

PŘECHODNÉ PRVKY

Umístění v PS:

- zaujímají d-blok v tabulce PS
- vytvářejí 10 3-členných skupin počínající

Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn

Obě krajní skupiny tj. skupina Sc a Zn mají částečně chování prvků nepřechodných

- u skupiny Zn: prvky v chem.vazbě **neuplatňují el. z d-orbitalů**
- u skupiny Sc: prvky **pouze ox.č. III**, navíc velký kation M^{3+} připomíná kationty prvků z bloku **s** nebo **p**.

Na rozdíl od prvků bloku **s** a **p** obsazují kovy z **d**-bloku větší počet orbitalů se stejným vedlejším kvantovým číslem

⇒ větší obdoba chemického chování ve vodorovném směru.

Přechodné kovy

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1	H	<i>ns</i>											<i>np</i>			He		
2	Li	Be									B	C	N	O	F	Ne		
3	Na	Mg									Al	Si	P	S	Cl	Ar		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Lr	Rf	Ha													

(n-1) d

vnitřně přechodné

Lanthanoidy

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No

Aktinoidy

Elektronová konfigurace

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

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

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

Rozdělení na 3 řady:

4.perioda (1.řada přechodných kovů)

5.perioda (2.řada přechodných kovů)

6.perioda (3.řada přechodných kovů)

Zvlášť vyčleněny z d-bloku:

- **Lanthanoidy** - prvky stojící za La s at. č. 58 - 71
- **Aktinoidy** - prvky stojící za Ac s at. č. 90 - 103

Velká podobnost i ve skupinách, největší podoba je mezi prvky 2. a 3. přechodné řady - způsobeno **tzv. lanthanoidovou kontrakcí**

- obsazování 7 orbitalů 4f spojeno s kontrakcí atomů lanthanoidů, která zhruba odpovídá průměr. přírůstku ve velikosti atomů při přechodu od 5. periody (2. přech. řady) k 6. periodě (3. přech. řadě)

⇒ mezi prvky 1. a 2. přech. řady je přírůstek ve velikosti atomového poloměru cca $0.1-0.2 \times 10^{-10}$ m

ale mezi prvky 2. a 3. přech. řady se prakticky neliší. Např.:

Ti **1.45×10^{-10} m**

Zr **1.60×10^{-10} m**

Hf **1.59×10^{-10} m**

⇒ obdoba v chem. vlast. prvků 2. a 3. přech. řady

Základní vlastnosti

oxidační čísla

- větší počet el. ve větším počtu orbitů ve srovnání s nepřech. prvky se projevuje ve větším počtu ox.čísel
- elektrony snadno přecházejí mezi valenč. orbitály, proto jsou ox. čísla proměnlivá.
⇒ velký počet a nestálost ox.čísel
- od skupiny Sc až ke skupině Mn se mohou uplatnit ve sloučeninách všechny valenč. elektrony, max. ox. číslo je skupinovým ox.číslem
- počínaje skupinou Fe ztrácejí přechodné prvky při svém velkém počtu el. tuto schopnost a max. ox. číslo je nižší než součet valenč.el. d a s (kromě Ru a Os)
- u triád Fe a platinových kovů nabývají význam ox.čísla II, III a IV

Oxidační stavy

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
III	(II)	II	(II)	II	II	II	II	I	II
	III	III	III	III	III	III	(III)	II	
	IV	IV	(IV)	IV	(IV)			(III)	
		V	VI	(VI)	(VI)				
				VII					

Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
III	IV	(III)	(II)	(II)	(II)	(II)	II	I	II
		IV	(III)	IV	III	III		III	
		V	(IV)	(V)	IV	IV			
			V	(VI)	VI	(VI)			
Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
III	IV	(IV)	(II)	IV	(II)	(I)	II	I	I
		V	(III)	(V)	III	(II)	IV	III	II
			(IV)	VI	IV	III			
			V	VII	VI	IV			
			VI		VIII	(VI)			

U sloučenin se skupin. ox. číslem přechod. kovu, při kterém nabývá prvek el. konfigurace vzácného plynu (tj. bez všech **d** a **s** el.) se uplatňuje obdoba v chování se sloučeninami nepřechodných prvků se stejným ox. číslem (pravidlo $n+10$).

- např. shodné chemické chování pro:

chromany - sírany

manganistany - chloristany

wolframany – tellurany

Při porovnání přechodných prvků 1. řady s přechod.prvky 2. a 3. řady - vzrůst stálosti vyšších ox. čísel s výjimkou skupin Sc, Ti a V (kde se uplatňují pouze skupin. ox. čísla) a pokles stálosti nižších ox. čísel.

⇒ důsledky: např. chroman je silným ox. činidlem ale wolframan je oxidoredukčně stálý, naopak sloučeniny Cr^{3+} stálé, ale wolframité nestálé (reduk. činidla)

S ox.číslem souvisí **kyselinotvornost či zásadotvornost** oxidů:

- se vzrůstajícím ox. číslem klesá zásadotvornost oxidů.

Např. $\text{Cr}^{\text{II}}\text{O}$ je zásadotvorný a rozpouští se v kyselinách za tvorby chromnatých solí, Cr_2O_3 je amfoterní a tvoří Cr^{3+} soli v kyselém prostředí a chromitany $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ v alkalickém, CrO_3 je pouze kyselinotvorný a poskytuje chromany nebo dvojchromany.

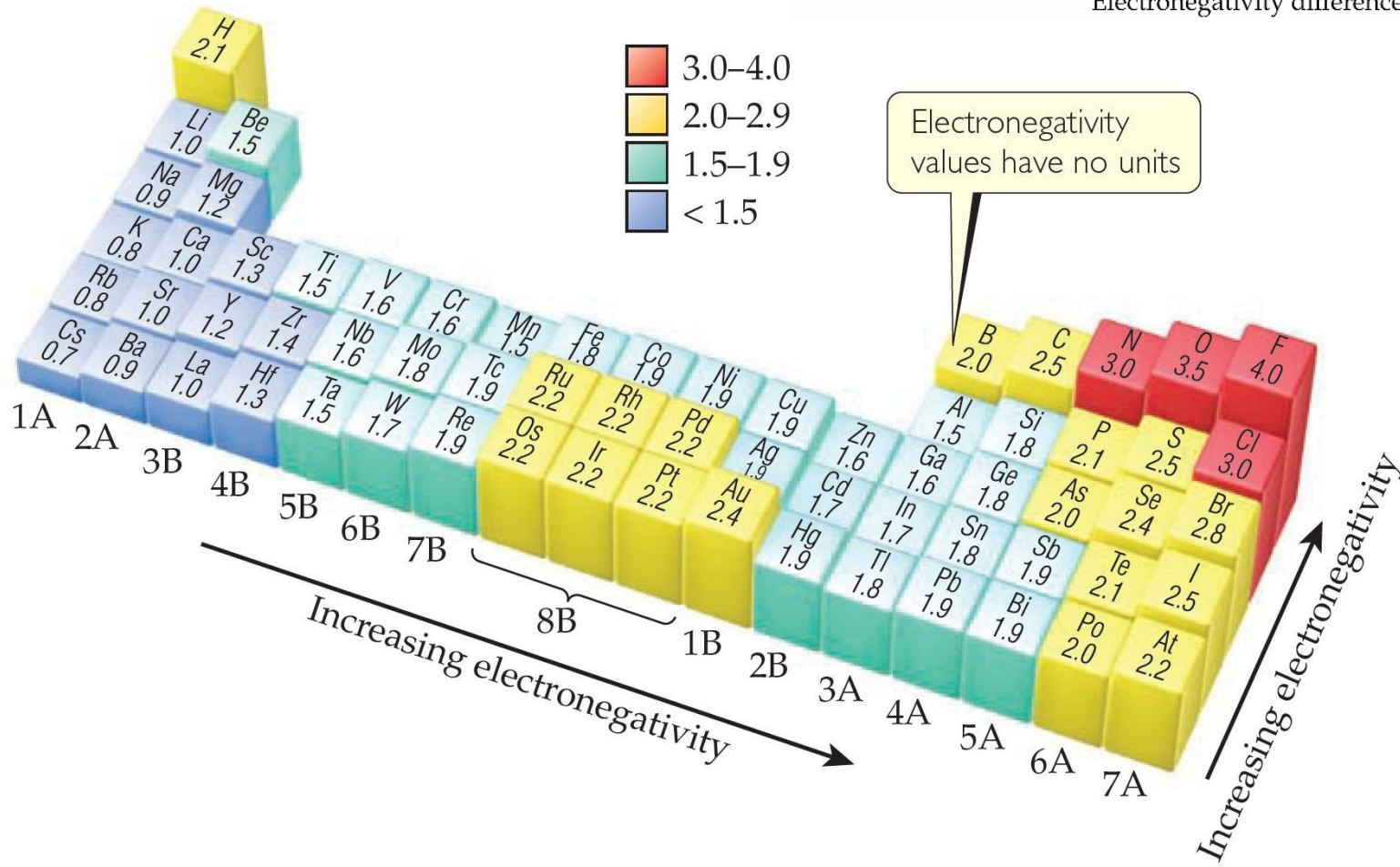
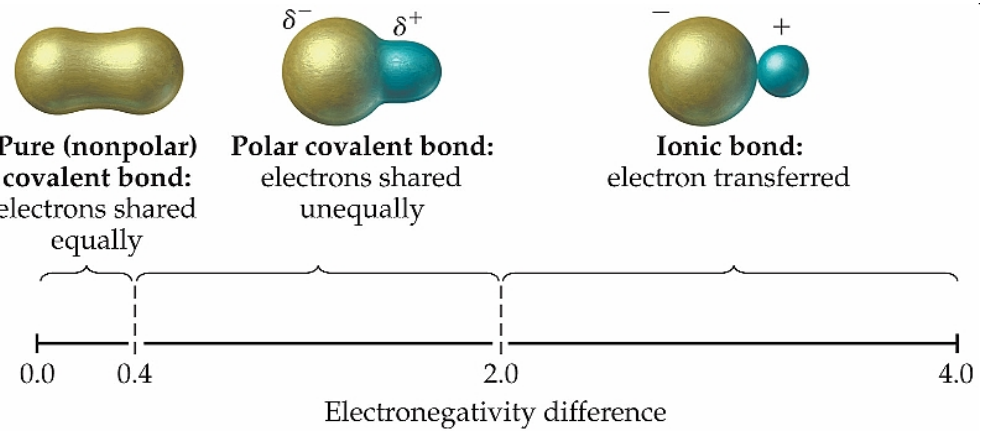
Všechny přechodné prvky jsou kovy, tvrdé, pevné, mají vysoké body tání i varu, dobré vodiče tepla i el. proudu, ve sloučeninách často paramagnetické

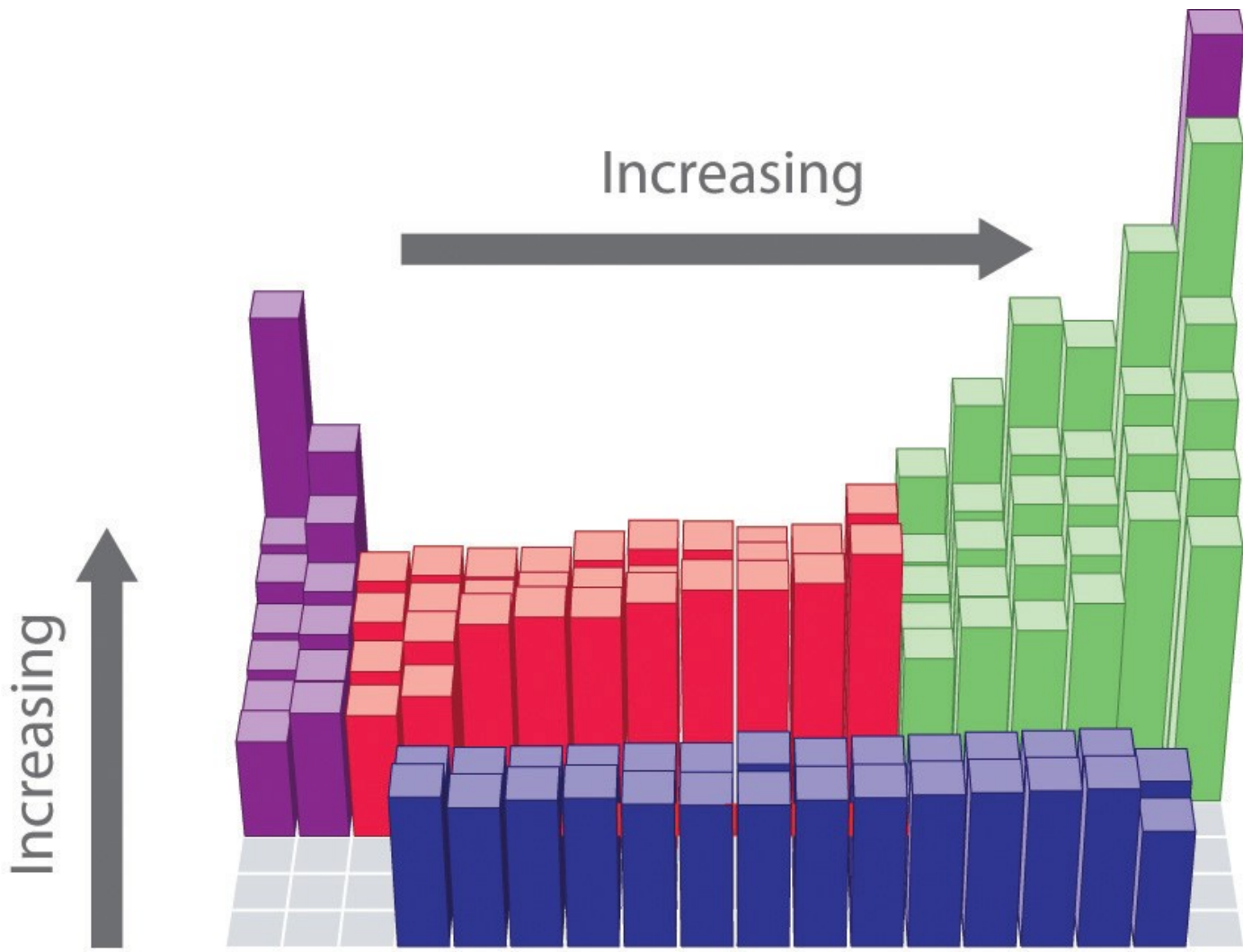
Charakteristická je schopnost tvořit komplexy (volné d orbitaly vytvářejí příznivé podmínky pro tvorbu koordinačních sloučenin)

⇒ kationty přechodných prvků jsou **komplexotvorné částice**

s nukleofilními molekulami či ionty tvoří **koordinační sloučeniny**

Elektronegativita





First ionization energy (kJ/mol)

■ s block ■ p block ■ d block ■ f block

Pravidlo n + 10

Existují podobnosti chemických vzorců a struktur pro stejné oxidační stavy mezi (*n*)-tým členem 1. periody přechodných (d-) prvků a (*n* + 10)-tým členem 3. periody nepřechodných (p-) prvků.

P^V a V^V: PO₄³⁻ a VO₄³⁻ jsou silné báze, tvoří polymerní anionty P₄O₁₂⁴⁻ a V₄O₁₂⁴⁻. Také tvoří analogické oxochloridy POCl₃ a VOCl₃, a soli obsahující obdobné fluoroanionty PF₆⁻ a VF₆⁻.

S^{VI} a Cr^{VI}: SO₄²⁻ a CrO₄²⁻ jsou isomorfní a existují dimerní anionty S₂O₇²⁻ a Cr₂O₇²⁻. Prvky tvoří těkavé oxochloridy SO₂Cl₂ (b.t. -54 °C, b.v. 69 °C) a CrO₂Cl₂ (b.t. -96 °C, b.v. 117 °C), které se rozkládají vodou. SO₃ i CrO₃ jsou silně kyselé pevné látky s nízkým bodem tání a reagují s vodou.

Cl^{VII} a Mn^{VII}: oxyanionty ClO₄⁻ a MnO₄⁻ jsou silná oxidační činidla a jejich soli jsou isomorfní. Oxidy Cl₂O₇ a Mn₂O₇ jsou silně explozivní kapaliny už při pokojové teplotě. Cl a Mn také tvoří oxidy v oxidačním stavu +4 (ClO₂ je plyn, MnO₂ je pevná látka).

Tyto podobnosti mezi prvky se odrážejí v krátké formě periodické tabulky.

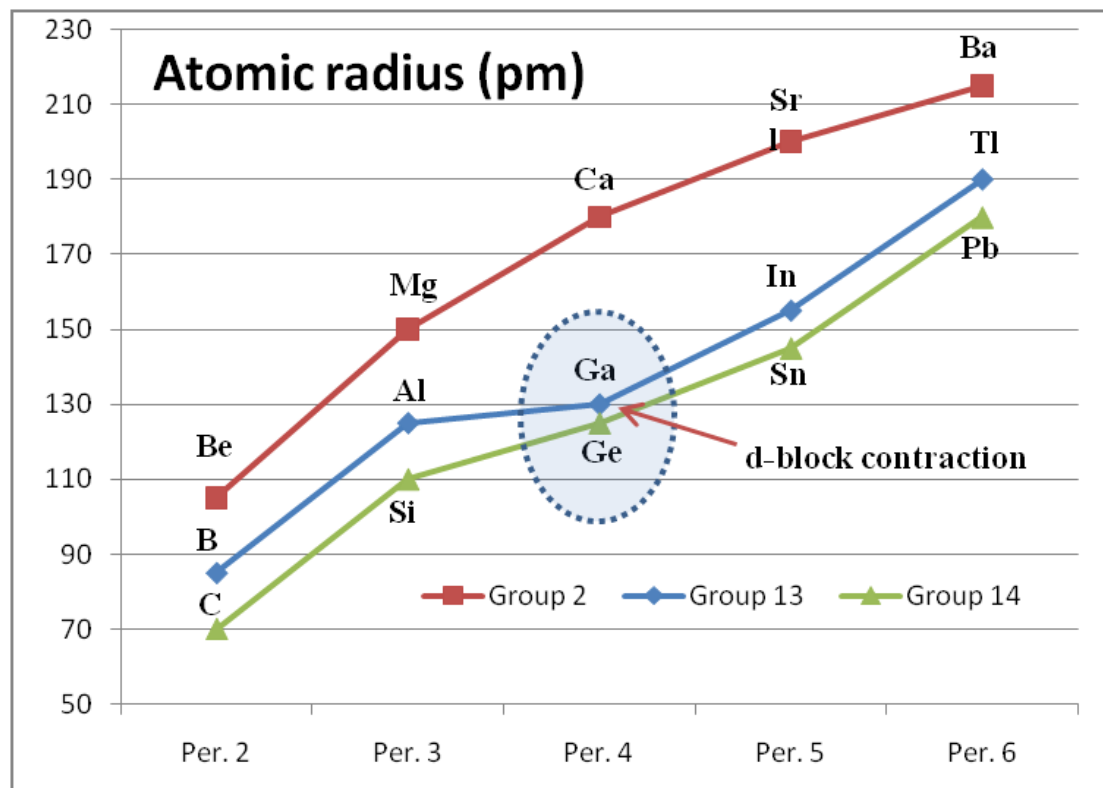
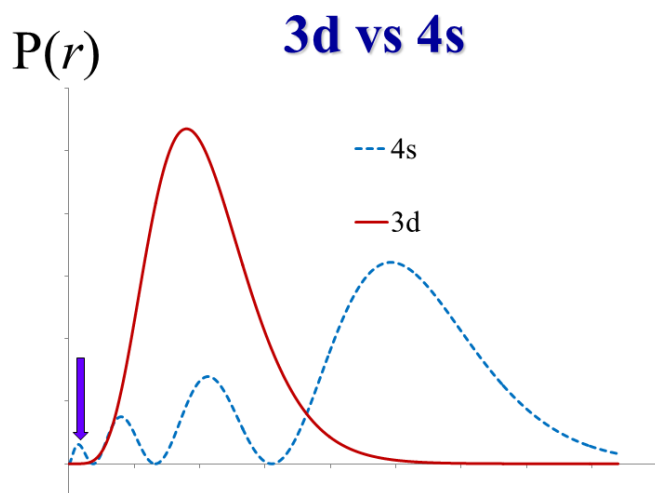
		Group													
		a I b	a II b	a III b	a IV b	a V b	a VI b	a VII b	a VIII b						
1	I	H 1											2 He		
2	II	Li 3	Be 4	B 5	C 6	N 7	O 8	F 9					10 Ne		
3	III	Na 11	Mg 12	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17					18 Ar		
4	IV	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25					26 Fe	27 Co	28 Ni
	V	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35					36 Kr		
5	VI	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43					44 Ru	45 Rh	46 Pd
	VII	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53					54 Xe		
6	VIII	Cs 55	Ba 56	57-71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75					76 Os	77 Ir	78 Pt
	IX	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85					86 Rn		
7	X	Fr 87	Ra 88	89-103	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107					108 Hs	109 Mt	110 Ds
	XI	Rg 111	Cn 112	Nh 113	Fl 114	Mc 115	Lv 116	Ts 117					118 Og		

Higher oxides	R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇	RO ₄
Volatile hydrogen compounds			[(RH ₃) _x]	RH ₄	RH ₃	RH ₂	RH	

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Kontrakce d-bloku

Kontrakce d-bloku (scandiová kontrakce) = efekt nedostatečného odstínění vnějších elektronů zaplněným d orbitalem (d^{10}) u 4p, 5p, 6p a 7p prvků 4. periody. Orbitaly s a p s o 1 vyšším kvantovým číslem mají více *radiálních nodů*, jsou více *penetrující* než d -orbitaly. Vnější valenční elektrony jsou silněji přitahovány k jádru, což je činí méně dostupné pro vazbu a způsobuje zvýšení ionizačních potenciálů.



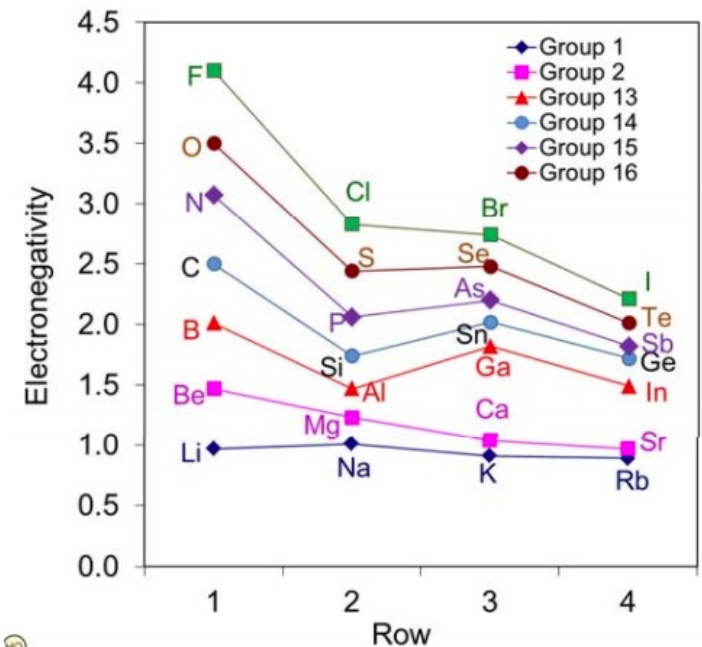
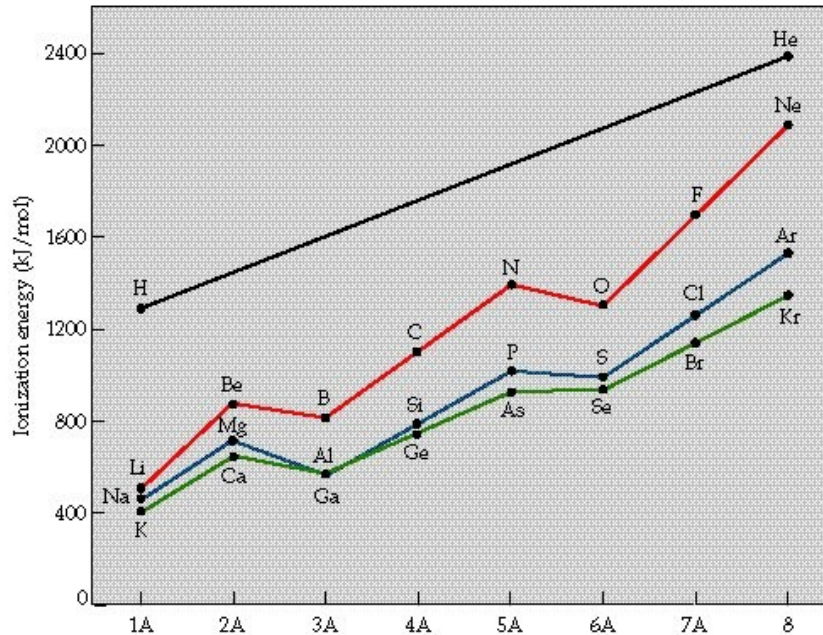
Důsledky kontrakce d-bloku

Nárůst atomového poloměru mezi C a Si je cca 60 %. Rozdíl mezi atomovými poloměry Si a Ge je v důsledku kontrakce d-bloku asi 20 %.

Ga^{3+} je menší než by se očekávalo, velikostí se blíží Al^{3+} .

PCl_5 i SbCl_5 jsou stálé, ale AsCl_5 , AsBr_5 , AsI_5 neexistují, pouze AsF_5

Ionizační energie Ga je vyšší než by se očekávalo, blíží se ionizační energii Al.



II. B prvky

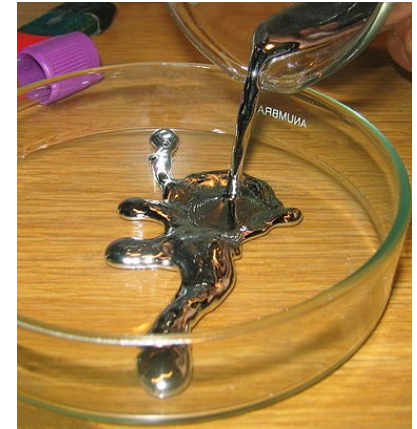
Zn



Cd



Hg



Elements	Symbol	Atomic no.	Electronic configuration
Zinc	Zn	30	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²
Cadmium	Cd	48	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²
Mercury	Hg	80	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²

1 H 1.008																	2 He 4.0026
3 Li 6.94	4 Be 9.0122											13 Al 26.982	14 Si 28.085	15 P 30.974	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.948
11 Na 22.990	12 Mg 24.305	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	31 Ga 69.723	32 Ge 72.630	33 As 74.922	34 Se 78.97	35 Br 79.904	36 Kr 83.798
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.38	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.95	43 Tc (98)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71 * #	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	113 Nh 288	114 Fl 289	115 Mc 290	116 Lv 293	117 Ts 294	118 Og 294
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89-103 * #	104 Rf (261)	105 Db (268)	106 Sg (271)	107 Bh (270)	108 Hs (277)	109 Mt (276)	110 Ds (281)	111 Rg (280)	112 Cn (285)						

* Lanthanide series

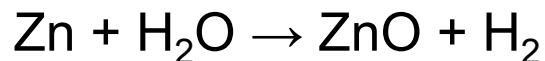
57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	-------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------

Actinide series

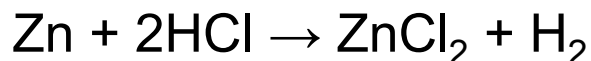
89 Ac (227)	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)
-------------------	--------------------	--------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------

Zinek

je modrobílý lesklý kov, při vyšších teplotách velmi tažný. Na vzduchu se pokrývá vrstvou oxidu. Při teplotě 60 C se zinek přímo slučuje s halogeny, při 130 C reaguje se sírou. Od teploty 400 C reaguje s fosforem a arsenem. S dusíkem přímo nereaguje, ale s amoniakem tvoří při teplotě 600 C nitrid Zn_3N_2 . Se selenem a tellurem se slučuje až při teplotě 900 C. Při teplotě 700 C reaguje s vodní párou:



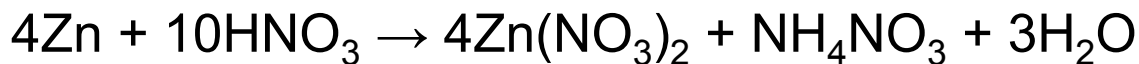
Zinek se dobře rozpouští v neoxidujících kyselinách za vývoje vodíku:



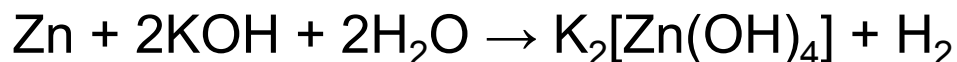
Reakce zinku s koncentrovanými oxidujícími kyselinami probíhají bez vývoje vodíku:



Reakce zinku s velmi zředěnou kyselinou dusičnou probíhá za vzniku dusičnanu amonného:



Zinek patří mezi amfoterní kovy, reakcí zinku s alkalickými hydroxidy vznikají alkalické tetrahydroxozinečnatany:



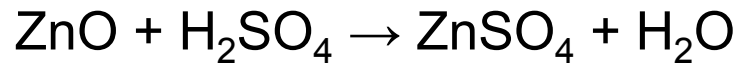
Zinek tvoří celou řadu sloučenin, ve kterých je znám pouze v oxidačním stupni II. Vodné roztoky solí zinku jsou bezbarvé s výjimkou lehce nažloutlého jodidu zinečnatého ZnI_2 , nerozpustné sloučeniny zinku jsou bílé látky, mezi barevné výjimky patří nerozpustný světležlutý chroman zinečnatý $ZnCrO_4$. Zinek vytváří četné komplexní sloučeniny ve kterých se obvykle vyskytuje ve formě komplexního kationtu, tvorba komplexních aniontů zinku je méně obvyklá.

V přírodě se zinek nalézá ryzí a v rudách **smithsonit** $ZnCO_3$, **sfalerit** ZnS , **hemimorfit** (willemite) $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$, **zinkit** ZnO nebo **franklinit** $ZnFe_2O_4$. Pro průmyslovou výrobu zinku má dnes rozhodující význam smithsonit. Nenahraditelný je zinek pro lidský organismus.

Výroba zinku se prováděla suchým způsobem **redukcí oxidu zinečnatého uhlíkem** v plynné fázi. Pro výrobu zinku suchým způsobem se používaly muflové pece různých konstrukcí (*slezská pec, belgická pec, porýnská pec*). Surovina pro muflové pece se připravovala tzv. "převalováním". Při převalování se chudé křemičitanové a uhličitanové zinkové rudy pražily v rotační peci s koksem a oxidem vápenatým. Vzniklý oxid zinečnatý sloužil jako vsázka pro muflové pece.

Surový hutní zinek se **rafinuje** frakční destilací v destilační koloně vyložené karbidem křemíku. Při destilační rafinaci zinku se jako cenný vedlejší produkt získává germanium, kadmium a indium.

Dnes je obvyklejší **elektrolytický způsob** výroby zinku, který poskytuje kov vysoké čistoty bez nutnosti další rafinace. Suroviny pro elektrolýzu se připravují pražením zinkových rud s chloridem sodným s následným vyluhováním vodou nebo častěji přímým vyluhováním pražené zinkové rudy kyselinou sírovou. Jako loužící činidlo se používá vratný elektrolyt s obsahem kyseliny sírové:



Po kyselém loužení následuje elektrolýza síranu zinečnatého, která probíhá v dřevěných nebo betonových elektrolyzérech s olověnou anodou a hliníkovou katodou. Pracuje se při teplotě 30-35 C s napětím 3,5V. Vzniklý elektrolyt s obsahem kyseliny sírové se opět používá k loužení praženého rudného koncentrátu. Odpadní anodové kaly z elektrolytické výroby zinku jsou zdrojem dalších cenných prvků, zejména platiny a palladia.

Používá se k **povrchové úpravě železa**, k výrobě plechů a zejména řady slitin. Pozinkovaný železný plech se vyrábí řadou postupů, nejčastější je galvanické pokovování, postřikování, napařování nebo žárové nanášení tenkého povlaku zinku.

Zinek má velmi dobré vlastnosti pro **výrobu odlitků** – díky výborné zatékavosti vyplňuje roztavený zinek dokonale odlévací formu. Vyrábí se tak kovové součástky, které jsou dobře odolné vůči atmosférickým vlivům (v suchu nekorodují, ale ve vlhku výrazně), ale nemusejí snášet výrazné mechanické namáhání, protože zinek je mechanicky velmi málo odolný. Příkladem mohou být některé části motorových karburátorů, kovové ozdoby, okenní kliky, konve, vědra, vany, střešní okapy, střechy, obkládání nádrží, skříní, ledniček apod.

Jako **legující přísada** podstatným způsobem zvyšuje pevnost slitin hliníku, ale má negativní vliv na jejich korozivzdornost.

Kovový zinek nalézá uplatnění také při laboratorní **přípravě vodíku**, práškový zinek je v laboratorní praxi osvědčeným prostředkem k **likvidaci rozlité rtuti**.

Poměrně významné místo patřilo zinku ve výrobě **galvanických článků** (a jejich baterií). Dodnes je běžně užíván zinko-uhlíkový článek. V této oblasti se ale stále více využívají jiné principy, které pracují s jinými prvky, zejména niklem a lithiem.

Ze slitin zinku je nejvýznamnější slitina s mědí – bílá a červená **mosaz**. Prakticky se využívá řady různých mosazí s odlišným poměrem obou kovů, které se liší jak barvou tak mechanickými vlastnostmi – tvrdostí, kujností, tažností i odolností proti vlivům okolního prostředí. Obecně se mosaz oproti čistému zinku vyznačuje výrazně lepší mechanickou odolností i vzhledem. Bílá mosaz se skládá z 85 % zinku, 5 % hliníku a 10 % mědi.

Zinek se v menší míře používá i při výrobě **klenotnických slitin** se zlatem, stříbrem, mědí a niklem.

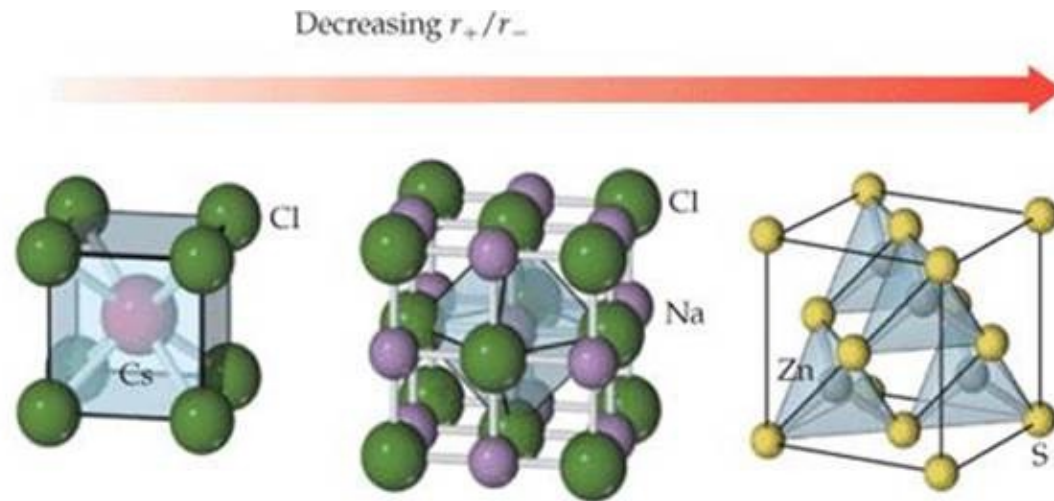
Využívá se ho také k **srážení** (cementaci) **zlata** vyluhovaného kyanidem a v hutnictví k odstříbřování olova – tzv. **parkesování**.

Další využití zinku je při **výrobě závaží** pro vyvažování automobilových kol jako náhrada za toxické olovo.

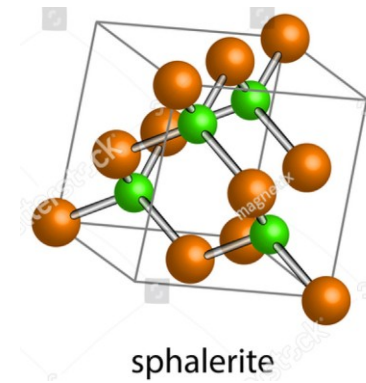
Ze zinku se také razily **mince** (zejména za válečných období) – protektorátní 10, 20 a 50 haléře a 1 koruny a některé říšské pfennigy.

Přítomnost zinku v organismu je **nezbytnou podmínkou pro správné fungování řady enzymatických systémů** – nejvýznamnější je patrně inzulínový.

Sulfid zinečnatý ZnS, *zinkové blejno*, *sfalerit*, se používá jako antikoroční nátěr na železo, např. mosty a části strojů. Směsí sulfidu zinečnatého a síranu barnatého je bílý pigment lithopon. Hexagonální modifikace sulfidu zinečnatého α -ZnS (*Sidotovo blejno*, *wurtzit*) vykazuje vlivem radioaktivního záření výraznou modrou luminiscenci a používá se ke konstrukci stínítek indikačních přístrojů (*scintilátory*) a pro světélkující stupnice přístrojů.



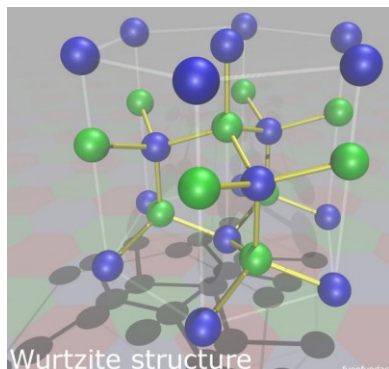
	CsCl	NaCl	ZnS
Cation radius, r_+ (Å)	1.81	1.16	0.88
Anion radius, r_- (Å)	1.67	1.67	1.70
r_+/r_-	1.08	0.69	0.52
Cation coord. number	8	6	4
Anion coord. number	8	6	4



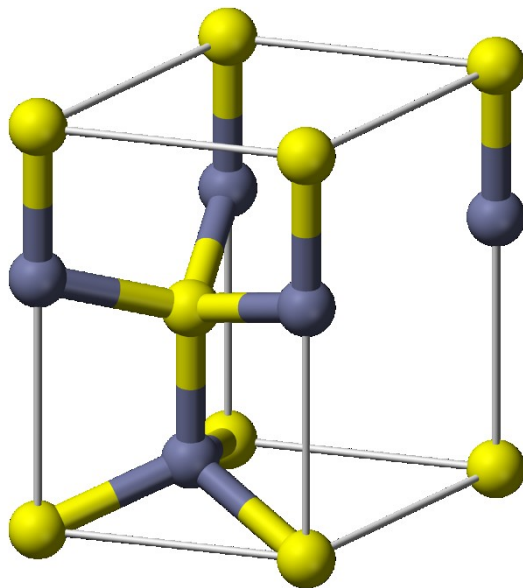
	Zinc Blende	Wurtzite
DEFINITION	Zinc blende is the cubic crystals structure shown by zinc sulfide (ZnS)	Zinc blende is the cubic crystals structure shown by zinc sulfide (ZnS)
CRYSTAL SYSTEM	Cubic	Hexagonal
DENSITY	High	Low
ASYMMETRIC UNITS	Has 4 asymmetric units	Has 2 asymmetric units
STABILITY	Thermodynamically more stable	Thermodynamically less stable



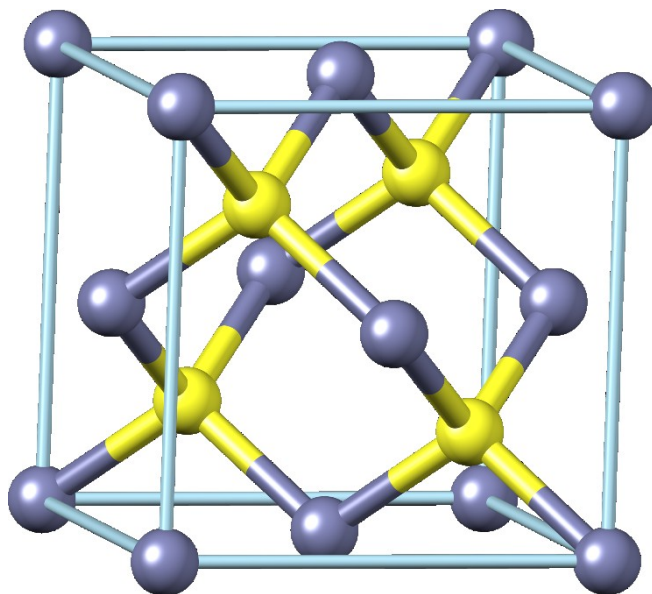
wurtzit



Hexagonální
struktura



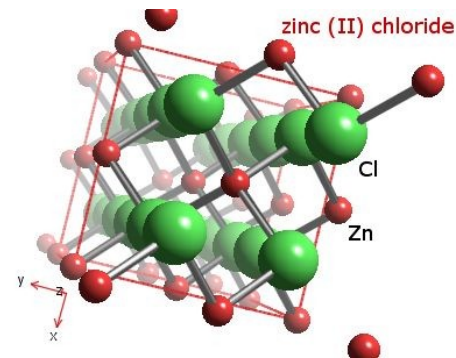
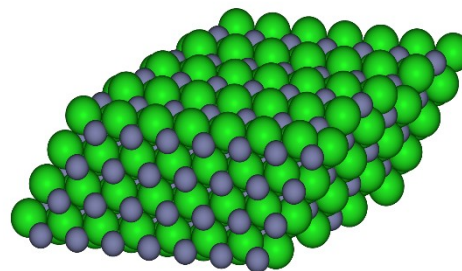
sfalerit



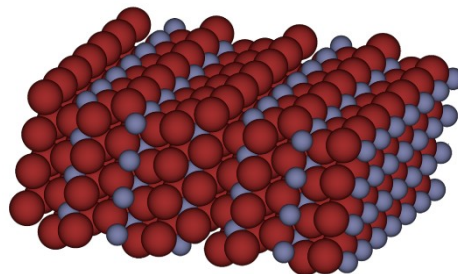
Kubická
struktura
(diamant)



Chlorid zinečnatý ZnCl_2 je bílá krystalická látka, dobře rozpustná ve vodě i v organických rozpouštědlech, je značně hygroskopický. Slouží jako impregnační prostředek pro ochranu dřeva před plísněmi a hnilobou. Používá se také při výrobě deodorantů, v lékařství, v tisku tkanin, při výrobě organických barviv a například při naleptávání kovů při pájení. V roztoku vytváří podvojně adiční i komplexní sloučeniny.

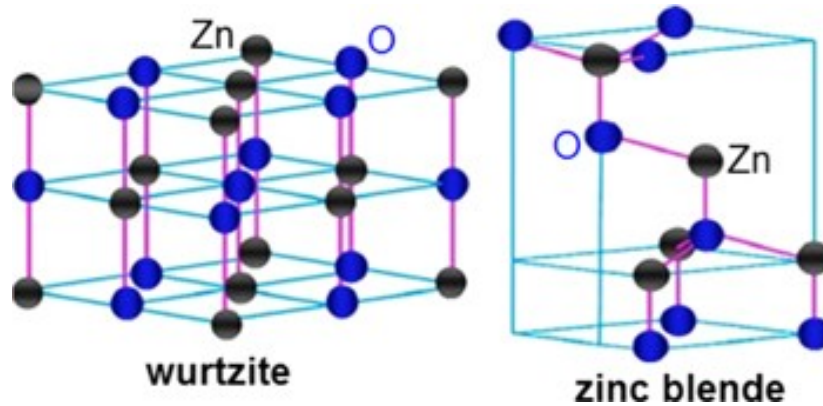


Bromid zinečnatý ZnBr_2 se používá jako laboratorní činidlo v organické chemii, slouží jako elektrolyt v zinko-bromidových bateriích a používá se k přípravě velmi hustých roztoků k výplachům ropných vrtů.

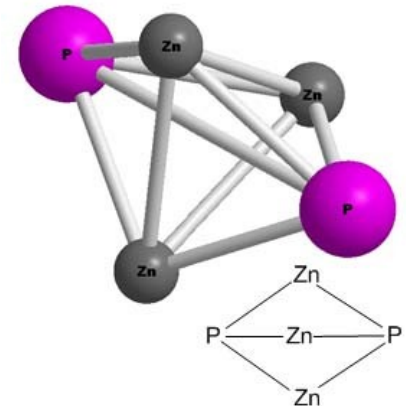


Jodid zinečnatý ZnI_2 se používá jako stínící prostředek v průmyslové radiografii.

Oxid zinečnatý ZnO slouží jako plnicí prostředek při výrobě vulkanizovaného kaučuku, jako bílý pigment zinková běloba a je hlavní součástí dentálního cementu. Nachází uplatnění i v keramickém a sklářském průmyslu při výrobě speciálních chemicky odolných skel a glazur nebo emailů.



Fosfid zinečnatý ZnP_2 je perspektivním materiálem pro výrobu pokročilých fotovoltaických článků, dříve se používal jako rodenticid.



Antimonidy zinku $ZnSb$, Zn_3Sb_2 a Zn_4Sb_3 mají polovodivé vlastnosti a používají se v infračervených detektorech a termokamerách.

Síran zinečnatý ZnSO_4 je bílá krystalická látka, dobře rozpustná ve vodě, známá také jako bílá skalice v podobě svého heptahydrátu síranu zinečnatého $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. V přírodě se vyskytuje jako nerost *goslarit*. Síran zinečnatý slouží jako součást barviv pro potisk tkanin i přípravků pro impregnaci dřeva, k přípravě *lithoponu* (bílý pigment, jemně dispergovaná směs ZnS a BaSO_4), v galvanostegii, v lékařství a je základní látkou pro přípravu dalších zinečnatých sloučenin. Zředěné vodné roztoky této soli mají dezinfekční účinky. V roztoku vytváří síran zinečnatý adiční a podvojně sloučeniny. Připravuje se rozpouštěním hydroxidu zinečnatého, uhličitanu zinečnatého, oxidu zinečnatého nebo zinkových odpadů v kyselině sírové.

Peroxid zinku ZnO_2 se v minulosti používal jako desinfekční prostředek, v současnosti se využívá v pyrotechnice.

Hydroxid zinečnatý Zn(OH)_2 slouží k přípravě chirurgických obvazů.

Kyanid zinečnatý Zn(CN)_2 je součástí lázní pro galvanické pozinkování.

Dusičnan zinečnatý $\text{Zn(NO}_3)_2$ se používá jako mořidlo při barvení tkanin.

Chlorečnan zinečnatý $\text{Zn(ClO}_3)_2$ se jako silné oxidační činidlo používá v pyrotechnice.

Molybdenan zinečnatý ZnMoO_4 , **chroman zinečnatý** ZnCrO_4 a **fosforečnan zinečnatý** $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ jsou jako inhibitory koroze součástí antikoročních přípravků.

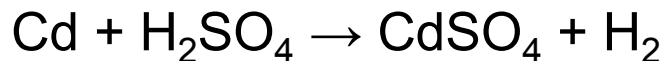
Octan zinečnatý $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ se používá se jako ochranný prostředek proti ohni, v lékařství jako kloktadlo a k omývání při kožních onemocněních.

Stearan zinečnatý $\text{C}_{36}\text{H}_{70}\text{O}_4\text{Zn}$ slouží jako lubrikant a separační přípravek při lisování plastů.

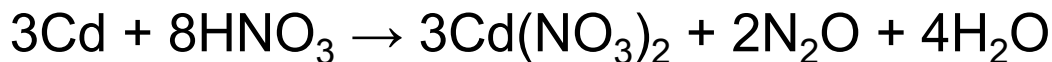
Dimethylzinek $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$ je první známá organokovová sloučenina, sehrál důležitou úlohu při přípravě řady dalších organokovových sloučenin a dodnes se využívá při výrobě polovodičů.

Kadmium

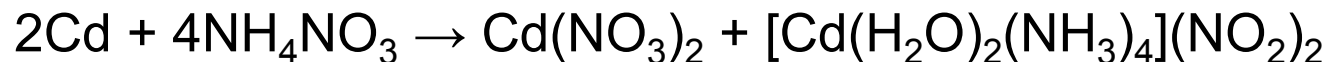
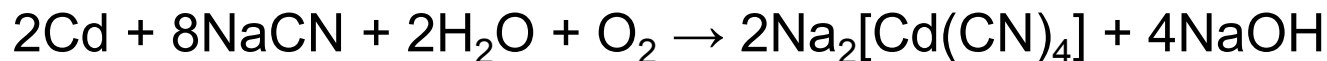
je bílý, lesklý, měkký a velmi tažný kov. Na vzduchu se kadmium pokrývá vrstvou oxidu, za vyšších teplot reaguje s halogeny. Zapáleno v atmosféře kyslíku shoří jasným červeným plamenem za vzniku hnědého oxidu kademnatého CdO. Za normálních podmínek se neslučuje s dusíkem ani s vodíkem. Snadno se rozpouští v kyselinách, reakce kadmia se zředěnou kyselinou sírovou probíhá za vývoje vodíku, v koncentrované kyselině sírové se rozpouští za vývoje oxidu siřičitého:



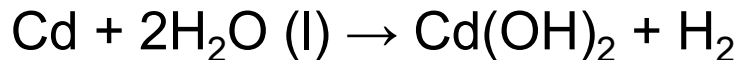
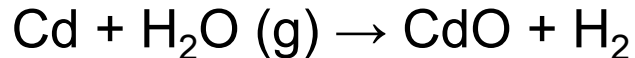
Se zředěnou kyselinou dusičnou reaguje za vývoje oxidu dusného:



V přítomnosti vzdušného kyslíku je dobře rozpuštěné v roztocích alkalických kyanidů a reaguje s vodným roztokem dusičnanu amonného:



Kovové kadmium reaguje s vodní párou za vzniku oxidu kademnatého, práškové kadmium reaguje s vodou za vzniku hydroxidu kademnatého:



Kadmium tvoří řadu binárních i komplexních sloučenin ve kterých se vždy vyskytuje v oxidačním stupni II. Jednomocné kadmium se vyskytuje vzácně pouze v několika sloučeninách, např. tetrachlorohlinitan kademný $\text{Cd}_2[\text{AlCl}_4]_2$.

Jedna z mála barevných sloučenin kadmia je sulfid kademnatý CdS , lehce nažloutlý je ještě bromid kademnatý CdBr_2 , většina ostatních rozpustných i nerozpustných sloučenin kadmia je bílá či bezbarvá, dokonce i rozpustný chroman kademnatý CdCrO_4 je bezbarvý s nepatrným nažloutlým nádechem - jedná se tak o jeden z mála známých prakticky bezbarvých chromanů.

Zajímavé je chování kadmia v roztocích sloučenin zlata, jako jediný neušlechtilý kov totiž kadmium neredukuje zlato v elementární formě, ale ve formě intermetalické sloučeniny Cd_3Au .

Většina rozpustných sloučenin kadmia je silně jedovatá. Díky prokázané toxicitě kadmia převládá v současné době tendence k jeho nahrazování jinými kovy všude tam, kde je to technicky a ekonomicky možné.



V přírodě se kadmium nachází nejčastěji jako příměs v zinkových a olověných rudách. V oxidační zóně ložisek Zn-rud vznikají také samostatné minerály kadmia (např. **kadmoselit** CdSe, **monteponit** CdO, **otavit** CdCO₃ nebo **hawleyit** CdS).

Základní surovinou pro výrobu kadmia jsou odpadní produkty po rafinaci zinku, ze kterých se kadmium získává dvěma základními postupy.

Při **mokrém postupu** se využívá loužení kyselinou sírovou, kadmium přejde do roztoku jako rozpustný síran kademnatý. Hlavní znečišťující příměsi, olovo a měď, zůstávají v nerozpustném zbytku. Z roztoku je poté kadmium vyredukováno práškovým zinkem ve formě kadmiové houby. Kadmiová houba se po promytí opět rozpouští v kyselině sírové, z roztoku se vylučuje kadmium elektolyticky. Elektolytické kadmium se vyrábí o čistotě až 99,95%.

Druhou možností výroby kadmia je **frakční destilace**. Destilace se provádí v litinových retortách za teplot 600-800 C, získaný kondenzát s obsahem kadmia se v redukčním prostředí ještě jednou destiluje. Produktem destilace je surové hutní kadmium, rafinace na čistotu 99,5% se provádí přetavováním pod vrstvou hydroxidu sodného.

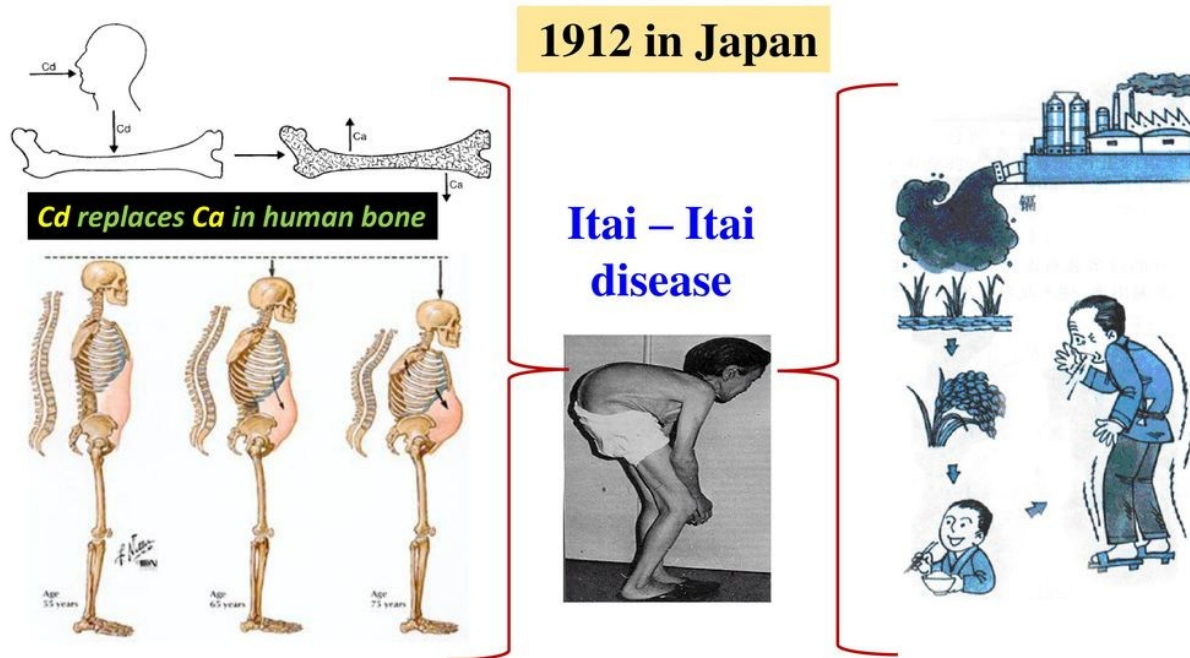
Kadmium se používá k **povrchovému pokovování** jiných kovů (především pro železo a jeho slitiny) proti korozi, k výrobě lehkotavitelných slitin, ložiskových kovů s velmi nízkým koeficientem tření a pájek. Slitina kadmia se zlatem se využívá ve šperkařství pod názvem **zelené zlato**.



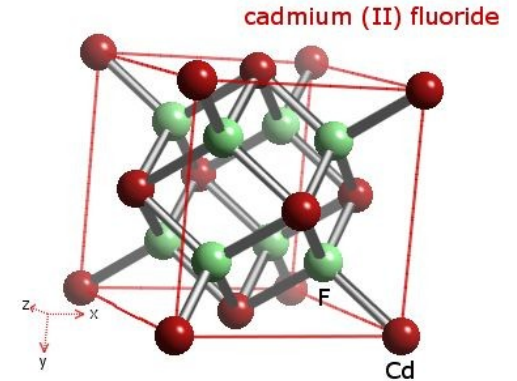
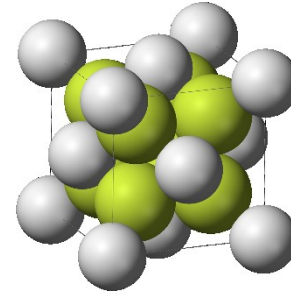
Kadmium je nezbytné pro výrobu **nikl-kadmiových akumulátorů**, kde slouží jako materiál pro zápornou elektrodu.

Kadmium může snadno vstupovat do různých enzymatických reakcí místo zinku a následné biochemické pochody neproběhnou nebo probíhají jiným způsobem. Příkladem je zablokování inzulínového cyklu, které může působit vážné zdravotní komplikace.

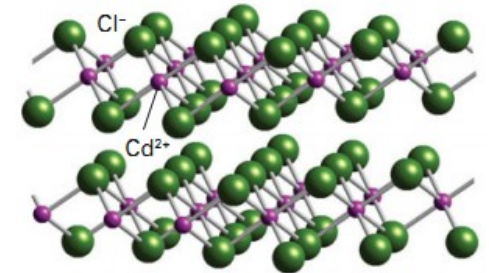
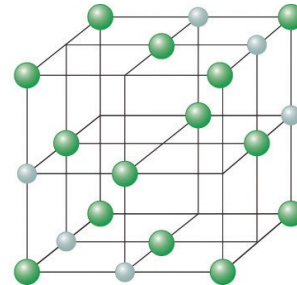
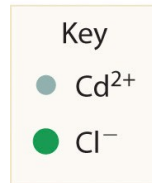
Choroba **Itai-itai** byla důsledkem chronické otravy kadmiiem v prefektuře Toyama v Japonsku. Otrava se projevovala především selháním ledvin a měknutím kostí a byla provázena velkými bolestmi, díky nimž vznikl název pro nemoc. Kadmium se dostávalo z těžebních závodů do řek, jejichž vodou byla zavlažována rýžová pole.



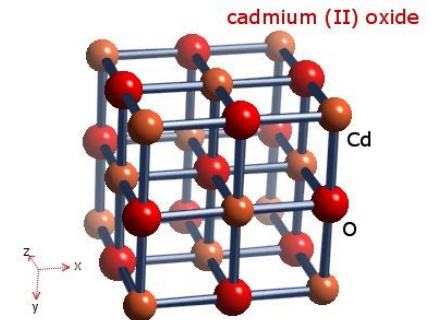
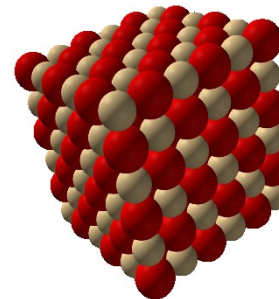
Fluorid kademnatý CdF_2 slouží jako bezkyslíkatý zdroj kadmia ve slitinách a používá se jako činidlo v organické chemii



Chlorid kademnatý CdCl_2 je výchozí látkou pro přípravu organokovových sloučenin kadmia.

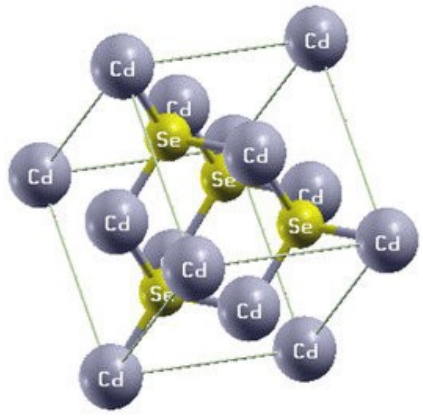
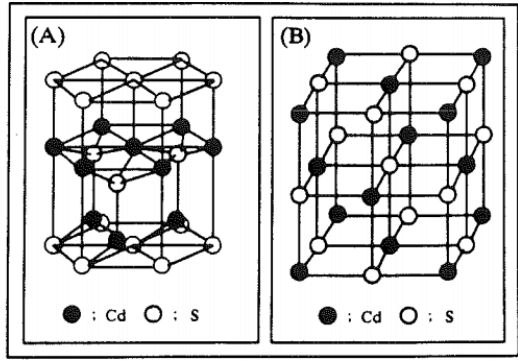
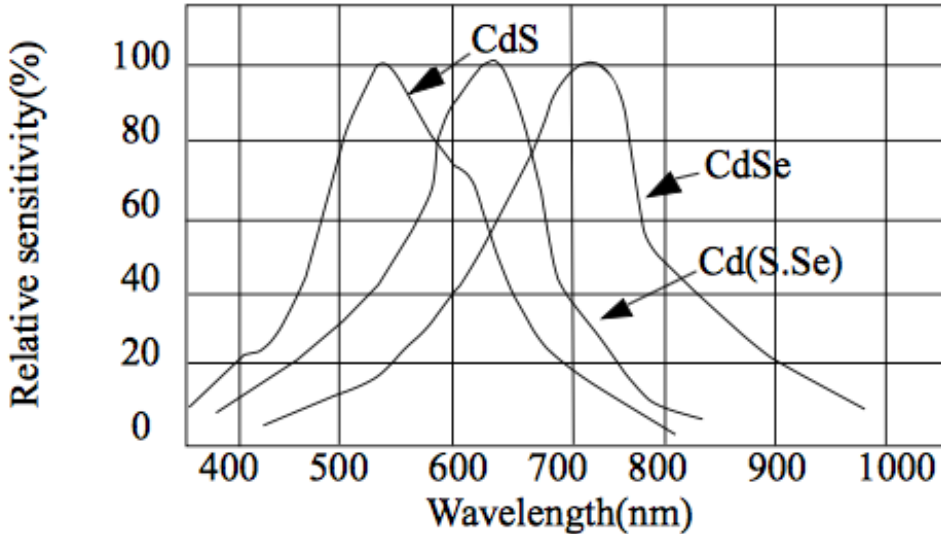


Oxid kademnatý CdO je jako červený pigment součástí keramických glazur.

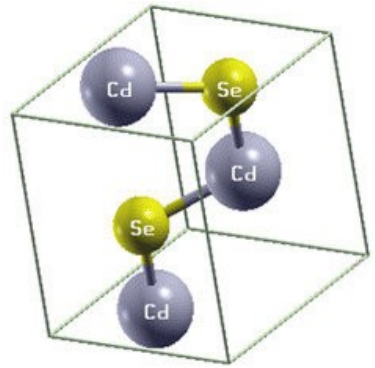


Sulfid kademnatý CdS (kadmiová žlut) se používá jako žlutý pigment. Uplatnění má i při výrobě CRT televizních obrazovek, kde je součástí luminoforů v množstvích do 5 %.

Sulfoselenid kademnatý CdS_{1-x}Se_x slouží jako oranžový pigment.



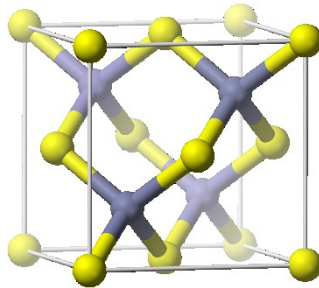
Cubic structure



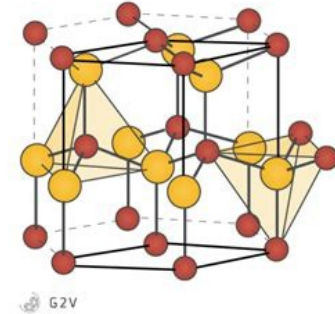
Wurtzite structure

Figure 1. Crystal structure of cadmium sulfide, (A) greenockite (hexagonal type) and (B) hawleyite (cubic type).

Tellurid kademnatý CdTe slouží k výrobě solárních článků.



CADMIUM TELLURIDE
(CdTe)



Hydroxid kademnatý Cd(OH)₂ je elektrolytem v Ni-Cd článkách.

Kyanid kademnatý Cd(CN)₂ je složkou lázní pro galvanické pokadmiování.

Dusičnan kademnatý Cd(NO₃)₂ se používal jako pyrotechnický osvětlovací zdroj.

Síran kademnatý CdSO₄ se používal k výrobě luminoforů v zářivkách a je součástí elektrolytu Westonova normálového článku.

Chroman kademnatý CdCrO₄ se používá jako inhibitor koroze.

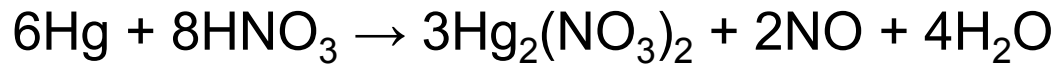
Wolframan kademnatý CdWO₄ slouží k výrobě detektorů gama záření.

Arsenid kademnatý CdAs se používá jako detektor infračerveného záření.

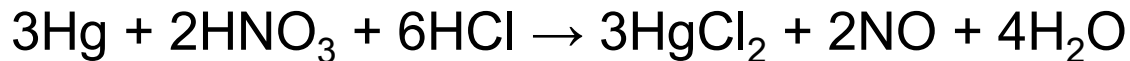
Rtuť

je stříbrobílý, velmi lesklý, za normální teploty kapalný kov, v tuhém stavu krystaluje v trigonální nebo hexagonální soustavě. Za normální teploty dobře reaguje s chlorem, s řadou kovů (sodík, draslík, měď, zinek, stříbro, kadmium, cín, zlato, olovo) tvoří slitiny - amalgámy. Na suchém vzduchu je rtuť stálá, vlivem vlhkosti se rychle oxiduje na HgO.

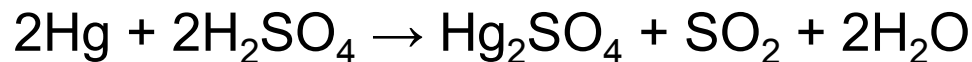
Dobře se rozpouští ve zředěné kyselině dusičné za vzniku dusičnanu rtuťného, s koncentrovanou kyselinou reaguje za vzniku dusičnanu rtuťnatého:



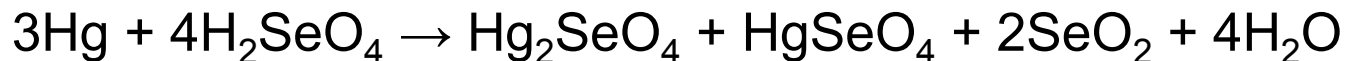
Reakce rtuti s lučavkou královskou poskytuje chlorid rtuťnatý:



Rtuť reaguje také s chladnou i horkou koncentrovanou kyselinou sírovou:



Reakce rtuti s koncentrovanou kyselinou selenovou probíhá za vzniku selenanu rtuťného i rtuťnatého:



Reakce rtuti s koncentrovanou kyselinou jodovodíkovou probíhá za vzniku komplexní kyseliny tetrajodortuťnaté:



Se sírou se přímo slučuje již při teplotě 130 C, se selenem a tellurem reaguje při teplotě 600 C, s poloniem reaguje od teploty 325 C.

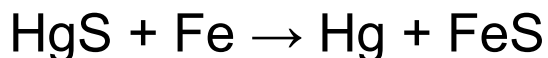
Ve sloučeninách vystupuje rtuť formálně pouze jako **dvoumocná**. V některých sloučeninách jsou však dva atomy rtuti vzájemně vázány, takové sloučeniny se navenek elektrochemicky jeví jako sloučeniny **jednomocné** rtuti. Elektrochemicky jednomocná rtuť obvykle tvoří málo rozpustné sloučeniny a má malý sklon k tvorbě komplexních sloučenin. Dvoumocná rtuť naopak tvoří sloučeniny většinou dobře rozpustné a má silný sklon k tvorbě komplexních sloučenin.

Páry rtuti jsou i v malých dávkách prudce jedovaté.



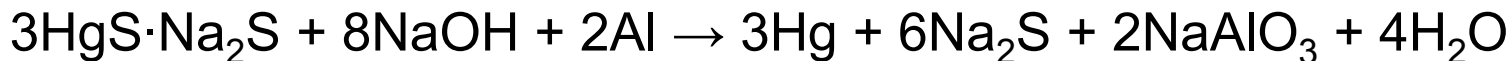
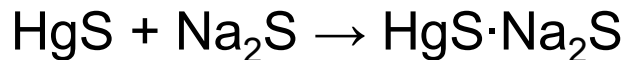
V přírodě se rtuť vyskytuje např. v minerálech **cinabarit** (*rumělka*) HgS , **livingstonit** HgSb_4S_8 , **laffittit** AgHgAsS_3 , **coloradoit** HgTe , **montroydit** HgO , **tiemanit** HgSe , **grumiplucit** HgBi_2S_4 .

Výroba rtuti se v minulosti nejčastěji prováděla **oxidačním pražením cinabaritu** v různých typech šachtových, stříškových nebo rotačních pecí, kdy při teplotách nad 450 C dochází k tepelnému rozkladu HgS na rtuť a SO₂ s následnou kondenzací kovové rtuti. V současnosti jsou tyto pece nahrazovány fluidními pecemi. Bohaté rudy se mohou pražit také bez přístupu vzduchu v retortách, rtuť se z cinabaritu vyredukuje pomocí přídatku železa nebo vápna:



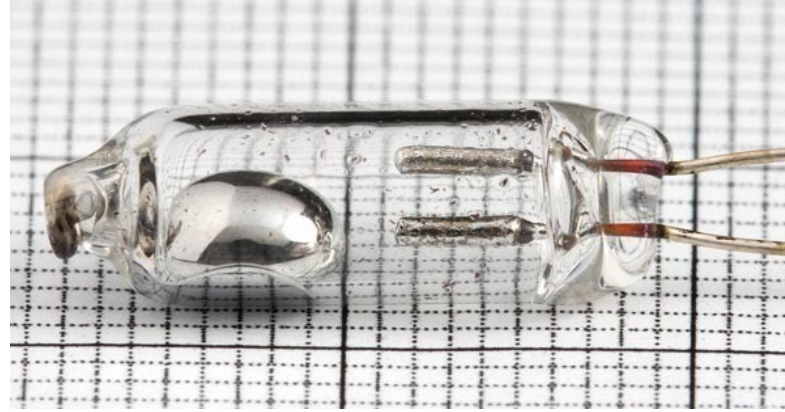
Rtuť vyrobená ve všech typech pecí obsahuje malý podíl olova a zinku a musí se **rafinovat** promýváním zředěnou kyselinou dusičnou nebo opakovanou destilací.

V menší míře se provádí výroba rtuti **mokrou cestou**, která spočívá v rozpouštění jemně mletého cinabaritu v roztoku siřníku sodného, rtuť se poté v alkalickém prostředí z roztoku vysráží hliníkem:



Významným zdrojem rtuti jsou také **pražné plyny** vznikající při pražení ocelku během výroby železa.

Kovová rtuť se používá jako náplň do řady měřících a laboratorních přístrojů (teploměrů a tlakoměrů) a pro výrobu výbojek a spínačů.



Rtuť se používá jako katoda v řadě elektrolytických výrob, např. výroba hydroxidu sodného a chloru. Tato zařízení jsou energeticky náročná a jsou také významným zdrojem znečištění životního prostředí rtutí, a proto jsou postupně nahrazovány.

Elektrický výboj v prostředí rtuťových par s nízkým tlakem spolu s různými inertními plyny vyvolává silné světelné vyzařování v ultrafialové oblasti spektra. To se v luminoforu naneseném na vnitřním povrchu mění ve viditelné záření. Slouží tak při výrobě **osvětlovacích těles** s vyšší světelnou účinností, než klasické žárovky s wolframovým vláknem.



První čínský císař Čchin Š'-chuang-ti (260–210 př. n. l.) zemřel po požití směsi rtuti a jadeitového prášku, vydávané za elixír věčného života. V jeho mauzoleu, střeženém terakotovou armádou, se má podle legendy nacházet model říše, kterou sjednotil. Řeky v tomto modelu mají být tvořeny rtuťí.

Technicky významné je využití rtuti ve formě amalgámů.

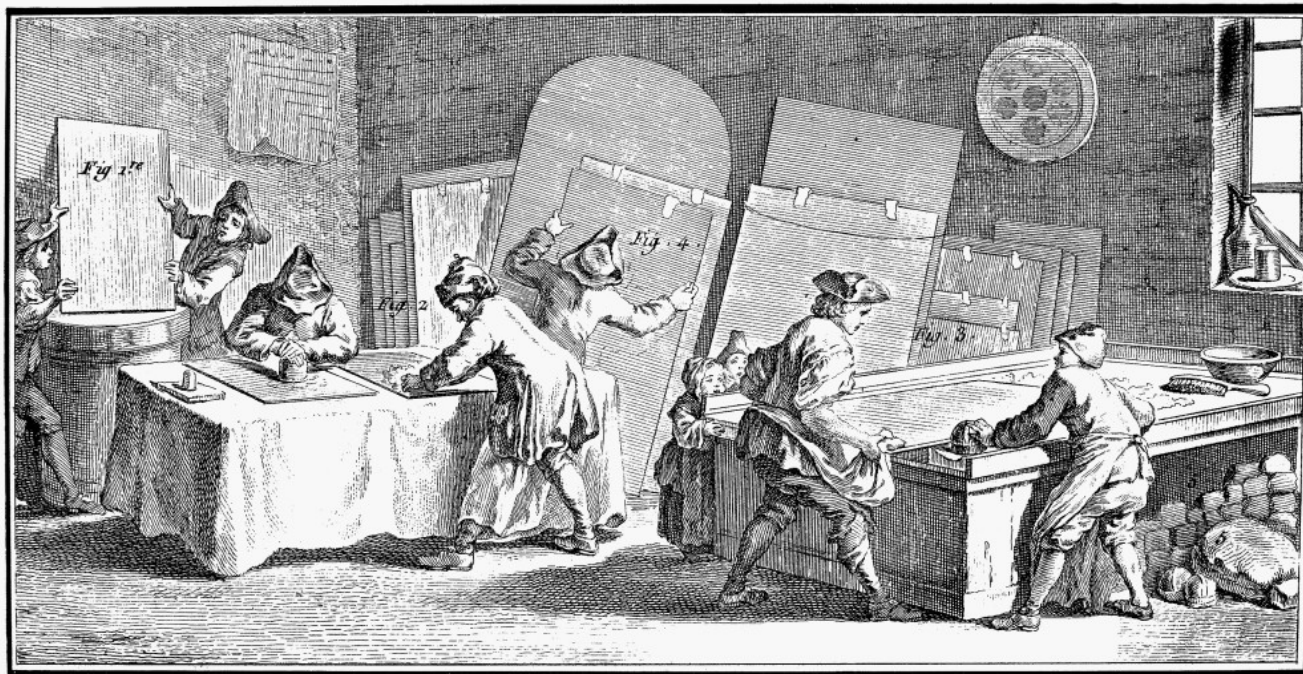
Amalgámy dentální jsou používány v *zubním lékařství* jako velmi odolná výplň zubu po odstranění zubního kazu. V současné době se používají amalgámy, které vzniknou smísením rtuti se slitinou stříbra, mědi a cínu.



Amalgamace zlata se používá při jeho těžbě z rud o vysoké kovatosti. Jemně rozdrčená hornina se kontaktuje s kovovou rtutí a zlato prakticky kompletně přejde do kapalného amalgámu. Po oddělení od horniny se rtuť oddestiluje a vrací zpět do procesu, získané zlato se pak dále rafinuje. Velkým problémem tohoto způsobu těžby je fakt, že kompletní oddělení rtuti od zbytkové hlušiny je prakticky nemožné a dochází tak ke kontaminaci životního prostředí vysoce toxickou rtutí.

Sodíkový amalgám vznikající při elektrolýze chloridu sodného s použitím rtuťové katody se dále používá k *výrobě hydroxidu sodného* reakcí s vodou. Podstatná část ekologické havárie při záplavách v roce 2002 ve Spolaně Neratovice byla způsobená zatopením provozu elektrolýzy a následnou kontaminací labské vody rtutí.

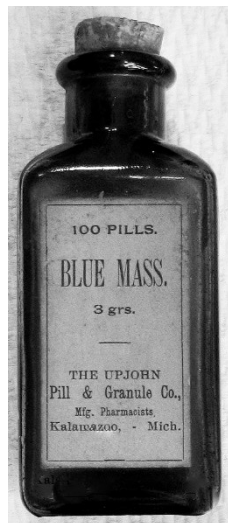
Amalgámová zrcadla jsou tmavší a odraz v nich je lehce nazelenalý. Výroba zrcadel spočívala v rozprostření rtuti na tenkou cínovou fólii a přiložení skla. Přebytečná rtuť odtekla a cínový amalgám na sklo přilnul.



Léčebné přípravky na bázi rtuti, především rtuťová mast (šedá mast), byly popsány již v arabském světě Avicennou v díle Kánon medicíny a rozšířily se zejména v raném novověku zásluhou Paracelsa.

Léčení syfilidy sloučeninami rtuti bylo obvyklé ještě začátkem 20. století. Léčba však byla horší než nemoc samotná a přestala se používat po objevu salvarsanu v roce 1910.

Modré pilulky (blue mass) jejichž 1/3 hmotnosti tvořila rtuť byly široce používané v USA v 19. století a melancholii s jejich pomocí zaháněl i Abraham Lincoln.



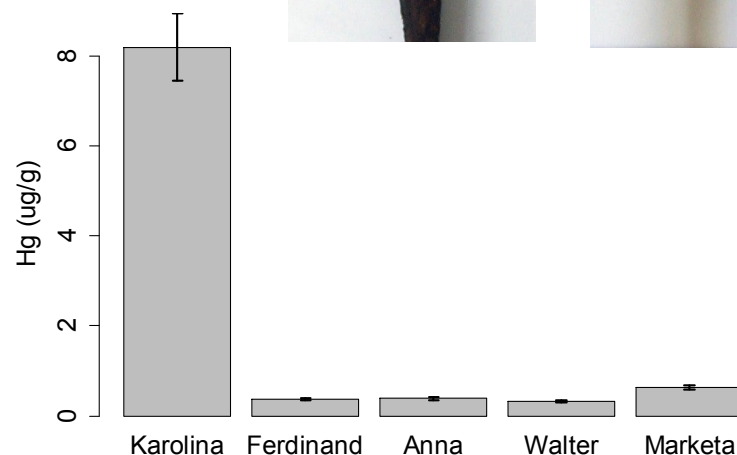
Paracelsus (1493-1541)

Doklad léčby rtutí

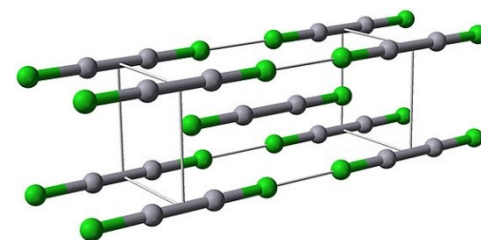
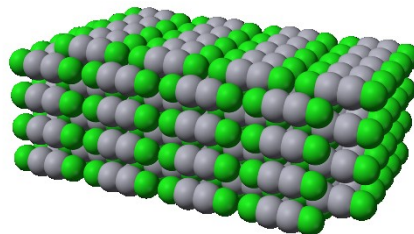
Kněžna Karolina Maxmiliána Dietrichsteinová trpěla nějakou blíže neurčenou, a na kosterních pozůstatcích nezjistitelnou, chorobou (uvažuje se o tzv. „rychlých souchotinách“). Vysoký obsah Hg svědčí o požití léků na bázi rtuti krátce před smrtí. Někdy se soli rtuti aplikovaly přímo na vlasy –proti vším.



Jméno	Rok úmrtí	Hg ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Karolina Maxmiliána Dietrichsteinová	1734	$8,20 \pm 0,23$
Robert Burns	1844	8,02
Andrew Jackson	1845	$6,0 \pm 5,6$
Napoleon Bonaparte	1821	$3,98 \pm 0,29$ 3,3 4,7

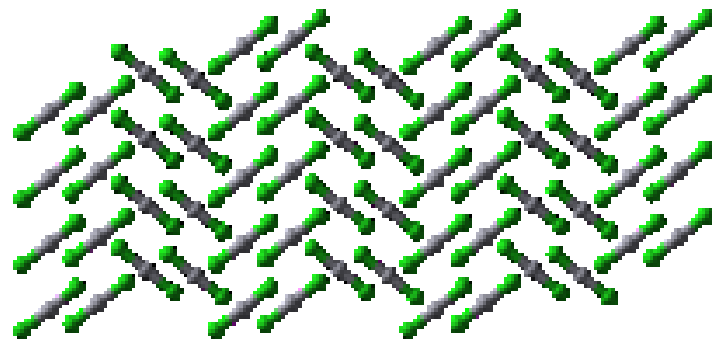
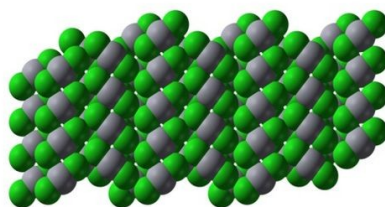


Chlorid rtuťný, kalomel, Hg_2Cl_2 je bílá krystalická látka velmi málo rozpustná ve vodě. Je sice toxický jako všechny soli rtuti, ale vzhledem k nízké rozpustnosti se jen velmi obtížně může dostat z trávicího traktu do krevního řečiště. V dřívějších dobách byl dokonce medicínsky využíván jako projímadlo. Značný význam má však kalomel v analytické chemii (kalomelová referenční elektroda).

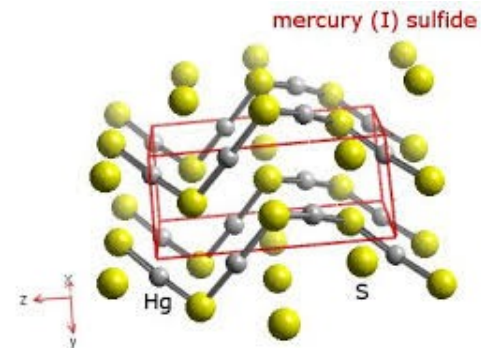
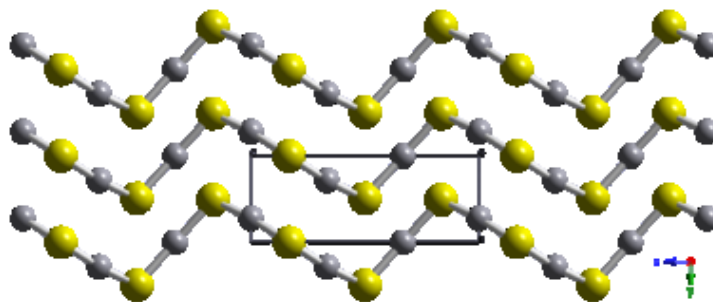
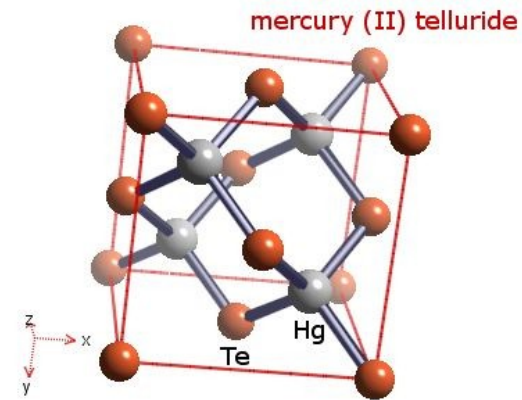
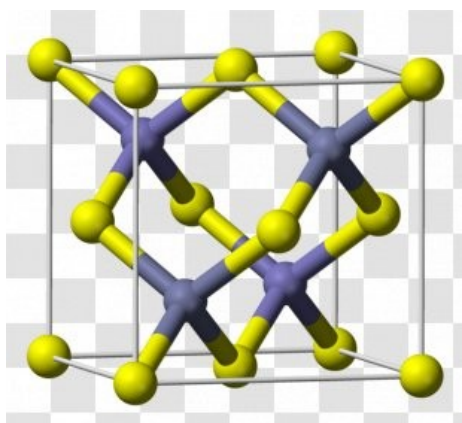


Chlorid rtuťnatý, sublimát, HgCl_2 je ve vodě velmi dobře rozpustná a současně mimořádně toxická. HgCl_2 v roztoku prakticky vůbec nedisociuje jako běžné iontové soli, ale v roztoku se nacházejí pouze solvatované molekuly HgCl_2 . Sublimát byl dříve používán jako součást jedů na hlodavce a k moření obilí, kdy byla ta část obilí, která byla určena pro setí na příští rok, napuštěna roztokem sublimátu a tak chráněna před hlodavci. Občas však docházelo k tragickým omylům, kdy se takto ošetřené obilí dostalo do mlýna a pak sloužilo ke konzumaci v pečivu.

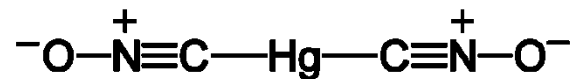
Také se dříve používal pro povrchovou dezinfekci papíru včetně tapet.



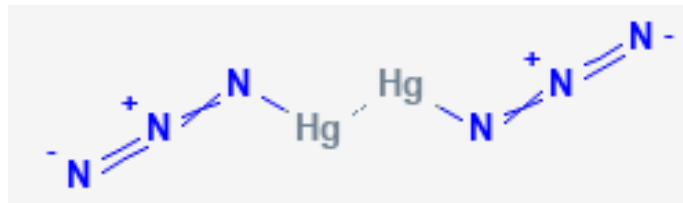
Sulfid rtuťnatý (HgS) je jako rumělka nejen nejvýznamnějším přírodním zdrojem rtuti, ale i od pradávna používaným barvířským pigmentem. Kromě využití v malířství byl například ve starověkém Egyptě přidáván i do líčidel a jiných kosmetických přípravků.



Fulminát rtuťnatý $\text{Hg}(\text{CNO})_2$, je znám jako *třaskavá rtuť*. Tato sloučenina slouží k výrobě velmi často používaných pyrotechnických rozbušek. Je velmi citlivý na zvýšení teploty (např. třením, úderem), ale za normálních podmínek je zcela stabilní.

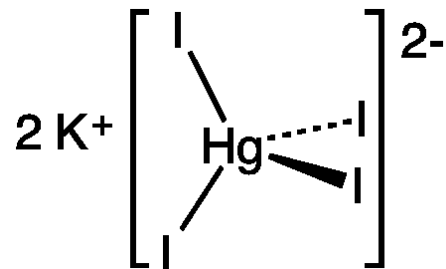


Azid rtuťný HgN_3 má silně explozivní vlastnosti a používá se k výrobě rozbušek.

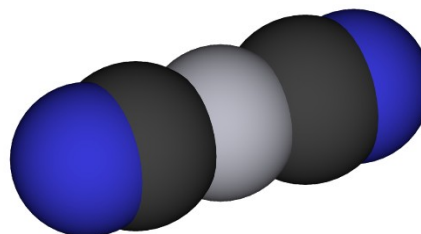


Tetraiodortuťnan draselný $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ (*Nesslerovo činidlo*) je používán k důkazu amoniaku.

Tetraiodortuťnan měďný $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$ (*Mayerovo činidlo*) slouží k důkazu některých alkaloidů,



Kya N_2 se používá jako desinfekční prostředek.



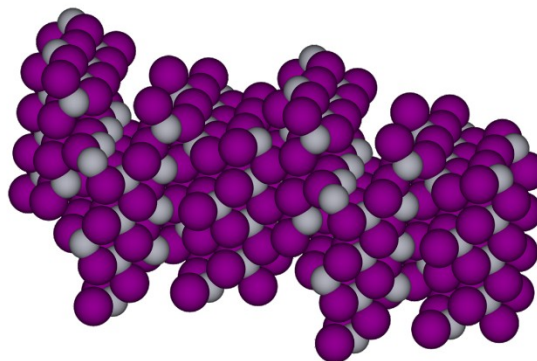
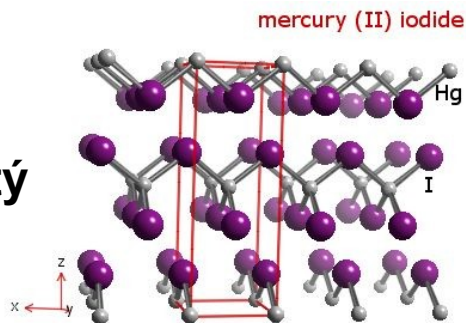
Síra S jako žlutý pigment a katalyzátor některých organických reakcí (výroba acetaldehydu hydratací acetyleny),

Roztok **dusičnanu rtuťného** $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ v kyselině dusičné (*Millonovo činidlo*) se používá k důkazu bílkovin.

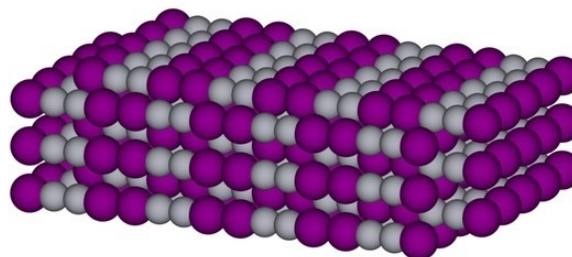
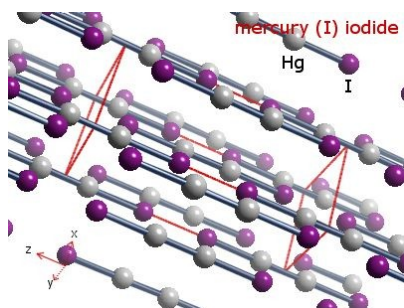
Dusičnan rtuťnatý používali kloboučníci ke zplstňování vláken při výrobě plsti (filcu). Vleklá otrava rtuťí vedla k neurologickým symptomům (poruchy chování, třes a nakonec demence). Tento tajný postup přinesli do Anglie v 17. století hugenoti z Francie. V angličtině jsou známé obraty „bláznivý jako kloboučník“ nebo „kloboučnický třes“.

Jodid rtuťnatý HgI_2 a **chlorid-amid rtuťnatý** $\text{HgCl}(\text{NH}_2)$ (*bílý precipitát*) se používají v kožním lékařství.

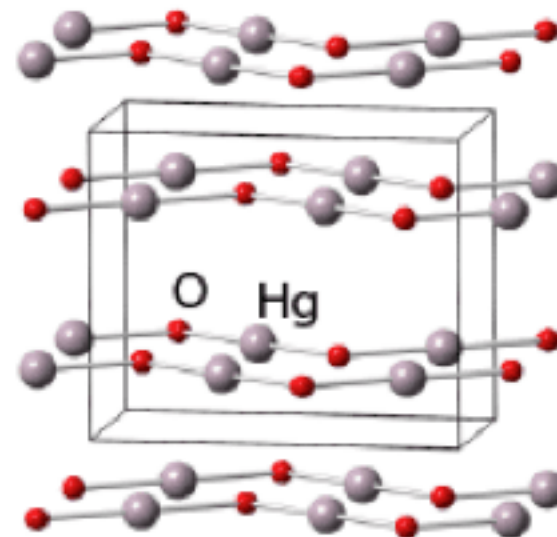
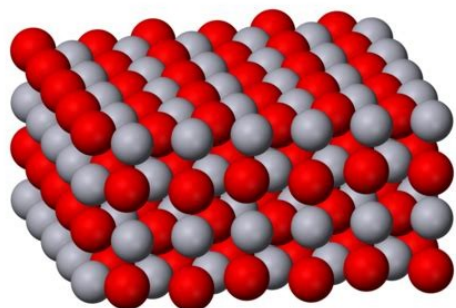
Jodid rtuťnatý HgI_2



Jodid rtuťný Hg_2I_2



Oxid rtuťnatý HgO



Ethylmerkurichlorid C_2H_5HgCl a **ethylmerkurifosfát** $(C_2H_5Hg)_3PO_4$ se používají jako fungicidní prostředky.

Dimethylrtuť ($Hg(CH_3)_2$) je toxická kapalná látka, která vzniká ze sloučenin rtuti za anaerobních podmínek působením mikroorganismů. Má podobný bod varu jako voda, je ve vodě rozpustná, ale také je lipofilní. Asi nejznámější otrava dimethylrtuťí se stala v japonské zátocce Minamata, kde byly tisíce postižených.

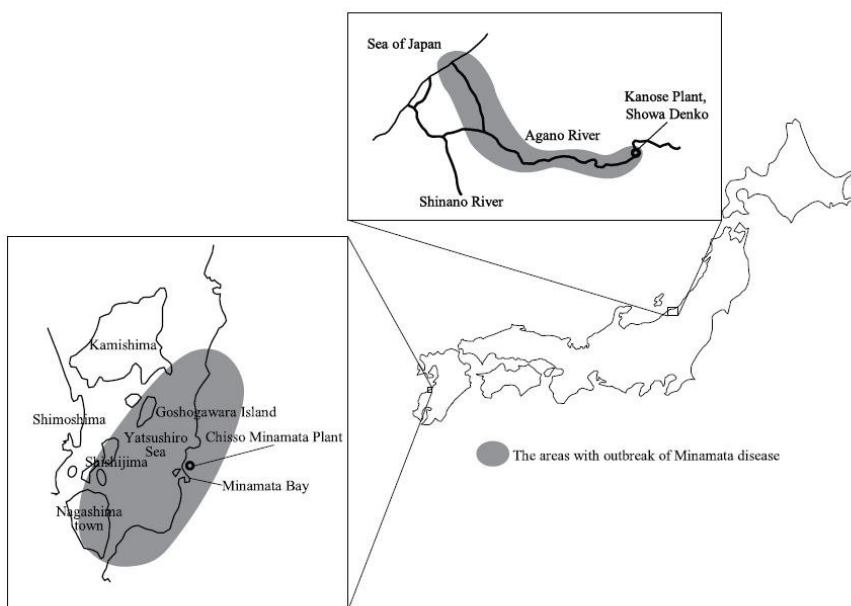
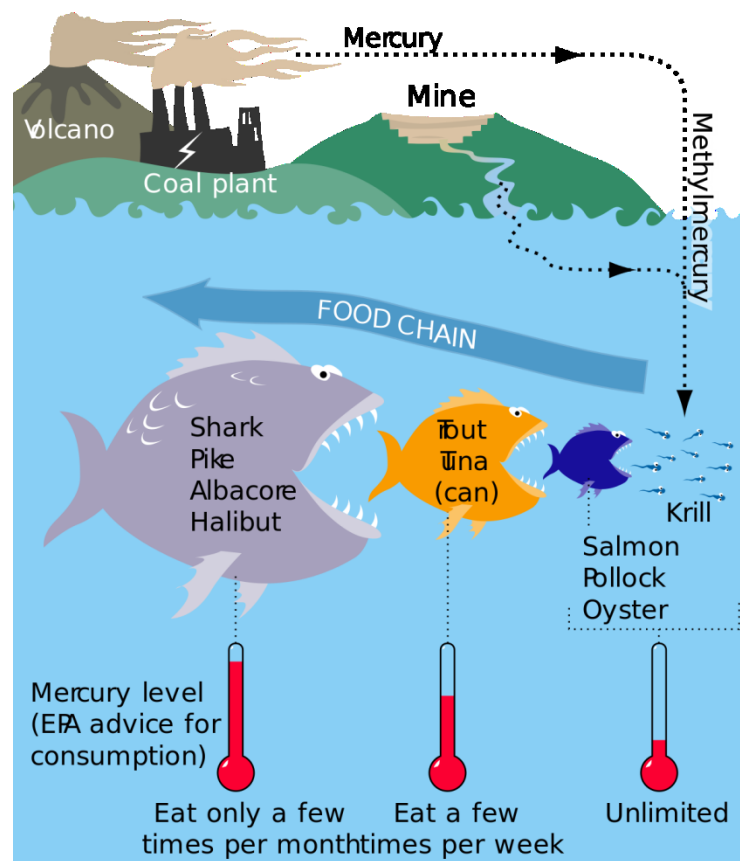
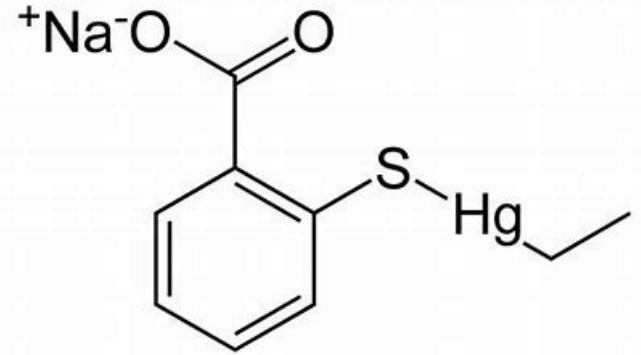


Fig. 1 Map of areas with outbreak of Minamata disease in Japan.



Sloučeniny rtuti se dříve používaly na moření osiva, což nejednou vedlo k pohromě, např. v Iráku 1971 a 1972, kdy **fenylrtuť** mořené osivo z humanitární pomoci bylo semleto na mouku. Nebezpečí bylo na obalu vyznačené ve španělštině, té ale v místě určení nikdo nerozuměl. Zemřelo více než 450 lidí.

Thiomersal se používal jako stabilizátor vakcín. Též býval součástí řasenek.



III. B prvky



Cu



Ag



Au

Group	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo
				57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
				89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

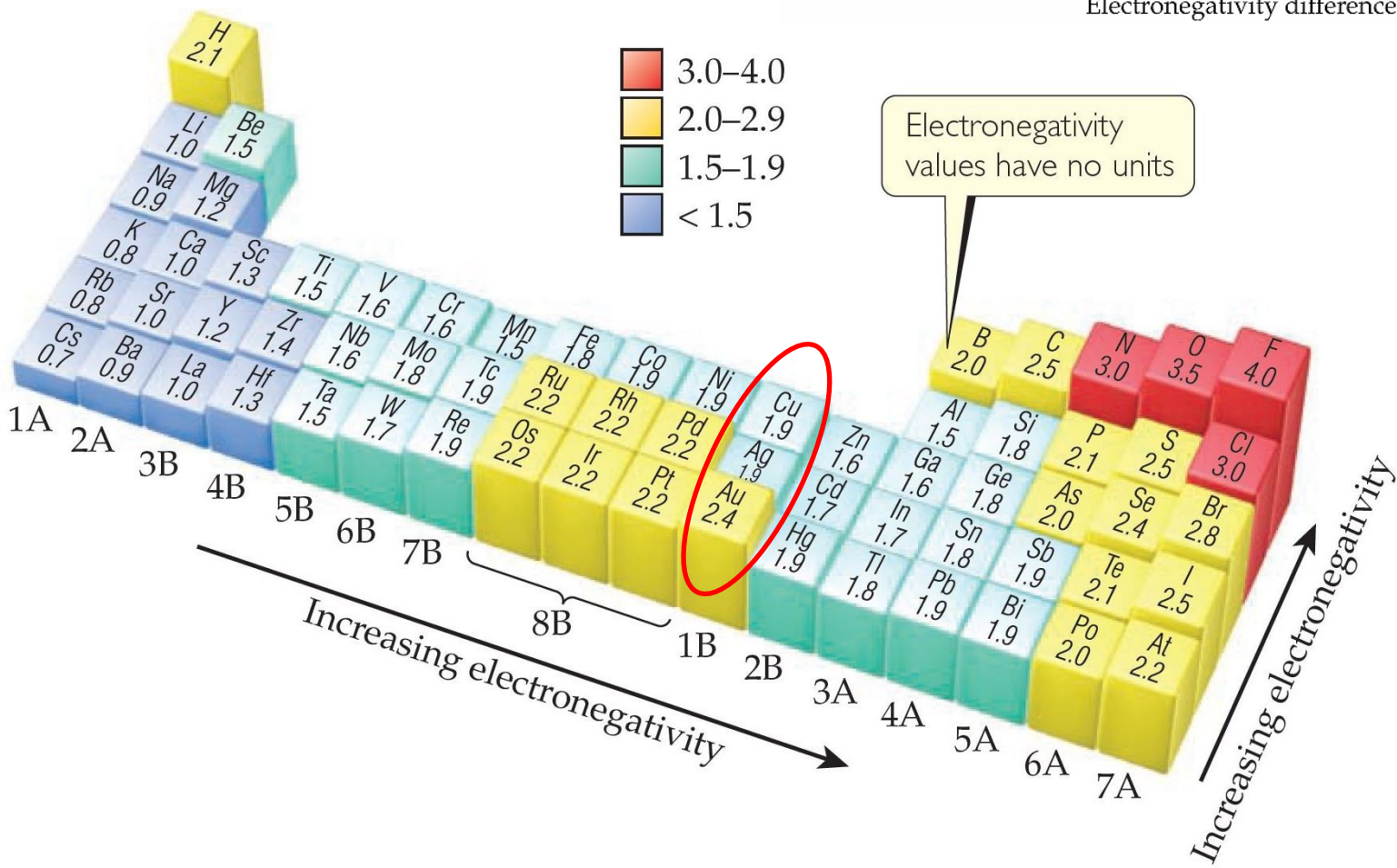
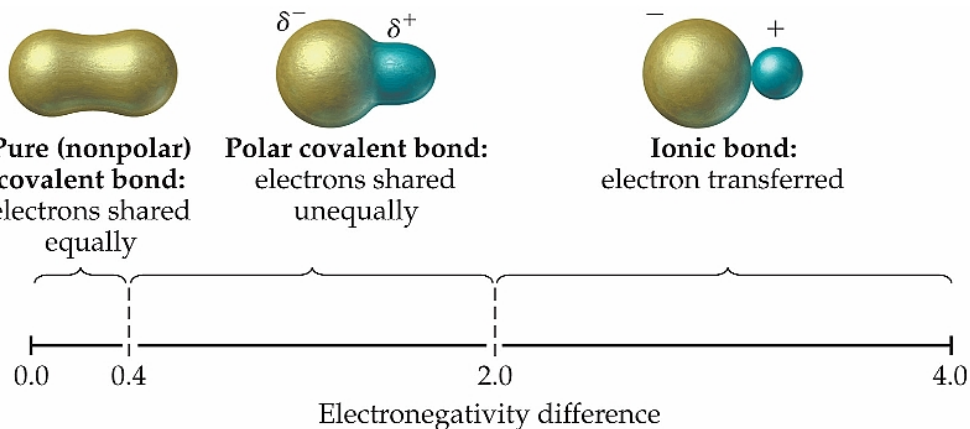


Element	Predicted Electron Configuration	Actual Electron Configuration
copper, Cu	[Ar] 3d ⁹ 4s ²	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
silver, Ag	[Kr] 4d ⁹ 5s ²	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹
gold, Au	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹

Material properties	Units	Ag	Au	Cu
Thermal conductivity	W/mK	430	320	400
Electrical resistivity	10 ⁻⁸ Ωm	1.63	2.2	1.72
Young's modulus	GPa	83	78	130
Vickers hardness	MPa	251	216	369

Cu	[Ar] 4s ¹ 3d ¹⁰	[Ar] 4s ⁰ 3d ¹⁰	Cu ⁺
		[Ar] 4s ⁰ 3d ⁹	Cu ²⁺
Au	[Xe] 6s ¹ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰	[Xe] 6s ⁰ 4f ¹⁴ 5d ¹⁰	Au ⁺
		[Xe] 6s ⁰ 4f ¹⁴ 5d ⁸	Au ³⁺

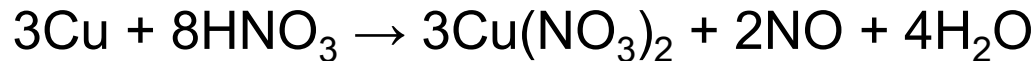
Elektronegativita



Měď

= červený, měkký, tažný a houževnatý kov. Na vlhkém vzduchu se její povrch pokrývá vrstvou zásaditých uhličitánů typické zelené barvy („měděnka“). Měď se přímo slučuje s halogeny, kyslíkem, sírou, selenem a tellurem. S ostatními prvky se měď slučuje nepřímo.

Dobře se rozpouští ve zředěné kyselině dusičné za vývoje oxidu dusnatého, v koncentrované kyselině dusičné za vývoje oxidu dusičitého

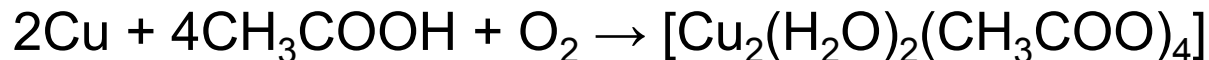


v koncentrované kyselině sírové a disírové za vzniku oxidu siřičitého a v koncentrované kyselině selenové



v neoxidujících kyselinách se měď nerozpouští.

Měď také velmi ochotně reaguje s koncentrovanou kyselinou octovou:



V roztocích alkalických kyanidů se rozpouští za vývoje vodíku:



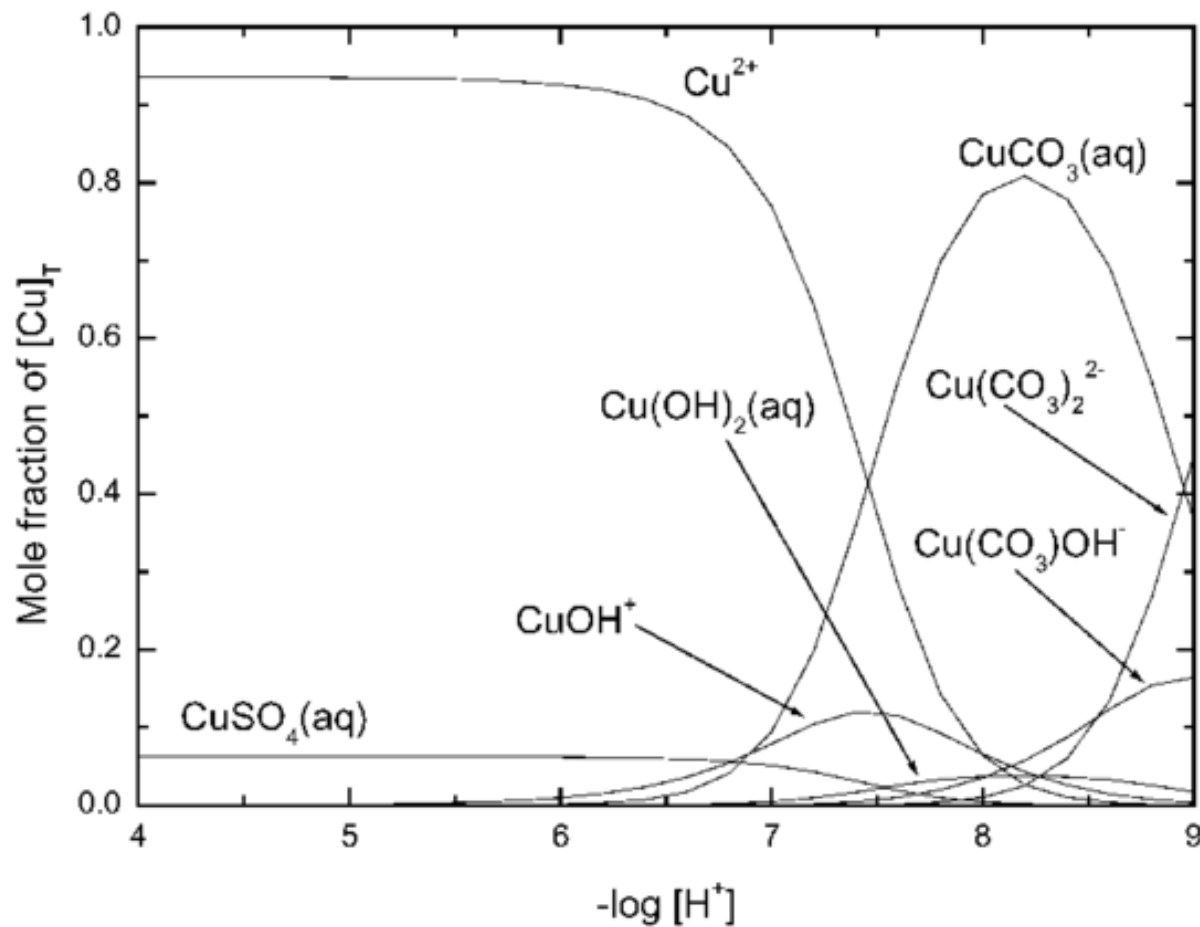
Ve sloučeninách vystupuje měď v oxidačních stavech I, II a III.

Mezi sloučeniny **jednomocné mědi** patří např. červený zásaditý oxid měďný Cu_2O , sulfid měďný Cu_2S , kyanid měďný CuCN , thiokyanatan měďný CuSCN a halogenidy. Jednomocná měď vytváří četné komplexní sloučeniny obvykle s koordinačním číslem 2.

Trojmocná měď se vyskytuje pouze v několika sloučeninách, např. v oxidu měditém Cu_2O_3 nebo v komplexní soli hexafluoroměditanu draselném $\text{K}_3[\text{CuF}_6]$, trojmocná měď vytváří také měditany $[\text{CuO}_2]^-$. Všechny sloučeniny trojmocné mědi jsou nestabilní a snadno se redukují na sloučeniny měďnaté.

Sloučeniny **mědi v oxidačním stavu II** jsou nejrozšířenější. Vodné roztoky měďnatých solí jsou modré, modré zbarvení způsobuje vzniklý tetraaquaměďnatý iont $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, výjimku tvoří hnědý roztok chloridu a bromidu. Komplexní sloučeniny dvoumocné mědi jsou většinou charakterizovány koordinačním číslem 4.

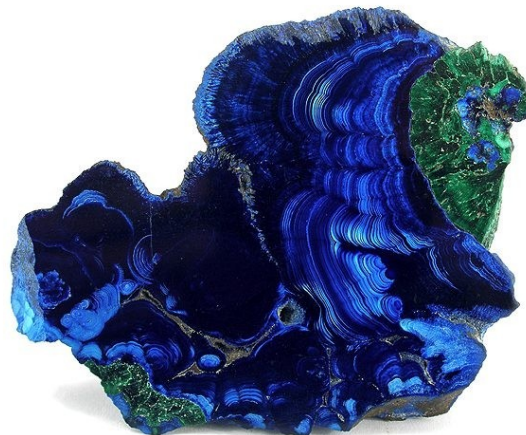
Oxid měďnatý i hydroxid měďnatý vykazují amfoterní vlastnosti, s kyselinami reagují za vzniku měďnaté soli, s hydroxidy alkalických kovů tvoří alkalické tetrahydroxoměďnatany $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$.



V přírodě se měď vzácně nalézá ryzí, běžnější je její výskyt v nerostech. Mezi sulfidické měděné rudy patří **chalkopyrit** CuFeS_2 , Cu_3FeS_3 , **chalkosin** (*leštěnec měděný*) Cu_2S , **kuprit** Cu_2O , **malachit** $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, **azurit** $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.



malachit



azurit

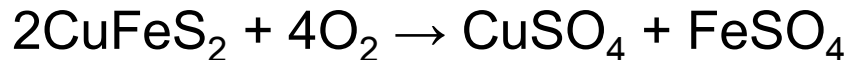


chalkopyrit

Pyrometalurgická výroba

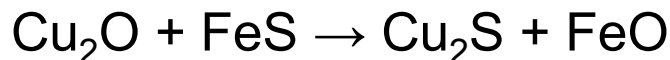
Průmyslová výroba surové mědi z bohatých sulfidických rud se provádí pyrometalurgickým způsobem, který spočívá v oxidačním pražení sulfidových rud, při kterém se sulfidy mědi přemění na oxidy.

Pražení se provádí nejčastěji v etážových nebo fluidních pecích při teplotách okolo 800 C, pražné plyny obsahují oxid siřičitý a slouží k výrobě kyseliny sírové nebo elementární síry. Typické sulfatační a oxidační reakce probíhající při pražení sulfidických měděných rud:

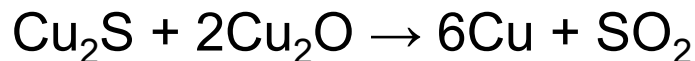
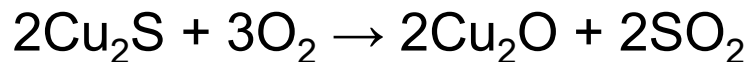
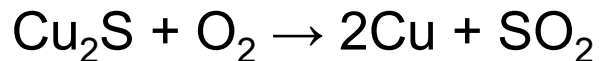


Praželec se poté taví s přísadou struskotvorných látek v různých typech nístějových, šachtových nebo elektrických pecí při teplotě 1400 C na tzv. kamínek (*měděný lech*), který se dmýcháním vzduchu zpracovává v konvertorech na surovou měď.

Při tavení reagují oxidy mědi se sulfidy železa, měď ve formě Cu_2S přechází do kamínku, železo jako FeO přechází do strusky:



Roztavený kamínek s vysokým obsahem sulfidu měďného se oxiduje pomocí vzduchu nebo kyslíku v různých typech konvertorů. V konvertoru probíhají postupně následující reakce:

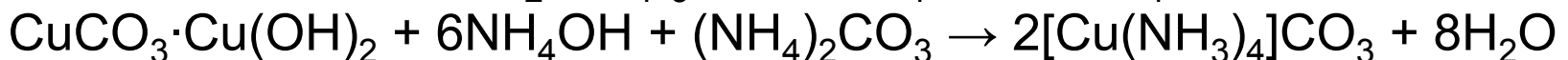


Postup TORCO

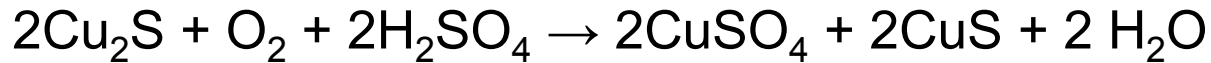
Africké měděné oxidické rudy silikátového typu se zpracovávají postupem TORCO (*Treatment of refractory Copper Ores*), který spočívá v zahřívání jemně mleté rudy, chloridu sodného a uhlí ve fluidním reaktoru při teplotě 700-800 C, měď je vyredukována vodíkem, který v reaktoru vzniká reakcí vodní páry s uhlím.

Hydrometalurgická výroba

Chudé měděné rudy se obvykle zpracovávají hydrometalurgickými procesy, které spočívají v loužení rudy kyselinou sírovou nebo roztokem síranu železitého. Měď přejde do výluhu jako síran měďnatý, ten se zpracovává elektrolyticky nebo cementací železem. Měděné rudy s vyšším obsahem železa a vápníku se zpracovávají amoniakálním loužením pomocí roztoku hydroxidu a uhličitanu amonného za vzniku uhličitanu tetraamiměďnatého. Z amoniakálních výluhů se amoniak odstraní vyvařováním za sníženého tlaku při teplotě 100-135 C, měď se získává jako surový kov nebo ve formě oxidů. Při kyselém a alkalickém loužení probíhají následující reakce:



Biologické loužení (*bioleaching*) sulfidických rud covellinu a chalkosinu. Na rudu se působí roztokem s obsahem acidofilních chemolitotrofních bakterií rodu *Acidithiobacillus*, *Leptospirillum*, *Sulfolobus*, *Sulfobacillus* a dalších. Principem biologického loužení je nepřímá oxidace nerozpustných sulfidů na rozpustné sírany. Jako oxidační činidlo slouží železité soli vzniklé činností mikroorganismů ze solí železnatých. Reakce jsou obdobné jako při kyselém loužení. Z elementární síry vyloučené při oxidačních reakcích vzniká působením bakterií kyselina sírová, která se spolu se vzdušným kyslíkem účastní oxidačního procesu:



Biologické loužení mědi se provádí na hromadách, v tancích, metodou in-situ a využívá se i ke zpracování odvalů po bývalé hornické těžbě. Produktem je roztok síranu měďnatého, který se zpracovává elektrolyticky.

Rafinace

Vyrobena surová černá měď dosahuje čistoty 94 - 97 % a musí se rafinovat přetavováním v nístějové peci za přídavku dřevěného uhlí. Vzniklá rafinovaná hutní měď má čistotu 99,7 %. Dokonalejší rafinace mědi se dosahuje pomocí elektrolýzy v síranovém prostředí. Elektrolytická rafinovaná měď dosahuje čistoty až 99,95 %. Odpadní anodové kaly z elektrolytické rafinace mědi jsou ceněným zdrojem pro výrobu mnohých dalších prvků.

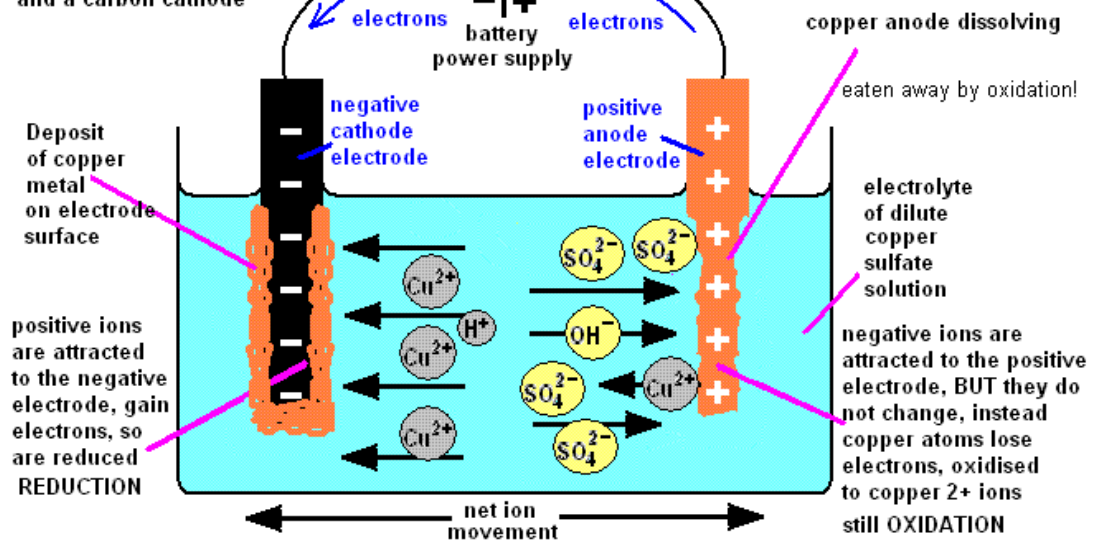
Elektrolytické čištění mědi

Theory diagram for the electrolysis of

COPPER(II) SULFATE SOLUTION
with a COPPER ANODE
and a carbon cathode

Method of collecting electrode
products ignored in this diagram

(c) doc b



potassium most reactive K

sodium Na

calcium Ca

magnesium Mg

aluminium Al

carbon C

zinc Zn

iron Fe

tin Sn

lead Pb

hydrogen H

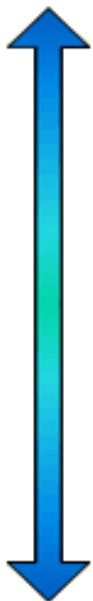
copper Cu

silver Ag

gold Au

platinum least reactive Pt

most reactive



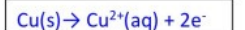
least reactive

Electrolytic
purification of copper

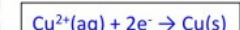
Anode (+) made of impure Cu(s)

Flow of electrons (in opposite direction
to electrical current)

Cathode (-) made of pure Cu(s)



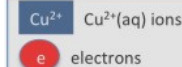
oxidation at anode, loss of
and formation of Cu^{2+} from
impure Cu(s)



reduction at cathode: gain of
and formation of Cu(s) from Cu^{2+}

anode is dissolved

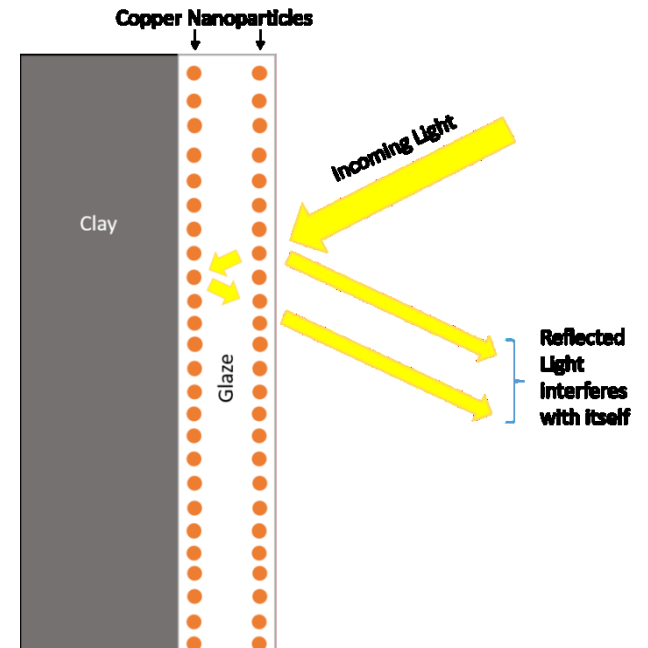
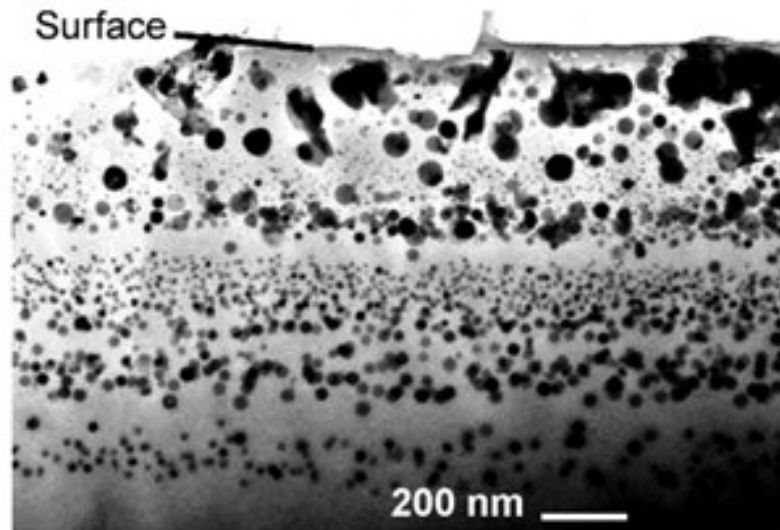
pure copper is deposited at cathode



impurities

Lusterware

Druh keramiky nebo porcelánu s metalickou glazurou vykazující iridescenci (měňavost). Během výpalu došlo k redukci kationtů mědi na nanočástice.



Pro svou velmi dobrou elektrickou a tepelnou vodivost se měď používá zejména k výrobě elektrických vodičů, trubkovnic ve výměnicích tepla a jako materiál pro střešní krytinu a okapy.

Významné je použití mědi jako složky řady slitin.

Cínový bronz obsahuje nejvýše 33 % cínu, přičemž součet (Cu + Sn) má být nejméně 99 %. Přídavek cínu do kovové mědi odstraňuje její hlavní nedostatek pro výrobu prakticky použitelných nástrojů – malou tvrdost. Přitom zůstává zachována vysoká odolnost proti korozi a relativně snadná opracovatelnost. V době bronzové sloužil tento kov jak pro výrobu zbraní, tak pro zhotovování celé řady nástrojů pro řemeslnou výrobu, užití v domácnosti i dekorativních předmětů. Cínové bronzы se používají ve slévárenství (už od pravěku) a na výrobu kluzných ložisek. Stejně jako v minulosti je pak bronz materiálem pro výrobu soch, pamětních desek a mincí, medailí a podobných předmětů.

Zvonovina je pružný, velmi tvrdý bronz pískové až stříbrolesklé barvy. Je to slitina 78 % mědi a 22 % cínu s nevýraznými odchylkami, nepřesahujícími 2 %.

Dělovina je stejně jako zvonovina bronz, ovšem o něco měkčí, neboť obsahuje jen asi 10 % cínu a 90 % mědi. Děloviny jsou proslulé vhodností po výrobu složitých odlitků, která vyžadují tlakovou těsnost.

Arsenový bronz – cín je zcela nebo zčásti nahrazen arsenem. Používal se zejména pravěku, v současnosti se prakticky nepoužívá. Připravoval se společným tavením měděné a arsenové rudy (malachit + arsenopyrit)

Olověné bronzy jsou slitiny mědi s olovem, jehož bývá nejvýše asi 38 %, a popř. s dalšími kovy, hlavně s cínem. Olověné bronzy slouží hlavně jako kovy ložiskové. V tuhém stavu je rozpustnost olova v mědi nepatrná a pro značný rozdíl měrných hmotností obou kovů může nastat odměšování olova.

Zlaté **klenotnické slitiny** obsahují kromě zlata nejčastěji stříbro a měď, někdy i zinek, nikl, palladium a další. Důvodem pro výrobu zlatých šperků ze slitin je velmi malá mechanická odolnost čistého zlata (měkkost, snadný otěr). Přídavky doprovodných kovů zvyšují tvrdost slitiny a mohou mít i estetický efekt. Měď se ve zlatých klenotnických materiálech vyskytuje v rozmezí 0 – 30 % a podle jejího obsahu je možno docílit i zvoleného barevného odstínu slitiny od zářivě žluté až po téměř červenou.

Pro **mincovní kovy** se slitiny mědi s niklem a zinkem používají pro výrobu mincí s vyšší nominální hodnotou právě pro poměrně vysokou cenu čisté mědi. Přídavky mědi zde mají účel upravit zbarvení slitiny do žluta až červena a zároveň zvyšují korozní odolnost mince.

Manganové bronzy se užívají hlavně jako materiály na měřicí odpory.

Jako odporové slitiny na měřicí odpory se používají také **bronzy niklové**. Je to především *konstantan* (Cu—Ni 45—Mn). Nikl zvětšuje tvrdost bronzu a jeho odolnost proti korozi. Z niklo-vých bronzů se vyrábějí kondenzační trubky pro agresivní vody. Pevnost slitiny se zvětšuje přísadou železa. Niklové bronzy s přísadou křemíku jsou vytvrzovatelné (cuprodur). Cuprodur je velmi odolný proti korozi a dobře tvárný. Hodí se i na šrouby a matice pro velmi nízké teploty.

Hliníkové bronzy obsahuje nejčastěji 5 % Al. Mají vysokou odolnost proti kyselinám a louhům, používají se proto v agresivním prostředí. Vyrábějí se z nich také potrubí a kohouty pro přehřátou páru.

Beryliové bronzy se mohou uplatnit tam, kde jsou vysoké požadavky na mechanické vlastnosti při velké vodivosti. Hodí se hlavně na pružiny pracující v korozním prostředí, na ventily čerpadel na louhy, na kuličky korozivzdorných kuličkových ložisek (asi 2 % Be + Ni), na nástroje, které při nárazu nesmějí jiskřit (asi 2 % Be), na velmi namáhané elektrody bodových a švových svářeček apod.

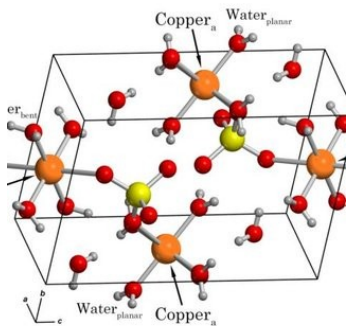
Červené bronzy jsou slitiny mědi, cínu, zinku a často též olova, které zlepšuje obrobitelnost. Jsou určeny na výrobu odlitků používaných tam, kde se nehodí šedá litina pro malou odolnost proti korozi apod.

Mosaz je slitina mědi a zinku. Mosaz obsahuje optimálně 32% zinku (maximálně 42%). Díky svým chemickým a fyzikálním vlastnostem se i dnes používá v mnoha průmyslových odvětvích (mosazi pro tváření a pro odlitky, legované mosazi). Existují stovky různých mosazí, jejichž přesné složení je dáno mezinárodními normami a liší se od sebe mechanickými vlastnostmi (tvrdost, pevnost, mechanická opracovatelnost...), bodem tání a zpracovatelností (možnost odlévání). Běžná mosaz je poměrně měkká slitina s jasně zlatavou barvou a s poměrně nízkou chemickou odolností vůči kyselinám a louhům. Proti působení atmosférických vlivů je však mosaz značně odolná.

Používá se často k výrobě různých hudebních nástrojů a dekorativních předmětů, zhotovují se z ní součásti pro vybavení koupelen a drobné bytové doplňky, slouží pro výrobu bižuterie. Mosaz se používá již od starověku. Zvláštním druhem mosazi je **tombak** používaný k výrobě plášťů střel.

Stále větší význam má měď ve **fotovoltaice**, kde je jednou ze složek moderních tenkovrstvých fotoelektrických článků CIGS, využívaných ke konstrukci trubcových fotoelektrických panelů

Síran měďnatý $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (*modrá skalice*) je nejpoužívanější sloučeninou mědi. Modrá skalice nachází použití jako součást bazénové chemie, prostředek k moření dřeva a osiva, algicid k likvidaci řas, k odstraňování mechů a lišejníků a ke konzervaci preparovaných živočichů. Směs modré skalice s vápenným mlékem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se pod názvem *Bordeauxská jícha* používá již velmi dlouhou dobu k ochraně vinné révy před plísňovým onemocněním. Další využití nalézá modrá skalice jako součást elektrolytu při galvanickém poměďování a jako desinfekční prostředek v akvaristice a v chovech drobného hospodářského zvířectva. Opatrným zahříváním lze krystalickou vodu odstranit a vzniká bezvodá sůl CuSO_4 , která má bílou barvu. Velmi ochotně přijímá vodu zpět, čehož lze využít k sušení některých nepolárních organických rozpouštědel.



Uhličitan měďnatý CuCO_3 je používán jako barvivo glazur, při výpalu v redukčním prostředí poskytuje červené zbarvení, při oxidačním výpalu barví glazuru zeleně.

Hydroxid měďnatý $\text{Cu}(\text{OH})_2$ se používá jako modrý pigment (*brémská modř*).

Roztoky **dusičnanu měďnatého** se používají k povrchové úpravě povrchu železných slitků (moření) před dalším zpracováním.

Mezi další používané měďnaté pigmenty patří **modrý verditer** $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, **zelený verditer** $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, **Scheeleova zeleň** CuHAsO_3 , **brunšvická zeleň** $\text{CuCl}_2 \cdot \text{CuO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, **svinibrodská zeleň** $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ nebo nejstarší známý syntetický pigment **egyptská modř** $\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}$.



egyptská modř



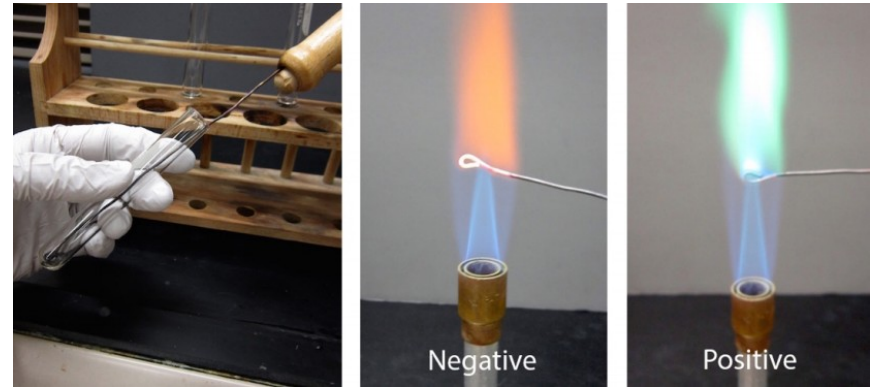
modrý verditer

Hydroxid tetraamin-měďnatý $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ (*Schweizerovo činidlo*) se používá jako rozpouštědlo celulózy při výrobě umělého hedvábí a celofánu.

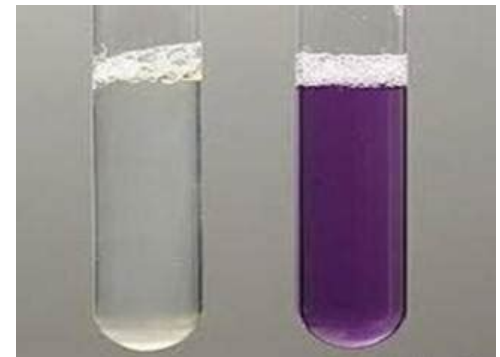
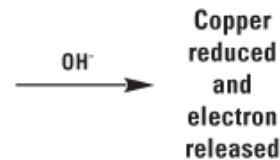
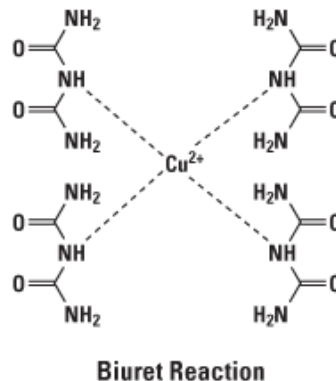
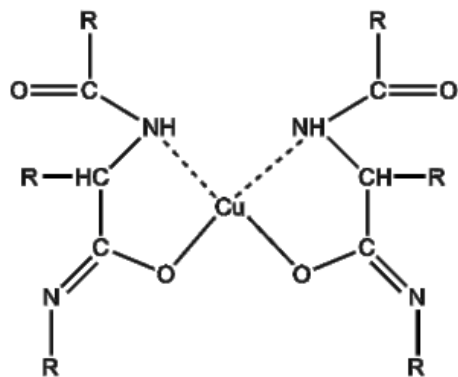
Výbušný **acetylid měďný** Cu_2C_2 se používá k výrobě rozbušek.

Oxid měďnatý CuO se používá k barvení skla a smaltů na zeleno, modro nebo červeno a v keramickém průmyslu k přípravě emailů pro zdobení keramiky. Dále se ho využívá v kupronových člancích jako depolarizátor, v organické elementární analýze jako oxidační činidlo a v lékařství se používá v mastech.

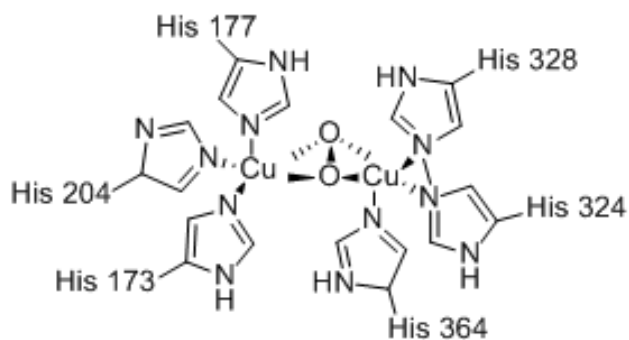
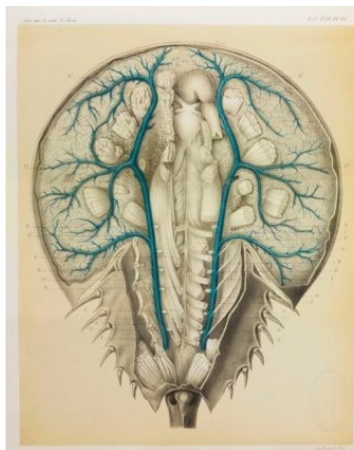
Beilsteinova zkouška. Termický rozklad organických látek za přítomnosti CuO slouží k důkazu halogenů.



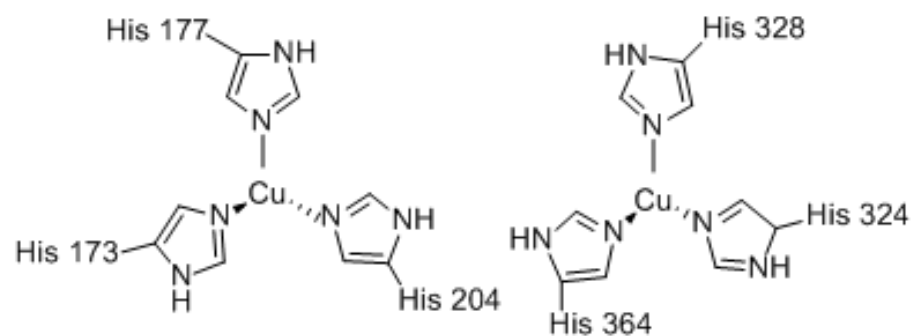
Biuretová reakce. V alkalickém prostředí v přítomnosti měďnatých solí dávají bílkoviny fialové zbarvení. Reakci obecně poskytují látky obsahující v molekule alespoň dvě peptidové vazby (-CO-NH-) nebo dvě skupiny -CO-NH₂. Reakce tedy není specifická pouze pro bílkoviny.



Kromě toho je měď centrálním kovem organokovové sloučeniny **hemocyjaninu**, který u měkkýšů a některých členovců (např. krabů funguje jako přenašeč kyslíku – analogie k hemoglobinu u teplokrevných živočichů.



Oxyhemocyanin



Deoxyhemocyanin

Stříbro

= bílý, měkký a velmi tažný lesklý kov, krystaluje v tetragonální soustavě. Stříbro přímo reaguje s halogeny, sirovodíkem a rtuť. Rozpouští se bez vývoje vodíku v koncentrovaných kyselinách dusičné a sírové a v roztocích alkalických kyanidů (za přítomnosti vzduchu nebo peroxidu kyslíku):



Na suchém čistém vzduchu je stříbro neomezeně stálé. Stačí však i velmi nízké množství sulfanu (sirovodíku) H_2S , aby stříbro začalo černat, protože na jeho povrchu vzniká vrstva sulfidu stříbrného Ag_2S .

Tvoří velkou řadu koordinačních sloučenin. Ve svých sloučeninách vystupuje stříbro většinou pouze v oxidačním čísle I, ostatní ox. stavy jsou méně obvyklé. Dvoumocné stříbro se vyskytuje pouze v oxidu stříbrnatém Ag_2O_2 a fluoridu stříbrnatém AgF_2 , trojmocné stříbro je známé např. v tetrafluorostříbřitanu draselném $\text{K}[\text{AgF}_4]$ nebo v komplexní sloučenině $\text{Na}_6\text{H}_3[\text{Ag}(\text{TeO}_6)_2]$.

Naprostá většina solí stříbra je ve vodě nerozpustná, výjimku tvoří dobře rozpustný dusičnan stříbrný AgNO_3 , chloristan stříbrný AgClO_4 , fluorid stříbrný AgF a omezeně rozpustný síran stříbrný Ag_2SO_4 a dusitan stříbrný AgNO_2 .

V přírodě se stříbro nalézá ryzí v krystalické podobě, častěji se ryzí stříbro vyskytuje ve formě plechů, drátků nebo kostrovitých a kusovitých agregátů a v řadě minerálů, např. **argentit** (*akantit*) Ag_2S , Stříbro doprovází olovo v olověných rudách **anglesit**, **cerusit**, **galenit** a **plumbojarosit**.

Výroba stříbra se nejčastěji provádí kyanidovým loužením stříbrných rud, v minulosti se používal i amalgamový postup nebo se stříbro z rudy vyluhovalo roztoky thiosíranů. Výroba stříbra se také provádí různými chemickými postupy z odpadních produktů po rafinaci niklu, mědi, zinku a olova.

Rafinace stříbra se provádí elektrolýzou, jako elektrolyt se používá 2% roztok dusičnanu stříbrného okyselený kyselinou dusičnou. Katodou je plech z čistého stříbra, anodou je surové stříbro zavěšené v plátěných vacích, ve kterých se zachycují anodové kaly. Odpadní anodové kaly po elektrolytické rafinaci stříbra jsou zdrojem zlata a platinových kovů.

Stříbro má ze všech kovů nejvyšší elektrickou a tepelnou vodivost. Po mechanické a metalurgické stránce je velmi dobře zpracovatelné – má dobrou kujnost a dobře se odlévá (dobrá zatékavost).

Velmi tenká vrstva kovového stříbra se využívá jako **záznamové médium na CD a DVD** kompaktních discích. Vrstva stříbra se vakuově nanáší na plastovou podložku a po překrytí další plastovou vrstvou se na ni zaznamenávají stopy generované laserem, který poté slouží i pro čtení uloženého záznamu.

Vysoké optické odrazivosti stříbra se již po dlouhou dobu využívá při **výrobě kvalitních zrcadel**. Zde je tenká vrstva stříbra nanášena na skleněnou podložku a druhou skleněnou deskou je chráněna proti korozi atmosférickými plyny.

Stříbro jako drahý kov je materiálem pro **výrobu šperků, pamětních mincí a medailí**. Stříbrné mince byly raženy již ve starověku i ve středověku.

Kovové stříbro i jeho sloučeniny jsou základním prvkem vysoce účinných miniaturních elektrických článků (**baterií**), používaných v moderních náramkových hodinkách a mnoha dalších malých elektrických spotřebičích.

Stříbrozinkové akumulátory mají kladné desky z porézního sintrovaného stříbra a záporné ze sloučenin zinku. Jsou o 70 % lehčí a objemově asi o 60 % menší než olověné akumulátory, vynikají mechanickou odolností, mohou pracovat v rozsahu teplot -40 až $+40$ C, vydrží vybíjení velkým proudem a snesou zkraty. Jejich nevýhodou je potřeba pečlivé údržby, vysoká cena a krátká doba života.

V organické syntetické chemii jsou stříbro a jeho sloučeniny využívány jako **katalyzátory** některých oxidačních reakcí. Příkladem je výroba formaldehydu oxidací methanolu.

Stříbro je důležitým **legujícím prvkem** při přípravě řady slitin hliníku, ve kterých podstatně zvyšuje odolnost proti korozi a pevnost.

Slitina stříbra s palladiem se používá k výrobě polopropustných membrán pro difuzní rafinaci surového vodíku na čistotu až 99,99%.

Klenotnické zlaté slitiny obsahují téměř vždy určité procento stříbra.

Klenotnické stříbro je obvykle slitinou s obsahem kolem 90 % stříbra, doplněné mědí. Pro zvýšení povrchové kvality stříbrných šperků (lesk, odolnost) se někdy tyto předměty pokrývají velmi tenkými vrstvičkami kovového rhodia.

Velmi významné místo patří slitinám stříbra jako základu pájek pro využití především v elektrotechnice. **Stříbrné pájky** se vyznačují vysokou elektrickou vodivostí, tvrdostí a relativně vysokým bodem tání. Slitiny stříbra s cínem, kadmíem a zinkem slouží v elektrotechnice jako **spojovací materiál pro konstrukci plošných spojů** a další aplikace.

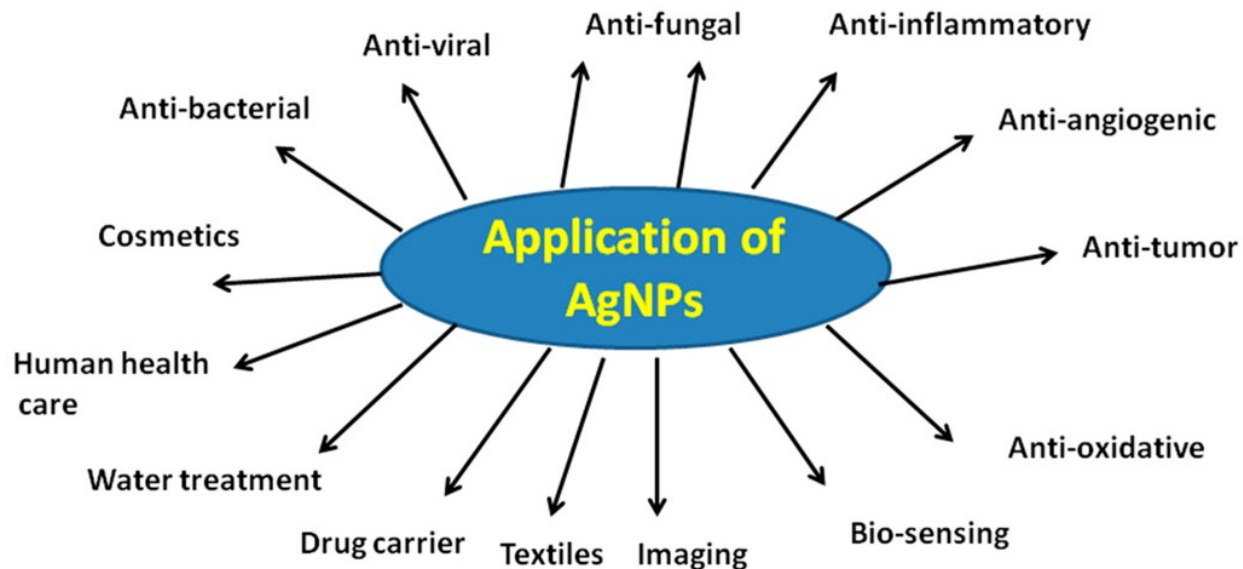
Jako **potravinářské barvivo E 174** se stříbro využívá k barvení čokolád, likérů a cukrovinek.

V medicíně nacházejí uplatnění slitiny stříbra především v dentálních aplikacích. Relativní zdravotní neškodnost a chemická odolnost stříbra se uplatňuje především ve slitinách s převládajícím obsahem palladia, ale existuje celá řada dentálních slitin na bázi zlata, které obsahují menší množství stříbra.

Speciálním případem dentálního využití stříbra jsou amalgámy. Tyto slitiny se používají jako výplně otvorů vzniklých po odvrtání zubního kazu. Jejich hlavními složkami je rtuť a slitiny stříbra s mědí a cínem.

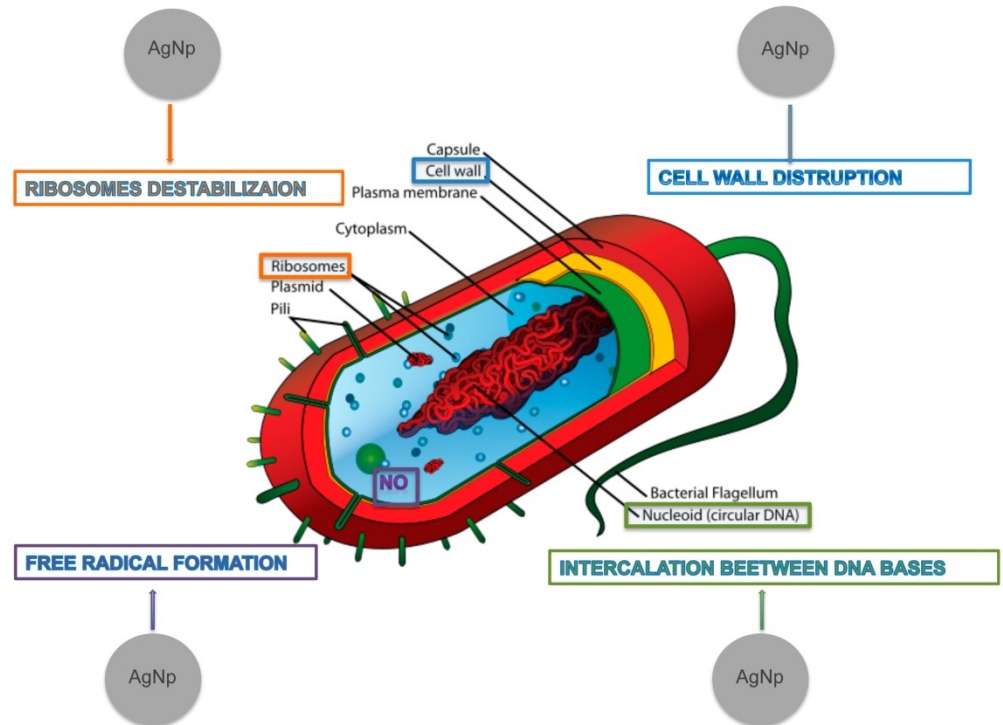
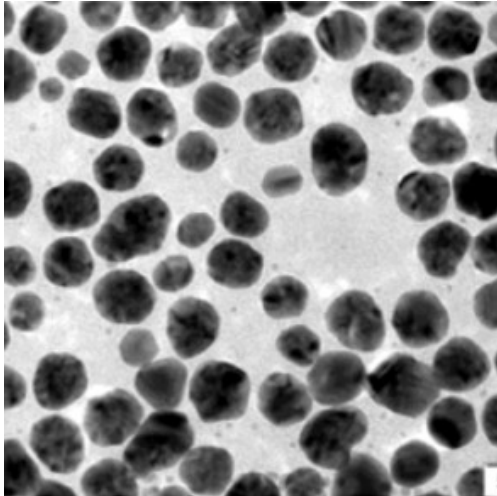
Antibakteriální aktivita stříbra je známa již po staletí. Od dob antického Řecka a Říma se používají stříbrné nádoby na uchovávání a konzervaci vody i jiných tekutin.

Koloidní stříbro má baktericidní účinky (*oligodynamický efekt*) a používá se v medicíně.



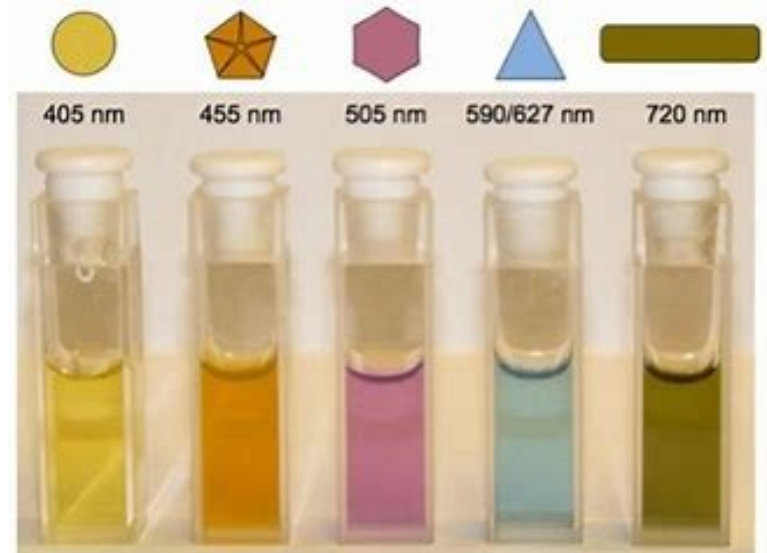
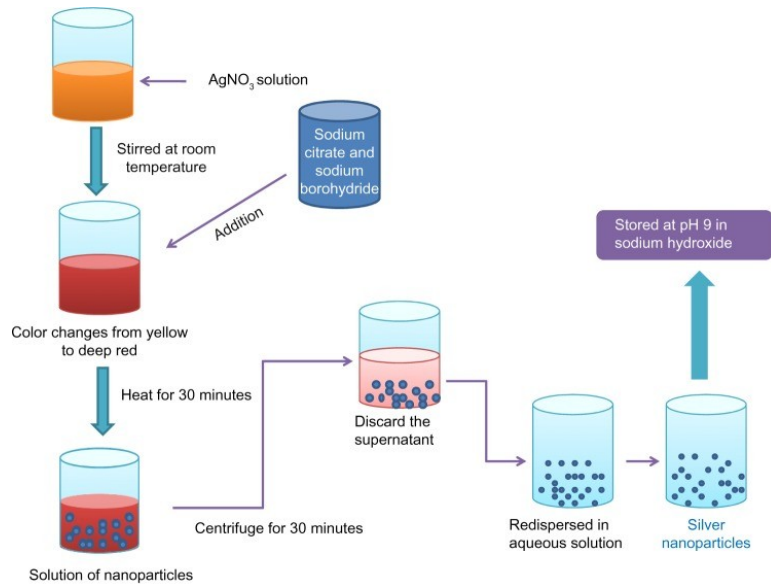
Nanočástice stříbra

- baktericidní a fungicidní vlastnosti (lepší než Ag^+ ionty), používají se k dezinfekci. Mechanismus biocidního účinku působení nanočástic zatím není zcela objasněn.





Příprava nanočástic



Halogenidy stříbra, zejména **bromid stříbrný** AgBr, jsou základem fotografické chemie.

Dusičnan stříbrný AgNO₃ je důležitým laboratorním činidlem v analytické chemii (*např. argentometrické stanovení rozpustných halogenidů*) a je výchozí látkou k přípravě dalších sloučenin stříbra. Jako tzv. pekelný kámen, se používal k léčbě bradavic.

Fosforečnan stříbrný Ag₃PO₄ se využívá v lékařství.

Amoniakální roztok **oxidu stříbrného** Ag₂O (*Tollensovo činidlo*) se v analytické chemii používá k důkazu alifatických a aromatických aldehydů.

Dikyanostříbrnan draselný K[Ag(CN)₂] a **kyanid stříbrný** AgCN se využívají pro galvanické postříbřování.

Síran stříbrný Ag₂SO₄ je desinfekční činidlo.

Fluorid stříbrnatý AgF₂ je důležité fluorační činidlo.

Sulfid stříbrný Ag₂S je černá, nerozpustná sloučenina, jejíž vznik způsobuje černání stříbrných předmětů působením i stopových množství sulfanu (sirovodíku) v atmosféře. Ag₂S patří mezi nejméně rozpustné známé soli anorganických kyselin.

Sloučeniny stříbra jsou základem celého průmyslového odvětví – fotografického průmyslu, které se zabývá výrobou produktů pro získávání fotografií a filmů.

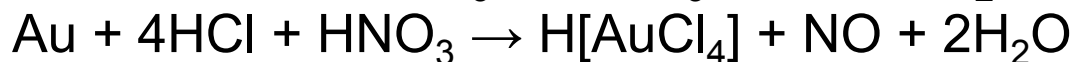
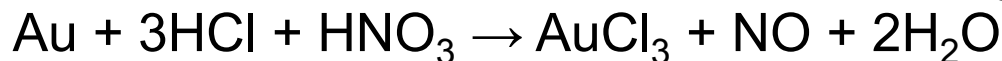
Některé sloučeniny stříbra mají silné explozivní účinky, velice jednoduchým způsobem lze připravit prudce výbušnou sloučeninu "třaskavé stříbro" **nitrid stříbrný** Ag_3N . Jako neobyčejně silné třaskaviny se chovají také další sloučeniny stříbra, **fulminát stříbrný** AgONC , **azid stříbrný** AgN_3 a zejména **acetylid stříbrný** Ag_2C_2 .

Při styku pokožky roztoky Ag^+ dochází ke vzniku tmavých skvrn – komplexních sloučenin stříbra a bílkovin v pokožce.



Zlato

= žlutý, lesklý, na vzduchu stálý a měkký kov. V běžných kyselinách ani zásadách, se s výjimkou lučavky královské, zlato nerozpouští. Reakcí zlata s lučavkou královskou vzniká chlorid zlatitý AuCl_3 , při nadbytku HCl je produktem reakce kyselina tetrachlorozlatitá HAuCl_4 , dobře rozpustné je v kyselině selenové za vzniku selenanu zlatitého $\text{Au}_2(\text{SeO}_4)_3$:



Snadno se rozpouští ve vodném roztoku chloru:



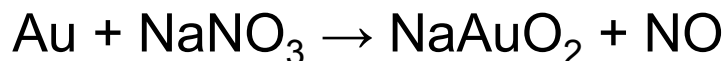
V přítomnosti vzdušného kyslíku se zlato dobře rozpouští také ve zředěných roztocích kyanidů alkalických kovů, thiosíranech a thiomocovině.

Ochotně reaguje s halogeny, s bromem se slučuje již za laboratorní teploty na bromid zlatný AuBr i bromid zlatitý AuBr_3 , s chlorem reaguje při teplotě do 150 C za vzniku chloridu zlatitého, při teplotě mezi 150-250 C vzniká chlorid zlatný, teprve při teplotách nad 300 C reaguje s fluorem na fluorid zlatitý AuF_3 .

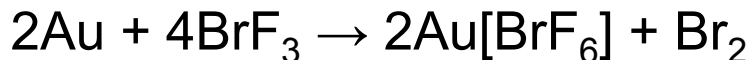
Ještě ochotněji než se samotnými halogeny reaguje zlato s roztoky halogenů v jejich bezkyslíkatých kyselinách. Např. již za normální teploty reaguje s roztokem jodu v koncentrované kyselině jodovodíkové za vzniku komplexní kyseliny tetrajodozlatité, reakce zlata s ostatními halogeny a jejich kyselinami jsou obdobné:



Reakcí zlata s taveninami oxidujících alkalických látek vznikají při teplotě nad 350 C alkalické zlatitany:

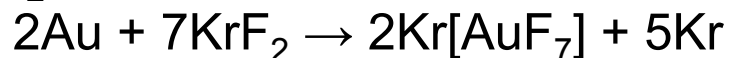


Již za laboratorní teploty prudce reaguje s vysoce reaktivním fluoridem bromitým BrF_3 za vzniku hexafluorobromitanu zlatitého:



Tvoří četné komplexní sloučeniny, zejména s komplexním anionem, sloučeniny s komplexním kationem se vyskytují zřídka, např. dusičnan nebo chroman tetraaminzlatitý $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$, $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{CrO}_4)_3$.

Ve sloučeninách se zlato vyskytuje téměř výhradně jako **trojmocné**, ze sloučenin **jednomocného** zlata je znám např. oxid zlatný Au_2O , sulfid zlatný Au_2S , kyanid zlatný AuCN a nestabilní chlorid, bromid a jodid. Všechny binární sloučeniny jednomocného zlata jsou ve vodě téměř nerozpustné, naopak velmi dobře rozpustné a v roztocích stabilní jsou komplexní sloučeniny jednomocného zlata. Ze sloučenin **pětimocného zlata** je znám heptafluorozlatičnan kryptnatý $\text{Kr}[\text{AuF}_7]$, který se připravuje reakcí zlata s extrémně silným oxidačním činidlem fluoridem kryptnatým KrF_2 :



Tepelným rozkladem heptafluorozlatičnanu při teplotě 60 C je možné získat druhou známou sloučeninu pětimocného zlata fluorid zlatičný AuF_5 :

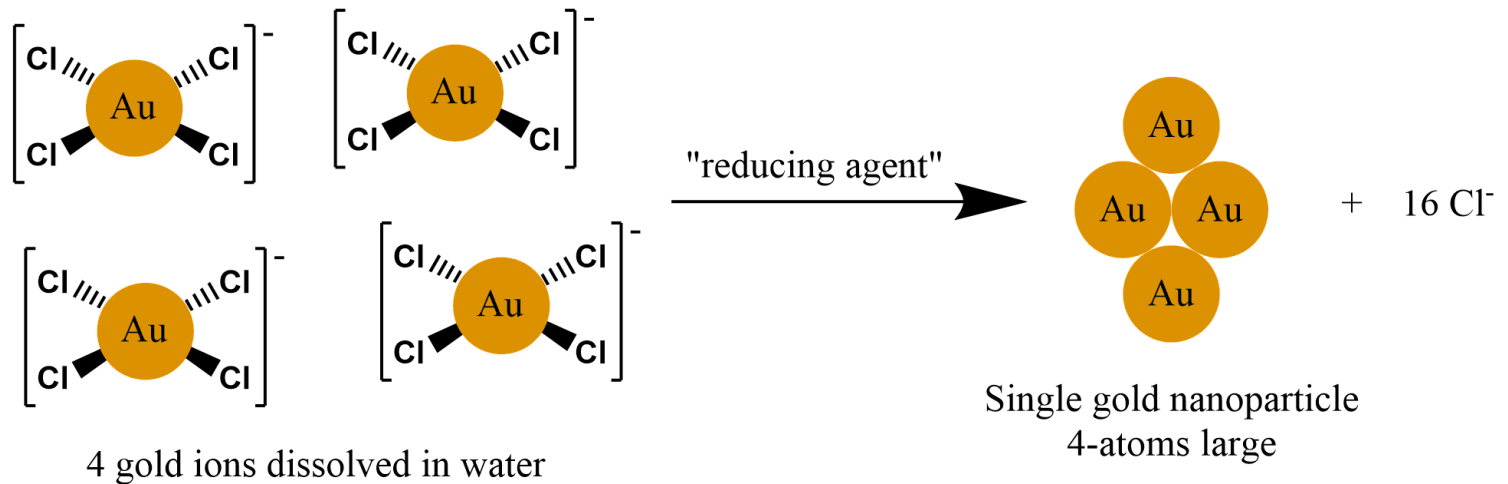


Zlato má ze všech přechodných prvků nejvyšší elektronegativitu. Sloučeniny ve kterých vystupuje zlato v oxidačním stupni -I se nazývají **auridy**. Je znám např. aurid cesný CsAu nebo aurid rubidný RbAu .

Standardní elektrodový potenciál zlata +1,52 V je nejvyšší ze všech prvků a proto v elektrochemické řadě napětí stojí zlato zcela vpravo. Z vodných roztoků svých sloučenin, s výjimkou kyanokomplexů kde je velmi silně vázáno, může být zlato vyredukováno každým ostatním kovem. Výjimky z elektrochemické řady kovů tvoří kadmium, které zlato vyredukuje ve formě nikoliv čistého kovu, ale intermetalické sloučeniny Cd_3Au a rtuť, která roztoky zlatitých solí redukuje pouze na soli zlatné.

Nanočástice zlata

Přídavek roztoku chloridu cínatého SnCl_2 , nebo jiného redukčního činidla k roztoku zlatitých iontů se projeví intenzivním červeným zabarvením, které způsobuje vyredukované nanočástice zlata (též koloidní zlato, *Cassiův purpur*).



Římský **Lycurgův pohár** (cca 4. století) je zajímavý obzvláště tím, že mění barvu. Zbarví se "krví" vždy, když na něj dopadne světlo. Na poháru je výjev mýtického krále Lycurga z Thrákie, který zápasí s Ambrosií (v podobě vinné révy). Dichroický efekt skla byl dosáhnout příměsí nanočástic zlata a stříbra.

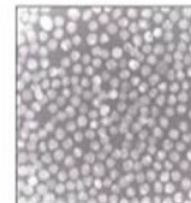


Gold particles in glass

Size*: 25 nm
Shape: sphere
Color reflected:

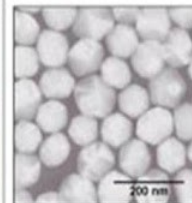


100 nanometers =
0.0001 millimeter



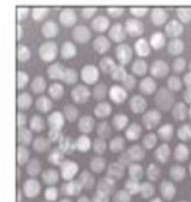
Silver particles in glass

Size*: 100 nm
Shape: sphere
Color reflected:

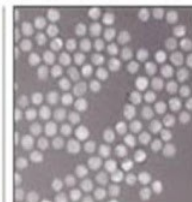


Had medieval artists been able to control the size and shape of the nanoparticles, they would have been able to use the two metals to produce other colors. Examples:

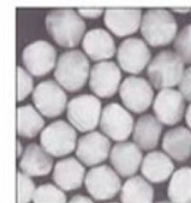
Size*: 50 nm
Shape: sphere
Color reflected:



Size*: 40 nm
Shape: sphere
Color reflected:



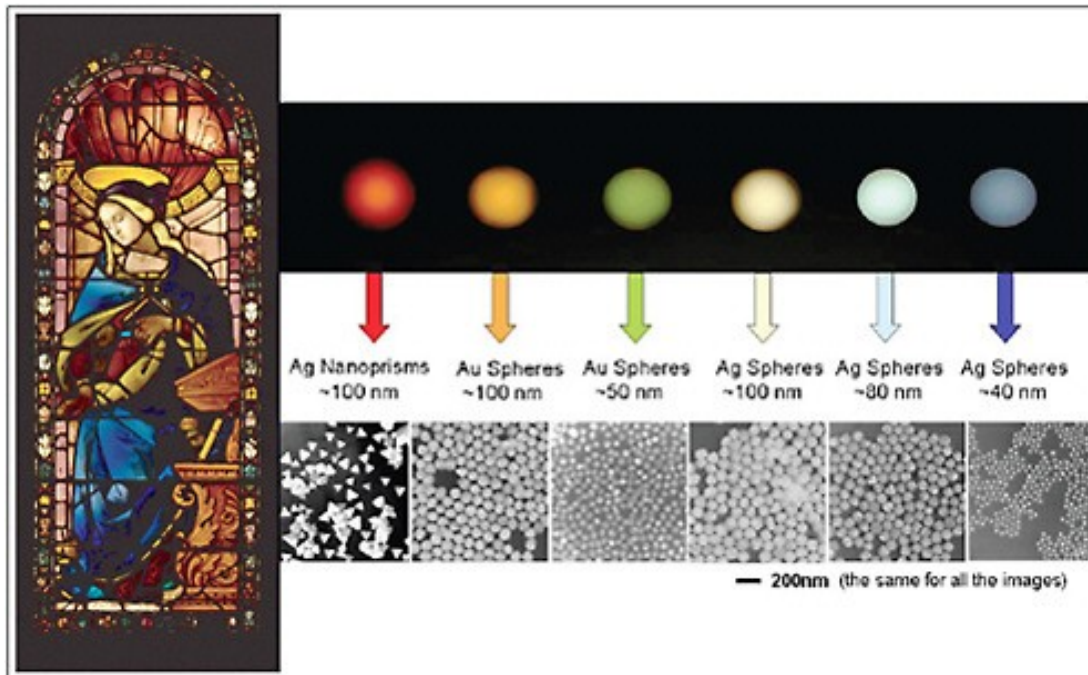
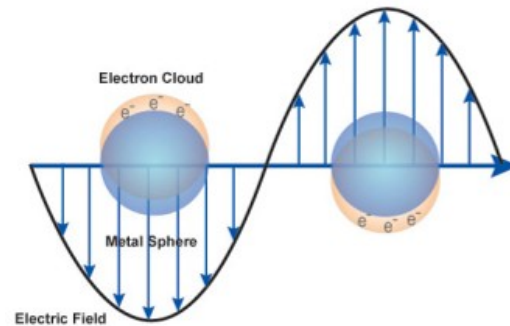
Size*: 100 nm
Shape: sphere
Color reflected:



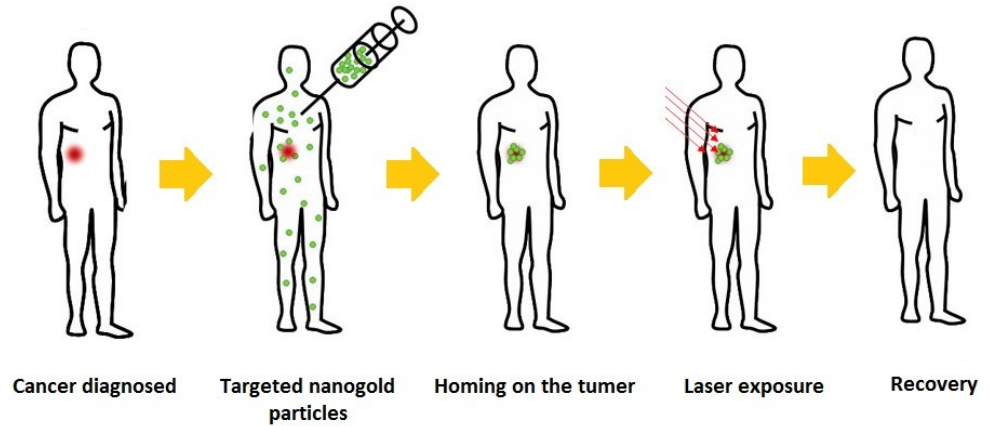
Size*: 100 nm
Shape: prism
Color reflected:



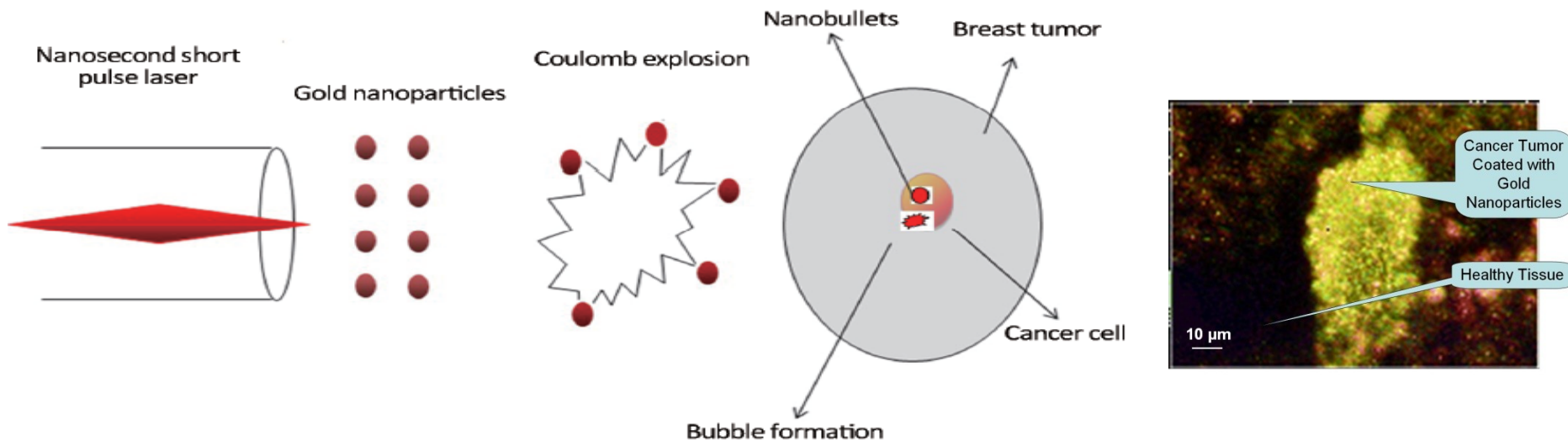
Nanočástice významně absorbují a rozptylují světlo v závislosti na velikosti a tvaru částic. Jde o důsledek tzv. **povrchové plasmonové resonance (SPR)**: vodivostní elektrony na povrchu kovu podléhají kolektivní oscilaci v důsledku excitace zářením vhodné vlnové délky.



Nanočástice zлата a rakovina



Nanočástice zлата jsou ozářeny krátkým pulsem laseru. Je-li energie dodaná laserem dostatečně velká jsou elektrony „odpáleny“ z atomů a vzniklé ionty se navzájem odpuzují. Pokud je energie iontů dostatečná k překonání repulzivních sil, ionty se stávají nanoprojektily, které nevratně poškodí rakovinnou buňku.



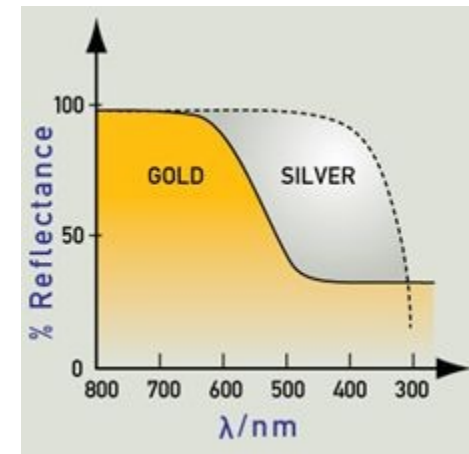
Zbarvení mědi a zlata

Podmínkou je vhodná elektronová konfigurace $s^1d^{10} \leftrightarrow s^2d^9$ (skupina 11, IB). Hladiny s a d jsou dostatečně blízko sebe aby umožnily přechod $s^1d^{10} \leftrightarrow s^2d^9$ (Cu, Au).

Zlato a měď tak méně odrážejí záření krátkých vlnových délek a odrážejí se tak hlavně červená a žlutá barva. U zlata je tento přechod umožněn relativistickým efektem.

Načervenalá barva mědi je způsobena přítomností vrstvičky Cu_2O na povrchu kovu, samotná kovová měď je ve skutečnosti žlutá stejně jako zlato.

Reflektivita stříbra a ostatních kovů se nemění s vlnovou délkou, jejich barva je tudíž blízká bílé barvě.



V přírodě se zlato většinou vyskytuje na hydrotermálních křemenných žilách obvykle v doprovodu minerálů antimonu jako ryzí kov s izomorfní příměsí stříbra ve formě drátků, plíšků či valounů a v minerálech **calaverit** AuTe_2 , **sylvanit** (*zlatá ruda písmenková*) $(\text{Au,Ag})_2\text{Te}_4$, **elektrum** (Au,Ag) ,

Rýžování zlata je mechanický proces získávání zlata pomocí rýžovací pánve založený na principu gravitačního ukládání drobných zlatinek či malých valounků – nugetů. Zlato se získává ze zlatonosných sedimentů, které postupně ukládá vodní tok tím, že eroduje zlatonosné oblasti a transportuje je do míst, kde dochází k jejich ukládání.

Během procesu získávání se tyto sedimenty nabírají na rýžovací pánve, se kterou se následně začne rotovat a tím odstraňovat voda a lehčí horninový materiál z pánve.

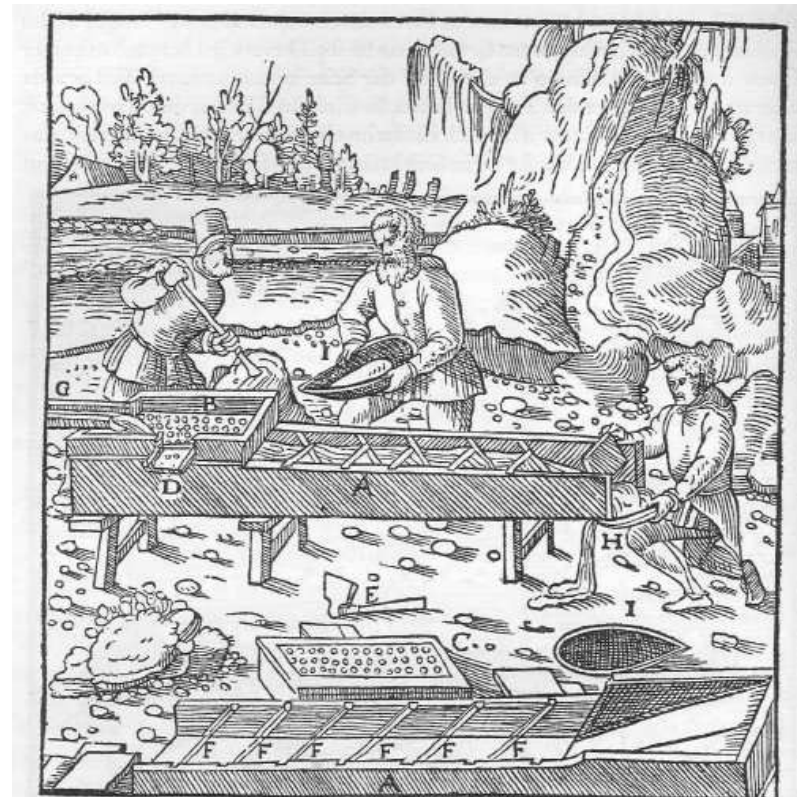
Těžší prvky (jako například zlato, které je přibližně 19 krát těžší než voda, 10 krát než písek a štěrk) zůstávají na dně pánve, zatímco lehčí částice jsou odplaveny s vodou.



Stejný princip se využívá i při rýžování zlata rýžovacích splavech opatřených na dně příčkami a ovčí kožešinou (takto mohla vzniknout starořecká báje o zlatém rounu) nebo jinými povrchy na zpomalení pohybu a sedimentaci částeczek zlata.



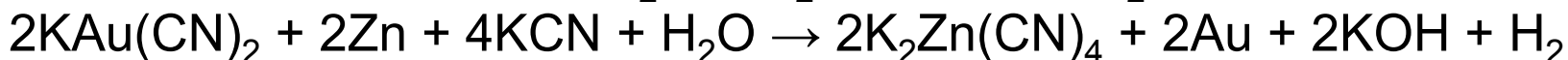
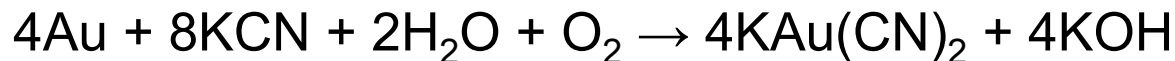
4 ounce gold piece pulled from a 150 year old hardrock mine in Plumas County



Das Gerinne A. Der Trog B. Sein umgekehrter Boden C. Sein seitlicher Auslaß D.
 Eine eiserne Krücke E. Die Brettchen F. Das Wassergerinne G.
 Der Sichertrog, in dem das, was sich abgesetzt hat, aufgefangen wird H.
 Ein Sichertrog, in dem es verwaschen wird I.

Kyanidové loužení zlata se provádí působením velmi zředěného (0,1-0,2%) roztoku KCN nebo NaCN a vzdušného kyslíku na jemně rozemletou zlatonosnou horninu. Zlato ve formě komplexního kyanidu $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ přejde do roztoku, ze kterého se posléze vyloučí cementací práškovým zinkem. Ze sraženiny se přebytečný zinek odstraní promýváním zředěnou kyselinou sírovou.

Kyanizace se provádí za normálního tlaku v provzdušňovaných míchaných nádržích nebo za zvýšeného tlaku 2,5 MPa v trubkových autoklávech. Tlakové loužení je oproti atmosférickému podstatně rychlejší. Rozpouštění zlata v roztocích alkalických kyanidů a jeho následnou cementaci zinkem znázorňují rovnice:



Vysušený zbytek se přetaví s boraxem, tavenina obsahuje zlato s příměsí stříbra a platinových kovů. Rafinace zlata se dnes nejčastěji provádí elektrolyticky, elektrolytem je roztok kyseliny tetrachlorozlatité, anodou je surové zlato, katoda je z čistého zlata. Anodové kaly z elektrolytické rafinace zlata jsou zdrojem iridia, rhodia a ruthenia, platina zůstává rozpuštěna v elektrolytu. V minulosti se k oddělení stříbra od zlata používalo promývání vroucí koncentrovanou kyselinou sírovou - afinace, nebo kyselinou dusičnou - kvartace.

Modernější způsob využívá k separaci zlata z kyanidového výluhu iontoměniče, rozšířený je i tzv. **CIP proces** (*carbon in pulp*), při kterém se zlato z kyanidového výluhu zachycuje na aktivním uhlí, vyrobeném ze skořápek kokosových ořechů. Z aktivního uhlí se zlato vymývá roztokem 5% NaOH a 2% NaCN. Roztok nasycený zlatem se vede do elektrolyzéro, anodou bývá ocelový plech, katodou je ocelová vlna v plastových koších. Použité aktivní uhlí se po promytí kyselinou chlorovodíkovou aktivuje párou při teplotě 700-900 C, po vychlazení v atmosféře dusíku se aktivní uhlí vrací zpět do procesu.

Pokud obsahuje ruda zvýšený podíl pyritu nebo arsenopyritu, provádí se před vlastním kyanidovým loužením ještě **biologické loužení** (*bioleaching*) zlaté rudy. Účelem biologického loužení je rozpuštění sulfidických minerálů, které obklopují zlatou rudu a zhoršují výtěžek kyanidového loužení. Na flotační koncentrát zlaté rudy se působí roztokem termofilních chemolitotrofních bakterií, které získávají energii oxidací anorganických látek. Nerozpustné sulfidy se oxidují na rozpustné sulfáty, účinnost kyanidového loužení se tímto postupem zvyšuje až na 95 %.

Bylo patentováno několik technologií biologického loužení zlatých rud, některé způsoby se provádějí v tancích, jiné na volných hromadách. První závod na biologické loužení byl v roce 1986 uveden do provozu ve Fairview v JAR.

Největší závod s kapacitou 960 t biologicky zpracovaného koncentrátu denně, provozuje od roku 1994 jihoafrická společnost Gold Fields v Sansu v Ghaně. Menší provozy jsou v činnosti v Austrálii, Brazílii, Číně, Peru i jinde.

Jako velice perspektivní se jeví **thiomočovinné loužení** zlata, při kterém se jako loužící činidlo používá vodný roztok thiomočoviny $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$.

K získávání z hornin, ve kterých se zlato vyskytuje ve větších částech, se využíval **amalgamový způsob** získávání zlata. Na rudný koncentrát se působilo rtuť, zlato vytvoří amalgam, ze kterého se posléze oddestiluje rtuť. Do objevu kyanidového způsobu (1886), byl používán **chlorační postup** získávání zlata, který spočíval v působení chloru na vlhkou zlatonosnou horninu. Zlato přešlo do roztoku jako rozpustný chlorid zlatitý a bylo vysráženo síranem železnatým nebo sirovodíkem.

Zlato se používá zejména k **výrobě šperků** a to ve formě slitin se stříbrem, mědí, zinkem, palladiem či niklem). Samotné ryzí zlato je příliš měkké a šperky z něj zhotovené by se nehodily pro praktické použití. Příměsí palladia a niklu navíc zbarvují vzniklou slitinu. Slitina se stříbrem nebo zinkem je známá jako žluté zlato, slitina s niklem či palladiem je bílé zlato, slitina s mědí je červené zlato, slitina s kadmíem je zelené a slitina s kobaltem je modré zlato.

Jako **potravinářské barvivo** E 175 se využívá k barvení čokolád, likérů a cukrovinek.

Vzhledem ke své dobré elektrické vodivosti a inertnosti vůči vlivům prostředí je velmi často používáno v **mikroelektronice** a počítačovém průmyslu

Pozlacování kovových materiálů se obvykle provádí elektrolytickým vylučováním zlata na příslušném kovu, který je ponořen do zlatíci lázně a je na něj vloženo záporné napětí (působí jako katoda). Kromě toho zlacení zvyšuje hodnotu pokoveného předmětu, jako příklad mohou sloužit různé sportovní a příležitostné medaile, pamětní mince, bižuterie apod.

Na **nekovové povrchy** (dřevo, kámen) se zlato nanáší mechanicky, přičemž se využívá faktu, že kovové zlato lze rozválcovat nebo vyklepat do mimořádně tenkých fólií o tloušťce pouze několika mikrometrů (z 1 g zlata lze vyrobit fólii o ploše až 1 m²). Zajímavé je, že tyto velmi tenké fólie mají při pohledu proti světlu zelenou barvu. V tomto případě má zlatá fólie na povrchu pozlacovaného předmětu funkci nejen ochrannou, ale i estetickou (pozlacené sochy, části staveb).

Zlato se využívá i ve **sklářském průmyslu** k barvení nebo zlacení skla. Na povrch skleněného předmětu se přitom nejprve štětečkem nanáší roztok komplexních sloučenin zlata v organické matrici. Po vyžhání se organické rozpouštědlo odpaří a na povrchu skla zůstane trvalá zlatá kresba.

Přídavky malých množství zlata do hmoty skloviny se dosahuje zbarvení skla různými odstíny červené barvy.

Zlato je součástí většiny **dentálních slitin**, tedy materiálů sloužících v zubním lékařství jako výplně zubů napadených zubním kazem nebo pro konstrukci můstků a jiných aplikacích. Důvodem je především zdravotní nezávadnost zlata, které je natolik chemicky inertní, že ani po mnohaletém působení poměrně agresivního prostředí v ústní dutině nepodléhá korozi. Čisté zlato je však příliš měkké a proto se v aplikují jeho slitiny především s mědí, stříbrem, palladiem, zinkem, cínem, antimonem, někdy je součástí dentální slitiny také indium, iridium, rhodium nebo platina.

Slitina zlata s indiem má zajímavé fyzikální vlastnosti, dokonale smáčí sklo a využívá se proto k utěsňování skleněných průzorů kosmických lodí.

Slitina s germaniem je využívána jako klenotnická pájka.

Zlato je nejdůležitější investiční kov (neplatí se z něj DPH).

Chlorid zlatitý AuCl_3 je výchozí látkou pro přípravu Cassiova purpuru (nanočástice zlata), který slouží k barvení skla na červeno.



Dikyanozlatnan draselný $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ se používá k přípravě zlatících galvanických lázní.

Tetrachlorozlatitan sodný $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ se používal ve fotografické chemii.

Fluorid zlatitý AuF_3 se používá jako silné fluorační činidlo.

Triáda železa, lehké a těžké platinové kovy

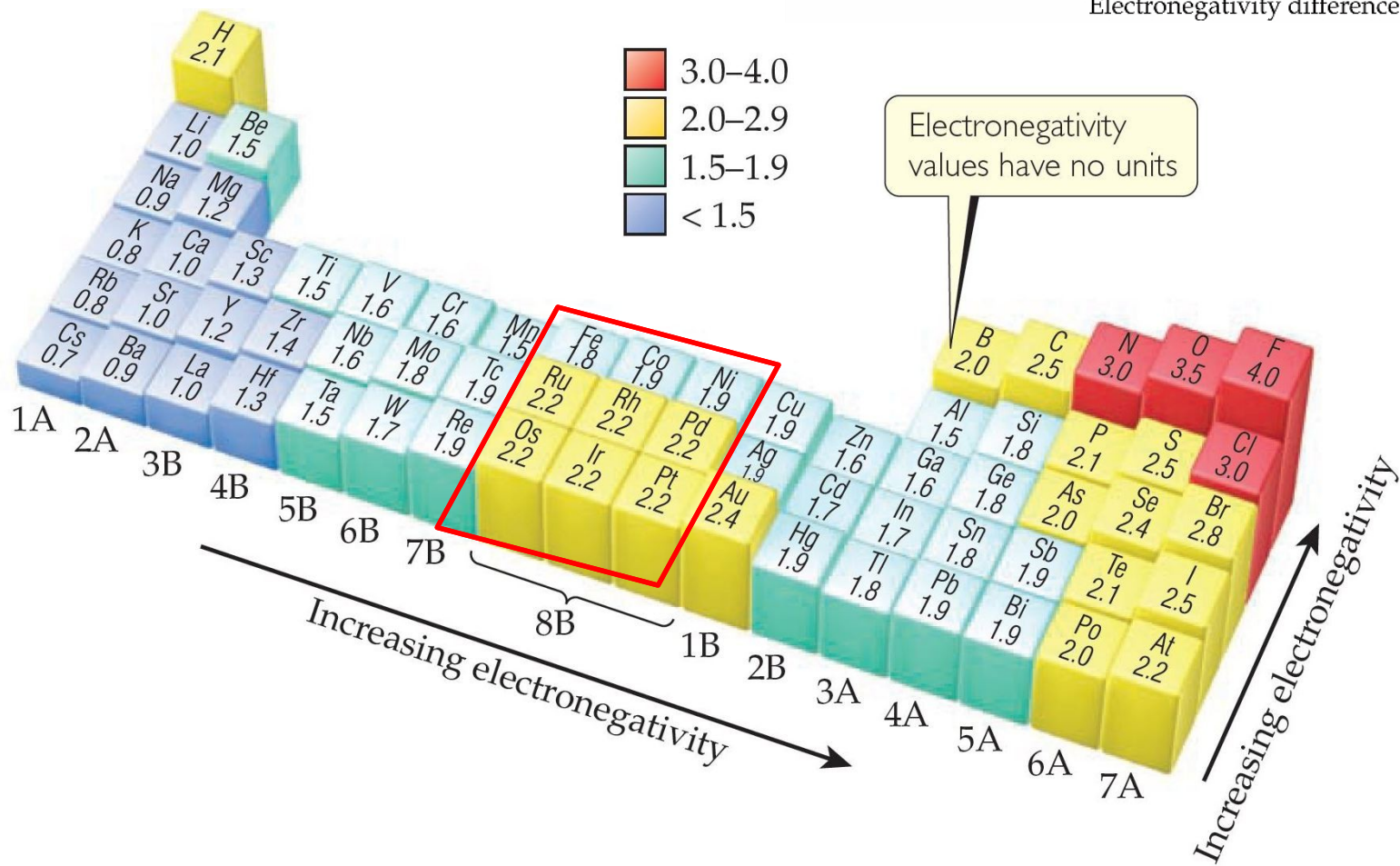
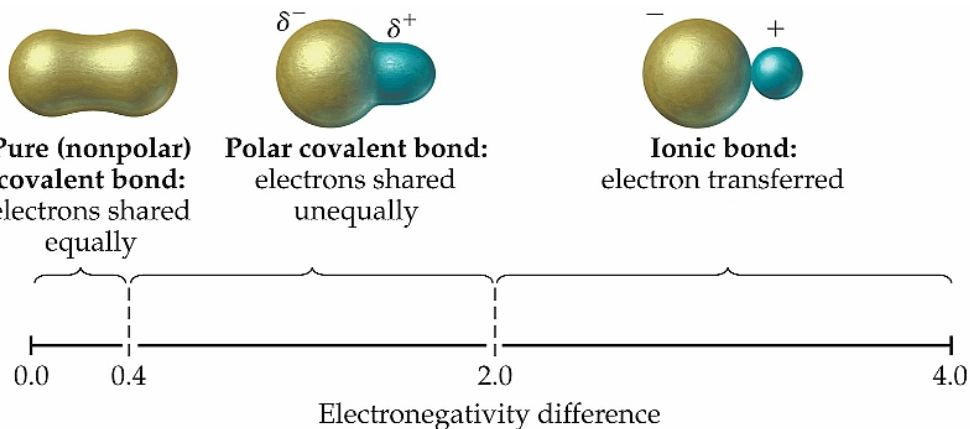
Alfa Aesar
A Johnson Matthey Company
PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS

1-800-343-0660
<http://www.alfa.com>

1.00794 1 H Hydrogen																	4.002602 2 He Helium	
6.941 3 Li Lithium	9.012182 4 Be Beryllium																	
22.989768 11 Na Sodium	24.3040 12 Mg Magnesium																	
39.0983 19 K Potassium	40.078 20 Ca Calcium	44.955910 21 Sc Scandium	47.867 22 Ti Titanium	50.9415 23 V Vanadium	51.9961 24 Cr Chromium	54.93805 25 Mn Manganese	55.847 26 Fe Iron	58.93320 27 Co Cobalt	58.93 28 Ni Nickel	63.546 29 Cu Copper	65.39 30 Zn Zinc	69.723 31 Ga Gallium	72.61 32 Ge Germanium	74.92159 33 As Arsenic	78.96 34 Se Selenium	79.904 35 Br Bromine	83.80 36 Kr Krypton	
85.4678 37 Rb Rubidium	87.62 38 Sr Strontium	88.90585 39 Y Yttrium	91.224 40 Zr Zirconium	92.90638 41 Nb Niobium	95.94 42 Mo Molybdenum	98.9063 43 Tc Technetium	101.07 44 Ru Ruthenium	102.90550 45 Rh Rhodium	106.42 46 Pd Palladium	107.8682 47 Ag Silver	112.411 48 Cd Cadmium	114.82 49 In Indium	118.710 50 Sn Tin	121.75 51 Sb Antimony	127.60 52 Te Tellurium	126.90447 53 I Iodine	131.29 54 Xe Xenon	
132.90543 55 Cs Cesium	137.327 56 Ba Barium	173-171 La-Lu	178.49 72 Hf Hafnium	180.9479 73 Ta Tantalum	183.84 74 W Tungsten	186.207 75 Re Rhenium	186.2 76 Os Osmium	192.22 77 Ir Iridium	195.08 78 Pt Platinum	196.96654 79 Au Gold	200.59 80 Hg Mercury	204.3833 81 Tl Thallium	207.2 82 Pb Lead	208.98037 83 Bi Bismuth	208.9804 84 Po Polonium	208.98071 85 At Astatine	222.0176 86 Rn Radon	
223.0197 87 Fr Francium	226.0254 88 Ra Radium	Ac-Lr	261.1087 104 Unq Unnilquadium	262.1138 105 Unp Unnilpentium	263.1140 106 Unb Unnilhexium	262.1099 107 Uns Unnilseptium	108 Uno	108 Une										
138.9055 57 La Lanthanum	140.116 58 Ce Cerium	140.90763 59 Pr Praseodymium	144.24 60 Nd Neodymium	146.9151 61 Pm Promethium	150.36 62 Sm Samarium	151.963 63 Eu Europium	157.25 64 Gd Gadolinium	158.92534 65 Tb Terbium	162.50 66 Dy Dysprosium	164.93032 67 Ho Holmium	167.26 68 Er Erbium	168.93421 69 Tm Thulium	173.04 70 Yb Ytterbium	174.967 71 Lu Lutetium				
227.0278 89 Ac Actinium	232.0381 90 Th Thorium	231.0368 91 Pa Protactinium	238.0289 92 U Uranium	237.0482 93 Np Neptunium	244.0402 94 Pu Plutonium	243.0614 95 Am Americium	247.0753 96 Cm Curium	247.0753 97 Bk Berkelium	251.0796 98 Cf Californium	252.0829 99 Es Einsteinium	257.0851 100 Fm Fermium	258.0888 101 Md Mendelevium	259.1089 102 No Nobelium	261.1083 103 Lr Lawrencium				

24.3040 12 → ATOMIC WEIGHT
Mg → SYMBOL
Magnesium → ELEMENT

Elektronegativita



Triáda železa

Fe, Co, Ni



iron

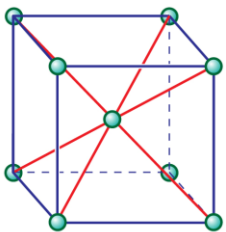
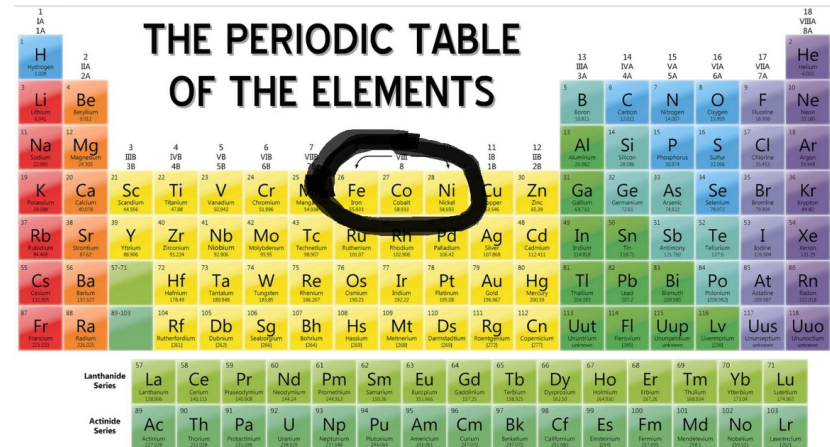


nickel

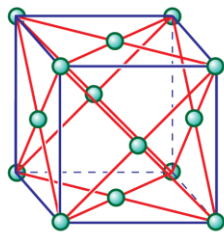


cobalt

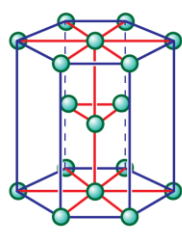
Metal	Electronic Configuration
Iron	[Ar] 4s ² 3d ⁶
Cobalt	[Ar] 4s ² 3d ⁷
Nickel	[Ar] 4s ² 3d ⁸



body-centred cubic (bcc)



face-centred cubic (fcc)



hexagonal close-packed (hcp)

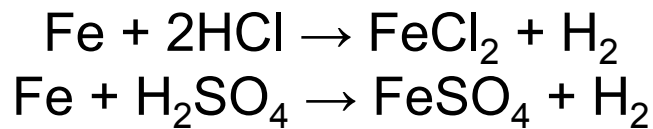
Item	Nickel (Ni)	Cobalt (Co)	Iron (Fe)
Atomic number	28	27	26
Atomic mass	58.7	58.9	55.8
Atomic radius/nm	0.124	0.125	0.126
Melting point/K	1726	1768	1808
Crystalline structure	fcc	hcp	bcc
Saturated magnetization/G	484	1422	1714

Železo

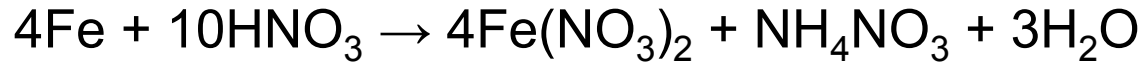
= šedobílý, lesklý, středně tvrdý, feromagnetický kov. Na suchém vzduchu je železo stálé, na vlhkém vzduchu se pokrývá vrstvou hydroxidu. Za vyšší teploty dobře reaguje s chlorem, fosforem a sírou. Má značnou afinitu ke křemíku a kyslíku. Jemně rozptýlené nebo houbovitě železo je na vzduchu pyroforní.

Ve sloučeninách vystupuje železo téměř vždy jako dvojmocné a trojmocné. Ze sloučenin jednomocného železa je znám např. jodid železný FeI, čtyřmocné železo je známo ze železičitanů $[\text{FeO}_4]^{4-}$, šestimocné železo se vyskytuje v sytě červených železanech $[\text{FeO}_4]^{2-}$. V oxidačním stavu 0 se železo vyskytuje např. v pentakarbonylu $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ nebo teranitrosylu $[\text{Fe}(\text{NO})_4]$. V tetrakarbonylferridu disodném $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ se vyskytuje i v záporném oxidačním stavu -II.

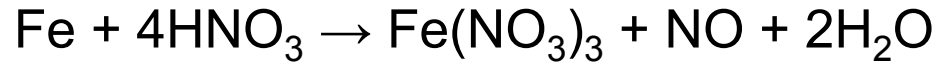
Ve zředěných kyselinách se železo dobře rozpouští za vzniku vodíku a železnaté soli:



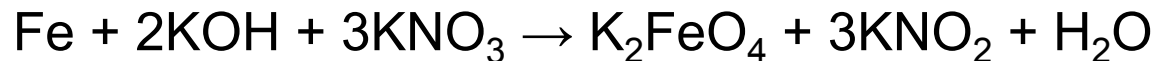
V koncentrované kyselině sírové a studené zředěné kyselině dusičné reaguje za vzniku železnaté soli bez vývoje vodíku, v koncentrované kyselině dusičné se díky pasivaci nerozpouští:



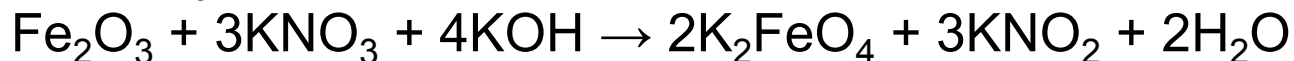
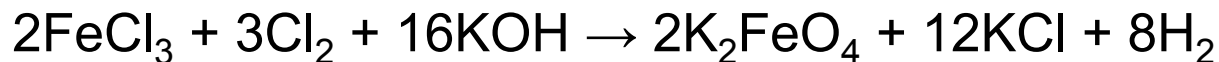
Se zředěnou horkou kyselinou dusičnou reaguje za vzniku železité soli, s extrémně zředěnou studenou kyselinou dusičnou reaguje za vzniku železnaté soli a vývoje elementárního dusíku:

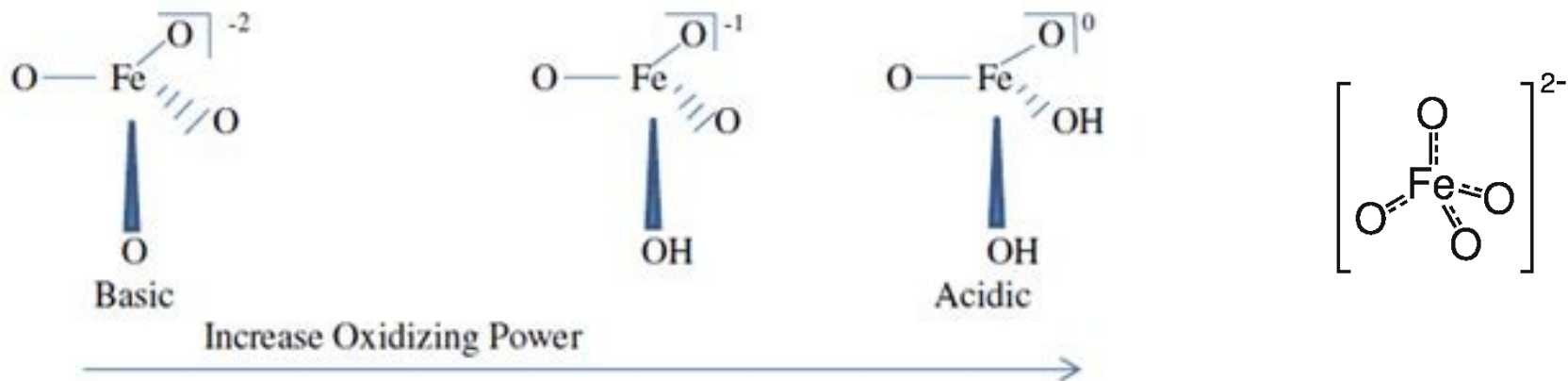


Reakcí železa s alkalickými oxidačními taveninami vznikají při teplotě 400 C alkalické **železany** (*feráty*):



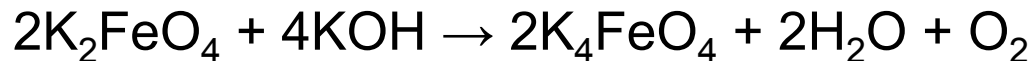
Železany jsou stabilní pouze v alkalických roztocích nebo jako pevné látky, v neutrálních či kyselých roztocích se železany snadno redukují a působí jako velmi silná oxidační činidla. Železany se připravují oxidací železitých solí chlorem, bromem nebo jiným silným oxidačním činidlem v alkalickém prostředí:



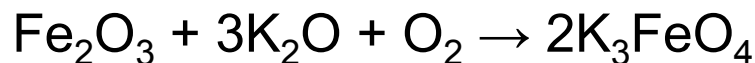


Scheme 1. Different structure of Ferrate (IV)

Reakcí železanů s hydroxidy alkalických kovů je možné připravit nestabilní **železičitany**:



Reakcí oxidu železitého Fe_2O_3 s oxidem draselným K_2O je možné připravit nestabilní železičnan draselný K_3FeO_4 , což je jedna z mála známých sloučenin železa v oxidačním stupni V. Reakce probíhá při teplotě 450 °C za přístupu kyslíku:



Železo je druhý nejrozšířenější kov a čtvrtý nejrozšířenější prvek. V zemské kůře se vyskytuje pouze ve formě sloučenin, průměrný obsah železa v zemské kůře je 4,2 % hmot. V přírodě se železo vzácně nachází jako ryzí kov, nejdůležitější železné rudy jsou

magnetit (magnetovec) Fe_3O_4 - obsah železa 72 %

hematit (krevel) Fe_2O_3 - 70 % Fe

goethit $\text{FeO}(\text{OH})$ - 63 % Fe

pyrhotin FeS - 63 % Fe

limonit (hnědel) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - 52 až 62 % Fe

favalit Fe_2SiO_4 - 55 % Fe

siderit (ocelek) FeCO_3 - 48 % Fe

pyrit (markasit) FeS_2 - 46 % Fe



magnetit



limonit



pyrit



siderit

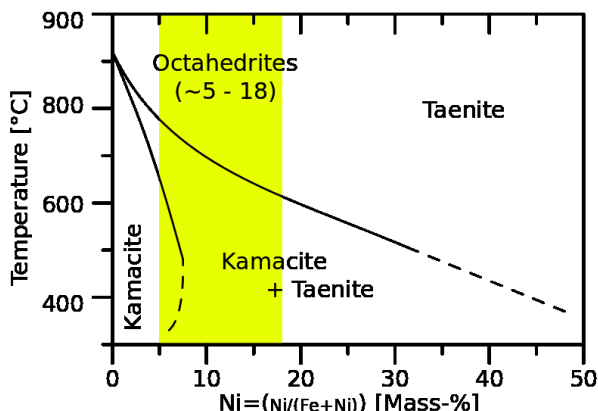
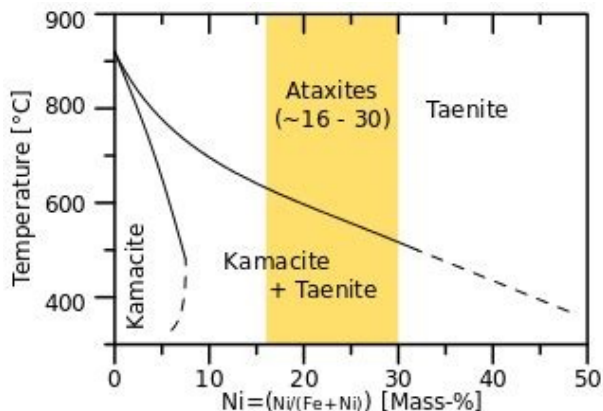
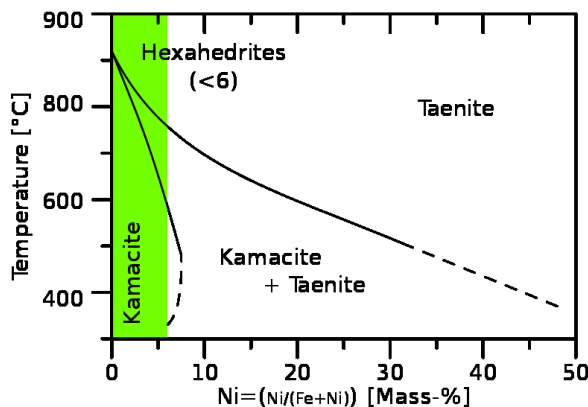


hematit



Železné meteority

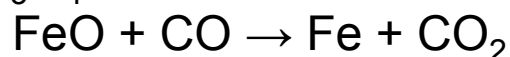
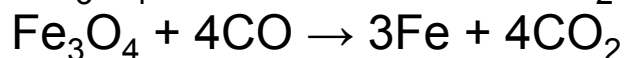
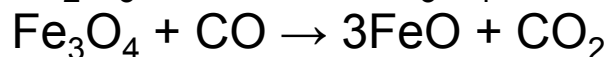
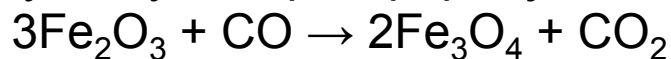
Typický železný meteorit obsahuje asi 5 – 10 % niklu.



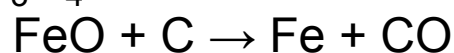
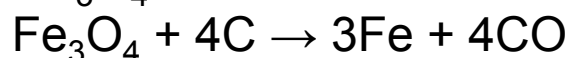
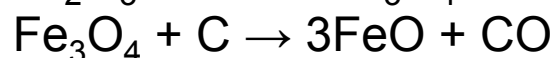
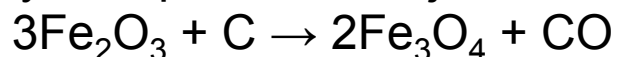
Widmanstättenovy obrazce jsou unikátní neuspořádané struktury dlouhých železo-nikelnatých krystalů, které se nacházejí v železných meteoritech (jsou patrné na leštěném výbrusu). Jedná se o relikty, které ukazují na velice pomalé (1–100 K za milion let) chladnutí tělesa meteoritu a nepřímo na jeho mimozemský původ.



Výroba surového železa se provádí redukcí železných ve vysoké peci. Ve vysoké peci probíhá při teplotách 400-1000 C nepřímá redukce železné rudy oxidem uhelnatým. Průběh nepřímé redukce železné rudy ve vysoké peci popisují rovnice:

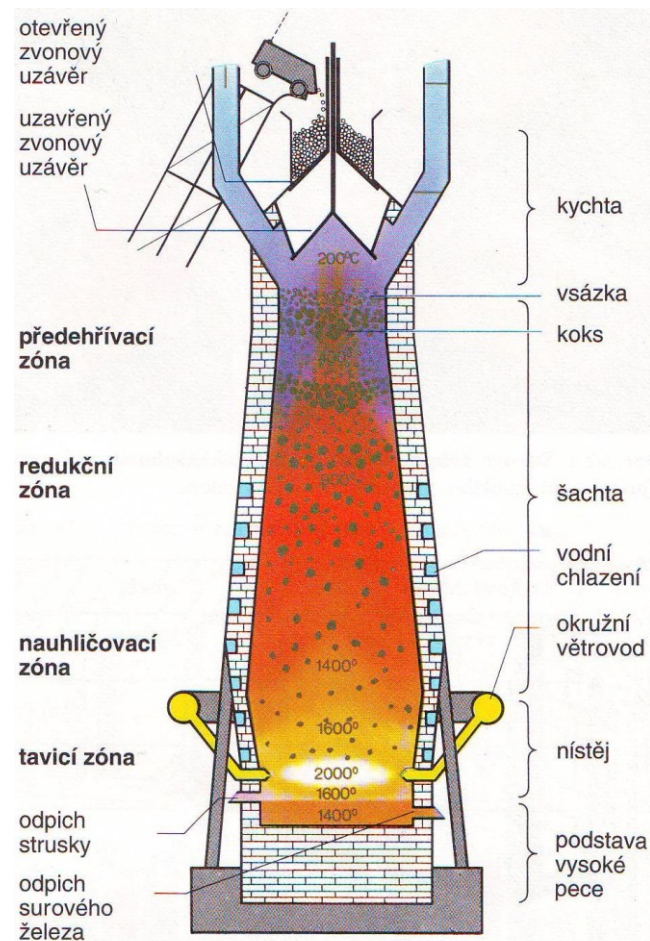


Při teplotách 950-1000 C probíhá ve vysoké peci přímá redukce železné rudy uhlíkem. Průběh přímé redukce ve vysoké peci zobrazují rovnice:

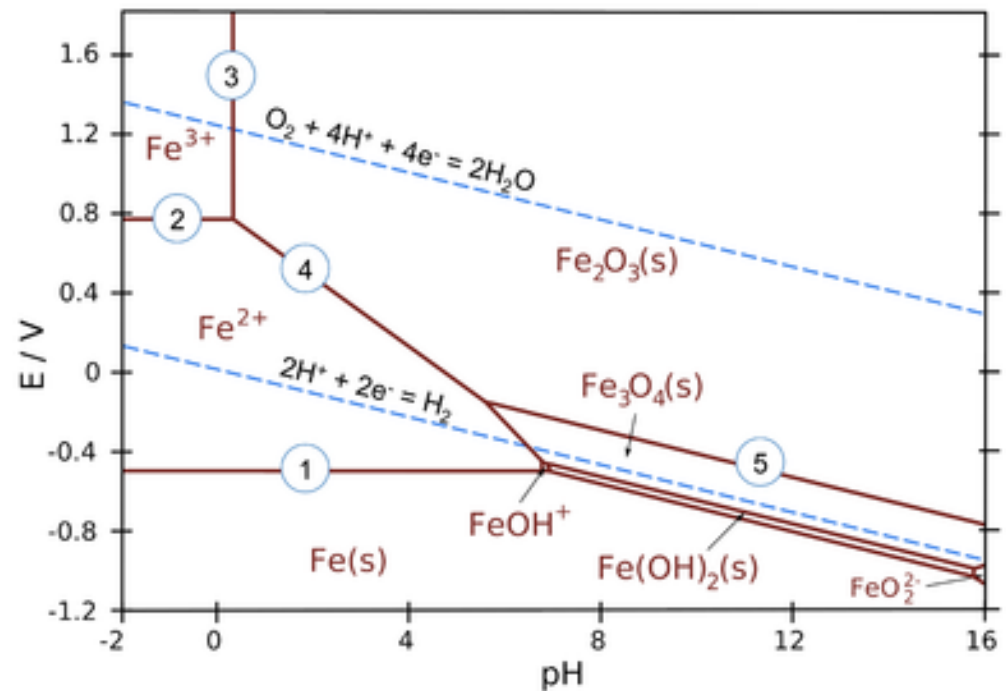
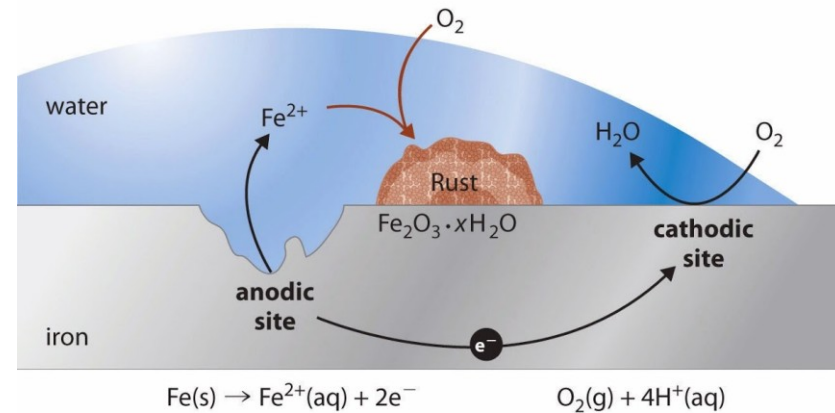


Surové železo (litina) se poté dále zpracovává na ocel v elektrických pecích, konvertorech nebo Martinských pecích.

Čisté železo nemá větší praktický význam x technické železo (slitina železa s uhlíkem, fosforem, křemíkem a dalšími prvky) je nejdůležitějším konstrukčním materiálem a technickým kovem vůbec.



Koroze železa („rez“) je způsobena elektrochemickými procesy. Hlavním činitelem koroze je atmosférický kyslík, resp. hydroxidová skupina (OH), dále anionty vzniklé z kyselin (CO_3^{2-} , Cl^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , apod.). Koroze železa narozdíl od jiných kovů má destrukční účinky - postupně zničí kov v celém jeho objemu.



Významné je využití železa jako katalyzátoru při výrobě amoniaku přímou syntézou z vodíku a dusíku.

Fluorid železnatý FeF_2 a **fluorid železitý** FeF_3 se používají k přípravě keramických glazur.

Chlorid železnatý FeCl_2 slouží jako flokulační činidlo při čištění odpadních vod.

Chlorid železitý FeCl_3 slouží k jednoduchému důkazu fenolů.

Bromid železitý FeBr_3 se používá v organické chemii jako bromační činidlo.

Jodid železnatý FeI_2 je katalyzátorem řady organických reakcí.

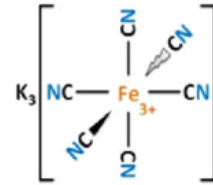
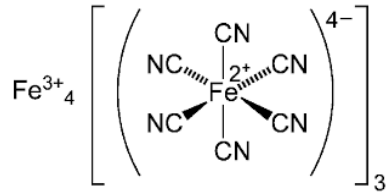
Dusičnan železitý $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ je katalyzátorem při výrobě amidu sodného NaNH_2 .

Selenid železnatý FeSe a **fosfid** Fe_3P se používají k výrobě polovodičů.

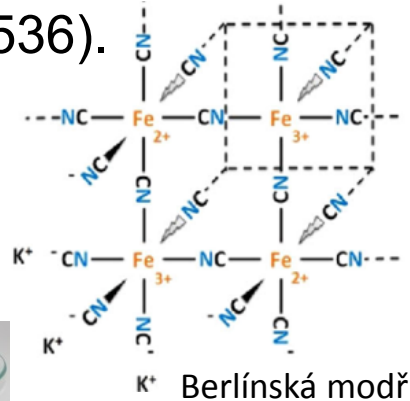
Tetraborid FeB_4 je využíván ve výzkumu supravodivosti.

V analytické chemii se používá **hexahydrát síranu železnato-amonného** $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Mohrova sůl) jako zdroj stabilních iontů Fe^{2+} .

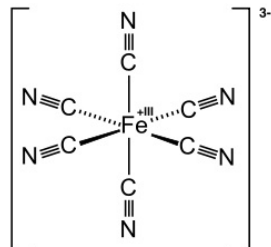
Hexakynoželeznatan draselný (žlutá krevní sůl, ferrokyanid draselný) $K_4[Fe(CN)_6]$. Slouží k výrobě barviv. Reakcí s železitými ionty Fe^{3+} vzniká modrá sraženina, známá jako **berlínská (pruská) modř** ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3$), čehož se využívá v kvalitativní analýze. V potravinářství a v silniční údržbě se používá jako protispékavá látka kuchyňské soli (E536).



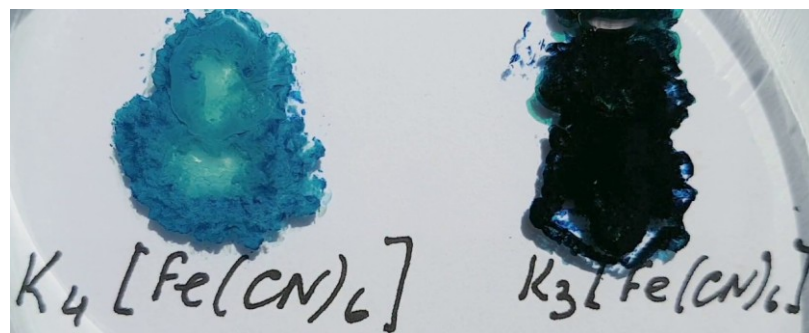
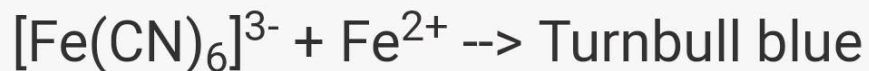
Excess



Hexakynoželezitan draselný (červená krevní sůl, ferrikyanid draselný) $K_3[Fe(CN)_6]$. Používá se ve fotografickém průmyslu k odstranění stříbra z negativů. Také se používá jako oxidační činidlo v organické chemii. Se solemi Fe^{2+} poskytuje modrou sraženinu, nazývanou **Turnbullova modř** (strukturně totožná s berlínskou modří). Tato reakce je jedním z analytických důkazů přítomnosti dvojmocného železa. Tohoto efektu se využívá také v kyanotypii.



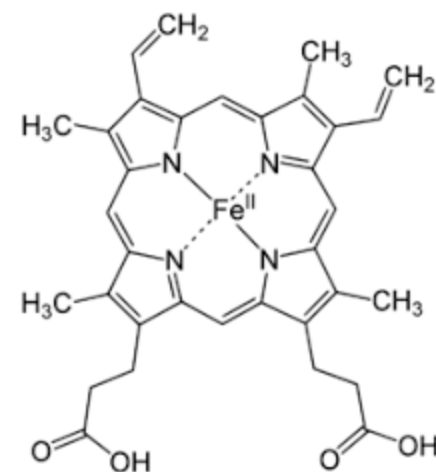
Barvení histologického preparátu vznikem Turnbullovy modři.



Hexathiokyanatoželezitan železitý $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$ slouží k důkazu kyslíkatých látek v organické chemii (*ferox test*).

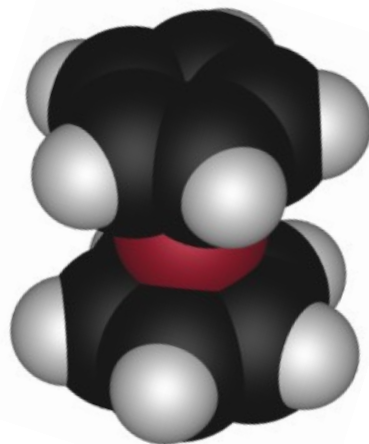
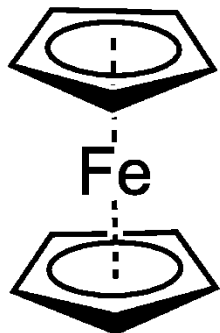
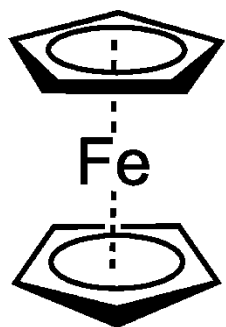
Železany (feráty) alkalických kovů a železan vápenatý se jako silná oxidační činidla pokusně využívají při čištění vody.

Železo je také velmi významným biogenním prvkem, v organismu se podílí na přenášení kyslíku k buňkám a tím umožňuje život mnoha organismů na naší planetě. Nedostatek železa vede k chudokrevnosti, která se projevuje sníženou kapacitou krve pro dýchací plyny.



hemoglobin

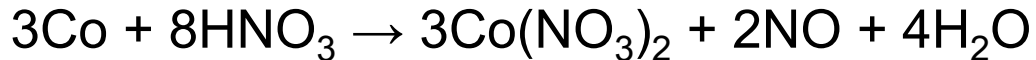
Ferrocen ($C_{10}H_{10}Fe$) je organokovová sloučenina skládající se ze dvou cyklopentadienidových aromatických kruhů, mezi nimiž je koordinováno dvojmocné železo (+II) pentahaptickou vazbou (sendvičová struktura). Ferrocen se používá jako netoxická náhrada tetraethylolova.



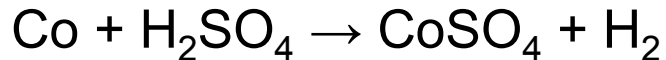
Kobalt

= lesklý, šedý, velmi tvrdý a pevný kov, který má feromagnetické vlastnosti, při teplotě nad 1000 C je paramagnetický. Vyskytuje se ve dvou alotropických modifikacích, hexagonální α -Co je stabilní do teploty 417 C, nad touto hranicí je stabilní kubická modifikace β -Co.

Na vzduchu i ve vodě je kobalt stálý. Dobře se rozpouští ve zředěné kyselině dusičné, v koncentrované kyselině dusičné se nerozpouští:

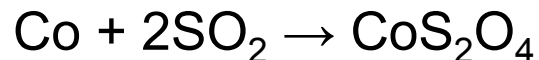


V ostatních silných kyselinách se rozpouští velmi pomalu za vzniku vodíku:



Za vysokých teplot se přímo slučuje s řadou prvků, při zahřátí na teplotu 300 C reaguje na vzduchu s kyslíkem za vzniku šedozeleného oxidu kobaltnatého CoO , při teplotách nad 500 C vzniká černý oxid kobaltnato-kobaltitý Co_3O_4 .

Práškový kobalt reaguje již při teplotě 60 C s oxidem siřičitým, produktem reakce je dithioničitan kobaltnatý:



Oxidačním tavením s hydroxidy alkalických kovů vznikají barevné alkalické **kobaltitany** $[\text{CoO}_2]^{-1}$.

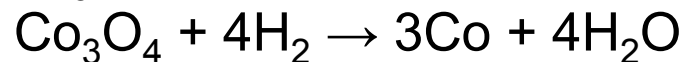
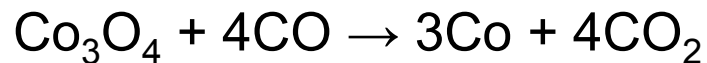
Kobalt tvoří velkou řadu sloučenin, ve kterých vystupuje v oxidačním stavu II a III. Sloučeniny jednomocného a čtyřmocného kobaltu jsou méně obvyklé, jednomocný kobalt se vyskytuje např. v $\text{CoBr}(\text{NO})_2$ nebo $\text{HCo}(\text{CO})_4$, čtyřmocný kobalt je znám v oxidu kobaltičitém CoO_2 a v podvojných oxidech Sr_2CoO_4 a Ba_2CoO_4 . V tetrakarbonylu $[\text{Co}(\text{CO})_4]$ se vyskytuje v záporném oxidačním stavu -I. Trojmocný kobalt má silný sklon k tvorbě stabilních komplexních sloučenin s koordinačním číslem 4 nebo 6. Dvojmocný kobalt tvoří méně početné a nestabilní komplexní sloučeniny.

V přírodě se kobalt vyskytuje vždy v přítomnosti niklu. Důležité kobaltové rudy jsou **heterogenit** $\text{CoO}(\text{OH})$ a **erytrit** $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Velmi perspektivní zdroje kobaltu jsou hlubokomořské polymetalické konkrce a kobaltonosné kůry na dně Tichého a Indického oceánu.

Průmyslová výroba kobaltu se nejčastěji provádí **hydrometalurgickými postupy**, z kterých je nejdůležitější kyselá tlaková loužení rudného koncentrátu (*metoda PAL - Pressure Acid Leaching*), při kterém se na rudu působí směsí minerálních kyselin při tlaku 4,5 MPa a teplotě 255 C. Přítomné kovy se z roztoku vysrážejí jako sulfidy pomocí sirovodíku.

Působením kyslíku za zvýšeného tlaku se nerozpustné sulfidy převedou na rozpustné sulfáty, sulfáty jednotlivých kovů se z roztoku oddělují pomocí kapalinové extrakce.

Pyrometalurgická výroba kobaltu se obvykle prováděla tavením kobaltové rudy za přítomnosti ledku a sody. Tavenina se rozpustí v kyselině chlorovodíkové, doprovodné kovy se z roztoku vysrážejí pomocí sirovodíku. Z filtrátu se po oxidaci vyloučí kobalt ve formě $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, který se po kalcinaci redukuje antracitem v elektrické peci na surový kovový kobalt, z kterého se odlévají elektrody pro následnou elektrolytickou rafinaci. Odpadní produkty z elektrolytické rafinace kobaltu jsou velmi důležitým zdrojem pro výrobu arsenu. Výroba práškového kobaltu se provádí redukcí oxidu kobaltnato-kobaltitého oxidem uhelnatým nebo vodíkem:



Důležitým zdrojem pro výrobu kobaltu jsou **odpadní produkty po elektrolytické rafinaci niklu**. V elektrolytu se kobalt vyskytuje ve formě síranu kobaltnatého CoSO_4 . Působením plynného chloru se nejprve Co^{2+} oxiduje na Co^{3+} a uhličitanem nikelnatým NiCO_3 se poté vyloučí špatně rozpustný hydroxid kobaltitý $\text{Co}(\text{OH})_3$. Hydroxid se po odfiltrování kalcinuje za vzniku oxidu kobaltnato-kobaltitého Co_3O_4 , který se podrobí redukcii na kovový kobalt.

Kovový kobalt se využívá v metalurgii k legování oceli (*zlepšuje řezivost, zvyšuje magnetičnost a v menší míře i pevnost oceli*), některých slitin hliníku (*vylepšuje pevnostní i plastické vlastnosti*) a k výrobě feromagnetických slitin, práškový kobalt je součástí slinutých karbidů.

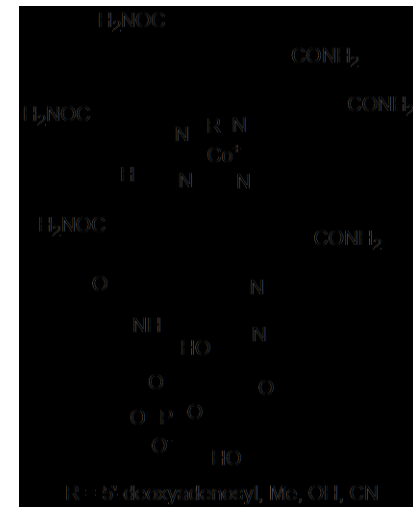
Slitina kobaltu se zlatem se využívá ve šperkařství pod názvem **modré zlato**.

Radioaktivní izotop ^{60}Co ($T_{1/2} = 5,27$ roku) nalézá jako silný zdroj tvrdého gama záření uplatnění v medicíně („kobaltové dělo“, „kobaltová bomba“) i v řadě technických aplikací.

Kobalt je součástí vitamínu B12 - **kobalaminu**.

Octan kobaltnatý je součástí katalyzátorů používaných v organické chemii při oxidacích, urychluje také schnutí laků a fermeže.

Kobaltová modř je modrý pigment vyráběný sintrováním oxidu kobaltnatého a oxidu hlinitého při 1200 °C. Jedná se o oxid kobaltnato-hlinitý, nebo hlinitan kobaltnatý. Díky tepelné stabilitě se používá také k barvení porcelánu a smaltů.



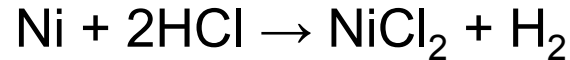
Značná část kobaltu je spotřebovávána na výrobu **lithium-iontových akumulátorů** (Li-Ion), které pro svoji vysokou měrnou kapacitu přibližně 250 Wh/kg v posledních letech postupně prakticky vytlačily starší typy akumulátorů (NiMH, NiCd) ze všech přenosných zařízení.

Soli kobaltnaté i kobaltité jsou barevné, obvykle modré nebo červené. Přídavkem solí kobaltu do skloviny nebo keramické hmoty se docílí toho, že výsledný výrobek je po vytavení a vypálení trvale zbarven.



Nikl

= stříbrobílý, lesklý, kujný a tažný kov s **feromagnetickými vlastnostmi**. Kompaktní nikl za normálních podmínek dobře odolává vzduchu i vodě. Ve zředěných kyselinách se nikl velmi pomalu rozpouští za vzniku vodíku a nikelnaté soli příslušné kyseliny:



Koncentrovanou kyselinou dusičnou je nikl pasivován a nerozpouští se v ní, reakce se zředěnou kyselinou dusičnou probíhá bez vývoje vodíku:



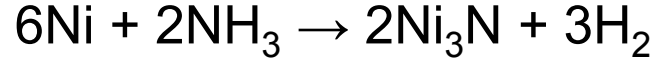
S taveninami alkalických hydroxidů reaguje za vzniku alkalických **niklitanů** $[\text{NiO}_2]^-$.

Za vyšších teplot se nikl přímo slučuje s fluorem, chlorem, bromem, sírou, antimonem, arsenem a fosforem.

Za laboratorní teploty reaguje s některými binárními sloučeninami fosforu, práškový nikl již od teploty 50 C reaguje s CO za vzniku těkavého tetrakarbonylu $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, kompaktní kovový nikl reaguje za vyšších teplot s oxidem uhelnatým za vzniku černého karbidu Ni_3C .

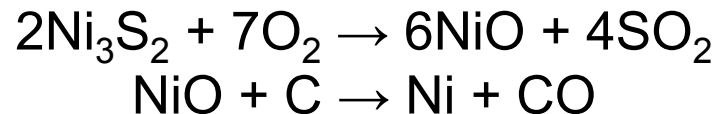
Při teplotách nad 1200 C explozivně reaguje s hliníkem za vzniku sloučenin AlNi , Al_2Ni a Al_3Ni .

S dusíkem nikl přímo nereaguje, nitrid Ni_3N je možné získat reakcí niklu s amoniakem při teplotě okolo 450 C:



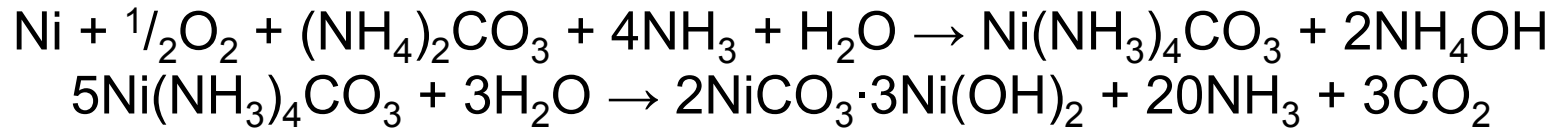
V přírodě se nikl vyskytuje jako ryzí kov a v rudách, často doprovázený kobaltem. Nikl je silně chalkofilní prvek, mezi jeho minerály proto výrazně převažují sulfidy: **nikelin** (niccolit) NiAs , **breithauptit** NiSb a **pentlandit** $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$. Pentlandit obsahuje obvykle vysoké příměsi ruthenia a je jeho nejdůležitějším zdrojem.

Nejběžnějším způsobem výroby ze sulfidických niklových rud je **Orfordův proces výroby niklu**, který spočívá v tavení niklové rudy za přítomnosti síranu sodného a koksu. Nikl ze sulfidu přechází na oxid, který je následně redukován na surový kov:



Surový hutní nikl se rafinuje elektrolyticky. Starší způsob rafinace niklu spočíval v tepelném rozkladu těkavého tetrakarbonylu $\text{Ni}(\text{CO})_4$ - Mondův proces rafinace niklu.

Mokrý způsob výroby niklu spočívá v redukci niklové rudy vodním plynem a v následném loužení amoniakálním roztokem uhličitanu amonného. Vzniklý nikelnatý komplex se rozkládá vodní parou na zásaditý uhličitán nikelnatý, ze kterého se po rozpuštění v kyselině sírové elektrolyticky získává čistý kovový nikl:



Odpadní anodové kaly po elektrolytické rafinaci niklu jsou důležitým zdrojem kobaltu, ruthenia, osmia, iridia a dalších prvků.

Praktické využití nachází nikl zejména složka celé řady různých slitin. Podle využití se niklové slitiny rozdělují na konstrukční slitiny, slitiny se zvláštními fyzikálními vlastnostmi a slitiny žárupevné a žáruvzdorné.

alpaka, pakfong, argentan (60% Cu + Zn + Ni)

nikelin (57% Cu, 20% Zn, 23% Ni)

konstantan (60% Cu, 40% Ni)

manganin (Mn, Cu)

Nichrom (14% Cr, 25% Fe, 61% Ni)

Monelův kov (28% Cu, 67% Ni, 5% Fe)

Rübelův bronz (Cu, Ni, Al)

Přídavek niklu, jako austenitotvorné složky, do oceli podstatně ovlivňuje její houževnatost a kujnost, ve slitinách hliníku zvyšuje jejich pevnost za vysokých teplot.

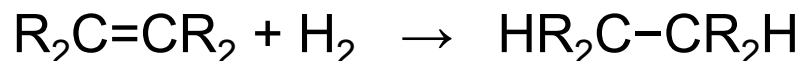
Superelastická slitina niklu s titanem se pod názvem Nitinol používá v medicíně pro výrobu stentů (*tubulárních implantátů*) sloužících ke zprůchodnění tělních trubic.

Slitina 89 % Ni a 11 % P patří mezi kovová skla (*amorfní kovy*) a používá se jako tvrdá pájka pro pájení v kosmické technice.

Nikl a jeho sloučeniny patří mezi významné kožní alergeny, řada jeho sloučenin (NiO, Ni₂O₃, NiO₂, NiS, Ni₂S₃) je zařazena mezi karcinogeny kategorie 1. Mezi nejedovatější sloučeniny niklu patří tetrakarbonyl Ni(CO)₄. Akutní otrava niklem se projevuje zejména poškozením zažívacího traktu a centrální nervové soustavy. Chronická otrava niklem se projevuje především onemocněním pokožky - **niklový svrab**.

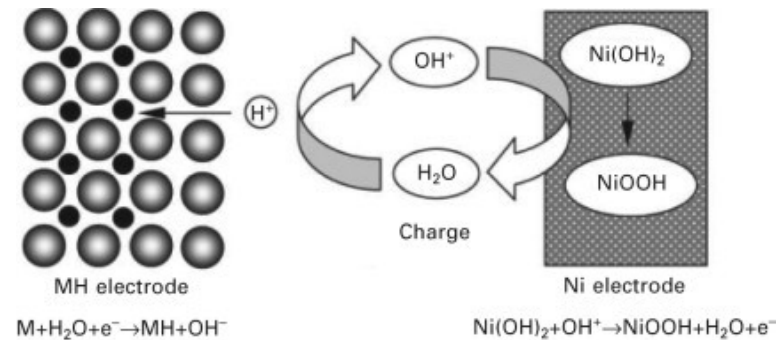


Jemně rozptýlený elementární nikl, tzv. **Raneyův nikl**, je velmi účinným hydrogenačním katalyzátorem, který působí reakci dvojně vazby mezi uhlíkovými atomy s vodíkem za vzniku vazby jednoduché,

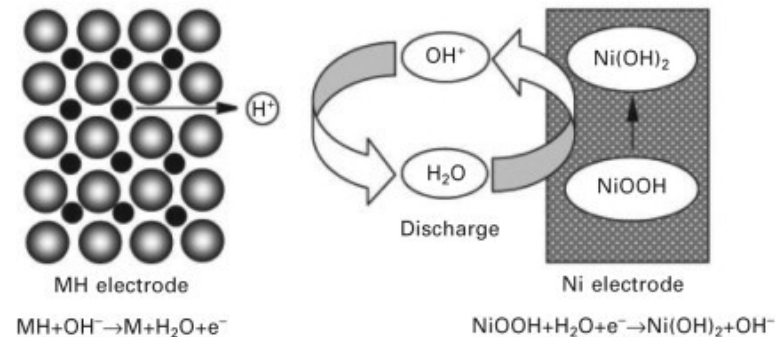


Této reakce se využívá v potravinářství k výrobě ztužených tuků z rostlinných olejů. Běžné rostlinné oleje jsou chemicky estery nenasycených mastných kyselin s několika dvojnými vazbami v molekule. Převedením části těchto dvojných vazeb na vazby jednoduché vzniká rostlinný tuk, který má za normální teploty tuhou konzistenci.

Nikl-hydridové akumulátory (Nikl – hydrid jiného kovu) slouží jako zdroj elektrické energie v řadě mobilních telefonů, přenosných svítilen a dalších.



Intermetalické sloučeniny NiAl, Ni₃Al a NiAl₃ se používají na ochranné povlaky lopatek plynových turbín a proudových motorů.



Hydridový komplex [Ni]-H je katalyzátorem oligomerizace alkenů při výrobě α-olefinů metodou SHOP (*Shell Higher Olefin Process*).

Borid niklu Ni₂B se používá v organické chemii jako silné redukční činidlo a katalyzátor hydrogenace.

Hexafluoronikličitan draselný $K_2[NiF_6]$ se používá v laboratorní praxi jako velmi silné oxidační činidlo.

Fluorid nikelnatý NiF_2 se používá jako katalyzátor při přípravě fluoridu chlorečného ClF_5 .

Fluorid niklitý NiF_3 slouží jako fluorační činidlo v organické chemii.

Hydroxid nikelnatý $Ni(OH)_2$ je základní složkou náplně Ni-Cd a Ni-Fe akumulátorů.

Dusičnan nikelnatý $Ni(NO_3)_2$ se používá jako součást hnědých keramických glazur.

Uhličitan nikelnatý $NiCO_3$ slouží k přípravě lázní pro galvanické poniklování.

Chlorid nikelnatý $NiCl_2$ a **jodid nikelnatý** NiI_2 katalyzují některé organické reakce.

Titaničitan nikelnatý $NiTiO_3$ slouží jako žlutý pigment.

Chroman nikelnatý $NiCrO_4$ se používá jako žáruvzdorný ochranný nátěr.

Oxid nikelnatý NiO katalyzuje hydrogenační reakce.

Oxid niklitý Ni_2O_3 slouží jako katalyzátor při výrobě kyseliny benzoové oxidací benzylalkoholu.