarvení může být způsobeno buď samotným kationtem (např. Cr^{III} – zelený) nebo častěji komplexním aquaiontem (např. $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ – fialový) u vodných roztoků nebo hydratovaných krystalických solí (viz . kap. Koordinační sloučeniny). Příčinou barevnosti solí přechodných prvků může být také anion, jehož součástí je přechodný prvek, např. chroman CrO_4^{2-} – žlutý, manganistan MnO_4^- – fialový apod., pokud takový anion vytváří.

d/ *katalytická aktivita* – je značná a využívá se ji hojně v technické praxi. Používají se jak samotné kovy (Pt, Os, Ir, Pd apod.), tak jejich sloučeniny (např. MnO_2 , FeCl_3 , V_2O_5 a další).

e/ *mají schopnost tvořit koordinační sloučeniny* – přechodný kov v důsledku neúplně zaplněných d-orbitalů je akceptorem elektronů v koordinační /komplexní/ částici a tvoří centrální atom, např. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{HgI}_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ apod. Oxidační číslo kovu, které je stálé v jeho jednoduchých sloučeninách, je v komplexech nestálé a opačně. Např. sloučeniny Fe^{3+} jsou v jednoduchých sloučeninách stálější než ve sloučeninách koordinačních. U sloučenin Fe^{2+} je tomu naopak.

f/ některé přechodné kovy tvoří vzhledem k neúplně zaplněným orbitalům paramagnetické sloučeniny.

2. Kovy VIII. vedlejší podskupiny (prvky 8., 9. a 10. skupiny).

VIII. vedlejší podskupina obsahuje celkem devět prvků – kovů, uspořádaných po trojicích do tří triád. Jsou to: *triáda železa* (Fe, Co, Ni), *triáda lehkých kovů platinových* (Ru, Rh, a Pd) a *triáda těžkých kovů platinových* (Os, Ir, Pt).

Fyzikální vlastnosti – mají výrazné kovové vlastnosti, šedé až šedobílé zbarvení, vysoké body tání a varu (stoupají směrem shora dolů a zleva doprava), snadno tvoří slitiny. Kovy platinové se liší od kovů podskupiny železa hustotou (jsou těžší 1,5 až 2,5krát), jsou tvrdé.

Chemické vlastnosti – ve sloučeninách vystupují v různých oxidačních stupních, např. železo jako $\text{Fe}^{\text{II,III}}$ (vzácně $\text{Fe}^{\text{IV,VI}}$), $\text{Co}^{\text{II,III}}$, $\text{Pt}^{\text{II,IV}}$ apod. Stabilita vyššího oxidačního čísla klesá zleva doprava, roste shora dolů. Kovy platinové jsou více ušlechtilé, dobře rozpouštějí vodík. Samotné i ve sloučeninách mají katalytické vlastnosti. Tvoří koordinační sloučeniny, nejčastěji s koordinačním číslem 4 a 6.

Železo - Fe (Ferrum), kobalt - Co (Cobaltum), nikl - Ni (Niccolum).

Elektronové konfigurace:

$_{26}\text{Fe}: /_{18}\text{Ar}/ 3d^6 4s^2$	$_{27}\text{Co}: /_{18}\text{Ar}/ 3d^7 4s^2$	$_{28}\text{Ni}: /_{18}\text{Ar}/ 3d^8 4s^2$
Bod tání, bod varu (v °C) : 1535 / 3000	1490 / 3100	1452 / 2900
Hustota (v g.cm ⁻³): 7,86	8,9	8,9

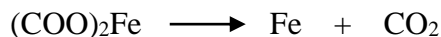
Výskyt: železo – ve sloučeninách (FeS_2 – pyrit, dále rudy – hematit Fe_2O_3 , magnetit Fe_3O_4 , limonit $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, siderit čili ocelek FeCO_3 . Volně se vyskytuje vzácně jako *meteorické železo*.

Kobalt a nikl – se vyskytují v mnohem menším měřítku než železo. Některé sloučeniny v přírodě jsou se sírou, arsenem nebo antimonem, např. CoAsS (kobaltin), gersdorfit NiAsS .

Výroba: železo: chemicky čisté železo lze připravit několika způsoby, např.

- redukci oxidů např. oxidu železitého Fe_2O_3 vodíkem nebo hliníkem (aluminotermicky),
- elektrolytickou redukcí roztoků železnatých solí,
- tepelným rozkladem pentakarbonylu železa $\text{Fe}(\text{CO})_5 \rightarrow \text{Fe} + 5 \text{CO}$

– zahříváním šťavelanu železnatého

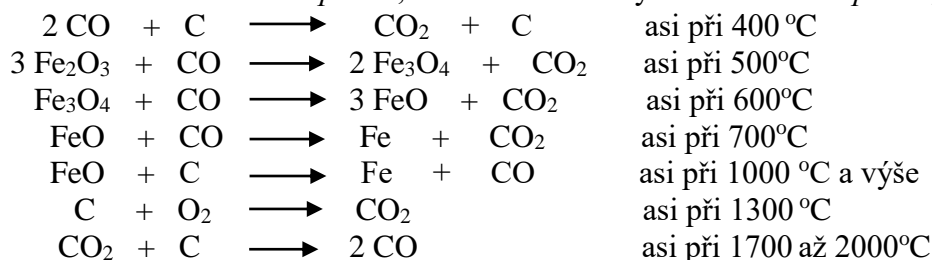


Vzniklé železo je pyroforické (na vzduchu samozápalné).

Technické železo se získává zpracováním rud železa v hutích a je založeno na redukci kyslíkatých sloučenin (rud) uhlíkem (koks) nebo oxidem uhelnatým. Redukce se provádí ve vysoké peci. Kromě rudy a koksu se přidávají do reakční směsi tzv. *struskotvorné přísady*. Ty mají za úkol vázat na sebe příměsi (nečistoty) z rud, a vytváří tzv. *strusku*, specificky lehčí podíl, udržující se nad vyredukovaným *surovým železem* v dolní části vysoké pece, zvané *nístěj*. Oba podíly se od sebe oddělí při tzv. odpichu. Nejprve se provede odpich strusky (proražení otvoru v horní části nístěje a struska vyteče), poté odpich železa, kdy proraženým otvorem vyteče surové železo. To se dále zpracovává na litinové výrobky nebo na ocel.

Chemické děje ve vysoké peci znázorňují některé rovnice:

(pražení rud) $\text{FeCO}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$
(redukce oxidů železa uhlíkem – *redukce přímá*, a oxidem uhelnatým – *redukce nepřímá*)



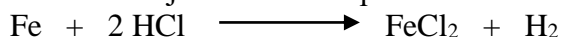
Ve vrchní části vysoké pece je teplota asi 200 - 400 °C. Redukce nepřímá probíhá do teploty cca 900°C, tedy asi v horní polovině vysoké pece, kdy se oxidy železa s vyšším oxidačním číslem redukují na oxidy s nižším oxidačním číslem. Ve spodní části vysoké pece je teplota asi 1700 až 2000°C, převládá přímá redukce a vzniká zde největší část vyrobeného železa.

Surové železo a ocel se od sebe liší složením a vlastnostmi.

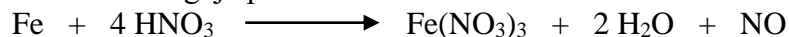
Surové železo (litina) – obsah uhlíku je 3% a více (zpravidla 5 – 10%), není kujné, zpracovává se litím do forem, odolává korozi, je křehké, nesmí být mechanicky namáháno.

Ocel – obsahuje uhlík v rozmezí 0,2 – 1,7 %. Snižování obsahu uhlíku a odstraňování dalších přísad ze surového železa se nazývá *zkujňování železa* a provádí se v ocelárnách. Opačný proces se označuje názvem *cementace*. Nejčastěji se uskutečňuje na povrchu (při povrchové úpravě oceli).

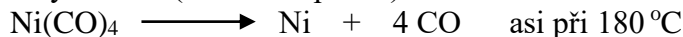
Vlastnosti: Železo je neušlechtilý, stříbrolesklý kov. Se zředěnou chlorovodíkovou i kyselinou sírovou tvoří příslušnou sůl a uvolňuje se vodík. Např.:



Se zředěnou kyselinou dusičnou reaguje podle rovnice



Kobalt, nikl – získávání z rud je obtížné. Přecházejí se elektrolyticky. Čistý nikl lze vyrobit tepelným rozkladem tetrakarbonylu niklu (Mondův způsob)



Jsou to kovy bílé barvy, ferromagnetické. **Kobalt** je pevný a tvrdý. Používá se na přípravu sloučenin pro silikátový průmysl a na výrobu barev, dále na výrobu žáropevných slitin a slitin s magnetickými vlastnostmi. **Nikl** se používá na výrobu železných i neželezných slitin (niklová ocel, nichrom, invar, slitiny pro výrobu mincí apod.).

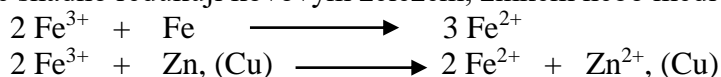
Sloučeniny – přehled a použití:

Sloučeniny železa:

Vodné roztoky nebo hydráty soli Fe^{2+} jsou světle zelené, na vzduchu zpravidla nestálé, oxidují se na soli Fe^{3+} , které jsou rezavě hnědé. Snadno redukují např. ionty Ag^+ na černé koloidní stříbro nebo peroxid vodíku na vodu a samy se při tom oxidují na soli Fe^{3+} :



Fe^{3+} soli se snadno redukují kovovým železem, zinkem nebo mědí na soli Fe^{2+} , např.:



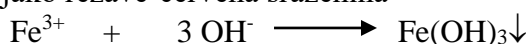
Oxid železnatý FeO – černá látka, připravuje se zahříváním šťavelanu železnatého za nepřístupu vzduchu. Nemá většího významu.

Oxid železitý Fe_2O_3 – červeno-hnědá látka, vzniká tepelným rozkladem Fe(OH)_3 nebo $\text{Fe(NO}_3)_3$ anebo oxidací Fe_3O_4 . V přírodě se vyskytuje jako tmavočervený minerál hematit Fe_2O_3 a hydratovaný jako minerál limonit $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Má ferromagnetické vlastnosti a používá se k výrobě magnetických pásků a jako pigment.

Oxid železnato-železitý Fe_3O_4 nebo $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$ – se dá připravit oxidací FeO nebo zahříváním Fe_2O_3 nad 1400°C . Vyskytuje se v přírodě jako minerál magnetovec, je černý, ferromagnetický.

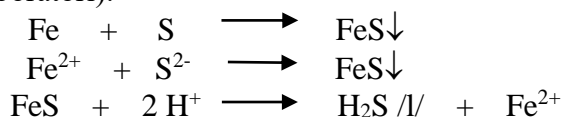
Hydroxid železnatý Fe(OH)_2 – se sráží alkalickými hydroxidy za nepřístupu vzduchu jako bílá sraženina. Na vzduchu hnědne, oxiduje se na hydroxid železitý.

Hydroxid železitý Fe(OH)_3 – vzniká působením alkalických hydroxidů nebo hydroxidu amonného na roztoky železitých solí jako rezavě-červená sraženina



jako rezavě zbarvená sraženina. S kyselinami reaguje na soli, s horkým NaOH nebo KOH , nebo jejich tavením s Fe_2O_3 vznikají železitany.

Sulfid železnatý FeS – černý, ve vodě nerozpustný. Vzniká přímou syntézou nebo srážením železnatých iontů sulfidem amonným. V kyselinách se rozkládá a uvolňuje se sulfan (sirovodík) H_2S (příprava sulfanu v laboratoři).



Sulfid železitý Fe_2S_3 – černý, ve vodě nerozpustný. Vzniká srážením železitých iontů sulfidem amonným.

Disulfid železnatý (pyrit) FeS_2 – se nachází v přírodě, kde tvoří žluté krychlové krystaly kovového lesku. Používá se jako surovina na výrobu SO_2 při výrobě kyseliny sírové.

Chlorid železitý FeCl_3 – se prodává nejčastěji jako hexahydrát. Je hnědo-žluté barvy. Ve vodě je rozpustný a hydrolyzuje, roztok reaguje silně kyselé.

Síran železnatý, heptahydrát $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – zv. zelená skalice, vzniká reakcí železa s kyselinou sírovou. Bezvodý je bílý. Na vzduchu je nestálý, pozvolná se oxiduje, což se projevuje hnědnutím (vznik iontů Fe^{3+}).

Síran železnato-amonný, hexahydrát $(\text{NH}_4)_2\text{Fe(SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – zv. Mohrova sůl, světlé zelená krystalická látka používána často v analytické chemii. Ionty Fe^{2+} jsou v této sloučenině velmi stabilní.

Uhličitan železnatý FeCO_3 – je v přírodě jako minerál siderit (ocelek). Ve vodě obohacené CO_2 se pozvolná rozpouští, vzniká rozpustný $\text{Fe(HCO}_3)_2$. Tvoří se tak železité minerální vody.

Dusičnan železnatý $\text{Fe(NO}_3)_2$ a *dusičnan železitý* $\text{Fe(NO}_3)_3$ – se připravují reakcí železa se zředěnou, příp. koncentrovanou HNO_3 .

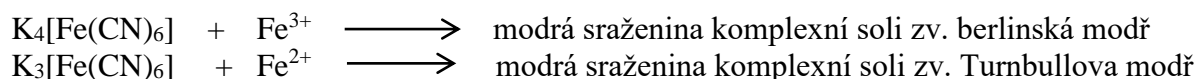


Karbid triželeza Fe_3C – tzv. cementit, se tvoří při rozpouštění uhlíku v roztaveném železe. Je důležitou složkou oceli a je obsažen rovněž v tzv. bílém surovém železe.

Pentakarbonyl železa Fe(CO)_5 – vzniká přímou syntézou. Tepelným rozkladem vzniká čisté železo (význam pro přípravu chemicky čistého kovu).

Komplexní sloučeniny železa

Hexakyno-železnatan draselný, trihydrát $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – zv. žlutá krevní sůl a *hexakyno-železitan draselný* $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$ – zv. červená krevní sůl jsou krystalické látky rozpustné ve vodě. Používají se v analytické chemii k důkazům hlavně iontů Fe^{3+} a Fe^{2+}



Oběma sraženinám se připisuje vzorec $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$

Sloučeniny kobaltu a niklu:

Hydratované ionty Co^{2+} mají světle růžovou barvu, ztrátou vody se barví fialově modře. Hydratované ionty Ni^{2+} jsou světle zelené.

Hydroxid kobaltnatý $\text{Co}(\text{OH})_2$ a *hydroxid nikelnatý* $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – jsou ve vodě nerozpustné a vznikají srážením rozpustných solí hydroxidy alkalických kovů. První je modrý, na vzduchu se oxiduje, má amfoterní vlastnosti. Druhý je světle zelený, na vzduchu stálý, není amfoterní.

Bezvodý chlorid kobaltnatý CoCl_2 – je modrý, je hygroskopický, na vlhkém vzduchu postupně přijímá vodu až na světle červený hexahydrát. Toho lze využít k indikaci např. stavu silikagelu v exikátoru.

Bezvodý chlorid nikelnatý NiCl_2 – zlatožlutý, hexahydrát je trávově zelený.

Dusičnan kobaltnatý, hexahydrát $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – červená krystalická látka, červené barvy, ve vodě rozpustná. Používá se na přípravu ostatních sloučenin kobaltu.

Síran kobaltnatý, heptahydrát $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a *síran nikelnatý, heptahydrát* $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – jsou ve vodě rozpustné, jsou běžně používané v laboratoři jako soli výše uvedených kovů.

Síran nikelnato-amonný, hexahydrát $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – je modro-zelený. Je rozpustný ve vodě. Vzniká jako podvojná sůl a používá se ke galvanickému niklování.

Tetrakarbonyl niklu $\text{Ni}(\text{CO})_4$ – je podobně jako $\text{Fe}(\text{CO})_5$ jedovatý, teplem se rozkládá na CO a Ni.

Koordinační sloučeniny kobaltu a niklu – jsou rozličné. Nejčastěji jsou zastoupeny komplexy, jejichž ligandem je amoniak nebo voda. Od nekomplexních sloučenin se odlišují rozpustností ve vodě a zbarvením. Těchto vlastností se využívá k důkazu těchto prvků v analytické chemii.

Kovy platinové

Elektronová konfigurace val. el.: lehké kovy platinové – $(n-1)d^{7,8,10} ns^{1,1,0}$,
těžké kovy platinové – $(n-1)d^{6,7,9} ns^{2,2,1}$

Výskyt: v přírodě ryzí doprovázejí sulfidové a arsenidové rudy niklu a mědi.

Výroba: velmi obtížná, pro každý z kovů jsou vypracovány speciální metody a postupy.

Použití: jako katalyzátory, výroba slitin (Pt + Ir, Pt + Rh apod.), výroba šperků, speciálního chemického nádobí (Pt) atd.

Sloučeniny:

Oxid osmičelý OsO_4 a *oxid rutheničelý* RuO_4 – těkavé oxidy s nejvyšším oxidačním číslem. Liší se stálostí (první je stálý, druhý se při zahřívání explozivně rozkládá).

Oxid paladnatý PdO – černý prášek, je slabým oxidačním činidlem

Chlorid platičitý PtCl_4 – červeno-hnědý, rozp. v H_2O , reaguje s kyselinou chlorovodíkovou na komplexní sloučeninu H_2PtCl_6 .

Kyselina hexachloroplaticitá H_2PtCl_6 – vzniká rovněž rozpouštěním platiny v lučavce královské. Je rozpustná ve vodě.

Hexachloroplaticitan amonný $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ – citronově žlutá látka, nerozpustná ve vodě (důkaz a stanovení platiny v analytické chemii). Podobné vlastnosti i použití má draselná sůl.

Analytické vlastnosti

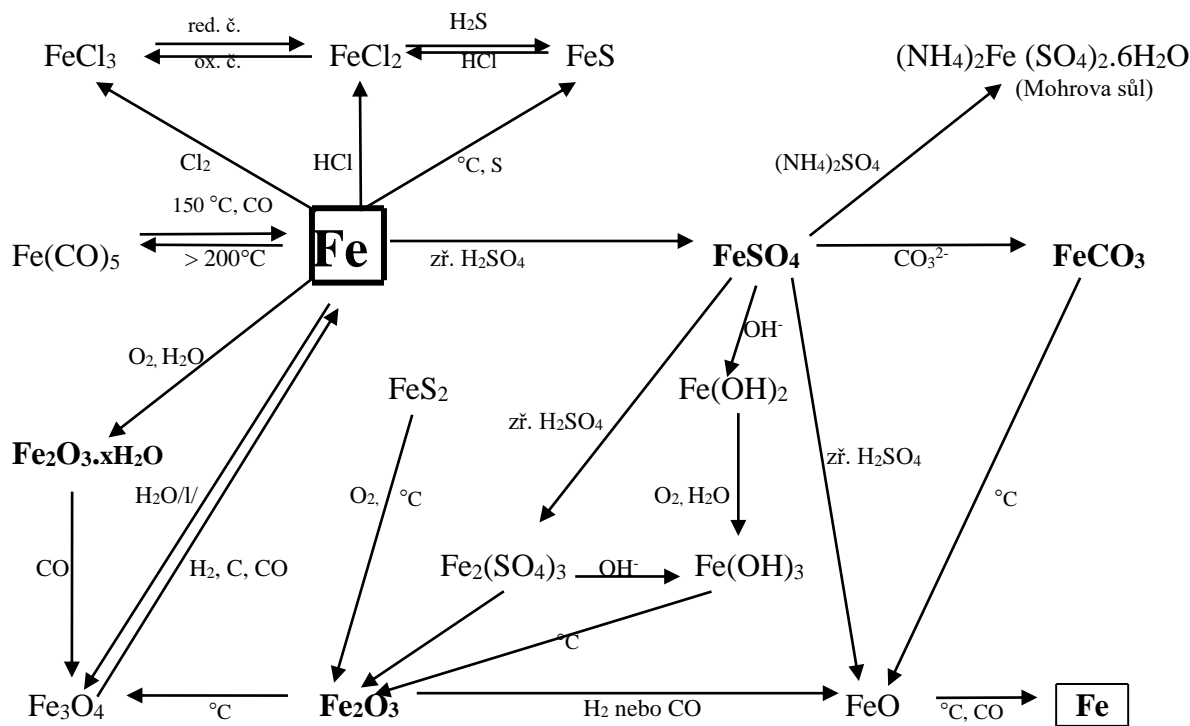
Železo – vodné roztoky solí Fe^{2+} jsou světlé zelené, tvoří komplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, snadno se oxidují rezavě hnědé sraženiny Fe^{3+} soli, s červenou krevní soli dávají modré sraženiny, s $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ vzniká černý FeS , v H^+ prostředí Fe^{2+} ionty odbarvují fialový roztok KMnO_4 a samy se oxidují na ionty železité Fe^{3+} .

– roztoky Fe^{3+} soli tvoří s $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ černý Fe_2S_3 , se žlutou krevní soli dávají modré sraženiny, s ionty rhodanidovými vznikají intenzivní červeno-fialové roztoky, obsahující kationty thiokyanatoželezité $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$.

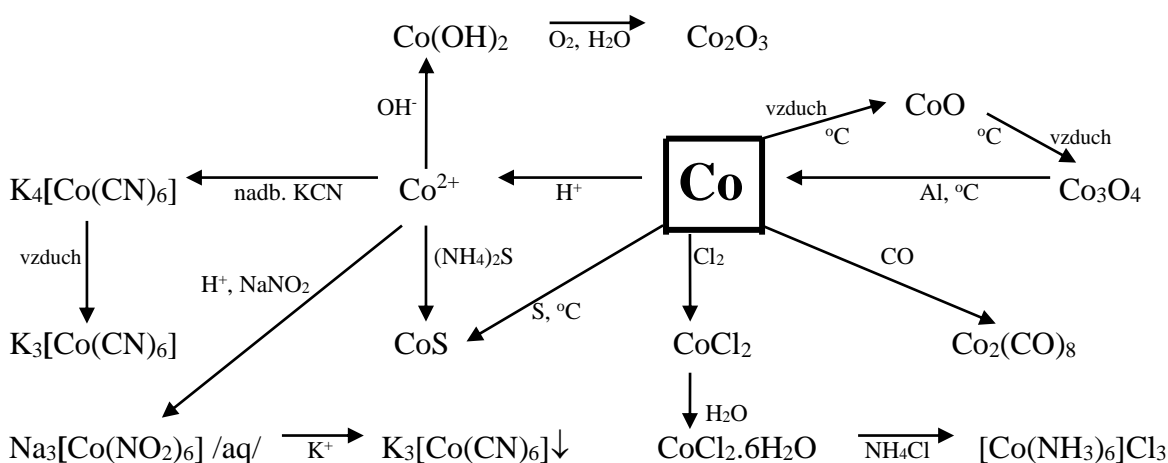
Kobalt – ionty Co^{2+} ve vodě tvoří červeno-fialové roztoky, s $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ vzniká černý CoS ,

Nikl – ionty Ni^{2+} ve vodě tvoří světlé zelené roztoky, s OH^- vzniká zelená sraženina hydroxidu, který se rozpouští v kyselinách a v amoniaku. Přidáním amoniaku vznikají amoniakální roztoky Ni^{2+} soli, modře nebo modro-fialově zbarvené, obsahující komplex $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$. Specifickým činidlem je dimethylglyoxim (Čugajevovo činidlo), s nímž vzniká nachově červená sraženina komplexní soli. Podobnou reakci dává Fe^{2+} , vzniká však roztok.

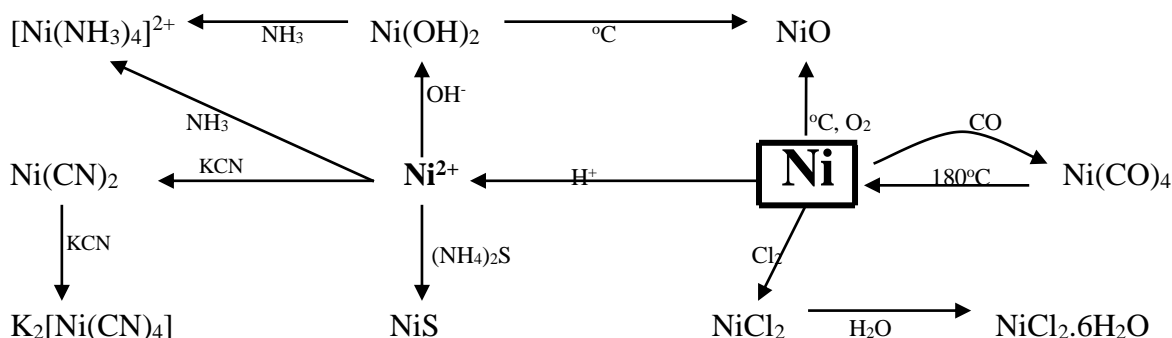
Paladium, platina – roztoky Pd^{2+} a Pt^{2+} reagují s dimethylglyoximem podobně jako Ni^{2+} , tvoří žluté nerozpustné komplexní sloučeniny.



Reakce železa a jeho sloučenin.



Reakce kobaltu a jeho sloučenin.



Reakce niklu a jeho sloučenin.

3. Kovy VII. vedlejší podskupiny (prvky 7. skupiny).

V sedmé vedlejší podskupině PSP jsou umístěny prvky mangan Mn, technecium Tc a rhenium Re. Hlavním představitelem a zástupcem je *mangan*. Vyskytuje se ve formě svých sloučenin v přírodě, má široké použití volný i vázaný, proto mu bude věnováno více místa. *Technecium* je první uměle připravený prvek, je nestálý a vyskytuje se v přírodě v nepatrném množství. *Rhenium* je stálý, avšak v přírodě se rovněž vyskytuje velmi vzácně. Všechny prvky jsou kovy, vyskytují se v různých oxidačních číslech, maximální číslo je sedm.

Mangan - Mn (Manganum)

Elektronová konfigurace valenčních elektronů: $3d^5 4s^2$

Teplota tání: 1247°C , teplota varu: 2030°C ,

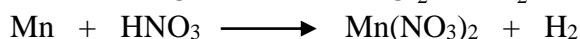
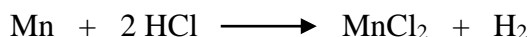
Výskyt: v přírodě je řada sloučenin manganu, které jsou zároveň jeho rudami. Jsou to MnO_2 (burel), Mn_2O_3 (braunit), Mn_3O_4 (hausmanit), MnCO_3 (dialogit). Větší množství manganu obsahují i rudy železa, např. siderit nebo limonit.

Výroba: čistý mangan se získával aluminotermicky z Mn_3O_4 .



Dnes se mangan získává redukcí manganových rud chudých na železo křemíkem nebo elektrochemicky z čistého roztoku síranu manganatého.

Vlastnosti: Je to neušlechtilý, stříbrolesklý, reaktivní kov. S kyselinami reaguje za vzniku Mn^{2+} solí a vodíku.



Použití: Volný kov má jen omezené použití do slitin. K nejznámějším patří tzv. Heuslerovy slitiny (slitiny manganu s hliníkem, cínem, antimonem nebo mědi). Jsou ferromagnetické. K jiným patří např. feromangan (zrcadlovin) – slitina s železem, manganin – slitina s mědí a niklem. Přítomnost manganu v oceli (tzv. manganové oceli) má vliv na zvýšení její pružnosti a mimořádné pevnosti.

Sloučeniny – přehled a použití:

Nejdůležitější sloučeniny se odvozují od Mn^{II} , Mn^{IV} a Mn^{VII} . Méně stále jsou sloučeniny Mn^{III} a Mn^{VI} . K nejdůležitějším patří:

Sloučeniny manganaté – vodné roztoky jsou zbarveny zpravidla světle růžově $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ionty.

Síran manganatý MnSO_4 , *chlorid manganatý* MnCl_2 a *dusičnan manganatý* $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ – uvedené látky tvoří v krystalickém stavu různé hydráty, první dvě jsou růžové barvy, třetí je bílá. *Vznikají rozkladem příslušných kyselin kovovým manganem*. Jsou ve vodě dobře rozpustné a používají se k přípravě dalších sloučenin manganu. MnSO_4 se používá dále k výrobě burelu a jako přísada k průmyslovým hnojivům a krmivům (spolu s MnO).

Hydroxid manganatý $\text{Mn}(\text{OH})_2$ – světle růžová sraženina, vzdušným kyslíkem se oxiduje na hnědý oxyhydroxid manganičitý $\text{MnO}(\text{OH})_2$, příp. černý MnO_2 . Oxidačními činidly (např. H_2O_2) vzniká rovněž černý MnO_2 (viz níže – Analytické vlastnosti).

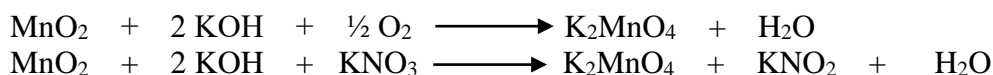
Sulfid manganatý MnS – světle růžová, plet'ově zbarvená, ve vodě nerozpustná látka.

Oxid manganatý MnO – je zelený, vzniká žháním MnCO_3 , bez většího významu.

Oxid manganičitý MnO_2 – černý, je nejdůležitějším nerostem manganu. Při rozkladu peroxidu vodíku na vodu a kyslík působí katalyticky, kyselinu chlorovodíkovou snadno oxiduje na chlor. Reakcí se využívá při demonstrační přípravě kyslíku nebo chloru. Používá se jako depolarizátor při výrobě galvanických článků (Leclanchéův článek), k oxidaci CO v dýchacích přístrojích, na výrobu keramických feritů, v ocelářském průmyslu, při výrobě barviv a nátěrových hmot.

Oxid manganistý Mn_2O_7 – je tmavá, olejovitá kapalina, zelenohnědého lesku. Dá se připravit reakcí KMnO_4 s kyselinou sírovou. Za zvýšené teploty se explozivně rozkládá na MnO_2 a kyslík. S vodou reaguje za vzniku HMnO_4 .

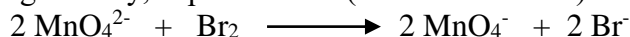
Manganany – jsou soli Mn^{VI} , vznikají tavením oxidu manganičitého MnO_2 s dusičnanem nebo hydroxidem.



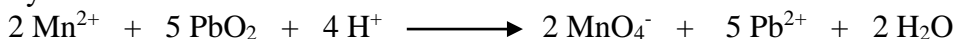
Charakteristické zelené zbarvení taveniny nebo roztoku je způsobeno ionty MnO_4^{2-} . Manganany jsou stále pouze v zásaditém prostředí, v neutrálním nebo kyselém prostředí se rozkládají (disproporcionují) na MnO_2 a manganistan MnO_4^- .



Oxidují se na manganistany, např. bromem (bromovou vodou):

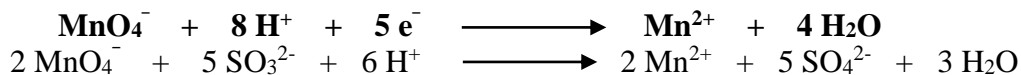


Manganistan draselný KMnO_4 – nejznámější sloučenina manganu známá pod názvem hypermangan. Lze ji připravit oxidací manganatých solí (např. MnCl_2 , MnSO_4) oxidem olovičitým:



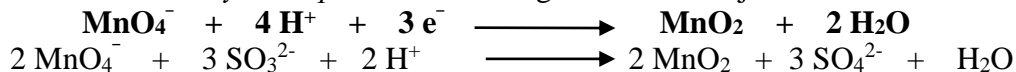
Je to purpurově červeně zbarvená krystalická látka, rozpustná ve vodě za vzniku intenzivně fialově zbarvených roztoků. Toto charakteristické zbarvení způsobují přítomné anionty MnO_4^- . Manganistan draselný se vyrábí elektrolytickou oxidací mangananu draselného K_2MnO_4 . Používá se jako oxidovadlo v organických syntézách, k čištění odpadních vod a plynů, k úpravě pitné vody apod. Má oxidační vlastnosti. Produkty oxidace jsou závislé na prostředí:

- v *kyselém prostředí* dochází snadno k redukci na ionty Mn^{2+} (odbarvení fialového roztoku). podle rovnice

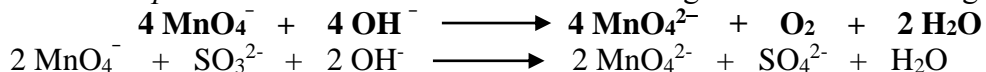


Tato reakce je základem odměrné analytické metody, zvané manganometrie. Umožňuje stanovit látky schopné se oxidovat, jejichž redoxní potenciál E° je nižší než $E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}$.

- v *neutrálním nebo slabě kyselém prostředí* se manganistan redukuje na MnO_2



- v *silně zásaditém prostředí* a také zahříváním suchého manganistanu vzniká manganan (Mn^{VI})



Manganistan draselný se dále používá k bělení bavlny, vlny, hedvábí, a k odbarvování olejů. Je oblíbeným desinfekčním prostředkem.

Analytické vlastnosti.

Vodné roztoky Mn^{2+} iontů jsou v důsledku přítomnosti hexaaquamanganatých iontů $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ světle růžové až téměř bezbarvé. S sulfidem amonným vzniká plet'ová sraženina MnS . S roztokem alkalického hydroxidu vzniká růžová sraženina hydroxidu manganatého, která na vzduchu nebo oxidačními činidly (H_2O_2 , Tollensovo činidlo) rychle hnědne (vzniká oxihydroxid manganičitý $\text{MnO}(\text{OH})_2$, příp. černý oxid manganičitý MnO_2).

- elektrochemickou redukcí chromitého kamence $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ nebo oxidu chromového

molybden : • z molybdenitu nejprve jeho úpravou za účelem obohacení rudy asi na 70% MoS_2 a pak jeho oxidací na MoO_3 a další redukcí vodíkem na kovový molybden

- elektrolyticky z taveniny $\text{KCl-NaCl} + \text{K}_3\text{MoCl}_6$

wolfram : wolframové rudy se převedou na WO_3 a ten se dále redukuje vodíkem na kov.



uran : uranová ruda, obsahující smolinec, se převede na diuranan amonný $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$, jeho dalším zahřátím na čistý U_3O_8 . Redukcí uhlíkem v obloukové peci vzniká uran znečištěný karbidem. Proto pro atomové reaktory se čistý uran získává z chloridu nebo fluoridu uraničitého (UCl_4 , UF_4) jejich redukcí vápníkem, hořčíkem nebo draslíkem.

Vlastnosti a použití: chrom, molybden i wolfram jsou bílé, lesklé a tvrdé kovy s vysokým bodem varu a tání. Na vzduchu jsou stále i v přítomnosti vlhkosti. Za normální teploty jsou málo reaktivní. S kyselinami (zř. a konc. HCl , zř. H_2SO_4) reagují pozvolna za vzniku chloridu chromnatého CrCl_2 , resp. síranu chromnatého CrSO_4 , často se pasivují (s HNO_3 .)

Výše uvedené kovy se používají k výrobě *speciálních ocelí*. Chromové oceli se vyznačují tvrdostí a pevností, proto se používají ke zhotovování nářadí a zvláště namáhaných součástí strojů, např. kuličky do ložisek. Chrom se dále používá ke zhotovování ochranných povlaků (pochromování).

Molybden se používá jako přísada do ocelí, vyznačujících se velikou pevností a houževnatostí (výroba hlavní pušek a děl, pancéřových desek apod.). Dále se používá k výrobě rychloobráběcích ocelí, magnetických ocelí a kyselinovzdorných slitin.

Wolfram má podobné použití jako molybden. Kromě toho pro svůj vysoký bod tání se používá k výrobě žhavicích vláken do elektrických žárovek.

Uran je stříbrobílý, lesklý kov. Na rozdíl od svých homologů (Cr , Mo , W) má odlišné vlastnosti. Je za vyšších teplot velmi reaktivní. Reaguje s kyslíkem na U_3O_8 , slučuje se s halogeny, chlorovodíkem, vodíkem, sírou, dusíkem, fosforem apod. Používá se na přípravu plutonia a samotný obohacen izotopem ^{235}U se jen velmi zřídka používá jako jaderné palivo pro atomové reaktory. Nejdůležitějším jaderným palivem je oxid uraničitý UO_2 obohacený ^{235}U . Palivo se vyrábí převedením uranového koncentráту na UF_6 . Ten se obohacuje izotopem ^{235}U z přírodního obsahu 0,71 % na 3 % a dále přeměňuje na oxid uraničitý UO_2 , který je nejdůležitějším jaderným palivem. Jaderné palivo se upravuje na palivové články.

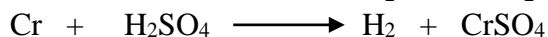
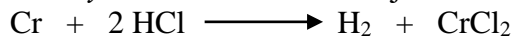
Sloučeniny – přehled a použití:

Nejvýznačnější sloučeniny tvoří *chrom*. Vyskytují se nejčastěji v oxidačním čísle II, III a VI.

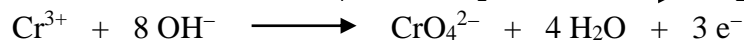
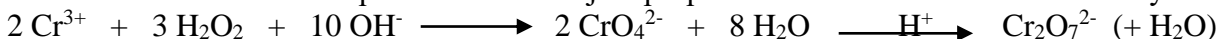
Sloučeniny chromnaté (Cr^{II}) jsou nestálé, snadno se oxidují na soli chromité, např. ionty měďnatými Cu^{2+} a používají se proto jako velmi dobrá redukční činidla. Jejich roztoky mají světlé modré zbarvení a používají se jako redukční činidla. Např.:



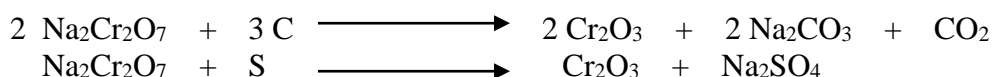
Chlorid a síran chromnatý CrCl_2 a CrSO_4 vznikají reakcí chromu s příslušnou kyselinou.



Soli chromité (Cr^{III}) vznikají oxidací solí chromnatých nebo redukcí solí Cr^{VI} v kyselém prostředí. Jejich vodné roztoky jsou zbarveny zeleně, časem se v důsledku vzniku aquaiontů barví modrofialově. V alkalickém prostředí se oxidují např. peroxidem vodíku na žluté chromany



Oxid chromitý Cr_2O_3 – je zelený, nerozpustný ve vodě, používá se k výrobě kovového chromu, jako leštící prostředek, pod názvem „chromová zelen“ jako olejová a vodová barva mj. k barvení bankovek. Ve sklovině barví sklo do zelena. Získává se mj. redukcí dichromanu sodného dřevěným uhlím nebo sírou :



Bezvodý chlorid chromitý CrCl_3 – nerozpustný ve vodě, je červenofialový.

Hexahydrát chloridu chromitého $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – smaragdově zelený, rozpustný ve vodě. Správný vzorec je $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ve zředěných roztocích vzniká modrofialové zbarvení, způsobené tvorbou komplexních iontů $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Hydroxid chromitý $\text{Cr}(\text{OH})_3$ – je špinavě zelená sraženina, vznikající reakcí chromité soli s alkalickým hydroxidem. Je amfoterní, v nadbytku hydroxidu rozpustný a tvoří zelený roztok hexahydroxochromitanu $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$.



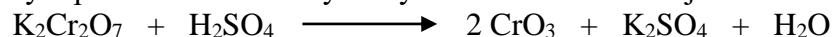
Dodekahydrát síranu chromito-draselného (kamenec chromito-draselný) $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – modrofialový, rozp. v H_2O , používá se v koželužství, barvířství a v tisku tkanin.

Bázičkový síran chromitý $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ je vhodný pro vyčiňování kůží.

Od chromu s ox. č. III je známa řada sloučenin komplexních s koordinačním číslem 6.

Mezi známé a rozšířené sloučeniny chromu patří sloučeniny s oxid. číslem VI, tj. sloučeniny chromové, chromany a dvojchromany. Nejdůležitější jsou:

Oxid chromový CrO_3 – je anhydridem kyseliny chromové, tvoří tmavočervené jehlicovité krystaly. Vzniká opatrným přidáváním konc. kyseliny sírové k roztoku dvojchromanu draselného



Je silně jedovatý, na vzduchu hygroskopický, váže silně vodu a mění se na žlutočervenou kyselinu dvojchromovou $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a žlutou kyselinu chromovou H_2CrO_4 . Obě kyseliny jsou známy pouze v roztoku. Mají silné oxidační schopnosti

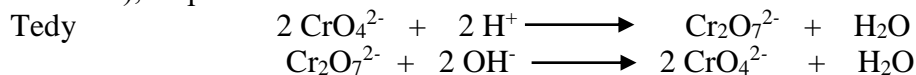


Oxid chromový se používá v preparativní chemii jako silné oxidační činidlo.

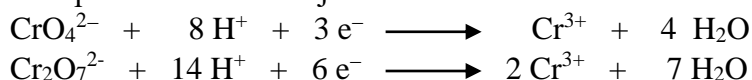
Chromany CrO_4^{2-} a *dvojchromany* $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - soli výše uvedených kyselin, jsou odvozeny od Cr^{VI} . Chromany vznikají oxidací oxidu chromitého vzdušným kyslíkem za zvýšené teploty a v alkalickém prostředí



Stabilita chromanů a dvojchromanů je závislá na pH prostředí. Chromany jsou stále v zásaditém nebo neutrálním prostředí, okyselením přechází na dvojchromany (žluté zbarvení se mění na oranžové), a opačně.



Chromany i dvojchromany mají značné oxidační schopnosti a jsou často používány jako oxidační činidla. V kyselém prostředí se redukují na soli chromité



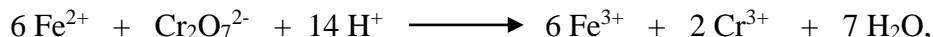
Oxidují tak např. kyselinu chlorovodíkovou na chlor nebo thiosíran sodný na síran sodný, a samy se redukují na sůl chromitou Cr^{3+} .



(vzniklý chlor lze dokázat jodidoškrobovým papírkem).



Oxidačních schopností dvojchromanů se využívá mj. v odměrné analýze (bichromatometrie), např. při odměrném stanovení Fe^{2+}

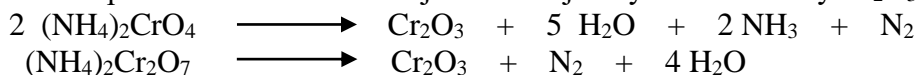


a dále např. při výrobě antrachinonu, kyseliny benzoové, umělého kafru, k bělení olejů a vosků, při přípravě chromitých sloučenin (koželužství, výroba inkoustů), ve fotografii apod.

Soli chromité (zelené) a chromany (žluté) se pro své zbarvení používají také k barvení tkanin a kůží, dále k moření a leptání a jako minerální barvy. Všechny kovy VI. vedlejší podskupiny se vyznačují značnou schopností tvořit peroxokyseliny a polykyseliny a od nich odvozené soli.

Mezi nejznámější chromany a dvojchromany patří:

Chroman amonný $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ (žlutý) a *dvojchroman amonný* $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (oranžový) – oba rozpustné ve vodě. Teplem se snadno rozkládají a vzniká jemný oxid chromitý Cr_2O_3



Chroman draselný K_2CrO_4 a *dvojchroman draselný* $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – rozpustné ve vodě, používají se mj. v odměrné analýze jako oxidační činidla.

Chroman olovnatý PbCrO_4 – je žlutý, ve vodě nerozpustný, používá se jako barva pod názvem chromová žlut'. Rovněž červený *zásaditý chroman olovnatý* $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ slouží jako minerální barva (chromová červen').

Chroman stříbrný Ag_2CrO_4 – čokoládově červený, nerozpustný ve vodě.

Molybden a wolfram tvoří sloučeniny nejčastěji v oxidačním čísle VI, které jsou také nejstálější. Jednodušší sloučeniny obou kovů jsou méně známe. Níže je uveden přehledně výčet nejznámějších sloučenin a jejich použití.

Molybdenan amonný $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ – má použití v analytické chemii k důkazu fosforečnanů.

Wolframan barnatý BaWO_4 a *wolframan zinečnatý* ZnWO_4 – se uplatňují jako bílé barvy s výbornou krycí schopností.

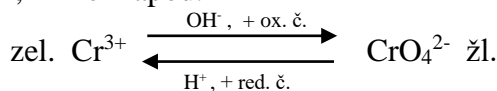
Wolframan vápenatý CaWO_4 je luminoformní a používá se při výrobě zářivek.

Podvojný oxid uraničito-uranový U_3O_8 ($= \text{UO}_2 \cdot 2\text{UO}_3$) je zelenočerné barvy. Znečištěný FeO , PbO a dalšími se vyskytuje v přírodě jako *smolincec*. Čistý se používá na výrobu UO_2 .

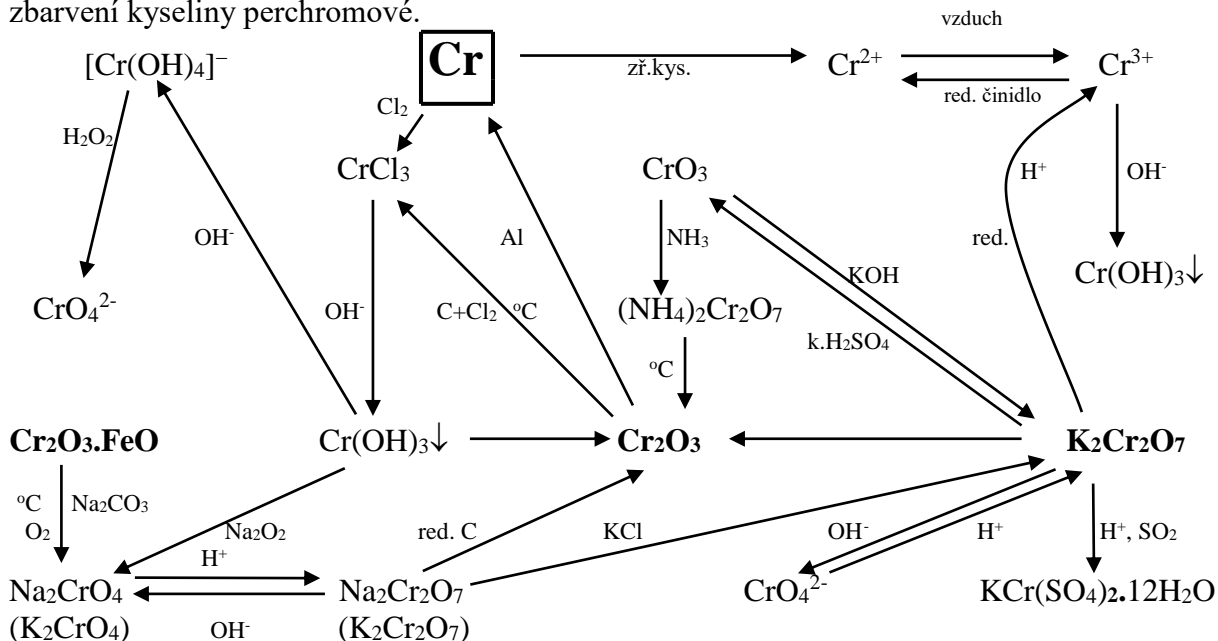
Oxid uraničitý UO_2 se získává mj. redukcí U_3O_8 vodíkem nebo zpracováním UF_6 . Obohacený ^{235}U se používá jako jaderné palivo.

Analytické vlastnosti

Soli chromité Cr^{3+} mají v roztocích fialové zbarvení a účinkem hydroxidů se sráží zelený $\text{Cr}(\text{OH})_3$, rozpustný v nadbytku hydroxidu. Oxidací H_2O_2 nebo bromovou vodou a následným povařením vzniká žlutý chroman. Ten lze dokázat přidáním octanu olovnatého jako PbCrO_4 . Zpětná redukce chrománů probíhá v kyselém prostředí H_2SO_4 a za tepla přidáním např. alkoholu /etanolu/, soli Fe^{2+} , zinkem apod.



Chromany dokazujeme dále přidáním zřed'. H_2SO_4 a několik kapek 3% H_2O_2 . Vznikne modré zbarvení kyseliny perchromové.



Reakce chromu a jeho sloučenin.

5. Kovy V. vedlejší podskupiny (prvky 5. skupiny).

V V. vedlejší podskupině jsou umístěny tyto prvky: V – vanad, Nb – niob, Ta – tantal, Pa – protaktinium. Patří mezi vzácné prvky, mají kovový charakter. Vyskytují se ve sloučeninách. Protaktinium spolu s radiem vznikají rozpadem uranu. Ve sloučeninách se vyskytují hlavně v oxidačním čísle V, ale i v nižších oxidačních číslech. Stabilita vyšších oxidačních čísel stoupá se stoupajícím protonovým číslem. Snadno tvoří slitiny.

Nejznámější je vanad. Naleziště jeho sloučenin jsou v USA, jižní Austrálii a v Africe. Kovový vanad je velice tvrdý, má vysoký bod tání. S kyselinami ani hydroxidy nereaguje. Výjimku tvoří kyselina fluorovodíková a lučavka královská. Používá se jako přísada do oceli a litiny, kde zvyšuje pevnost, tuhost a tažnost.

Vanad tvoří velkou řadu sloučenin: oxidy, soli kyslíkatých i bezkyslíkatých kyselin, v nichž je součástí kationtů i aniontů (např. chloridy, sírany, vanadičnany atd.). Známy jsou oxid vanadičný V_2O_5 , který se používá jako katalysátor při výrobě kyseliny sírové.

Niob je středně tvrdý, šedý kov. Je o něco reaktivnější než vanad, reaguje s roztavenými hydroxidy alkalických kovů, avšak s kyselinami kromě kyseliny fluorovodíkové nereaguje. Převážná část sloučenin niobu je odvozena od Nb^{V+} , je jich známo méně než u vanadu.

Tantal je těžký, šedý kov, tvrdý, tažný, má vysoký bod tání (asi $3000^\circ C$), je chemicky odolný. Používá se pro své vynikající mechanické vlastnosti pro výrobu chirurgických a zubolékařských nástrojů. Tvoří sloučeniny podobné vanadu.

6. Kovy 4. skupiny (IV. vedlejší podskupina).

Do této podskupiny patří prvky titan Ti, zirkonium Zr, hafnium Hf a thorium Th. Ve sloučeninách jsou převážně v ox. čísle +4, titan také +3. S rostoucím protonovým číslem stoupá bázecký charakter kovů i jejich oxidů. Kovy této podskupiny mají vysoké body tání a snadno vytváří slitiny.

Titan je v přírodě zastoupen jako oxid titaničitý TiO_2 (minerál rutil). Titan se používá hlavně jako slitina se železem – ferrotitan – jako přísada do oceli, vyznačující se pružností a pevností. Svou odolností proti korozi a nižší specifickou hmotností předčí i nerezavějící oceli. Ze sloučenin je nejdůležitější syntetický oxid titaničitý TiO_2 , používaný především jako bílý pigment pro výrobu barev a laků, plastických hmot, papíru, smaltů a keramiky apod. V poslední době je znám jako důležitá složka na výrobu prostředků, ničících bojové chemické látky a používaných při odmořování (např. vojenské techniky a přístrojů).

Zirkon, podobně jako titan, se používá jako přísada při odlévání kovů. Ze sloučenin má velmi široké použití oxid zirkoničitý ZrO_2 , např. při výrobě žárovzdorných materiálů, jako bílá barva, jako brusný a lešticí materiál apod.

Hafnium a thorium mají omezené použití, např. při výrobě vláken do žárovek a ve výrobě fotoelektrických buněk.

7. Kovy III. vedlejší podskupiny (prvky 3. skupiny).

Třetí vedlejší podskupinu tvoří prvky skandium Sc, yttrium Y, lanthan La a aktinium Ac. Tyto prvky mají čistě kovový charakter. Jsou elektropozitivní a ve sloučeninách jsou hlavně v ox. číslem III^+ . V minerálech se v přírodě vyskytují ve Skandinávii, na Uralu, v USA, Jižní Americe (Brazílie), v Austrálii. Samotné kovy i jejich sloučeniny mají malé použití. Lanthan má drobné použití při výrobě žárových punčošek do plynových lamp.

Mezi kovy III. vedlejší podskupiny řadíme rovněž prvky následující po lanthanu – *lanthanoidy* a prvky po aktiniu – *aktinoidy*. Lanthanoidy (protonové číslo $Z = 58$ až 71) a aktinoidy ($Z = 90$ až 103) jsou *prvky vnitřně přechodné* a zaplňují orbitály $(n - 2)f$, tj. $4f$ pro lanthanoidy a $5f$ pro aktinoidy 1 až 14 elektrony*. Zaplňování vnitřních orbitalů elektrony a současně zvyšování počtu protonů v jádře (růst protonového čísla) způsobuje zesílení přitažlivých sil mezi jádrem a elektronovým obalem, což má za následek pokles velikosti atomu (atomového poloměru). Tento

efekt se označuje názvem *lanthanoidová*, příp. *aktinoidová kontrakce*. Tvoří sloučeniny v oxidačním čísle III^+ .

Lanthanoidy – se vyskytují v zemské kůře poměrně často, leč ve velmi malém množství. Ve sloučeninách vedle ox. č. III^+ mají ox. č. IV^+ (CeO_2) nebo II^+ . Cer se používal při výrobě kamínků do zapalovačů.

Aktinoidy – se v přírodě vyskytují jen zřídka, více se nachází thorium a uran. Sloučeniny jsou často v ox. č. IV^+ (UO_2) nebo VI^+ (UO_3 , UF_6).

Sloučeniny obou skupin se často používají jako katalyzátory nebo jako přísady do keramických materiálů a skel.

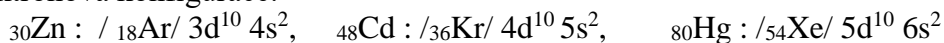
Transurany – prvky následující po uranu. V přírodě se běžně nevyskytují, všechny byly připraveny uměle. Lehčí transurany (Np, Pu, Am a Cm) – přesněji jádra těchto prvků – byly získány pomocí cyklotronu ostřelováním uranu 238 nebo plutonia 239 jádru těžkého vodíku nebo helia, případně rozpadem vzniklých produktů (G. Seaborg, E. McMillan, 1951). Dnes se získávají chemickou cestou z vyhořelého jaderného paliva. Mají relativně delší poločasy rozpadu. Další prvky této skupiny byly získány postupně a to výlučně pomocí urychlovačů jadernými reakcemi, při kterých je ostřelován terč z těžkého kovu (Pb, Bi) ionty lehkých a středně těžkých kovů. Dosud byly identifikovány prvky do $Z = 114$. Jsou to prvky velmi nestabilní (poločas rozpadu je několik sekund nebo ještě kratší) a jejich prokazování je velmi obtížné, mj. také proto, že počet získaných jader není velký (několik nebo několik desítek). Mezi význačná střediska jaderného výzkumu patří zejména Dubno (Rusko), Darmstadt (Německo) a Berkeley (USA, California).

* Přesné skutečné uspořádání elektronů v orbitalech 4f a 5d u lanthanoidů a 5f a 6d u aktinoidů jeví určité odchylky oproti výstavbovému principu. Důvodem je malá energetická odlišnost uvedených d a f orbitalů.

8. Kovy II. vedlejší podskupiny (prvky 12. skupiny).

Zinek – Zn (Zincum), kadmium – Cd (Cadmium), rtuť – Hg (Hydrargyrum).

Elektronová konfigurace:

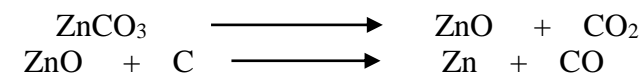


Výskyt: Zinek - ZnCO_3 – smithsonit, ZnS – blejno zinkové (wurtzit nebo sfalerit), ZnO – zinkit nebo-li červená ruda zinková Zbarvení způsobuje příměs Mn^{2+} solí).

Kadmium – čisté sloučeniny jsou vzácné, ojediněle se vyskytuje jako CdS nebo CdO . Jinak kadmium doprovází ve sloučeninách zinek.

Rtuť – se vyskytuje jako rumělka HgS nebo v nepatrném množství ryzí.

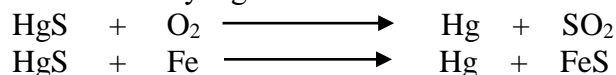
Výroba: Zinek : 1. chemickou cestou



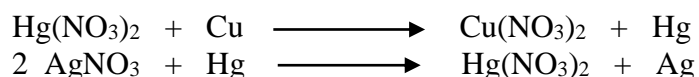
2. Čistý zinek se vyrábí elektrolyticky ze síranu zinečnatého ZnSO_4 .

Kadmium : ze zbytků po zpracování rud zinku

Rtuť : zahříváním rumělky HgS na vzduchu nebo s železem



Vlastnosti: Druhá vedlejší podskupina je tvořena třemi prvky: zinkem – Zn, kadmíem Cd a rtuť Hg. První dva kovy mají skupenství pevné, třetí kapalné (nejnižší bod tání kovů: $-38,84^\circ\text{C}$). Ze sloučenin se získávají z oxidů redukcí uhlíkem. Jsou diamagnetické. Patří mezi těžké kovy. S rostoucím protonovým číslem stoupá hustota, klesá bod tání a bod varu. V přírodě se vyskytují ve sloučeninách s ox. číslem +2, rtuť také formálně +1 ($\text{Hg}_2^{2+} \equiv \text{—Hg—Hg—}$). Kromě jednoduchých sloučenin tvoří často sloučeniny podvojně a komplexní. Zinek i kadmium jsou bílé, lesklé kovy, které s kyslíkem tvoří matnou, na vzduchu stálou vrstvu příslušného oxidu. Reagují s kyselinami za uvolňování vodíku, se sírou tvoří sulfidy, s halogeny halogenidy. Rtuť patří již mezi ušlechtilější kovy. Má slabší redukční účinky než měď, a vyšší než stříbro /viz rovnice níže/



Reaguje s konc. kyselinou sírovou za tepla (redukuje ji na SO₂) a s kyselinou dusičnou (redukuje ji na NO nebo NO₂ – podle koncentrace kyseliny dusičné) (viz. Reakce kovů s kyselinami).

Význačnou vlastností rtuti je tvorba slitin s různými kovy (netvoří je s Mg, Fe, Co a Ni). Tyto slitiny se nazývají *amalgamy*. Jsou za obyčejné teploty kapalné nebo těstovitě měkké. Tvorby amalgamů se dříve využívalo k získávání zlata a stříbra, v zubním lékařství k plombování zubů. Amalgamy kovů alkalických a kovů alkalických zemin dnes mají časté použití jako redukční činidla (např. NaHg_x – sodíkový amalgam). Vodou se rozkládají na rtuť, vodík a hydroxid.

Použití: Zinek: mnohostranné použití: k pozinkování ocelových plechů nebo přímo jako *zinkový plech*. Používá se dále ve formě *zinkového prachu* jako redukční činidlo v laboratoři, při výrobě zlata a stříbra, na výrobu slitin (mosaz a bronz).

Kadmium: se používá k ochrannému pokovování proti korozi, k přípravě snadno tavitelných slitin (Woodův a Lipowitzův kov), ke zhotovování galvanických článků a akumulátorů (např. Westonův článek nebo nikl-kadmiový alkalický akumulátor).

Rtuť: alchymisté považovali rtuť za klíč k transmutacím obyčejných kovů na zlato. Rtuť byla pojmenována podle Merkura – posla bohů římské mitologie. Symbol Hg je odvozen od latinského *hydrargyrum* (kapalné stříbro). Dnes se používá při výrobě křemenných lamp, teploměrů a barometrů, při výrobě umělé rumělky, k přípravě třaskavé rtuti, na výrobu amalgamů apod.

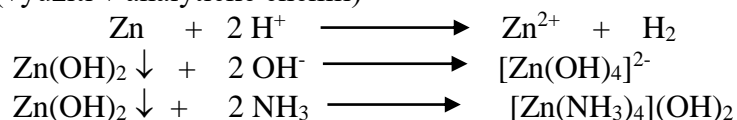
Sloučeniny – přehled a použití:

Uvedené kovy tvoří sloučeniny s oxidačním číslem II, rtuť ještě formálně s ox. č. I (Hg₂²⁺).

Oxid zinečnatý ZnO – se připravuje spalováním zinku nebo tepelným rozkladem uhličitanu zinečnatého. Používá se jako malířská barva (běloba), dále k přípravě tmelů a pryskyřic, pudrů a past v kosmetice a jako katalysátor (výroba metanolu). Dále se používá jako luminofor při výrobě snímačů s pohyblivým paprskem.

Tetraoxokřemičitan zinečnatý Zn₂SiO₄ se používá při výrobě stínítek oscilografů. Je luminofor.

Hydroxid zinečnatý Zn(OH)₂ – je ve vodě nerozpustný. S kyselinami tvoří soli, rozpouští se v hydroxidech na rozpustné tetrahydroxozinečnatany a v amoniaku na rozpustný hydroxid tetraamminzinečnatý (využití v analytické chemii)



Sulfid zinečnatý ZnS je bílá, ve vodě nerozpustná látka. Používá se jako bílá nátěrová barva ve směsi se síranem barnatým pod názvem *litopon*. Znečištěný stopami manganu nebo mědi má schopnost po osvětlení světélkovat a používá se ke zhotovování rentgenových stínítek, stínítek radarů, obrazovek a světélkujících ciferníků.

Chlorid zinečnatý ZnCl₂, *dusičnan zinečnatý* Zn(NO₃)₂ – jsou bílé krystalické, ve vodě rozpustné látky. Uplatňují se při přípravě ostatních sloučenin zinku.

Síran zinečnatý ZnSO₄ vzniká reakcí zinku s kyselinou sírovou nebo oxidací sulfidu zinečnatého vzdušným kyslíkem. Z vodných roztoků krystalizuje jako *heptahydrát* ZnSO₄·7H₂O, zvaný *bílá skalice*. Má značné použití v barvířství a tisku tkanin, k impregnaci dřeva, k přípravě zinkovacích lázní, k získávání ostatních sloučenin zinku.

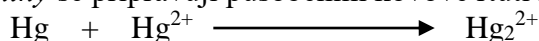
Sloučeniny kadmnaté jsou silně jedovaté. jinak jsou podobné sloučeninám zinečnatým.

Sulfid kademnatý CdS – jako jediný sulfid je žlutý. Sráží se v kyselém prostředí. Používá se jako žlutá nátěrová barva pod názvem *kadmiová žlut'*.

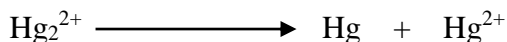
Síran kademnatý CdSO₄·⁸/₃ H₂O (jinak (CdSO₄)₃·8H₂O). Používá se na přípravu jiných kademnatých sloučenin, např. kadmiové žlutí, v lékařství, do Westonových normálních článků.

Sloučeniny rtuti, podobně jako páry rtuti, jsou velmi jedovaté. Vyskytují se jako sloučeniny rtuťné Hg₂²⁺ a rtuťnaté Hg²⁺.

Rozpustné *rtuťné sloučeniny* se připravují působením kovové rtuti na sůl rtuťnatou



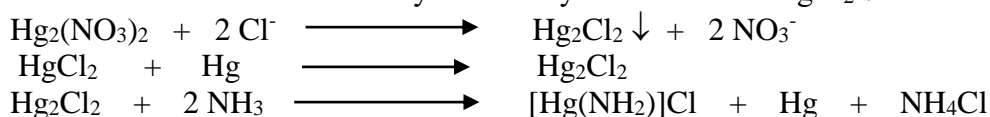
nebo srážením (u nerozpustných solí) z vodných roztoků dusičnanu rtuťnatého. Většina rtuťných solí je ve vodě nerozpustná nebo málo rozpustná. Dochází u nich často např. působením amoniaku, k disproportionaci na rtuť a sůl rtuťnatou, což se projevuje černáním roztoku (analytické využití)



Rozpustné soli jsou dusičnan a chloristan, chlorečnan, síran a soli organických kyselin jen velmi nepatrně.

Rtuťnaté sloučeniny získáváme často rozpuštěním oxidu rtuťnatého v příslušných kyselinách nebo oxidací příslušných rtuťných sloučenin. Většina těchto solí je ve vodě rozpustná a dobře ve vodě disociují (dusičnan, chloristan a další). Některé, např. kyanid, rhodanid, chlorid a bromid, *jsou ve vodě velmi dobře rozpustné, ale na jednoduché ionty disociují jen velmi málo*. Vysvětlení je pravděpodobně v tom, že na rozdíl od rtuťných iontů mají ionty rtuťnaté velmi silný sklon k tvorbě komplexních sloučenin, např. $[\text{HgX}_3]^-$.

Chlorid rtuťný, zv. *kalomel* Hg_2Cl_2 je bílý prášek, velmi málo rozpustný ve vodě. Není jedovatý. Působením amoniaku černá v důsledku rozkladu na amidochlorid rtuti a kovovou rtuť. Připravuje se sražením roztoků dusičnanu rtuťného ionty chloridovými nebo reakcí HgCl_2 s kovovou rtutí

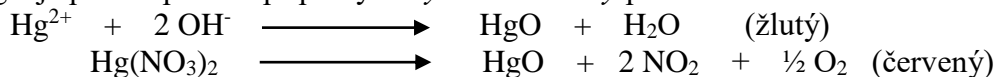


Používá se v lékařství jako projímadlo.

Dusičnan rtuťný $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, je stálý pouze v okyseleném roztoku, vzniká působením rtuti (v nadbytku) na mírně zředěnou HNO_3 nebo reakcí rtuti s dusičnanem rtuťnatým. Je silným redukčním činidlem. Amoniakem se rozkládá podobně jako kalomel.

Síran rtuťný Hg_2SO_4 se získá srážením dusičnanu rtuťného zředěnou kyselinou sírovou nebo zahříváním rtuti (v nadbytku) se zř. kyselinou sírovou. Používá se jako katalysátor při oxidaci naftalenu na kyselinu ftalovou a při stanovení organického dusíku Kjeldalovou metodou.

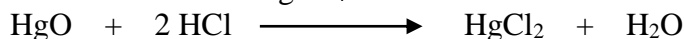
Oxid rtuťnatý HgO je podle způsobu přípravy *žlutý* nebo *červený* prášek



Zahříváním se oxid rozkládá na kovovou rtuť a kyslík.

Sulfid rtuťnatý HgS je znám ve dvou modifikacích – červené (rumělka) a černé. První se používá jako malířská barva. Druhá modifikace vzniká srážením roztoků rtuťnatých solí sirovodíkem.

Chlorid rtuťnatý, zv. *sublimát* HgCl_2 se dá připravit rozpouštěním HgO v kyselině chlorovodíkové nebo reakcí NaCl s HgSO_4

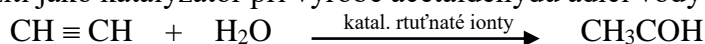


Je dobře rozpustný ve vodě i když velmi málo disociuje. Používá se v lékařství jako vysoce účinné antiseptikum a desinfekční prostředek. Dříve se používal jako účinný lék při léčbě syfilidy. Je silný žaludeční jed (0,2 – 0,4 g této látky působí smrtelně).

Jodid rtuťnatý HgI_2 je červený prášek, při teplotě nad 126 °C je žlutý. Používá se v kožním lékařství. Ve vodě je velmi málo rozpustný. Při reakci s KI však vzniká $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ – tetrajodortuťnatý draselný, zv. Nesslerovo činidlo. Používá se k důkazu amoniaku a amonných iontů (vznik červenohnědého roztoku nebo sraženiny jodidu oxoamidortuťnatého $[\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{NH}_2]\text{I}$).

Dusičnan rtuťnatý $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ vzniká reakcí rtuti se zředěnou i konc. kyselinou dusičnou. Je ve vodě rozpustný a je často výchozí sloučeninou k získávání ostatních sloučenin rtuti.

Síran rtuťnatý HgSO_4 lze připravit reakcí rtuti nebo oxidu rtuťnatého s koncentrovanou kyselinou sírovou. Má použití jako katalyzátor při výrobě acetaldehydu adicí vody na acetylen.



Analytické vlastnosti

Zinek: – sirovodíkem i sirníkem amonným se z vodných roztoků sráží bílý ZnS,
 – ionty Zn^{2+} dávají s hydroxidy alkalických kovů nebo s hydroxidem amonným sraženinu hydroxidu zinečnatého, rozpustnou v nadbytku hydroxidu.

Kadmium – sirovodíkem se z vodných roztoků sráží žlutý CdS,
 – s amoniakem vzniká sraženina hydroxidu, snadno rozpustnou v nadbytku amoniaku,
 – s KOH vzniká bílá sraženina nerozpustná v nadbytku.

Rtuť – *ionty rtuťné* – zřed. HCl nebo chloridy sráží bílý kalomel Hg_2Cl_2 , který působením amoniaku černá (rozdíl od iontů rtuťnatých). Stejnou vlastnost mají všechny rtuťné sloučeniny.



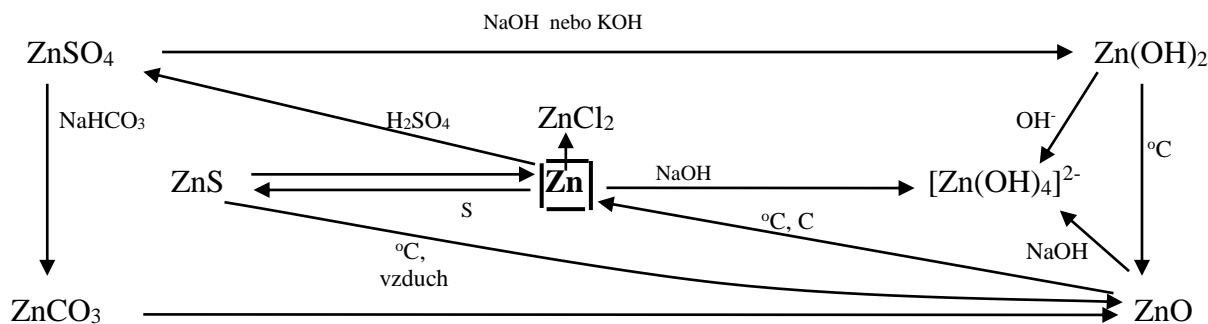
– sirovodíková voda a sirník amonný dává černou směs $\text{HgS} + \text{Hg}$

ionty rtuťnaté – sirník amonný sráží z roztoku černý HgS

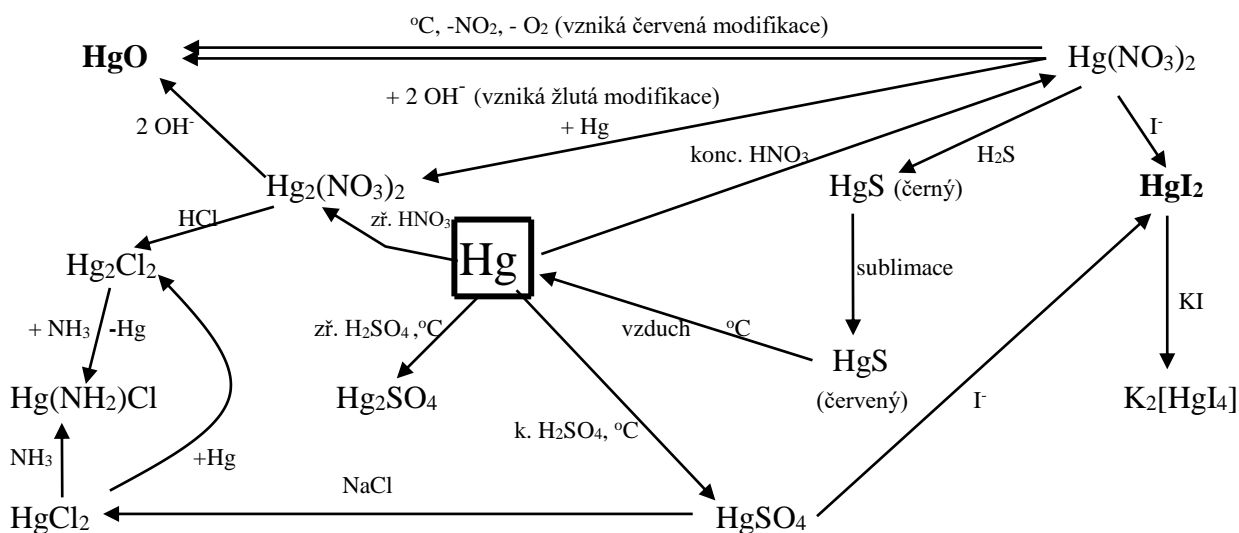
– amoniak sráží z roztoků Hg^{2+} solí v přítomnosti iontů Cl^- nedisociované halogenidy rtuťnaté jako bílé sraženiny $\text{Hg}(\text{NH}_2)\text{X}$

– chroman draselný sráží červenohnědý HgCrO_4

– jodid draselný dává červenou sraženinu HgI_2 , rozpustnou v nadbytku KI za vzniku $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$.



Reakce zinku a jeho sloučenin.



Reakce rtuti a jejích sloučenin.

9. Kovy I. vedlejší podskupiny (prvky 11. skupiny).

Měď - Cu (Cuprum), stříbro - Ag (Argentum), zlato - Au (Aurum)

Elektronová konfigurace valenčních elektronů je:

měď: ${}_{29}\text{Cu} : / {}_{18}\text{Ar} / 3d^{10}4s^1$, stříbro: ${}_{47}\text{Ag} : / {}_{36}\text{Kr} / 4d^{10}5s^1$, zlato: ${}_{79}\text{Au} : / {}_{54}\text{Xe} / 5d^{10}6s^1$

Předpokládaná elektronová konfigurace valenčních elektronů $(n-1)d^9 ns^2$ se mění na energeticky výhodnější a tudíž stabilnější $(n-1)d^{10} ns^1$.

Výskyt: kovy I. vedlejší podskupiny se vyskytují v přírodě jednak ryzí (hlavně zlato, často stříbro, vzácně měď) a jednak ve sloučeninách (zejména měď a stříbro).

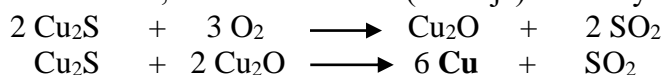
Měď se nejčastěji vyskytuje jako sulfid měďnatý CuS a sulfid měďný Cu_2S (leštěnec měděný, chalkosin). Dále jako sulfid měďnato-železnatý (chalkopyrit) CuFeS_2 a bornit Cu_3FeS_3 . Mezi významné kyslíkaté přírodní zdroje patří zásadité uhličitany: malachit $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ (olivově zelený), azurit $2 \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ (azurově modrý) a oxid měďný Cu_2O – kuprit, Cu_2S – chalkosin.

Výše uvedené přírodní sloučeniny se používají jako rudy k výrobě mědi.

Stříbro: ve sloučeninách, z nichž nejdůležitější je sulfid stříbrný Ag_2S (argentit nebo-li leštěnec stříbrný), doprovázen sulfidy olova, antimonu, mědi nebo arsenu. Opačně - sloučeniny stříbrné (nejčastěji sulfidy) doprovází rudu olova (PbS), mědi (Cu_2S) nebo zinku (ZnS).

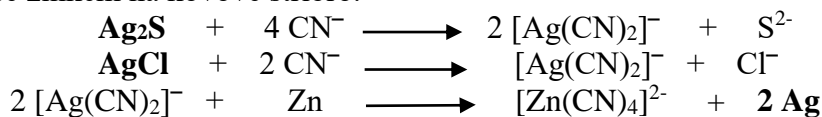
Zlato: se vyskytuje jako ryzí ve dvou podobách – *horské* (kovové šupinky v křemenu) a *rýžované* (malá zrníčka nebo valounky).

Výroba: *Měď*: rudy mědi se po předcházejících úpravách (odstranění hlušiny) praží a taví. Dochází ke koncentraci mědi až na 60% v koncentrátu, který je tvořen Cu_2O , Cu_2S a FeS . Přidáním SiO_2 dojde k odstranění železa ($\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ – struska). Oxid a sulfid měďnatý dalším pražením vytvoří surovou měď, která se dále čistí (rafinuje) elektrolyticky.



Čistá, rafinovaná měď dosahuje čistoty 99,90 – 99,98%.

Stříbro: výroba se provádí ze stříbrných rud nebo z rud olova, zinku či mědi. Dříve se stříbrné rudy zpracovávaly po přidání galenitu (PbS) hutnickým způsobem, tzv. *pattinsonováním* (pro rudy s vyšším obsahem stříbra) nebo *parkesováním* (pro rudy s nižším obsahem stříbra). Obě metody využívaly rozdílné afinity stříbra k jiným kovům (olovo, zinek) ve směsi a jeho oddělování při tuhnutí směsi. V současné době se stříbro získává tzv. kyanidovým vyluhováním. Stříbrné rudy (Ag_2S , jiné rudy po převedení na AgCl pražením s NaCl), zejména s nízkým obsahem stříbra, působením kyanidu draselného lze převést na rozpustný dikyanostříbrnan a další reakcí se zinkem na kovové stříbro.



Získané stříbro nutno čistit. Nejčastěji se to provádí elektrolyticky. Takto vyčištěné stříbro má ryzost min. 999,5.

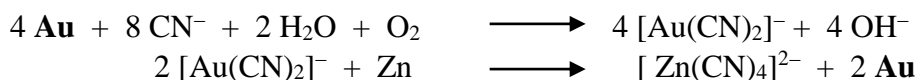
Stříbro obsahující měď, se oddělí působením horké mírně koncentrované kyseliny sírové (měď zreaguje – rozpustí se na síran měďnatý). Je-li přítomno zlato, oddělí se stříbro při reakci s horkou konc. kyselinou sírovou (zlato se nerozpouští).

Zlato : 1/ rýžování zlata ze zlatonosných písků,

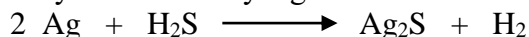
2/ amalgamový způsob – je založen na vzniku amalgamu, z něhož se rtuť oddělí destilací



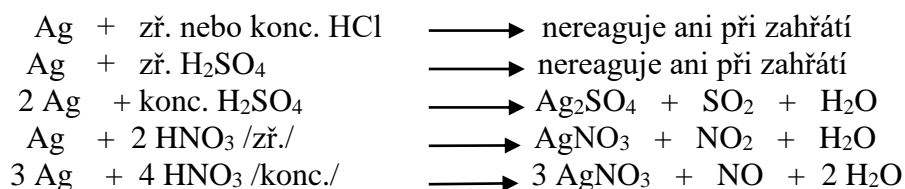
3/ kyanizace – je založena na reakci zlata nebo zlaté rudy s kyanidem draselným nebo sodným. Zlato přechází do roztoku ve formě komplexní soli, z něhož se redukuje působením kovového zinku nebo elektrolyticky (ojediněle)



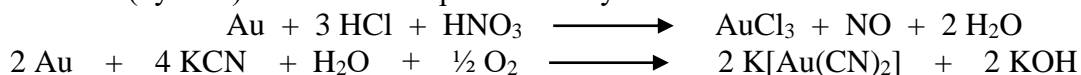
Vlastnosti: Měď, stříbro a zlato jsou těžké kovy, s velmi dobrou tepelnou i elektrickou vodivostí. Jsou velmi kujné a tažné, dají se z nich vytáhnout velmi dlouhé a tenké drátky nebo folie. Jsou málo reaktivní za normální i zvýšené teploty. V elektrochemické řadě napětí kovů jsou napravo od vodíku, mají kladný redoxní potenciál. Jejich elektropozitivita klesá od mědi ke zlatu. Nejvíce nestálá na vzduchu je měď, která pozvolna reaguje se vzdušnou vlhkostí a oxidem uhličitým na zelený zásaditý uhličitán měďnatý (měděnka), při zahřívání vzniká černý oxid měďnatý. Stříbro a zlato jsou na vzduchu stálé. S kyslíkem nereagují. Stříbro se vzdušným sirovodíkem tvoří pozvolna černý sulfid stříbrný Ag_2S .



S oxidujícími kyslíkatými kyselinami (konc. H_2SO_4 , HNO_3) reaguje zejména měď a stříbro. Vznikají příslušné soli, voda a oxid nekovu (SO_2 , NO příp. NO_2 – v závislosti na teplotě a koncentraci kyseliny) – viz. část Reakce kovů s kyselinami.



Zlato se rozpouští pouze v lučavce královské (vzniká chlorid zlatitý AuCl_3) a v roztoku KCN za přístupu vzduchu (kyslíku) za vzniku komplexního dikyanostříbrnanu draselného.



Použití: Měď, stříbro i zlato tvoří mezi sebou i s jinými kovy řadu slitin (viz Tvorba slitin). Vedle běžných, známých slitin značné upotřebení výše uvedených kovů je k přípravě mincovních slitin ($\text{Cu}+\text{Sn}+\text{Zn}$ nebo $\text{Cu}+\text{Ni}$ nebo $\text{Cu}+\text{Ag}$, dále $\text{Au}+\text{Ag}$). Obsah zlata („ryzost“) se obvykle udává v tisícinách nebo v karátech. Čisté zlato se rovná 24 karátům. Zlato 18-ti karátové obsahuje 18 hmotnostních dílů zlata (ryzího, čistého) ve 24 dílech (směsi, slitiny), tj. 750 hmotnostních dílů zlata v tisíci dílech (směsi). 14-ti karátové zlato obsahuje 14 hm. dílů zlata ve 24 dílech slitiny, tedy 585 hm. dílů zlata v tisíci dílech směsi.

Ryzí kovy nebo ve formě slitin se používají také k povrchové úpravě na vzduchu nestálých kovů, na výrobu drobných užitkových předmětů (nádobí a náčiní pro chemické laboratoře, ozdobné předměty, šperky), v elektrotechnice, zubním lékařství, sklářském a keramickém průmyslu a k výrobě sloučenin. Značné množství mědi se spotřebuje k výrobě měděných plechů, na výrobu kotlů, elektrických vodičů, dále k výrobě barev a jedů k hubení škůdců.

Sloučeniny – přehled a použití:

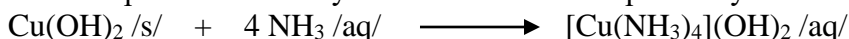
Elektronová konfigurace valenčních elektronů umožňuje tvořit sloučeniny v různých oxidačních číslech – $\text{Cu}^{\text{I,II}}$, Ag^{I} , $\text{Au}^{\text{I,III}}$, při čemž měď a zlato jsou stálejší ve sloučeninách s vyšším oxidačním číslem. Soli těchto kovů (s výjimkou dusičnanu měďnatého a stříbrného) jsou většinou ve vodě velmi málo rozpustné (zejména v ox. čísle +I) a mají značnou schopnost tvořit komplexní sloučeniny. Oxidy jsou ve vodě jen málo rozpustné stejně jako hydroxidy a mají amfoterní charakter.

Oxid měďný Cu_2O (červený) a *sulfid měďný* Cu_2S (černý) se vyskytují v přírodě a používají jako rudy mědi k výrobě mědi. *Oxid měďný* Cu_2O vzniká také redukcí Fehlingova roztoku např. glukózou.

Oxid měďnatý CuO se vyskytuje v přírodě jako černý minerál melaconit. Dá se připravit zahříváním mědi, rozkladem dusičnanu nebo uhličitanu měďnatého. V organické elementární

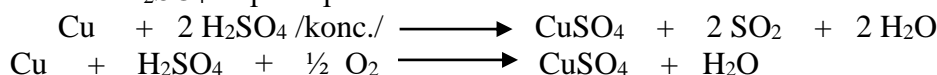
analýze slouží jako oxidační činidlo. Používá se rovněž k barvení skla a smaltů na zeleno a na modro a k výrobě měděného rubínového skla.

Hydroxid měďnatý $\text{Cu}(\text{OH})_2$ vzniká srážením Cu^{2+} solí alkalickými hydroxidy jako modrá sraženina. Rozpouští se v nadbytku amoniaku na komplexní hydroxid tetraammin měďnatý



Tento roztok se nazývá Schweitzerovo činidlo (rozpouští celulózu, která se účinkem kyselin znovu vylučuje). Tato vlastnost se uplatňuje při výrobě tzv. měďného hedvábí.

Pentahydrát síranu měďnatého nebo-li *modrá skalice* $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ je nejběžnější sloučenina mědi. Získává krystalizací z roztoků vzniklých reakcí mědi s konc. kyselinou sírovou za tepla nebo s teplou zřed. H_2SO_4 za přístupu vzduchu



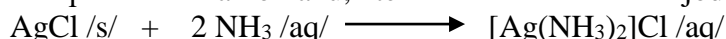
Zahříváním modré skalice se odštěpuje krystalická voda. Bezvodý síran měďnatý je bílý a přijímáním vody opět modrá (důkaz vody v organických kapalinách a jako sušidlo). Používá se pro výrobu minerálních barev, k impregnaci dřeva, moření osiva, k hubení škůdců, k poměďování, k přípravě ostatních sloučenin mědi apod.

Dusičnan měďnatý $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ vzniká při reakci mědi s kyselinou dusičnou jako modrý roztok. Z vodného roztoku krystalizuje s proměnlivým množstvím vody jako modrá krystalická látka.

Dusičnan stříbrný AgNO_3 je základní, ve vodě dobře rozpustnou sloučeninou stříbra. Přípravuje se reakcí stříbra s kyselinou dusičnou. Účinkem redukčních činidel (redukující cukry, aldehydy, kys. vinná a jiné se redukuje na kovové stříbro (využití ve výrobě zrcadel). Má široké použití. Pod názvem *lapis* se používá k vypalování bradavic, na výrobu ostatních sloučenin stříbra a jako činidlo v analytické chemii.

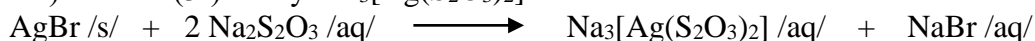
Dusitan stříbrný AgNO_2 vzniká srážením. Používá se v organické chemii k přípravě alifatických nitrosloučenin.

Halogenidy stříbrné AgX jsou ve vodě nerozpustné s výjimkou fluoridu stříbrného AgF . Jejich iontový součin klesá od chloridu k jodidu stříbrnému. Liší se zbarvením – AgCl je bílý, AgBr nažloutlý, AgI žlutý – a rozpustností v amoniaku, která klesá od chloridu k jodidu.



Tato reakce je odlišná od reakce bílého PbCl_2 , který se v amoniaku nerozpouští.

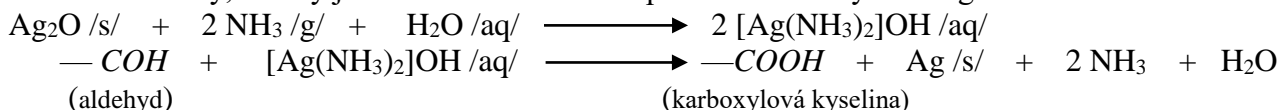
AgCl i AgBr na světle černají. Rozpouštějí se v roztoku thiosíranu sodného, což má využití jako ustalování negativů a pozitivů v černo-bílé fotografii. Vzniká ve vodě rozpustný komplex bis(thiosulfáto)stříbrnan(3-) sodný $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$



Oxid stříbrný Ag_2O vzniká jako černohnědá sraženina po přidání iontů OH^- k roztoku stříbrných solí. Přechodně vzniká nestálý hydroxid stříbrný



Oxid stříbrný se dobře rozpouští v roztoku amoniaku a vzniká komplexní sloučenina – hydroxid diamminstříbrný, známý jako Tollensovo činidlo pro důkaz aldehydů v organické chemii



Vyloučené stříbro (pozitivní průběh reakce) se projeví vznikem stříbrného zrcátka nebo zčernáním roztoku vyloučeným koloidním stříbrem.

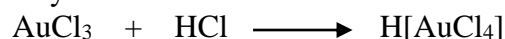
Sulfid stříbrný Ag_2S je černá, ve vodě nerozpustná látka, vznikající srážením. Je nejméně rozpustnou soli stříbrnou.

Síran stříbrný Ag_2SO_4 se vylučuje jako bezbarvá krystalická látka z koncentrovanějších roztoků. Vzniká reakcí stříbra s konc. kyselinou sírovou nebo reakcí dusičnanu stříbrného se síranem sodným.

Thiosíran stříbrný $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ se sráží jako bílá nerozpustná sraženina po přidání roztoku thiosíranu sodného $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ k roztoku dusičnanu stříbrného. Účinkem kyselin se rozkládá, sraženina mění zbarvení přes žluté, hnědé až do černého, kdy vzniká sulfid stříbrný Ag_2S (význam pro analytický důkaz thiosíranů).

Kyanid stříbrný AgCN je bílý, ve vodě nerozpustný, avšak rozpustný v roztocích alkalických kyanidů. Vznikají komplexní dikyanostříbrnany $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$. Kyanidy se používají ke galvanickému stříbření.

Chlorid zlatitý AuCl_3 vzniká působením chloru na lístkové zlato při teplotě asi 200°C nebo rozpuštěním zlata v lučavce královské. Je rozpustný v lihu a éteru. S vodou tvoří červenohnědý roztok, který po přidání kys. chlorovodíkové žloutne a vzniká kyselina tetrachlorozlatitá

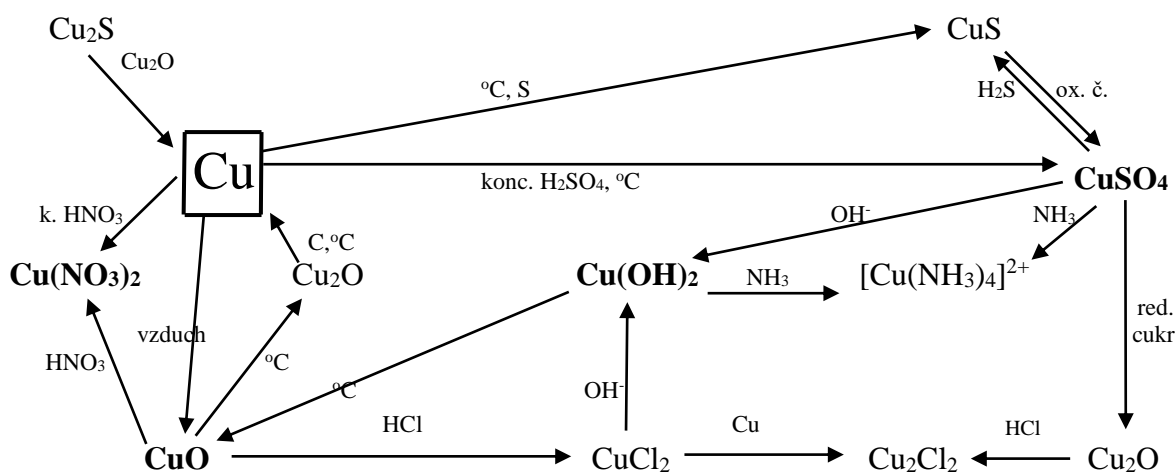


kyselina tetrachlorozlatitá $\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – se připravuje rozpouštěním zlata v lučavce královské. Kyselina krystalizuje ve formě žlutých jehliček. Je rozpustná také v lihu a v éteru.

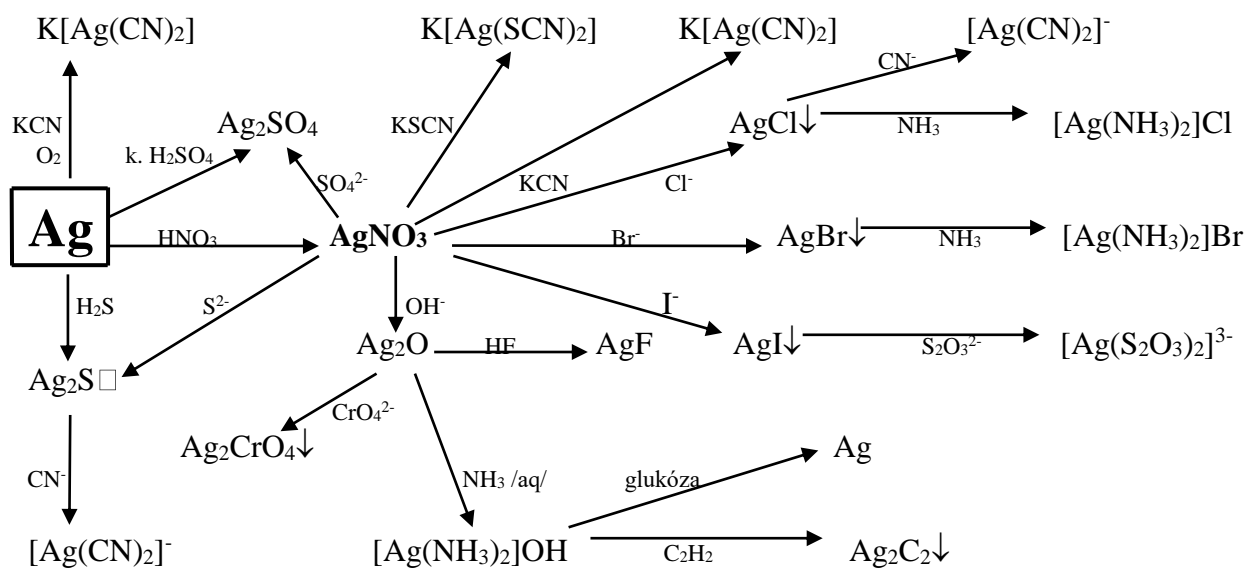
Analytické vlastnosti

Kationty Cu^{2+} i Ag^+ se sráží roztokem sulfanu i sulfidu amonného jako černé sulfidy CuS či Ag_2S . Rovněž alkalické hydroxidy sráží nerozpustné sraženiny: modrý $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nebo tmavě šedý Ag_2O . Obě sraženiny se sráží také amoniakem, v nadbytku jsou rozpustné za vzniku amminokomplexů. Další dílčí reakce jsou :

- Cu^{2+} : + KI – vzniká Cu_2I_2 , bílá sraženina a volný jod, který barví roztok hnědě (dá se dokázat škrobovým mazem)
- + ferrokyanid draselný v neutrálním prostředí dává červenohnědou sraženinu Cu^{2+} soli.
- Ag^+ : + roztok H_2S – vzniká černý sulfid stříbrný Ag_2S , nerozpustný v kyselině HCl ,
- + uhličitán sodný Na_2CO_3 /aq/ – vzniká žlutobílá sraženina Ag_2CO_3 ,
- + chroman draselný K_2CrO_4 – vzniká červenohnědá sraženina chromanu stříbrného Ag_2CrO_4 ,
- + zř. HCl nebo NaCl /aq/ - vzniká bílý chlorid stříbrný AgCl /s/, rozpustný ve zř. amoniaku.
- + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – vzniká bílý thiosíran stříbrný, který postupně hnědne a tmavne až vznikne černý Ag_2S ,
- + jodid draselný KI vzniká žlutý AgI , rozpustný v kyanidu a thiosíranu draselném.



Reakce mědi a jejích sloučenin

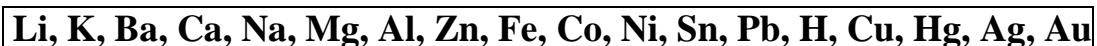


Reakce stříbra a jeho sloučenin.

Doplňěk – Reakce kovů – přehledné schéma

Pro přibližné posouzení průběhu reakcí kovů se sloučeninami obsahujícími vodík (voda, hydroxidy, kyseliny) vycházíme zpravidla z postavení uvažovaného kovu v řadě napětí kovů (Beketovova řada). Toto pořadí bylo původně sestaveno experimentálně na základě reakcí kovů s kyselinami, příp. kovů s roztoky jiných kovů. Přesnějším kritériem je však srovnání redoxních potenciálů jednotlivých kovů s redoxním potenciálem vodíku, příp. s redoxními potenciály jiných kovů navzájem.

Pořadí nejběžnějších kovů v řadě napětí kovů (Beketovova řada) je pak následující:



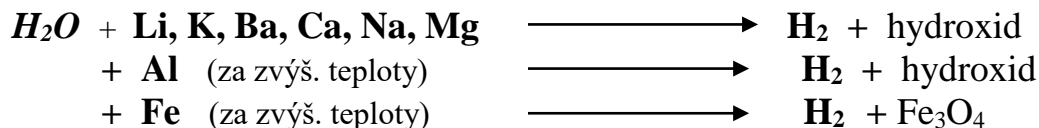
Obecně platí: V řadě napětí kovů směrem zleva doprava hodnota standardního redoxního potenciálu E^0 stoupá (od nejnižších záporných hodnot, přes nulu u vodíku, do kladných hodnot). Proto:

- redukční schopnosti prvků (kovů) klesají směrem zleva doprava (stoupají oxidační schopnosti),

- kov, který je umístěn více vlevo může vytěsnit ze sloučeniny kov, který je od něho napravo
Z výše uvedeného závěru proto vyplývá, že kovy umístěné v řadě napětí kovů vlevo od vodíku (kovy neušlechtilé) mají vzhledem k vodíku záporný redoxní potenciál, tudíž mají redukční schopnosti větší než vodík. Při reakci z výše uvedenými sloučeninami budou tedy vodík (H_2) vytěsňovat. Kovy umístěné napravo od vodíku (kovy ušlechtilé) mají kladný redoxní potenciál vzhledem k vodíku, tudíž mají menší redukční schopnosti než vodík. Některé kovy s konc. kyselinami (oxidujícími) nereagují, neboť na povrchu vytvořena vrstvička oxidu této reakci dále zabraňuje. Jedná se o tzv. *pasivaci*.

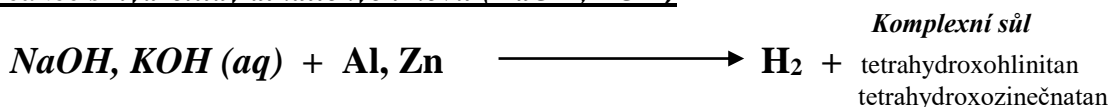
Níže uvedené schéma přehledně udává reakce nejznámějších kovů s vodou, s alkalickými hydroxidy a s nejběžnějšími kyselinami.

1. reakce s vodou

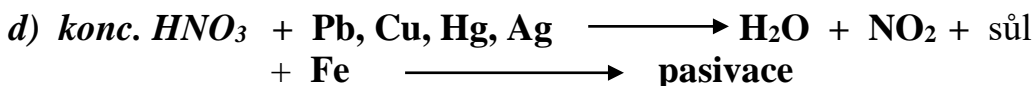
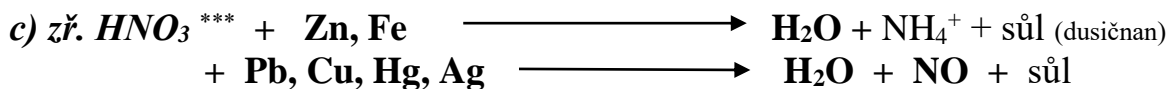
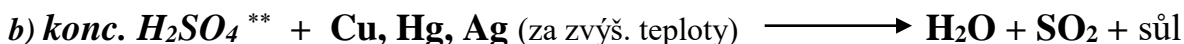


Ostatní kovy reagují velmi pomalu nebo prakticky vůbec.

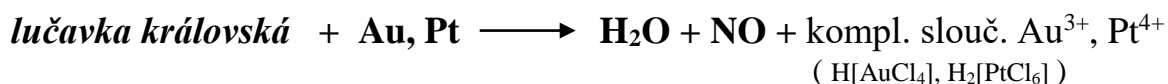
2. reakce s hydroxidy alkalických kovů (NaOH, KOH)



3. reakce s kyselinami



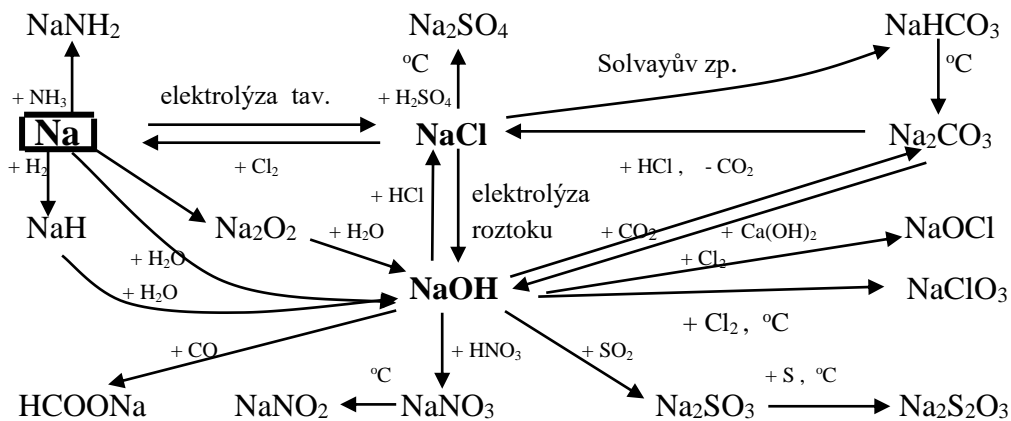
4. Reakce s lučavkou královskou ($\text{HCl} : \text{HNO}_3 = 3 : 1$)



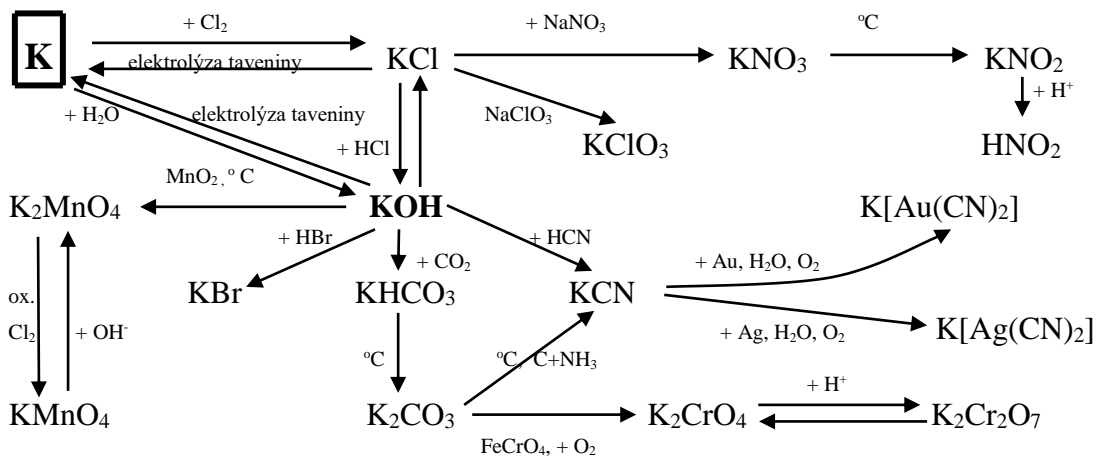
Z výše uvedených reakcí je zřejmé, že vodík se uvolňuje zpravidla při reakci méně ušlechtilých kovů s vodou, alkalickým hydroxidem nebo neoxidující kyselinou (HCl , zř. H_2SO_4). S oxidujícími kyselinami tyto kovy reagují rovněž, avšak vodík se neuvolňuje, protože se touto kyselinou oxiduje na vodu. Kromě toho vzniká oxid kyseliny s nižším oxidačním číslem a příslušná sůl. Kovy ušlechtilé reagují s oxidujícími kyselinami (HNO_3 , konc. H_2SO_4 za tepla) na příslušnou sůl, kyselina se redukuje na oxid (NO , NO_2 nebo SO_2) a vodu. Kovy ušlechtilé nevytěsňují vodík, neboť jsou napravo od vodíku.

Poznámka: * při reakci kovů alkalických a kovů alkalických zemin vzniká vodík rovněž reakcí s vodou,
** podobně reagují také kovy alkalické a kovy alkalických zemin,
*** kovy se silnými redukčními schopnostmi vč. kovů alkalických a kovů alkalických zemin redukuje zř. kyselinu dusičnou až na amoniak ($\text{N}^{\text{III-}}$), který reaguje s zbývajícím HNO_3 na dusičnan amonný NH_4NO_3 .

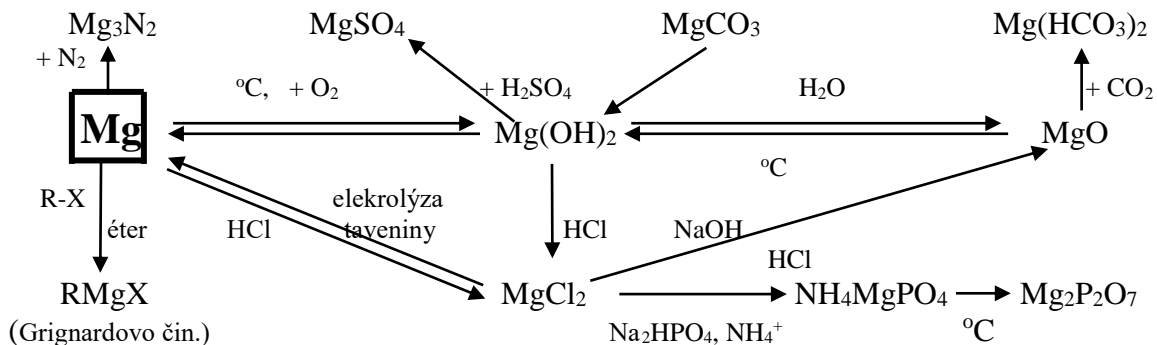
Schémata reakcí kovů a jejich sloučenin



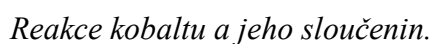
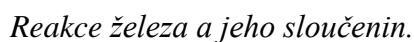
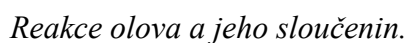
Reakce sodíku a jeho sloučenin.

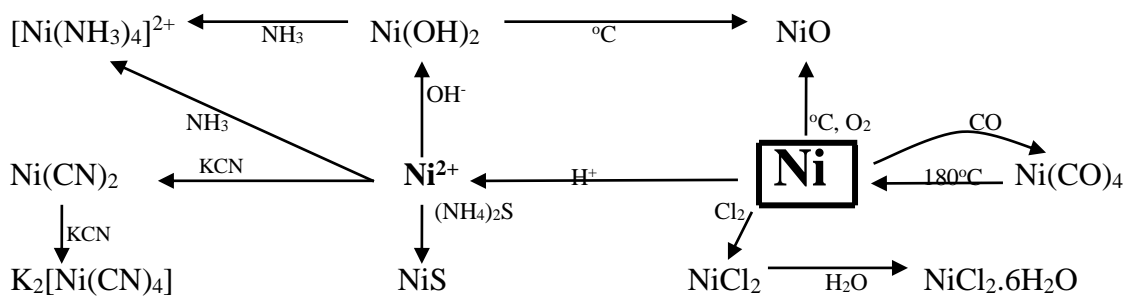


Reakce draslíku a jeho sloučenin.

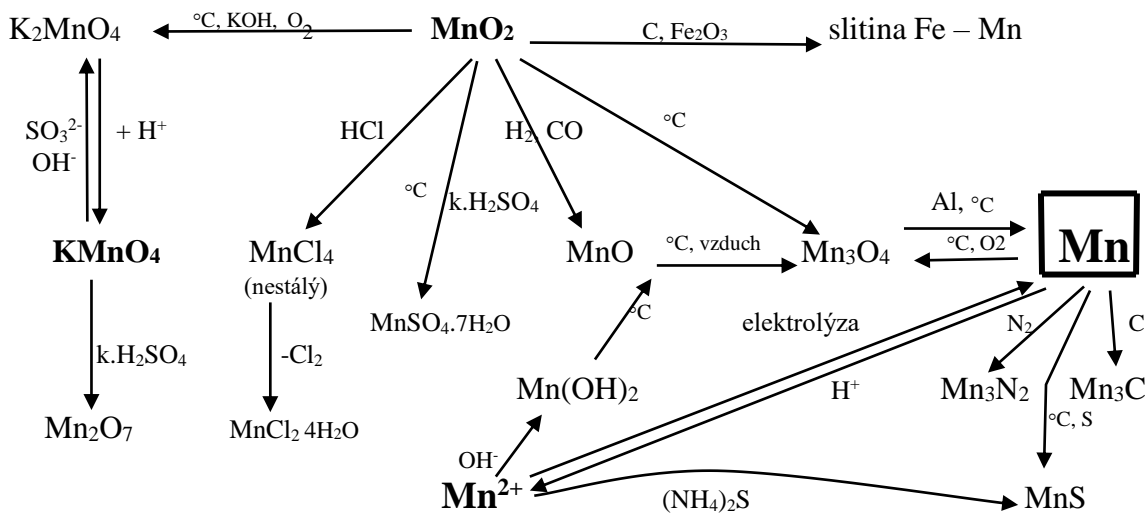


Reakce hořčíku a jeho sloučenin

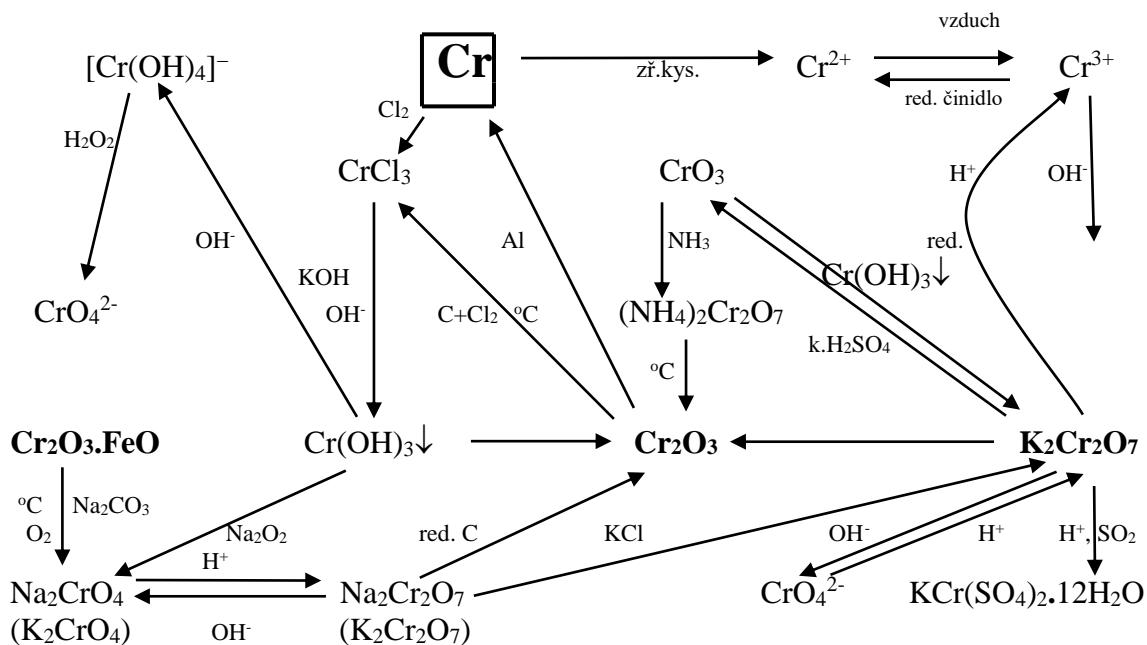




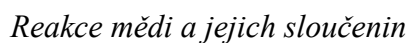
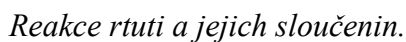
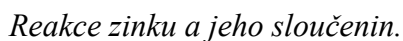
Reakce niklu a jeho sloučenin.



Reakce manganu a jeho sloučenin.



Reakce chromu a jeho sloučenin.



Seznam použité literatury.

1. N. N. GREENWOOD, A. EARNSHAW : Chemie prvků, 1. a 2. díl, Praha, 1993,
2. GAŽO a kol. : Všeobecná a anorganická chémie, ALFA Bratislava,
3. J. NEISER a kol.: Obecná chemická technologie, SNP Praha,1981,
4. J. NEISER a kol.: Základy chemických výrob, SNP Praha,1988,
5. H. COTTON, G. WILKINSON : Anorganická chemie, Academia Praha, 1973,
6. RAIS a kol. : Chemie pro nechemické VŠ technické, SNTL Praha, 1969,
7. J. VOHLÍDAL a kol. : Chemické tabulky pro SPŠ chemické, SNTL Praha, 1982,
8. J. MIKULČÁK, B. KLIMEŠ, J. ŠIROKÝ : MFCh tabulky pro SŠ, SPN Praha, 1982,
9. J. BLAŽEK, M. MELICHAR : Přehled chemického názvosloví, SPN Praha, 1986,
10. J. ČIPERA a kol. : Seminář a cvičení z chemie /pro 4. roč. gymnázií/, SPN Praha, 1987,
11. H. REMY : Anorganická chemie 1. a 2. díl, SNTL Praha, 1961,
12. G.I. BROWN : Úvod do anorganické chemie, SNTL Praha, 1982,
13. P. KLOUDA : Moderní analytické metody, Nakladatelství Klouda, Ostrava, Hýlova 2,
14. J. HONZA, A. MAREČEK : Chemie pro 4-letá gymnázia, 1. a 2. díl, Olomouc, 1998,
15. L. REJMAN : Slovník cizích slov, SPN Praha, 1971,
16. KLIKORKA, HANZLÍK : Názvosloví anorganické chemie, Academia Praha, 1974,
17. P. KLOUDA : Fyzikální chemie, Nakladatelství Ostrava, 1997
18. W. BÜCHNER, R. SCHLIEBS, G. WINTER, K. BÜCHEL : Průmyslová anorganická chemie, SNTL 1991.