

# Podskupina chrómu (chróm, molybdén, volfrám)

1 — IUPAC convention  
1A — European convention  
1A — U.S. convention

1 H	2 2A 2A													13 3B 3A	14 4B 4A	15 5B 5A	16 6B 6A	17 7B 7A	18 0 8A
3 Li	4 Be													5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	3 3A 3B	4 4A 4B	5 5A 5B	6 6A 6B	7 7A 7B	8	9 8A 8B	10	11 1B 1B	12 2B 2B		13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
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		
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		
55 Cs	56 Ba	57 La	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		
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Unq	105 Unp	106 Unh	107 Uns	108 Uno	109 Une											

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
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

# Skupina VI

## Chróm, Molybdén, Volfrám

**konfigurácia Cr  $4s^1 3d^5$**

Mo  $(n-1)d^5ns^1$   $n=5$

W  $(n-1)d^4ns^2$   $n=6$

-najvyšší oxidačný stupeň je VI

-podobné atómové polomery → Mo a W sa navzájom podobajú a značne sa líšia od chrómu (lantanoidová kontrakcia).

Prvok	<i>I</i>	$r^{4+}$	<i>r</i> (pm)	$\rho$	<i>b. t.</i> (K)
Cr	653	55	127	7,14	2180
Mo	692	68	139	10,80	2840
W	770	68	139	19,30	3680

# Chróm

všetky oxidačné stavy medzi -2 a +6, najbežnejšie sú +2, +3 a +6, z ktorých je +3 najstálejší.

Chrómové zlúčeniny - silné oxidačné činidlá a existujú len ako kyslíkaté zlúčeniny  $\text{CrO}_3$  a  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ale nie ako halogenidy.

chromité zlúčeniny sú paramagnetické a sú kineticky inertné – vo vodnom roztoku len veľmi pomaly podliehajú substitučným reakciám.

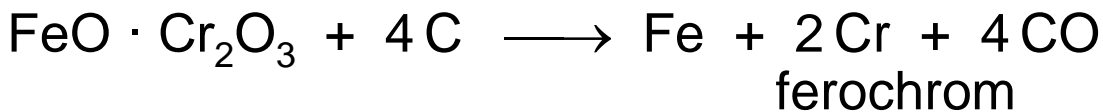
Cr – tvrdý, lesklý kov, pokrýva sa vrstvičkou oxidu chromitého, ktorý zabraňuje korózii.

Hlavné použitie pri výrobe nehrdzavejúcej ocele a pri pochromovaní kovov (oxid chromitý sa rozpustí v kyseline sírovej a chróm sa potom elektrolyticky vylúči na povrch kovu).

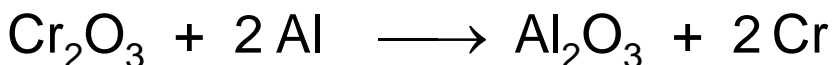
Cr – kov – chemicky odolný

$\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  chromit,  $\text{PbCrO}_4$  krokoit

výroba:



čistý



podobnosť zlúčenín medzi chrómom a sírou – sírany aj chrómany sú tetraedrické, ich niektoré soli sú izomorfné,  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ....

vysoké oxidačné stavy stabilizované ligandami s vysokou elektronegativitou

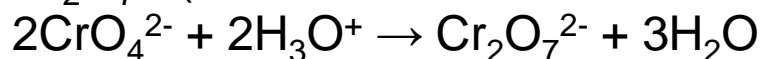
Hexaakvachromitý kation  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  je zložkou mnohých chromitých solí, napr. kamenca chromitého  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

Chromitý kation hydrolyzuje  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$   
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow [\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  hydratovaný hydroxid chromitý  
oxid chromitý,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – pigment, chrómová zeleň. Je to veľmi stabilný amfotérny oxid.

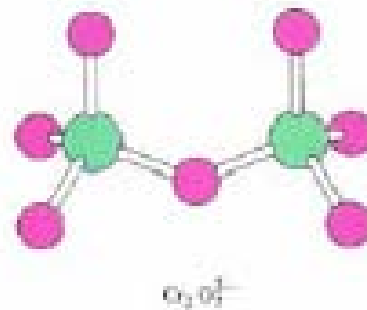
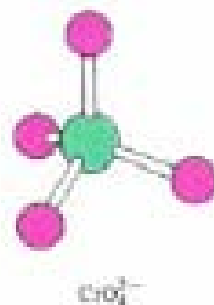
Chrómany – menej stáľe. Sú to silné oxidačné činidlá. Sú karcinogénne.

Chrómanový anión  $\text{CrO}_4^{2-}$  je v roztoku stály len v zásaditom prostredí, okysľovaním vzniká dichróman

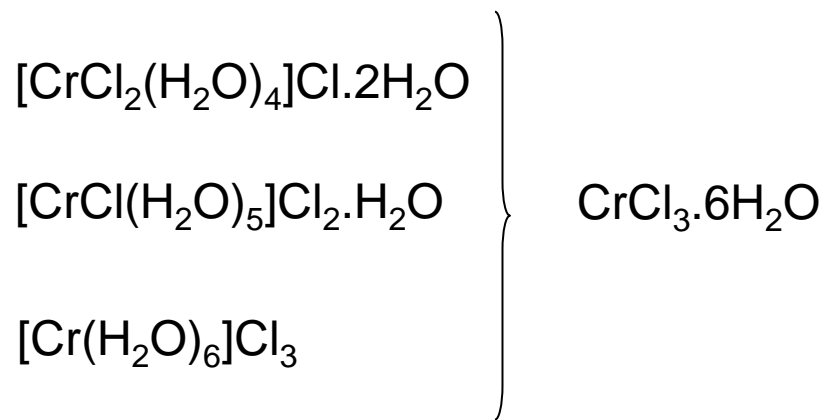
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (štruktúra dvoch tetraédrov spojených atómom kyslíka).



chróman olovnatý  $\text{PbCrO}_4$  – chrómová žltá.



$\text{CrCl}_3$  vo vode nerozpustný, vzniká priamou reakciou prvkov



- chromnaté zlúčeniny - nestále, redukčné činidlá, v roztoku sa oxidujú na soli chromité

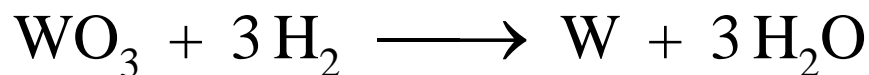
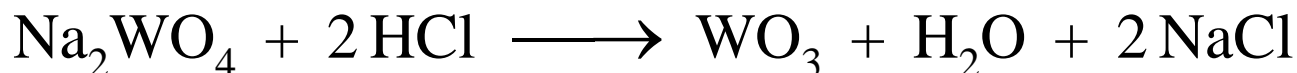
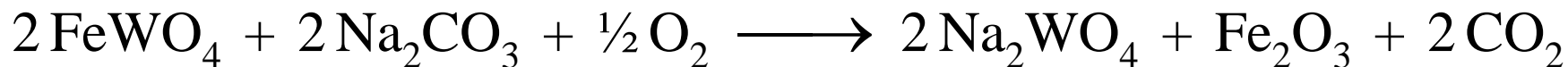
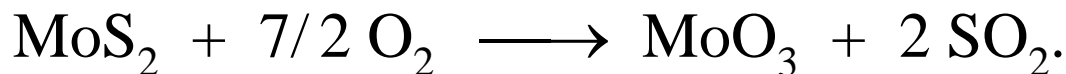
# Molybden, Wolfram

Mo, W – litosféra  $10^{-4}$  mol %

.

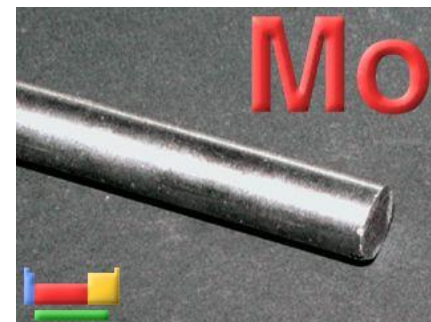
$\text{MoS}_2$  molybdenit,  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$  wolframit

$\text{PbMoO}_4$  wulferit,  $\text{CaWO}_4$  – scheelit



Použitie: katalýza – Mo, oceľ, žiarovky

oxidačné čísla -II, 0, I, II; III; **VI**



Redukcia  $\text{WO}_4^{2-}$       volframové bronzy

$\text{Na}_n\text{WO}_3$        $n \sim 0,9$     zlatožlté

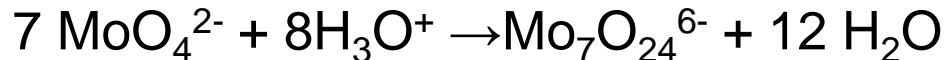
$n \sim 0,3$     modré

chemicky inertné ;

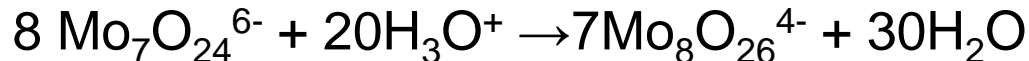
Molybdénové a wolfrámové zlúčeniny nemajú také silné oxidačné vlastnosti ako chrómové zlúčeniny a vystupujú aj ako stabilné halogenidy ( $\text{MoF}_6$ ,  $\text{WBr}_6$ ..). U Mo a W sú najstabilnejšie kyslíkaté zlúčeniny molybdénové a wolfrámové,

U Mo aj W je známa existencia polymolybdénanových (napr.  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ) a polywolfrámových (napr.  $\text{W}_6\text{O}_{21}^{5-}$ ) aniónov, zložených z oktaédrov  $\text{MO}_6$ .

pH=6



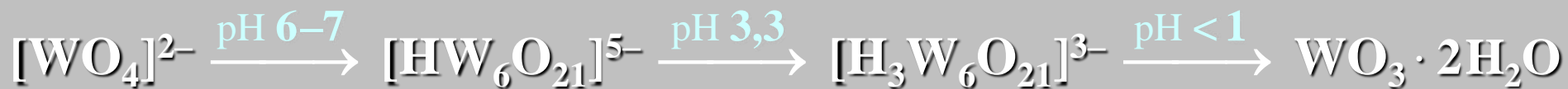
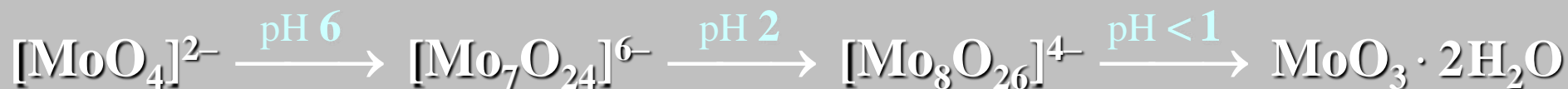
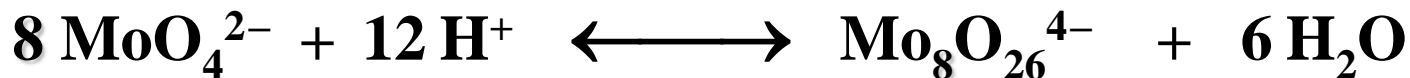
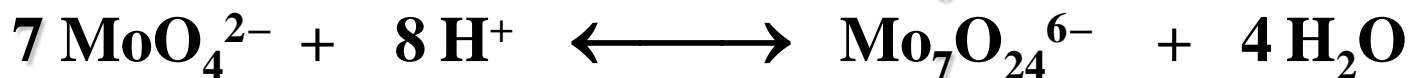
pH=3



W- väčšia tendencia tvoriť polyanióny ako molybdén (hexavolfrámany  $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ , dodekawolfrámany  $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$ , metawolfrámany  $\text{W}_{12}\text{O}_{39}^{6-}$

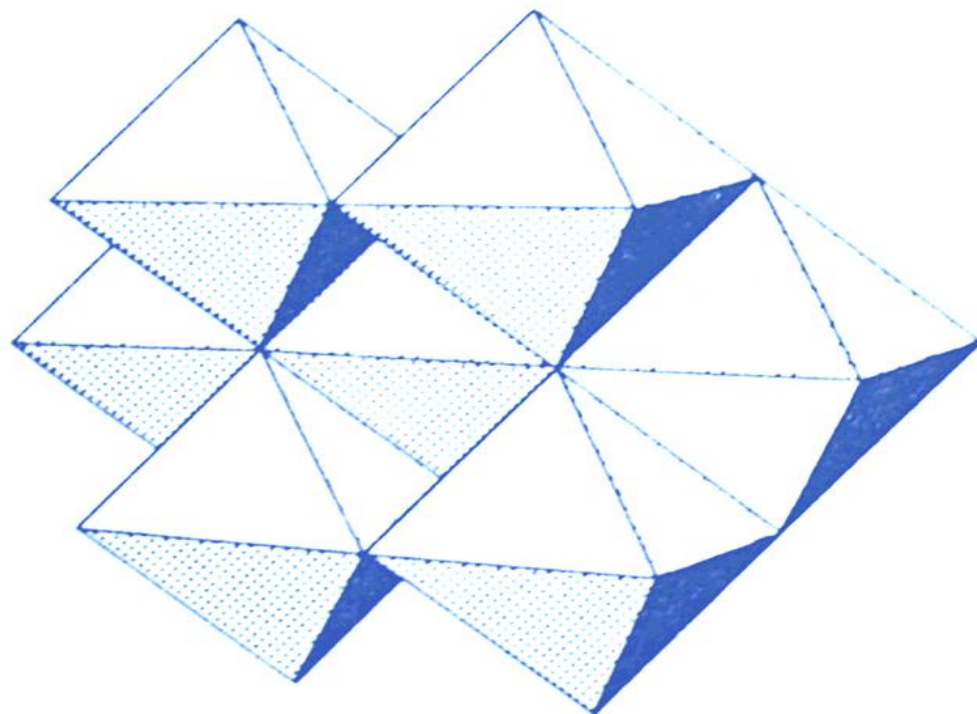
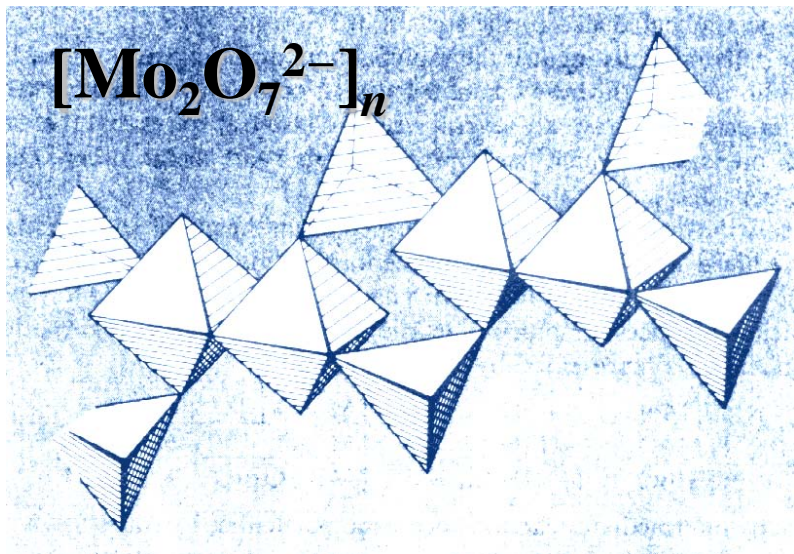
# Molybdenany a wolframamy

**izopolykyseliny** – polyanióny  $\text{MoO}_6$ ;  $\text{WO}_6$   
 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ;  $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$

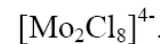
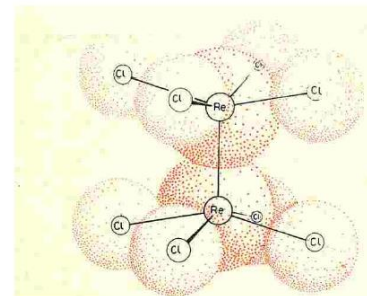
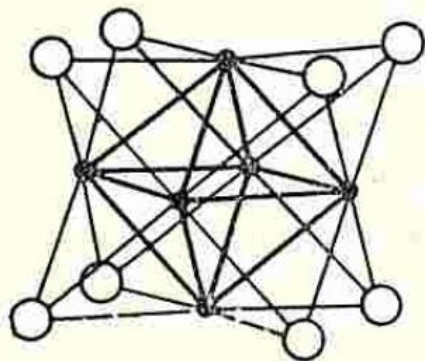




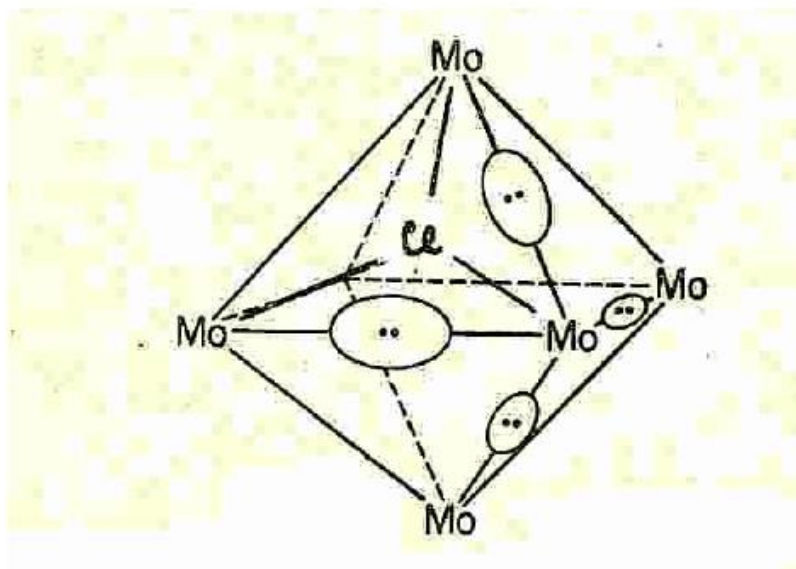
# Molybdenany – príklad



## Väzba kov-kov Klastery



- **[M<sub>6</sub>L<sub>8</sub>]:**  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$  (vyskytuje sa napr. v  $\text{MoCl}_2$ ). 6 atómov Mo  $\Rightarrow$  36 elektrónov, z nich k dispozícii pre väzby Mo-Mo je 24 (4 elektróny sú odstránené a 8 participuje na koordinačných väzbách Mo-Cl)  $\Rightarrow$  poloha chloridových ligandov v strede stien  $\Rightarrow$  skupina hybridných orbitálov kovov leží presne na hranách oktaédra (24 elektrónov zodpovedá presne 12 väzbám kov-kov).



Nepovinné  
Rozširujúca informácia

# Podskupina mangánu (mangán, technécium, réníum)

1

IUPAC convention

1A

European convention

1A

U.S. convention

1 H	2 2A 2A												13 3B 3A	14 4B 4A	15 5B 5A	16 6B 6A	17 7B 7A	18 0 8A
3 Li	4 Be												5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	3 3A 3B	4 4A 4B	5 5A 5B	6 6A 6B	7 7A 7B	8	9 8A	10	11 1B 1B	12 2B		13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
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
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
55 Cs	56 Ba	57 La	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
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Unq	105 Unp	106 Unh	107 Uns	108 Uno	109 Une										

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
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

### ***Podskupina mangánu (Mn, Tc, Re )***

$(n-1)d^5ns^2$

Mn sa vlastnosťami líši od Tc a Re v dôsledku lantanoidovej kontrakcie. Maximálny oxidačný stav je VII.

<b>Prvok</b>	<b><i>I</i></b>	<b><i>r</i> (pm)</b>	<b><math>\rho</math></b>	<b><i>b. t.</i> (K)</b>
<b>Mn</b>	<b>717</b>	<b>126</b>	<b>7,21</b>	<b>1517</b>
<b>Tc</b>	<b>703</b>	<b>136</b>	<b>11,50</b>	<b>2600</b>
<b>Re</b>	<b>760</b>	<b>137</b>	<b>21,00</b>	<b>3450</b>

Manganistany majú silnejšie oxidačné vlastnosti ako technecistany a renistany. Najstálejším oxidačným číslom mangánu je +2. Zlúčeniny Tc a Re v oxidačnom stupni +2 nie sú známe.

Spoločné znaky:

- všetky tri prvky tvoria stabilné oxidy  $\text{MO}_2$
- všetky tvoria anióny  $\text{MO}_4^{2-}$  (podobne ako Cr a Fe)

## **Mangán**

ľahké odštiepenie dvoch elektrónov z orbitálu 4s → mimoriadna stálosť oxidačného čísla +2.

Mn - môže sa vyskytovať v oxidačných stavoch od -3 do +7. Najbežnejšie +2, +4 a +7, pričom oxidačné číslo +2 je stabilnejšie.

nízke oxidačné stavy sú stabilizované ligandami schopnými vytvárať datívne  $\pi$ -väzby ( $\pi$ -akceptorové ligandy ako CO), zatiaľ čo vysoké oxidačné stupne sú tvorené ligandami s vysokou elektronegativitou.

- zlúčeniny manganaté sú paramagnetické (vysoko aj nízkospinové komplexy)
- vysokospinové oktaedrické zlúčeniny manganaté a manganité sú kineticky labilné a ľahko podliehajú vo vodnom roztoku substitučným reakciám. Naproti tomu nízkospinové oktaedrické komplexy Mn v ox. číslach +1, +2 a +3 sú kineticky inertné.



- všetky zlúčeniny Mn kto majú elektróny v *d* orbitáloch sú farebné, ale aj  $\text{Mn}^{\text{VII}}$ , ktorý elektróny v *d* orbitáloch nemá.

Mn - neušľachtiteľný kov. Patrí medzi najelektropozitívnejšie kovy. V práškovom stave reaguje aj s vodou.

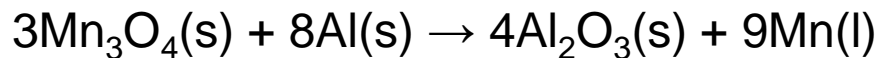
Na rozdiel od železa nie je feromagnetický. V tuhom stave je mangán lesklý, tvrdý, striebnistý kov. Používa sa pri výrobe ocelí (feromangán). Oceľ obsahujúca 12 percent mangánu je veľmi tvrdá, používa sa na výrobu koľajníc a produktov, ktoré musia byť zvlášť odolné voči opotrebovaniu.



hlavným zdrojom je pyroluizit,  $\text{MnO}_2$ . Pripravuje sa termickým procesom. Najprv sa oxid manganičitý premení na  $\text{Mn}_3\text{O}_4$



Pôsobením hliníka sa pripravuje tekutý mangán



Mangánaté zlúčeniny – najstálejšie ako v kyslom, tak aj neutrálnom prostredí.

Manganatý katión  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  - svetloružová farba roztoku.

V zásaditom prostredí nerozpustný  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  existuje len za neprítomnosti kyslíka. V prítomnosti kyslíka sa oxiduje na tmavohnedý oxid manganitý alebo až čierny oxid manganičitý.

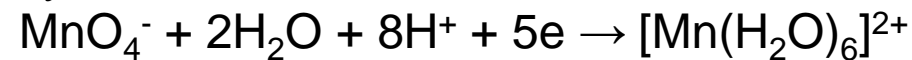
Oxid manganičitý je tmavý prášok, ktorý sa v laboratóriu používa na katalytický rozklad peroxidu vodíka na kyslík. Je amfotérny.

Manganitý ión je v roztoku nestabilný a disproportionuje na manganatý kation a oxid manganičitý.

Mangánany  $\text{M}_2\text{MnO}_4$  sú stabilné len v zásaditom prostredí, v neutrálnom prostredí rýchlo disproportionujú



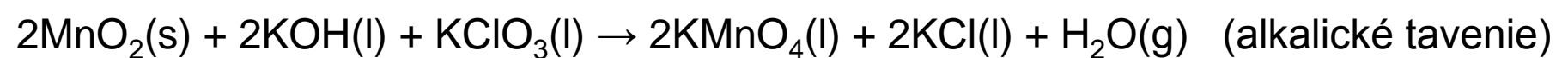
Manganistany sú silné oxidačné činidlá ako v kyslom tak aj zásaditom prostredí v kyslom



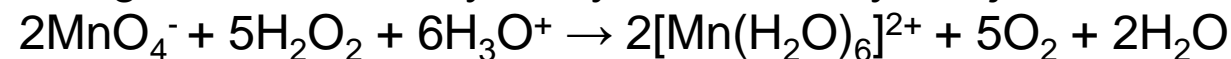
v zásaditom



na ich prípravu sú potrebné ox. činidlá, ktoré majú ešte silnejšie oxidačné vlastnosti, napr. chlorečnany



manganistan draselný sa využíva v analytickej chémii – manganometria





# Oxidy

$\text{MnO}$  – manganosit (zelený), štruktúra  $\text{NaCl}$ .

· nestechiometrické;  $\text{MnCO}_3 \longrightarrow \text{MnO}_{1,13}$

$\text{Mn(OH)}_2$  (biely)  $\longrightarrow \text{MnO(OH)} \longrightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$

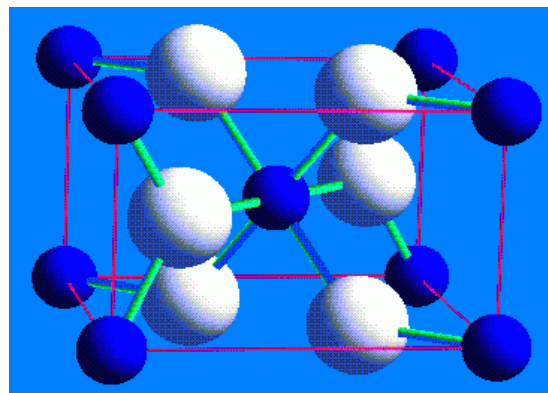
$\text{Mn}_2\text{O}_3$  – braunit;  $\text{MnO}_2 \longrightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$   $200^\circ\text{C}$

$\text{MnO}_2$  – štruktúra rutilu ( $\Rightarrow$ )

$\text{Mn(NO}_3)_2 \longrightarrow \text{MnO}_2$

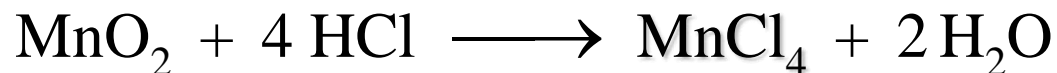
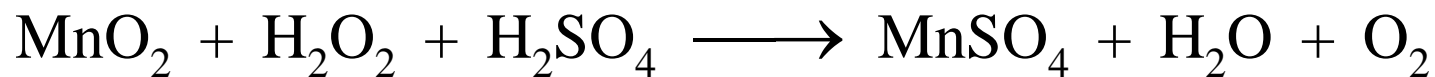
$\text{Mn}_3\text{O}_4$  – žihanie pri  $1000^\circ\text{C}$

$\text{Mn}_2\text{O}_7$  – zelená kvapalina  $285\text{ K}$ , exploduje



MnO ; Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – bázické; hydroxidy

MnO<sub>2</sub> – amfotérne



# Mangan – soli

Mn(II)      MnS – štruktúra NaCl

MnCl<sub>2</sub>; MnCl<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O;      MnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O (5H<sub>2</sub>O)

schoenity      MnCO<sub>3</sub> → MnO + CO<sub>2</sub>

Mn(III)      MnF<sub>3</sub>      najstálejší

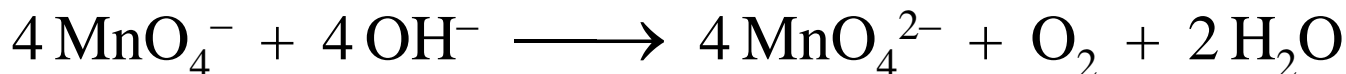
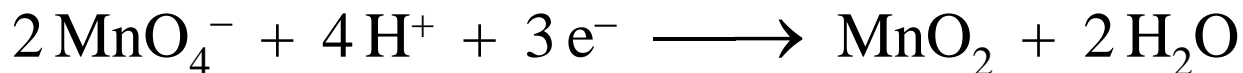
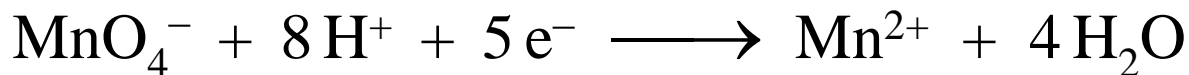
Mn<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O · H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;      H[Mn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] · 2H<sub>2</sub>O

Mn(IV) – soli sú nestále      K<sub>2</sub>[MnCl<sub>6</sub>],      Mn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Mn(V)      Na<sub>3</sub>[MnO<sub>4</sub>] · 10H<sub>2</sub>O

Mn(VI)      K<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>      zelený

Mn(VII)      KMnO<sub>4</sub>



## Výskyt:

Mn – 0,085 %                      Fe > Ti > Mn

MnO<sub>2</sub> – pyrolusit

techn. Fe + Mn (80 %) zliatina feromangan

výroba MnO<sub>2</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + dolomit + uhlíe

Mn + S  $\longrightarrow$  MnS – zlepšuje vlastnosti ocelí

Mn + S, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>                      (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

# Technecium, Rhenium

$^{91}\text{Tc}$  – štípný produkt U (6 %), 1939

$^{99\text{m}}\text{Tc}$  z Mo; 100 MW  $\longrightarrow$  2,5 g  $^{99}\text{Tc}$  denne

**Re** – 1925 z molybdenitu (20 ppm)  
z lietavých prachov  $\text{MoS}_2$  ( $\text{Re}_2\text{O}_7$ )

$\text{Re}_2\text{O}_3$  – nestály

$\text{ReO}_2 \longrightarrow \text{Re}_2\text{O}_7$   
stály, žltý

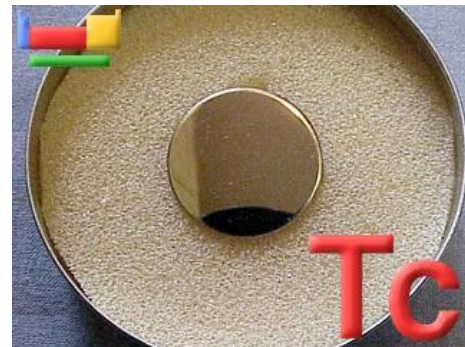
$\text{TcO}_2$  najstálejší, čierny  
 $\text{Tc}_2\text{O}_7$  stály, žltý

$\text{HTcO}_4$  – červená kryštalická látka;  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  v  $\text{H}_2\text{O}$

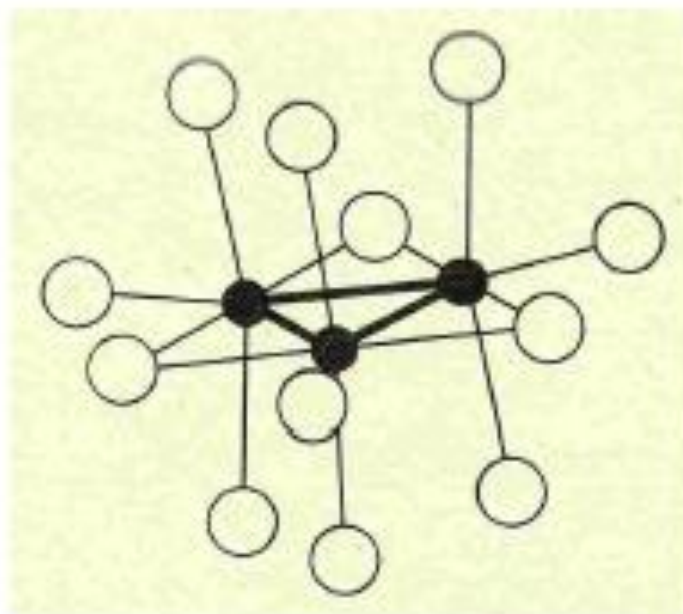
$\text{HReO}_4$  – žltozelená, slabé oxidačné vlastnosti

Halogenidy:  $\text{Re}_3\text{Cl}_9$

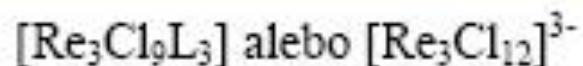
Hyridy:  $\text{K}_2\text{ReH}_9$



Klastery typu M<sub>3</sub>:



Nepovinné  
Rozširujúca informácia



- komplexy  $[\text{Re}_3\text{Cl}_9\text{L}_3]$   $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-} \Rightarrow$  dvojité väzby Re-Re. Ligandy L využívajú nehybridizované orbitály na Re.

1 — IUPAC convention  
 1A — European convention  
 1A — U.S. convention

1 H	2 2A 2A											13 3B 3A	14 4B 4A	15 5B 5A	16 6B 6A	17 7B 7A	18 0 8A
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	3 3A 3B	4 4A 4B	5 5A 5B	6 6A 6B	7 7A 7B	8 8A 8B	9 8A 8B	10 8A 8B	11 1B 1B	12 2B 2B	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
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
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
55 Cs	56 Ba	57 La	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
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Unq	105 Unp	106 Unh	107 Uns	108 Uno	109 Une									

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
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

# Skupina VIII

<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>triáda železa</b>
<b>Ru</b>	<b>Rh</b>	<b>Pd</b>	<b>ľahké Pt kovy</b>
<b>Os</b>	<b>Ir</b>	<b>Pt</b>	<b>ťažké Pt kovy</b>

vysoké body topenia; zliatiny ; intermetalické zlúčeniny  
katalyzátory ; rozpúšťanie H<sub>2</sub> ; premenlivé oxidačné stavy

<b>Prvok</b>	<b><math>r^{2+}</math> (pm)</b>	<b><i>b. t.</i> (K)</b>	<b>Oxidačné stavy</b>	<b><i>Príklady</i></b>
<b>Fe</b>	<b>76</b>	<b>1810</b>	<b>–II, 0, II, III, +VI</b>	<b>[Fe(CO)<sub>6</sub>]<sup>2–</sup> , K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub></b>
<b>Co</b>	<b>74</b>	<b>1760</b>	<b>–I, II, III, +IV</b>	<b>[Co(CO)<sub>4</sub>]<sup>–</sup> , [CoF<sub>6</sub>]<sup>2–</sup></b>
<b>Ni</b>	<b>72</b>	<b>1720</b>	<b>0, II, +IV</b>	<b>K<sub>2</sub>NiF<sub>6</sub></b>



# Železo

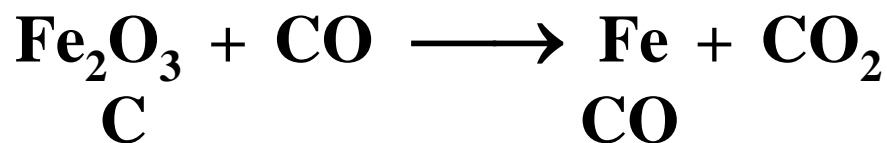
**Fe – 5,1 %**

**Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> krvel', Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetit,**

**FeS<sub>2</sub> – pyrit, FeCO<sub>3</sub>**

**výroba:**

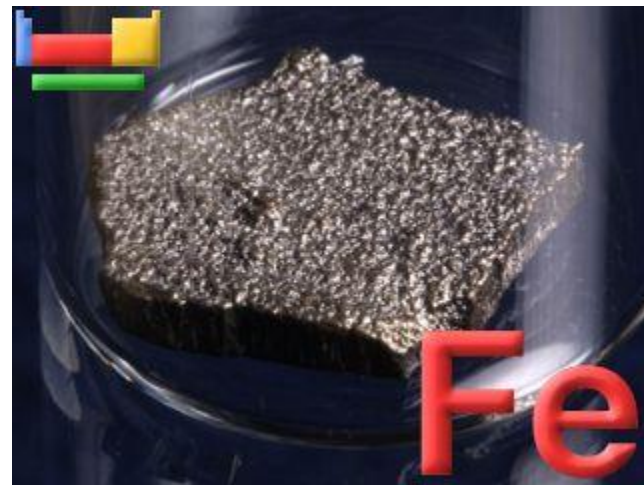
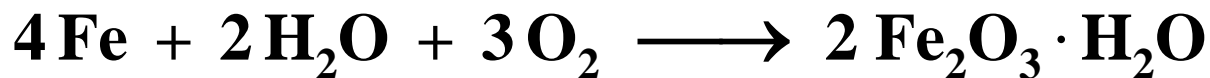
**čisté Fe – redukcia H<sub>2</sub> z oxidov**



**obsah 4 % C; 2,5 % Si; 2,5 % Mn**

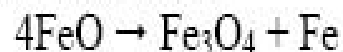
**1 % P; 0,1 % S; ocel' C < 1 %**

**Korózia**



s uhlíkom  $\text{Fe}_3\text{C}$  – karbid triželeza (cementit), ktorý je súčasťou ocele a zvyšuje jej tvrdosť.

Oxidy:  $\text{FeO}$  – čierna prášková látka. Pripravuje sa termickým rozkladom šľaveľanu železnatého za neprítomnosti vzduchu. Pri ochladzovaní dispropocionuje



$\text{FeO}$  má štruktúru  $\text{NaCl}$ . Nestechiometria.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  – získava sa rozkladom hydrátu oxidu železitého, ktorý je známy vo viacerých formách, podľa toho, ako bol získaný. Oxid železitý je známy v dvoch formách –  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – tmavočervený minerál hematit (izomorfny s korundom).  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  – feromagnetické vlastnosti

Oxid železnato-železitý:  $\text{Fe} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  t.j.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Čierny feromagnetický minerál magnetit.

Hydroxidy:  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  pôsobením hydroxidov alkalických kovov na vodné roztoky železnatých solí za neprístupu kyslíka. Biela zrazenina, ktorá sa ľahko oxiduje kyslíkom. Má slabé amfotérne vlastnosti.

Hydroxid železitý: pôsobením hydroxidov na roztoky železitých solí vzniká objemná hnedočervená zrazenina  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (v prírode minerál limonit – hnedel'  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  t.j.  $\text{FeO}(\text{OH})$ ).

*Sulfidy*“  $\text{FeS}$  – čierna zrazenina,  $\text{FeS}_2$  – pyrit (výhodisková surovina pri príprave kyseliny sírovej).

*Halogenidy*“ známe sú všetky halogenidy železnaté. Z halogenidov železitých sú okrem jodidu ostatné známe, najznámejší je chlorid železitý.

*Soli:*

heptahydrát síranu železnatého – zelená skalica  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Pripravuje sa rozpúšťaním železa v zriedenej kyseline sírovej.

hexahydrát síranu železnato amónneho Mohrova soľ  $(\text{NH}_4)_2\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (skupina schönitov  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$\text{FeCO}_3$  – minerál siderit

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  – rozpúšťaním železa v silne zriedenej kyseline dusičnej.

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  – rozpúšťaním oxidu železitého v koncentrovanej kyseline sírovej.

$\text{M}^{\text{I}}\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  – železité kamence

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  – rozpúšťaním železa v stredne koncentrovanej kyseline dusičnej.

# Zlúčeniny železa

zlúčeniny       $\text{Fe}^{2+}$  – stále v  $\text{H}^+$   
                   $\text{Fe}^{3+}$  – stálejšie

$\text{Fe}^{2+}$  –  $\text{FeO}$ ;  $\text{FeS}$ ;  $\text{FeS}_2$        $\text{FeO}$  – (štruktúra  $\text{NaCl}$ )  
                   $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  – modrozelený

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ )

$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$  inertný

$(\text{NH}_4)_2\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Mohrova soľ

$\text{Fe}^{3+}$        $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

$[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$       žltý až červený

amoniak       $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$ ;

$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{KOH} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{K}_2\text{FeO}_4$

# Koordinačné zlúčeniny

$[\text{FeCl}_4]^-$  – tetraedrický

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – žltá krvná soľ

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – červená krvná soľ (nízkospinový)

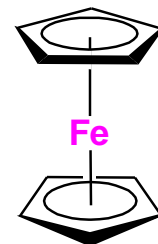
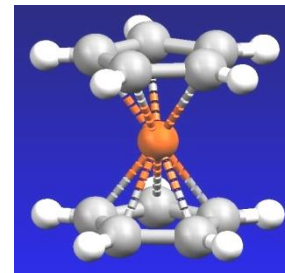
$\text{Fe}^{3+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \longrightarrow$  modrá zrazenina  
Berlínska modrá

$\text{Fe}^{2+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \longrightarrow$  modrá zrazenina  
Turnbullova modrá

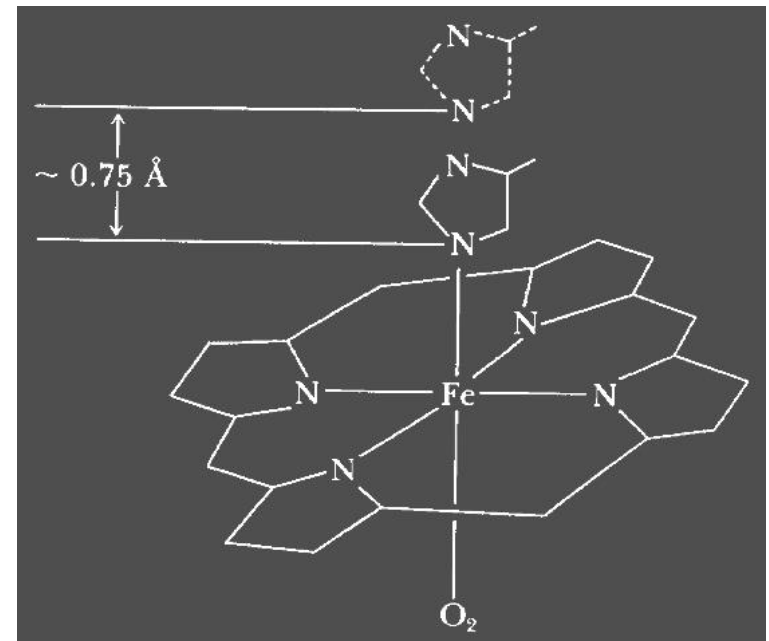
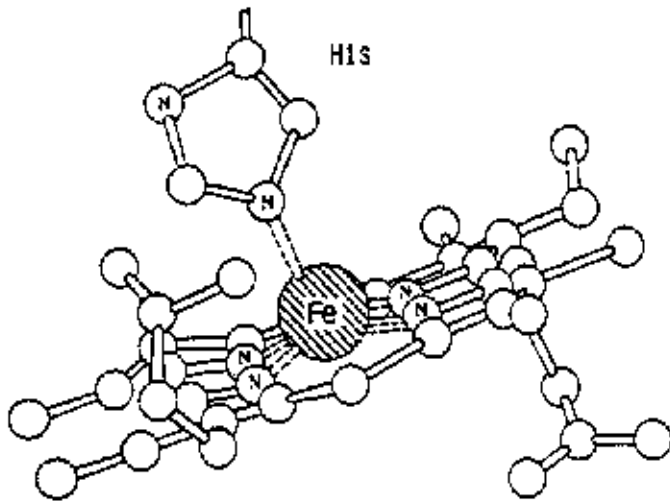
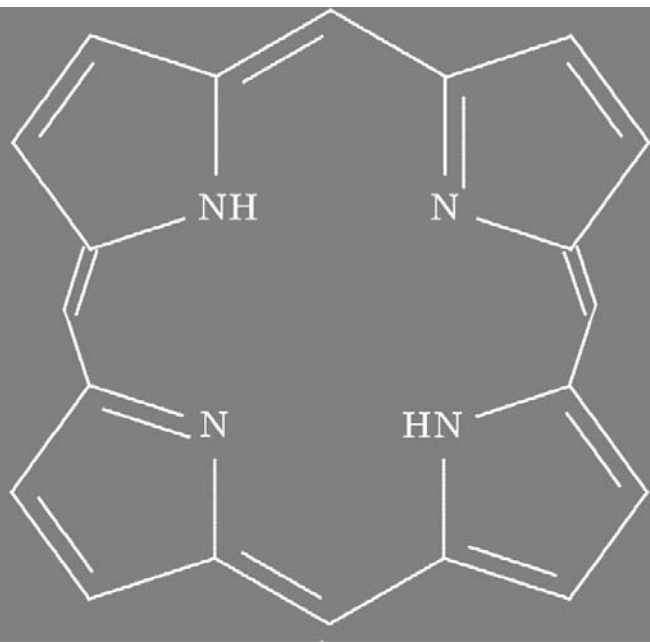
$\text{Fe}^{3+} + 6 \text{SCN}^- \longrightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$

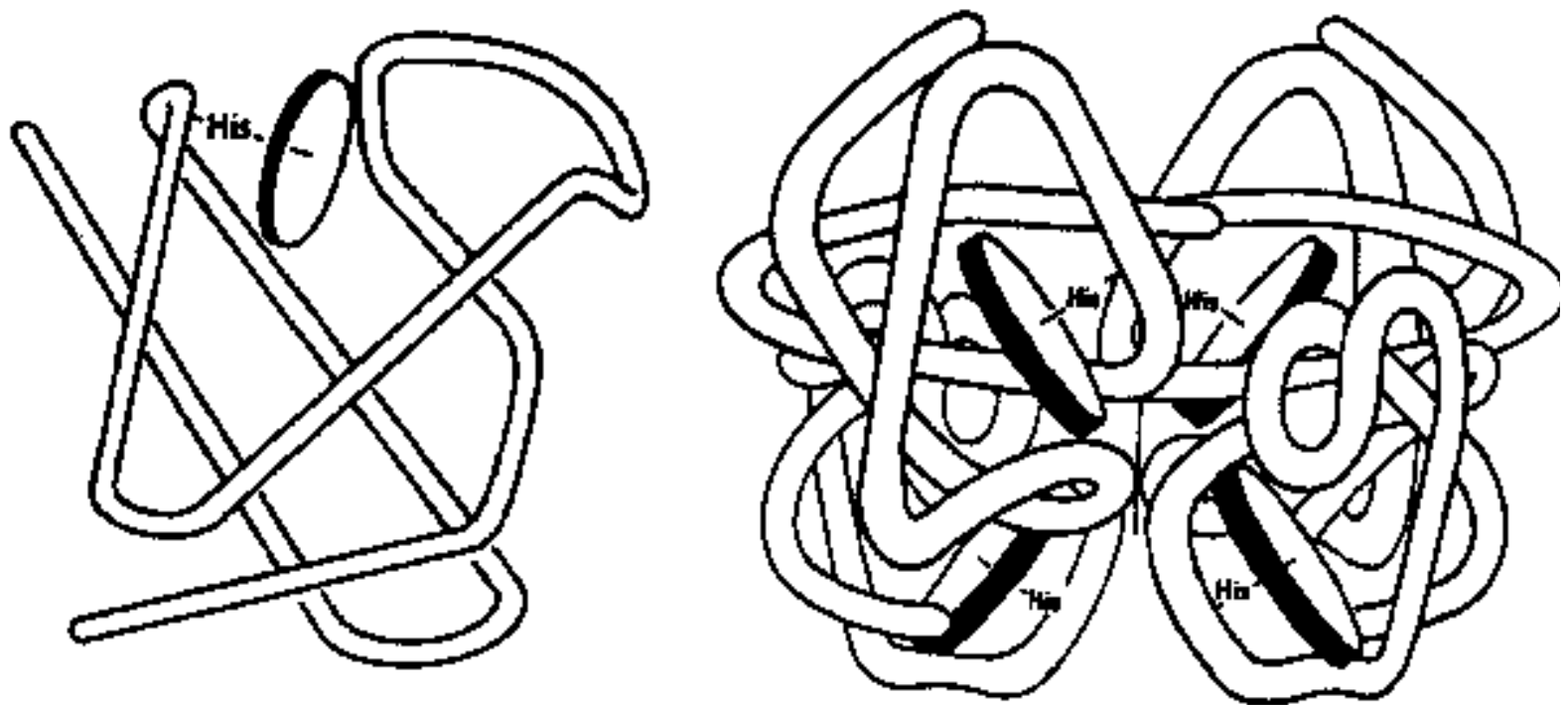
prusidy  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$   
nitroprusid sodný

$\text{Fe} + \text{cyklopentadién} \longrightarrow \text{Ferrocén}$

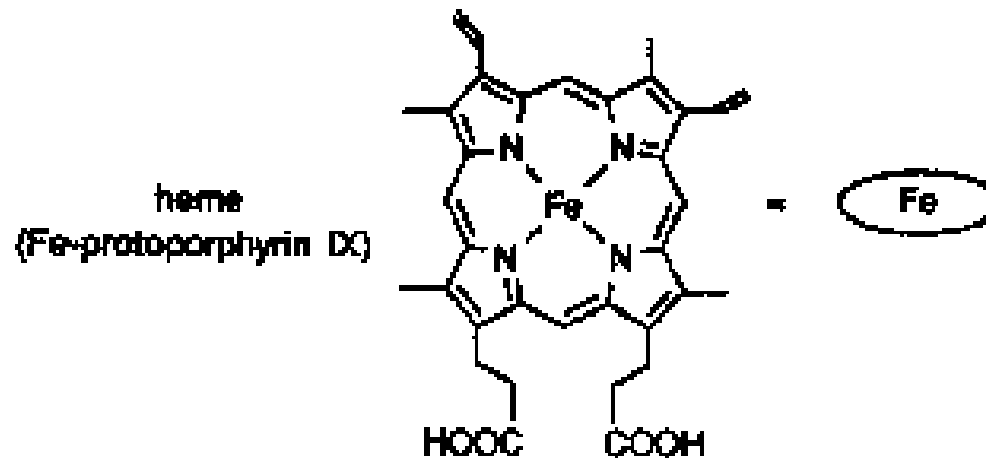


# Hemoglobín





Obr. Štruktúra monoméru myoglobínu (vľavo) a tetraméru hemoglobínu (vpravo)



## Kobalt a nikel

Co:  $3d^7 4s^2$

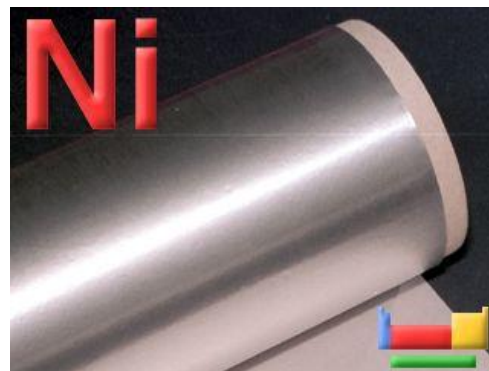
Ni:  $3d^8 4s^2$

prevládajúci kovalentný charakter väzby

Vystupujú v rozdielnych oxidačných stupňoch, napr.  $-I$  v  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ ,  $[\text{Ni}_2(\text{CO})_6]^{2-}$ ,  $0$  v  $\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_4]$ ,  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$ ,  $I$  v  $\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CO})_6]$ ,  $III$  v  $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $IV$  v  $[\text{CoF}_6]^{2-}$ ,  $\text{K}_2[\text{NiF}_6]$ , tieto stupne sú zriedkavé a vyššie ako  $III$  za všeobecne netypické.

Pre kobalt sú typické oxidačné čísla  $II$  a  $III$ , pre nikel  $II$ .

U kobaltu je pre jednoduché zlúčeniny typickejší oxidačný stupeň  $+2$ , pre komplexy  $+3$ , nakoľko väčšina ligandov stabilizuje kobalt v oxidačnom čísle  $III$ .



Kobalt a nikel sa navzájom veľmi podobajú. Sú to biele kovy s dobrými mechanickými vlastnosťami, pri izbovej teplote feromagnetické. Curieho bod je pri  $1131\text{ }^{\circ}\text{C}$  pre kobalt a  $357\text{ }^{\circ}\text{C}$  pre nikel.

rozpúšťajú sa v anorganických kyselinách, pasivujú sa v kyseline dusičnej. Jemne rozptýlené sú pyroforické.

na rozdiel od železa sú na vzduch podstatne stálejšie.



# Kobalt

Co –  $10^{-3}$  %      CoAs<sub>2</sub> smaltin  
CoAsS kobaltin

smalty CoSiO<sub>4</sub>; zliatiny Co + Fe

## výroba:

– praženie  $\longrightarrow$  SO<sub>2</sub>  $\longrightarrow$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Fe<sup>2+</sup> + Co<sup>2+</sup> + Ca(OH)<sub>2</sub>  $\longrightarrow$  Fe(OH)<sub>2</sub>  
Fe(OH)<sub>3</sub>

NaOCl  $\longrightarrow$  Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + C  $\longrightarrow$  Co + CO

Co – rôznorodosť štruktúr – oktaedrické, tetraedrické, štvorcové, trigonálne-bipyramidálne, tetragonálno-pyramidálne...

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{4-}$  -  $\text{Ni}^0$  – tetraedrické usporiadanie

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  -  $\text{Ni}^{2+}$  – štvorcovo planárne usporiadanie

Rôznorodé spektrálne vlastnosti

hydráty kobaltnatých solí, ktoré obsahujú kation oktaedrický  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  sú sfarbené do jasnoružova, bezvodý chlorid kobaltnatý ako aj tetraedrické zlúčeniny obsahujúce anión  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  sú výrazne modré.

Oktaedrické vysokospinové kobaltnaté komplexy sú paramagnetické, oktaedrické kobaltité komplexy sú nízko-spinové a diamagnetické.

# Zlúčeniny kobaltu

$\text{Co}^{2+}$  – oxid  $\text{CoO}$ ;  $\text{CoS}$

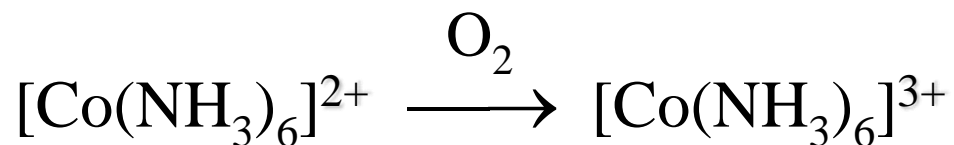
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$   
ružový

$[\text{CoCl}_4]^{2-}$   
modrý

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

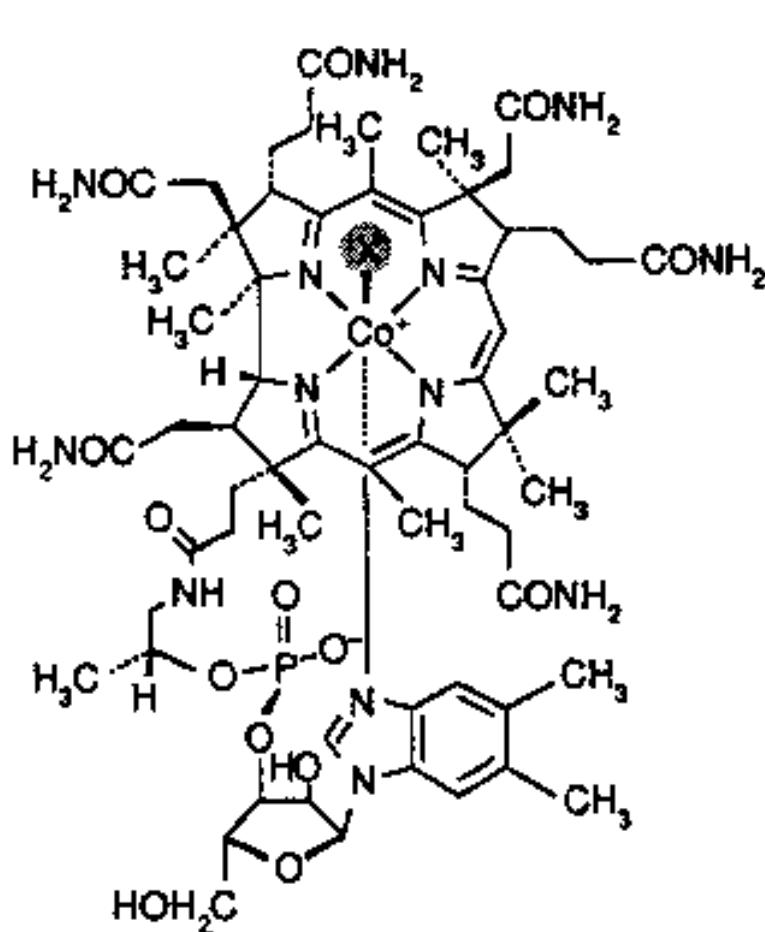
$\text{Co}^{3+}$  –  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ;  $\text{CoF}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$


stabilizácia



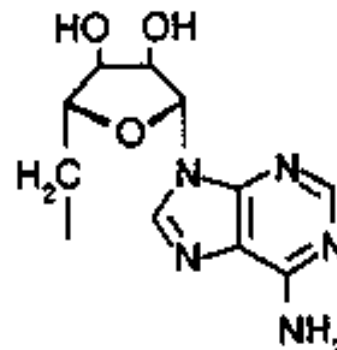
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ; vitamín B-12 (kobalamín)

# Vitamin B-12



-  = CH<sub>3</sub> : methylcobalamin (MeCbl or MeB<sub>12</sub>)  
 CN : cyanocobalamin (vitamin B<sub>12</sub>)  
 OH : hydroxycobalamin  
 H<sub>2</sub>O : aquacobalamin  
 R : 5'-deoxyadenosylcobalamin (coenzyme B<sub>12</sub>, AdoCbl or AdoB<sub>12</sub>)

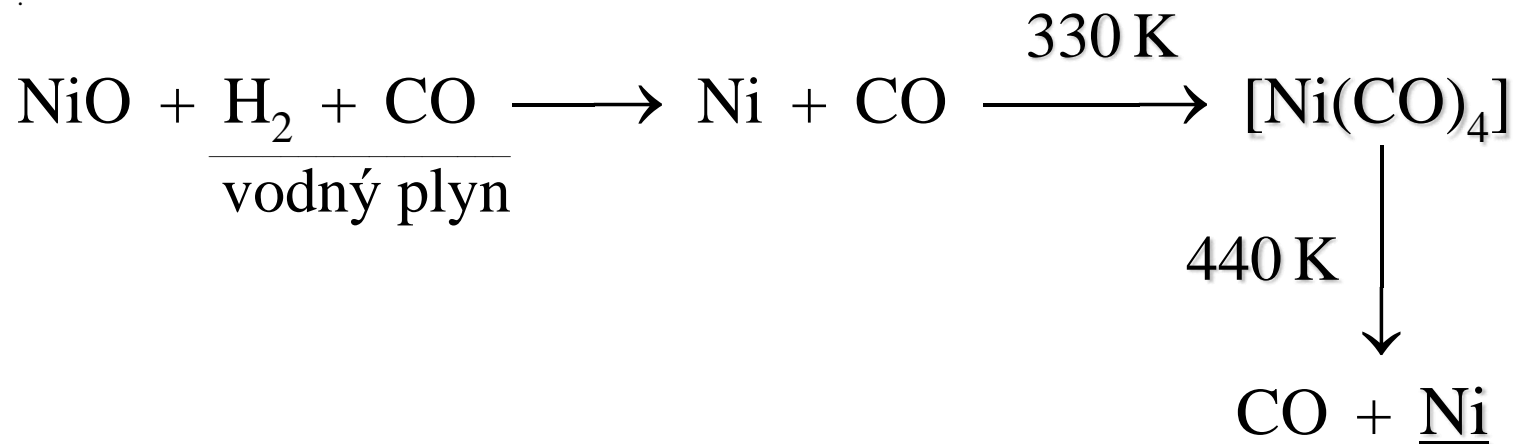
R = 5'-deoxyadenosyl



# Nikel

Ni – 0,016 % litosféry  $S^{2-}$ ;  $As^{3-}$   
(Ni, Fe)S pentlandit; NiS millerit

výroba:



CoO, NiO – nestechiometrické zloženie  $M^{\text{II}}_{1-3x}M^{\text{III}}_{2x}O$ .

Stechiometrické čisté oxidy (zelený nikelnatý a olivovozelený kobaltnatý) možno pripraviť termickým rozkladom hydroxidov.

### *Hydroxidy*

Co(OH)<sub>2</sub> – modrá zrazenina (amfotérny), Ni(OH)<sub>2</sub> – zelená zrazenina (nie je amfotérny).

### *Sulfidy*

CoS, NiS – čierne zrazeniny

### *Halogenidy*

známe sú všetky halogenidy Co<sup>II</sup> a Ni<sup>II</sup>.

bezvodý chlorid kobaltnatý je silne hygroskopický. Hydratáciou sa mení farba. Od modrej bezvodej soli cez tmavofialový mono a hemihydrát, ružový dihydrát a červený tetrahydrát.

### *Kyslíkaté soli*

Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O – reakcia kyseliny dusičnej s kovom, hydroxidom, oxidom, uhličitanom

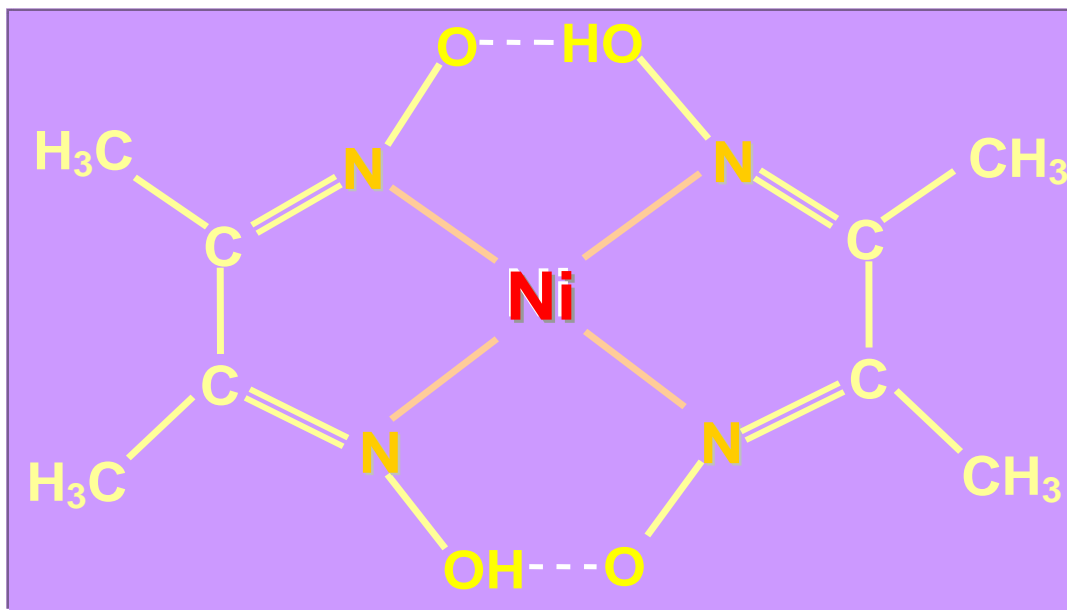
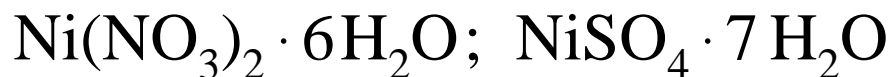
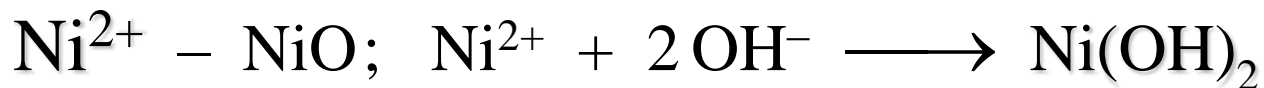
CoSO<sub>4</sub>•7H<sub>2</sub>O – kobaltnatá skalica

NiSO<sub>4</sub>•7H<sub>2</sub>O – nikelnatá skalica

uhličitany a hydroxid-uhličitany, MCO<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O

# Zlúčeniny niklu

Ni – oceľ, katalyzátory



**dimetylglyoxím**