

CHE VI.	Prvky a ich anorganické zlúčeniny
CHE VI. 11	d-prvky

Postavenie v PSP

- prechodné prvky, kovy
- valenčná dvojvrstva

ns (n-1) d

Triády kovov

Triáda železa	Triáda ľahkých kovov	Triáda ťažkých kovov
Fe, Co, Ni	Ru, Rh, Pd	Os, Ir, Pt

Drahé kovy: Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Ro, Ru, Os

Zdroje d-prvkov:

A. rýdze	Au, Pt, Fe- iba meteoritické
B. zlúčeniny	
Oxidy a oxoanióny	chromit Cr_2O_3 , siderit (FeCO_3)-ocieľok, hematit- krveľ (Fe_2O_3) , magnetit (Fe_3O_4) , limonit- hneď ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) , pyroluzit MnO_2
Sulfidy	ZnS- sfalerit , HgS- cinabaryt(rumelka), pyrit (FeS_2) , galenit PbS , chalkopyrit CuFeS_2

Vlastnosti:**A. Fyzikálne vlastnosti**

- **pevné, väčšinou tvrdé** (okrem Zn, Cd, Hg, tvrdosť zlepšujú tvorbou zliatin)
- **kovy-** do väzby poskytujú s a d orbitály (okrem Zn, Cd, Hg)
- **vysoký kovový lesk, nepriehľadné**
- **elektrická a tepelná vodivosť**
- **kujné, ťažné**
- **vysoké TT, TV a hustota** (okrem Hg -38,9°C)
- **tuhé skupenstvo**(okrem Hg- pri izbovej teplote kvapalná)

B. Chemické vlastnosti

1. **elektronegativita a ionizačná energia nízke**
2. **kovová väzba** (zapojenie s a d- orbitálov)
3. **stále** (pri bežných podmienkach)
4. **redoxné vlastnosti-** slabšie redukovadlá ako s- prvky, tvoria katióny, neušľachtiteľé aj ušľachtiteľé



5. **katalyzátory chemických reakcií** (Fe, Cu, Ni, Pd, Pt)
6. **variabilita oxidačných čísel** (okrem Zn, Cd, Hg- zaplnený d- orbitál)
 - na väzbe sa môžu podieľať elektróny ns ale aj (n-1)d s približne rovnakou energiou

7. farebné zlúčeniny (okrem Sc^{3+} - prázdne orbitály a Cu^+ , Ag^+ , Zn^{2+} - úplne zaplnené orbitály)- bezfarebné

- pohltitím viditeľného svetla ľahký prechod d- elektrónov medzi blízkymi hladinami (farba je výsledok nepohltienia zložky bieleho svetla)

8. tvorba koordinačných zlúčenín (centrálny atóm- akceptor elektrónov)

Fe^{+II}	hemoglobín	červené krvné farbivo, rozvoz kyslíka v krvi
	myoglobín	červené svalové farbivo, rozvoz kyslíka v svaloch
	žltá krvná soľ $K_4[Fe(CN)_6]$	výroba farbív, dôkaz Fe^{+III} (berlínska modrá $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$)
	červená krvná soľ $K_3[Fe(CN)_6]$	fotografie, oxidačné činidlo, analytika dôkaz Fe^{+II} , farbenie textilu
Co^{+I-III}	vitamín B ₁₂ kobalamín	súčasť enzýmov, tvorba krvi, činnosť CNS, rast a vývin,
Cu^{+II}	modrá skalica $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$	fungicíd, Fehlingov roztok - dôkaz redukujúcich cukrov, aldehydov a ketónov

9. tvorba zliatin

- Tuhé homogénne zmesi viacerých kovov
- Vlastnosti závisia od vzájomného pomeru a typu zložiek
- Má lepšie fyzikálne a chemické vlastnosti ako čistý kov (pevnosť, tvrdosť, ťažnosť)

druh zliatiny	zloženie	využitie
amalgám	Hg, Ag, Cu, Zn	Zubné lekárstvo
bronz	Sn, Cu	Zbrane, zvony, dekorácie
dural	Al, Cu, Mn, Mg	Konštrukcia lietadiel
mosadz	Zn, Cu	Hudobné nástroje, ložiská, dekorácie
spájka	Sn, Pb	Spájanie kovov
liatina	Fe, C a iné	strojárstvo
pružinová oceľ	Fe, Cr, C	Pružiny, žiletky
zlato	Au, Cu, Ag	klenotníctvo
nehrdzavejúca oceľ	Fe, C, Cr, Ni	Konštrukčný materiál, chirurgické nástroje

10. Oxidy d-prvkov

kyselinotvorné	amfoterné	zásadotvorné
CrO_3 , Mn_2O_7	Cr_2O_3 , MnO_2 , ZnO	CuO , CrO

C. Biogénne vlastnosti

Fe	súčasť hemoglobínu a myoglobínu
Cr (Cr^{III})	zvyšuje účinok inzulínu, udržiava hladiny glukózy, cholesterolu a lipoproteínov v krvi, syntéza bielkovín, mastných a nukleových kyselín

Zn	kofaktor viac ako 200enzýmov, súčasť inzulínu, imunita, krv, kostrové svalstvo, koža, vlasy, nechty, kosti, syntéza NK, bielkovín, bunkový rast, hojenie rán, trávenie tukov
Mn	súčasť enzýmov, normálna funkcia CNS, správny vývoj buniek, fotosyntéza
Cu	pečeň, kosti, krv, tvorba hemoglobínu, melanínu, enzýmy
Co	Súčasť vitamínu B12- nervová sústava, tvorba krvi

Negatívny účinok d- prvkov na ľudské telo: Cr^{VI} , Cd, Hg, Ni^{2+}

Korózia- fyzikálno-chemická reakcia medzi kovom a prostredím, pričom dochádza k trvalej zmene vlastností kovu

Fe	Koroduje, pokrýva sa hrdzou, pasivuje sa dusičnou/sírovou
Cr	Odolný voči korózii, pasivuje sa dusičnou
Cu	Odolný, pokrýva sa medenkou $Cu_2CO_3(OH)_2$ čiastočná ochrana voči korózii
Ag	Na vzduchu stály, v prítomnosti sulfátu čierne Ag_2S - pomalá korózia

Černanie striebra:

Faktory urýchľujúce koróziu- látky rozpustené vo vode: NaCl, CO_2 , vlhkosť, kyseliny, O_2

Sumárna rovnica korózie:

- pôsobením O_2 , H_2O , H_3O^+ , elektricky vodivé prostredie
- voda/sol' elektrolyt a kov elektróda- redukovadlo, O_2 - oxidovadlo
- vznik lokálneho galvanického článku (počas elektrolytických dejov sa kov rozpúšťa)

Ochrana pred koróziou

1.nátery- vopred potrebné povrch očistiť alebo použiť náter reagujúci priamo s hrdzou

2.galvanické pokovovanie

- Pokrývanie neušľachtilých kovov vrstvičkou ušľachtilého kovu Cr, Cu, Ni
- tvorba ochrannej vrstvy proti korózii
- kovový predmet je katódou
- Pomedžovanie, pochrómovanie, pozinkovanie....

3.pasivácia

- Povrchová úprava kovov ponorením kovov (Fe, Sn, Cr, Ni, Al) do koncentrovanej kyseliny dusičnej alebo sírovej
- na povrchu vzniká tenká vrstva oxidu (niekedy až hydroxid)

Význam

- ochrana kovu- zabránenie korózii, predĺženie trvácnosti
- zmena vzhľadu kovu (lesk)

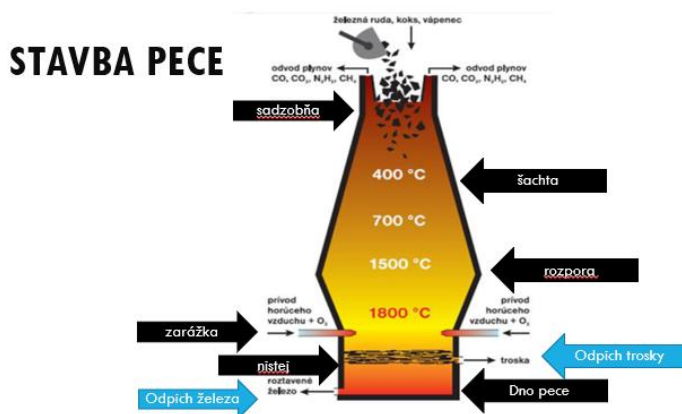
Výroba kovov

A.Redukciou	z ich rúd, redukovadlami Al, C, CO	Cr, Zn, Fe
B.Elektrolýzou	z roztoku alebo taveniny, vylučuje sa na katóde	Ni, Cr, Cu, Zn
C.Termolýzou	tepelným rozkladom, väčšinou ušľachtilé kovy	Hg, Ag, Zn

Výroba železa

Vysoká pec

- 30-50m vysoká, 7-10m široká, $V = 1700\text{m}^3$
- vnútro 0,5-1m zo žiaruvzdorného materiálu, zvonku z oceľového panciera chladená vodou (teplota do 2300°C)
- funguje nepretržite niekoľko rokov, po 10 rokoch generálka



Suroviny

1. Zmes železných rúd(hematit, magnetit, pyrit, ocielok)

- praženie sulfidov na oxidy, obohacovanie rúd železom, drvenie a homogenizácia (zmiešanie rúd, výsledný obsah uhlíka 4,3%)

2. Trostkovatná prísada(vápenec, kremeň, žula)- chráni železo pred ďalšou oxidáciou, znižuje teplotu tavenia hlušiny

3. Palivo (redukovadlo)- koks (zdroj C a CO)

Deje vo vysokej peci

1. Nepriama redukcia železa oxidom uhoľnatým

Sumárna rovnica:

2. Priama redukcia železa uhlíkom

Sumárna rovnica:

Surové železo (liatina)

- Zliatina železa s C (2-4%), Si, Mn, P
- Tvrdé, krehké, nekujné
- **Využitie:** výroba radiátorov, kotlov, pecí

Skujňovanie železa

- úprava surového železa na oceľ pôsobením kyslíka sa znižuje obsah uhlíka pod 1,7%
- Dodáva sa tvarovateľnosť
- V konvektoroch a elektrických peciach

Oceľ- kujná, tvarovateľná zliatina železa s inými prvkami(Cr, Ni, V, W)

Úprava ocele

1. Legovanie (zušľachtovanie)	pridávanie kovov a vylepšovanie vlastností (Cr, Ni- nehrdzavejúca oceľ (Cr- tvrdosť, Ni- tvarovateľnosť, W- žiaruvzdornosť))
2. kalenie	prudké chladenie ocele- získanie tvrdosti, no krehkejšia
3. popúšťanie	pomalé zahrievanie na predpísanú teplotu, odstránenie krehkosti, tvrdosť ostáva

Zlúčeniny d-prvkov

- kvôli farebnosti využívané ako pigmenty

CuSO₄ · 5H₂O (modrá skalica)- fungicíd, moridlo, antiseptikum, galvanické pokovovanie

ZnO (zinková beloba)- pigment, aktivátor pri výrobe kaučuku, detské púdre (vysušuje, protizápalový, kožné choroby), výroba mliečného skla

ZnSO₄ · 7H₂O (biela skalica)- masť a tabletky na kožné ochorenia, príprava zlúčenín zinku

ZnS- luminofor na svetielkovanie predmetov (hračky, hodinové ručičky)

Cr₂O₃- farbivo- chromová zeleň

PbCrO₄- chromová žltá

K₂CrO₄, K₂Cr₂O₇- oxidačné činidlá

- chromsíranová zmes (K₂Cr₂O₇, H₂SO₄)- čistenie laboratórneho skla
- dychová skúška



MnO₂ (burel)- oxidačné činidlo, do skla na vyčistenie (viaže železo), katalyzátor, alkalické batérie

KMnO₄ (hypermangán)- oxidačné činidlo (fialové kryštálky), dezinfekčné účinky- plesne, liečivá, sacharín, antibiotiká

Fe₂O₃ a FeO- pigmenty (oxidy železa farbenie tablet na vylúčenie ich zámeny, v stavebníctve na farbenie náterov, omietok, dlaždíc, krytín)

FeCl₃ · 6H₂O- moridlo, katalyzátor v organickej chémii

FeSO₄ · 7H₂O (zelená skalica)- morenie dreva (na ochorenie rastlín), pigmenty, z dubienok z listov duba atrament

Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ · 6H₂O (mohrova soľ)- moridlo, analytická chémia

K₄[Fe(CN)₆] · 3H₂O (žltá krvná soľ)- analytická chémia- dôkaz Fe^{III} berlínsky modrá, atrament, náterové hmoty

K₃[Fe(CN)₆] · 3H₂O (červená krvná soľ)- analytická chémia- dôkaz Fe^{II} farbenie textilu

FeCO₃/FeHCO₃- železité minerálne vody (hrdzavý zákal na pohári, fľaši zanecháva zoxidovaný hydrogénuhličitan na Fe₂O₃ · xH₂O)

Ferrity- oxidy Fe, Ba, Sr- magnety

AgCl, AgBr- zčernejú pri dopade žiarenia, vznik obrazu

AgNO₃(pekelný kamienok, lúpis)- vypaľovanie bradavíc, v analytickej chémii