

SEC VI.	Prvky a ich anorganické zlúčeniny
SEC VI. 2.7	D- prvky

Cieľové požiadavky:

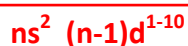
Obsahový štandard: Korózia, hrdza. Oceľ, liatina, zliatina, amalgám. Pasivácia kovov. Koordinačná zlúčenina, centrálny atóm, ligand. Farebnosť iónov. Ťažké kovy. Charakteristické vlastnosti d-prvkov 4. periódy.

Vedomosti a zručnosti

- Vysvetliť základný princíp výroby železa a ocele a ich využitie (redukcia Fe_2O_3 uhlíkom).
- Opísať základné fyzikálne vlastnosti Cu, Zn, Cr, Mn, Fe, Ag, Au, Cd, Pt, Hg a z toho vyplývajúce využitie jednotlivých kovov a ich zlúčenín.
- Opísať zloženie zliatin (bronz, mosadz, liatina a pod.) a ich využitie.
- Porovnať a vysvetliť správanie sa Fe, Cr, Cu a Ag na vzduchu (korózia, pasivácia kovov).
- Vymenovať faktory urýchľujúce koróziu železa a opísať možnosti ochrany železa pred koróziou.
- Vysvetliť biogénne vlastnosti d-prvkov (predovšetkým Fe, Cr, Zn, Cu a pod.).
- Vysvetliť podstatu variabilnosti výskytu oxidačných čísel d-prvkov v ich zlúčeninách a ich farebnosť.
- Navrhnuť a zrealizovať uskutočniť prípravu zlúčenín Fe a pozorovať ich vlastnosti.
- Aplikovať princípy názvoslovia koordinačných zlúčenín (ligandy: akva, ammin, kyanido, halogenido).
- Na základe postavenia prvkov Cu, Ag, Au, Hg a Zn, Fe v elektrochemickom rade napätia kovov odvodiť ich chemické vlastnosti.
- Demonštrovať pomocou chemických rovníc acidobázické vlastnosti oxidov d-prvkov.
- Uviesť vlastnosti a význam niektorých zlúčenín d-prvkov (halogenidy striebra, oxidy Fe, Zn, sírany Cu, Fe a Zn, koordinačné zlúčeniny Cu a Fe).

Postavenie v PSP

- d-prvky, prechodné prvky, kovy
- valenčná dvojvrstva


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	(od Sc po Fe)- chromit Cr_2O_3 , siderit $FeCO_3$ (ocieľok), hematit- krveľ Fe_2O_3 , magnetit Fe_3O_4 , limonit- hnedel' $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$, pyroluzit MnO_2 , malachit $Cu_2CO_3(OH)_2$, azurit $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$, chalkantit $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (modrá skalica), melanterit $FeSO_4 \cdot 10H_2O$ (zelená skalica)
Sulfidy	(od Fe po Zn)- ZnS- sfalerit, HgS- cinabaryt(rumelka), pyrit FeS_2 , galenit PbS, chalkopyrit $CuFeS_2$

Vlastnosti:**A. Fyzikálne vlastnosti**

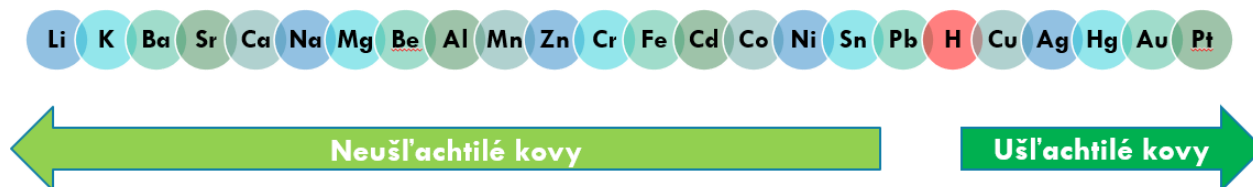
- **Všetky kovy** (na kovovej väzbe sa podieľa viac elektrónov)

- **pevné, väčšinou tvrdé** (okrem Zn, Cd, Hg- plne obsadené orbitály, malé zapojenie do kovovej väzby, tvrdosť zlepšujú vytváraním vzájomných zliatin)
- **vysoký kovový lesk, nepriehľadné**
- **elektrická vodivosť**- zdieľané elektróny sa môžu ľahko premiestňovať
- **tepelná vodivosť**- prenos vzruchu vyvolaný teplotou (najviac Cu, Ag)
- **kujné, ťažné**- krátke minimálne narušenie väzieb pri vzájomnom posune vrstiev katiónov, mriežka sa zachová, závisí od typu mriežky
- **TT, TV a hustota**- vysoké (okrem Hg -38,9°C)- potrebné dodať vyššiu E na rozrušenie mriežky, silné príťažlivé sily medzi delokalizovanými elektrónmi a katiónmi
- **skupenstvo**- tuhé (okrem Hg- pri izbovej teplote kvapalná)

	vlastnosti	využitie
Cu	mäkký červenohnedý kov, kujný, ťažný, výborný vodič tepla a prúdu	zliatiny (bronz, mosadz, amalgám), elektrotechnika- káble, antibakteriálne účinky, destilačné aparátúry, rúry, strechy, fungicidy, konštrukčný, inštalačný a zámočnícky materiál, umelecké potreby (sochy, medaile), hudobné nástroje,
Zn	striebrolesklý	galvanické pokovovanie, suchý galvanický článok, zliatiny, obetná elektróda, obalový materiál, biely pigment- maliarstvo, farmácia- liečba kožných ochorení, zubné pasty (antibakteriálny, zápach)
Cr	striebrolesklý, veľmi tvrdý	zušľachťovanie ocele, výroba chirurgických nástrojov,, ložísk, príborov, galvanické pokovovanie železa, farbivá a pigmenty, dychová skúška na alkohol, redukcia hmotnosti
Mn	striebrolesklý, veľmi tvrdý	zušľachťovanie ocele, manganometria, hnojivá
Fe	striebrolesklý, mäkký, kujný a ťažný, feromagnetické	konštrukčný a strojársky materiál, súčiastky do rôznych strojov, katalyzátor, redukovadlo, pigmenty- stavebníctvo, farmaceutický priemysel (lieky na anémiu, farbenie liekov)
Ag	kujný, striebrolesklý, výborný vodič	amalgám v zubárstve, šperky, elektrotechnika, antibakteriálne účinky, dezinfekcia(koloidné striebro), zrkadlá, výborný vodič, fotografie, chemická koagulácia
Au	mäkký žltý kov, kujný	klenotníctvo, elektrotechnika, zdobenie skla, nití, jedál, liečba artritídy
Pt	biely lesklý, ťažký	kontrola emisií, stomatológia, lekárstvo- onkológia, klenotníctvo, laboratórna technika, elektrotechnika
Cd	striebrolesklý, mäkký kov, veľmi toxický	galvanické články, ochrana pred koróziou, moderátorové tyče, úprava ocele, farbivá, nanotechnológie
Hg	striebrolesklý, kvapalný, zlúčeniny a pary toxické- mitotický jed	amalgám, elektródy, žiarovky, vakcíny, vákuové techniky, výbojky

B. Chemické vlastnosti

- elektrónová konfigurácia** – energeticky stabilnejšie najprv obsadzovanie ns orbitálov 2 elektrónmi a potom (n-1)d (okrem výnimiek 1 elektrón do ns)
- nízka elektronegativita a ionizačná energia**
- kovová väzba** (zapojenie s a d- orbitálov, vysoký počet válenčných elektrónov)
- stále** - pri bežných podmienkach, pri vyšších sa zlučujú s nekovmi (S, Cl₂, O₂)
- redoxné vlastnosti- slabšie redukčné činidlá ako I.A a II.A prvky, tvorba katiónov**



Fe	Reaguje so zriedenými kyselinami (soľ + vodík) s konc. H ₂ SO ₄ /HNO ₃ sa pasivuje
Cu	reaguje iba so silnými oxidačnými kyselinami (nevzniká vodík)
Zn	Reaguje aj so zriedenými kyselinami (soľ + vodík), pri konc. oxidujúcich (soľ + oxid+ voda)
Au	reaguje iba s lúčavkou kráľovskou a k. selénovou, citlivá na zlúčeniny ortute, chlóru, kyanidy
Ag	reaguje iba so silnými oxidačnými kyselinami (nevzniká vodík)
Hg	Reaguje iba s oxidujúcimi kyselinami (podľa pomeru kyselina a ortute vznik Hg ⁺ /Hg ²⁺), rozpúšťa iné kovy

6. katalyzátory (Fe, Cu, Ni, Pd, Pt, V₂O₅)

7. variabilita oxidačných čísel (okrem Zn, Cd, Hg- zaplnený d-orbital)

- valenčné elektróny približne rovnakú energiu
- na väzbe sa môžu podieľať nielen elektróny ns ale aj (n-1)d
- najväčšie hodnoty ox. čísel- V^V, Cr^{VI}, W^{VI}, Mn^{VII}, Os^{VIII}, Pt^{VI} (zlúčeniny s O a F)
- menšie oxidačné čísla- prvky s nízkou elektronegativitou, napr. Cu

8. farebné zlúčeniny (okrem Sc³⁺ - prázdne orbitály a Cu⁺, Ag⁺, Zn²⁺ - úplne zaplnené orbitály)- bezfarebné

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

9. tvorba koordinačných zlúčenín (ako centrálny atóm- akceptor elektrónov)

Fe ^{+II}	hemoglobín	červené krvné farbivo, rozvoz kyslíka po tele
	myoglobín	zelené listové farbivo, zachytáva slnečné žiarenie, fotosyntéza
	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 ^{+II-III}	vitamín B ₁₂ (kobalamín)	súčasť enzýmov, tvorba krvi, činnosť CNS, rast a vývin, nedostatok- degenerácia nervov a kostnej drene, poruchy metabolizmu sacharidov, ochorenia kože, anémia
Cu ^{+II}	modrá skalica [Cu(H ₂ O) ₄]SO ₄ .H ₂ O	fungicíd, Fehlingov roztok- dôkaz redukujúcich cukrov, aldehydov a ketónov

10. tvorba zliatín

- Tuhá homogénna zmes 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, medaily, sochy
dural	Al, Cu, Mn, Mg	Konštrukcia lietadiel
mosadz	Zn, Cu	Hudobné nástroje, súčiastky do prístrojov- ložiská, dekorácie, inštalačný a zámočnícky materiál
spájka	Sn, Pb	Spájanie kovov
liatina	Fe, C a iné	strojárstvo
vanádová oceľ	Fe, C, V	Automobilový priemysel
pružinová oceľ	Fe, Cr, C	Pružiny, žiletky
zlato	Au, Cu, Ag, Zn, Mn, Ni, Fe, Pd	klenotníctvo
striebro	Ag, Cu	klenotníctvo
nehrdzavejúca oceľ	Fe, C, Cr, Ni	Konštrukčný materiál, potravinárstvo, chirurgické nástroje

11. Oxidy D-prvkov

kyselinotvorné	amfoterné	zásadotvorné
s vyššími oxidačnými číslami (M^{VI} slabo kyslé a M^{VII} silno kyslé)	s nižšími oxidačnými číslami (M^{III} a M^{IV})	nižšie oxidačné čísla M^{II} , málo zásadité
CrO_3 , Mn_2O_7	Cr_2O_3 , MnO_2 , ZnO	CuO , CrO

C. Biogénne vlastnosti

Fe	súčasť hemoglobínu a myoglobínu
Cr (Cr^{III})	udržiavanie hladiny glukózy, normálnej hladiny cholesterolu a lipoproteínov v krvi, ovplyvňuje syntézu bielkovín, mastných kyselín, nukleových kyselín
Zn	súčasť inzulínu, imunita, krv, priečne pruhované svalstvo, koža, vlasy, nechty, kosti, syntéza NK, bielkovín, bunkový rast, súčasť enzýmov, hojenie rán, trávenie tukov, zmyslové a neurologické funkcie v tele
Mn	súčasť enzýmov, normálna funkcia CNS, správny vývoj buniek, potrebný pre fotosyntézu
Cu	Stopový prvok- pečeň, kosti, krv, tvorba hemoglobínu, melanínu, enzýmy, hemocyanín- krvné farbivo živočíchov

Negatívny účinok D- prvky: Cr^{VI} , Cd , Hg , Pb

Korózia

- fyzikálno-chemická reakcia medzi kovom a prostredím
- elektrochemický proces
- dochádza k trvalej zmene vlastnosti kovu
- podliehajú najmä neušľachtilé kovy

Faktory urýchľujúce koróziu- NaCl, CO_2 , vlhkosť, kyseliny, O_2 , najviac v prímorských oblastiach

Typy korózie

1. **chemická**- pôsobením kyslíka v elektricky nevodivom prostredí
2. **elektrochemická**- 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 odolnejšieho 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-** prevencia korózie, predĺženie trvácnosti, zmena vzhľadu kovu (lesk)

4.kontaktný elektrochemický spôsob

- využitie obetnej elektródy- anódy (zliatiny Al, Zn, Mg)
- na katódovú ochranu (napr. v prímorských oblastiach)
- korózii podľahne menej ušľachtilý kov

Fe	Na suchom vzduchu stála, na vlhkom koroduje, pokrýva sa hrdzou $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, pasivuje sa dusičnou/sírovou, Fe^{2+} sa ľahko oxidujú vzdušným kyslíkom na Fe^{3+}
Cr	Na suchom vzduchu stály, odolný voči korózii, pasivuje sa dusičnou/lúčavkou
Cu	Na suchom vzduchu stála, vo vonkajšom prostredí sa po čase pokrýva medenkou $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$
Ag	Na suchom vzduchu odolný, vo vonkajšom prostredí a pri styku so zlúčeninami síry (sulfán, bielkoviny)= černenie vznik Ag_2S

Hrdzavenia železa:

Černenie striebra:

Výroba kovov



1.Redukciou z rúd	<ul style="list-style-type: none"> • redukovačmi C, CO, Al, H₂, Mg, Na • sulfidové rudy na oxidy pražením a následne sa redukujú 	Fe, Zn, Cr
2.Elektrolýzou	<ul style="list-style-type: none"> • roztoku alebo taveniny • čistý kov sa vylučuje na katóde 	Ni, Cr, Cu, Zn, Na, K
3.Tepelným rozkladom	<ul style="list-style-type: none"> • najčastejšie rozkladom oxidov a azidov 	Ba, Hg

Výroba železa

Vysoká pec

- 30-50m vysoká, 7-10m široká, V= 1700m³
- vnútro 0,5-1m zo žiaruvzdorného materiálu
- zvonku chladená vodou (teplota 200 - 2000°C)

- funguje nepretržite niekoľko rokov, po vychladení sa musí vyrobiť nová

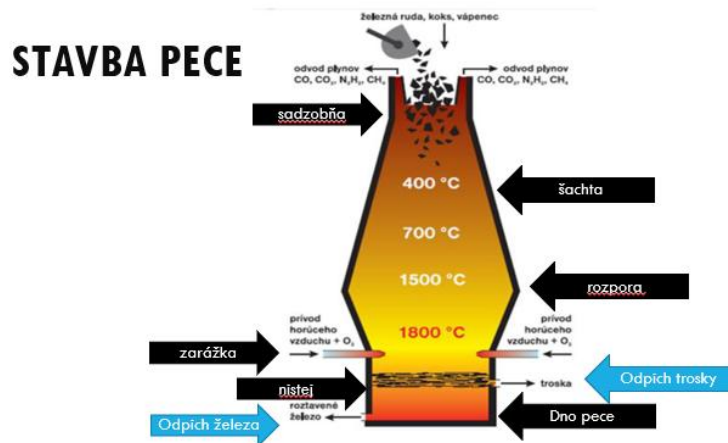
Suroviny

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. Troskotvorná prísada (vápenc, kremeň, žula)- chráni železo pred ďalšou oxidáciou

3. Palivo (redukčné činidlo)- koks (zdroj C a CO)



Deje vo vysokej peci

1. naplnenie pece zmesou železnej rudy, koksu a troskotvornej prísady, jej **pokles a vysušenie** cez sadzobňu

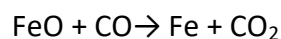
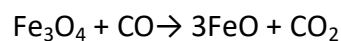
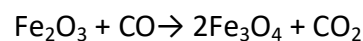
2. termický rozklad vápenca (500-1000°C) $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

3. redukcia CO_2 koksom na CO $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$

4. oxidácia koksu - kyslíkom nedokonalým spaľovaním (*spodnou časťou pece sa vháňa predohriaty vzduch 900°C*), CO stúpa hore a redukuje rudy $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$

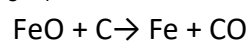
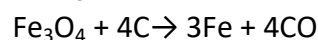
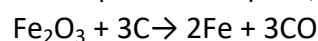
5. redukčné deje vo vysokej peci

1. Nepriama redukcia železa oxidom uhoľnatým – stredná, najširšia časť pece



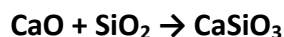
Sumárne:

2. Priama redukcia železa koksom- spodná časť pece, výroba väčšiny železa



Sumárne:

6. zhromažďovanie surového železa (1800-2300°C)- na povrchu železa troska (zmes nečistôt CaSiO_3 , MgSiO_3 , FeO , Fe), vzniká reakciou oxidov v troskotvorných prísadách, menšiu hustotu ako železo



7. vypustenie surového železa odpichnutím (*otvorom vyššie najprv troska*), každú 4-6hodín, denne 10000 ton

Surové železo (liatina)

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

Skujňovanie železa

- **úprava surového železa na oceľ** znižovaním obsahu uhlíka pod 1,7% pôsobením kyslíka
- 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- antikor, Cr- tvrdosť, Ni- tvarovateľnosť, W- žiaruvzdornosť, Co- magnetizmus)
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 často ako pigmenty

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (modrá skalica)- fungicíd, moridlo, antiseptikum, galvanické pokovovanie, analytická chémia- **Fehlingov roztok**

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

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (biela skalica)- maste a tabletky na kožné ochorenia, príprava zlúčenín zinku

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

Cr_2O_3 - farbivo-chromová zeleň

PbCrO_4 - chromová žltá

K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - oxidačné činidlá

- **chromsíranová zmes ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4)**- 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 ako **FeCl₃**- Lewisová kyselina

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- fotografický priemysel: zčernejú pri dopade žiarenia, vznik obrazu

AgNO₃(pekelný kamienok, lápis)- vypaľovanie bradavíc, liečba krvácania nosa, analytická chémia- príprava **Tollensovho činidla**