

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 zliatín (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 $n = 4-7$


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
B. zlúčeniny	
Oxidy a oxoanióny	prechodné kovy od Sc po Fe- chromit Cr_2O_3 , siderit ($FeCO_3$)-ocieľok, hematit-krveľ (Fe_2O_3), magnetit (Fe_3O_4), limonit- hneďeľ ($Fe_2O_3 \cdot xH_2O$), pyroluzit MnO_2
Sulfidy	(od Fe po Zn)- ZnS- sfalerit, HgS- cinabaryt(rumelka), pyrit (FeS_2), galenit PbS, chalkopyrit $CuFeS_2$

Vlastnosti:**A. Fyzikálne vlastnosti**

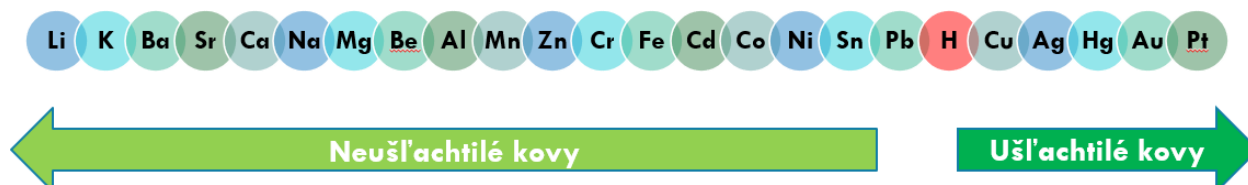
- **lesklé, pevné, väčšinou tvrdé** (okrem Zn, Cd, Hg, tvrdosť zlepšujú vytváraním vzájomných zliatin)
- **kovy**- do väzby poskytujú s a d orbitály (okrem Zn, Cd, Hg- preto mäkké)
- **elektrická vodivosť**- zdieľané elektróny sa môžu ľahko premiestňovať
- **tepelná vodivosť**- vzruch vyvolaný teplotou sa prenesie kmitom na druhú stranu (najviac Cu, Ag)
- **kujné, ťažné**- pri vzájomnom posune vrstiev kationov ostáva mriežka nezmenená, iba minimálne a nakrátko sa narúša väzba
- **TT, TV a hustota**- vysoké (okrem Hg -38,9°C)
- **skupenstvo**- tuhé (okrem Hg- pri izbovej teplote kvapalná)

	vlastnosti	využitie
Cu	mäkký červenohnedý kov, kujný, ťažný, výborný vodič tepla a prúdu, na vzduchu medenkou $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	zliatiny(bronz, mosadz, amalgám), elektrotechnika, antibakteriálne účinky, destilačné aparatury, rúry, strechy, fungicíd
Zn	striebrolesklý, na vzduchu sa pasivuje, amfoterný	Galvanické pokovovanie, suchý galvanický článok, zliatiny, obetná elektróda, obalový materiál
Cr	striebrolesklý, veľmi tvrdý, na vzduchu stály, odolný voči korózii, pasivuje sa s HNO_3	Zušľachťovanie ocele, výroba chirurgických nástrojov, ložísk, príborov, galvanické pokovovanie železa, farbivá a pigmenty, dychová skúška na alkohol, redukcia hmotnosti
Mn	striebrolesklý, veľmi tvrdý, koroduje, s kyselinami a hydroxidmi reaguje za vzniku vodíka	Zušľachťovanie ocele, manganometria, hnojivá
Fe	striebrolesklý, mäkký, kujný a ťažný, feromagnetické, v koncentrovanej H_2SO_4 a HNO_3 sa pasivuje, s inými za vzniku H_2 a soli, nereaguje s alkalickými kovmi, hrdzavie	Konštrukčný materiál, strojársky materiál, súčiastky do rôznych strojov, katalyzátor
Ag	kujný, striebrolesklý, výborný vodič, na vzduchu černie	Amalgám v zubárstve, šperky, elektrotechnika, antibakteriálne účinky, dezinfekcia(koloidné striebro), zrkadlá, výborný vodič, fotografie,
Au	mäkký žltý kov, kujný, najmenej reaktívny- iba v lúčavke kráľovskej	Klenotníctvo, elektrotechnika, zdobenie skla, nití, jedál
Pt	biely lesklý, ťažký, odolný voči korózii	Kontrola emisií, stomatológia, lekárstvo, klenotníctvo, laboratórna technika, elektrotechnika
Cd	striebrolesklý, mäkký kov, veľmi toxický	Galvanické články, ochrana pred koróziou, moderátorové tyče, úprava ocele, farbivá, nanotechnológie

Hg	striebolesklý, kvapalný, zlúčeniny a pary toxické , rozpúšťa iné kovy, pasivuje sa	Amalgám, elektródy, žiarovky, vakcíny, vákuové techniky, výbojky
-----------	---	--

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- redukčné činidlá (väčšina), tvorba katiónov



5. katalyzátory (Fe, Cu, Ni, Pd, Pt)

6. 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

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

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

8. tvorba koordinačných zlúčenín (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 K₄[Fe(CN)₆]	Výroba farbív, dôkaz Fe ^{+III} (berlínska modrá Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃)
	červená krvná soľ K₃[Fe(CN)₆]	Fotografie, oxidačné činidlo, analytika dôkaz Fe ^{+II} , farbenie textilu
Co^{+I-III}	vitamín B₁₂ 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 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	fungicíd, Fehlingov roztok- dôkaz redukujúcich cukrov, aldehydov a ketónov
-------------------	---	--

9. 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
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
vanádová oceľ	Fe, C, V	Automobilový priemysel
pružinová oceľ	Fe, Cr, C	Pružiny, žiletky
zlato	Au, Cu, Ag	klenotníctvo
nehrdzavejúca oceľ	Fe, C, Cr, Ni	Konštrukčný materiál, potravinárstvo, chirurgické nástroje

10. 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, enzýmy, hojenie rán, trávenie tukov, imunologické, zmyslové a neurologické funkcie v tele
Mn	súčasť enzýmov, normálna funkcia CNS, správny vývoj buniek, potrebný pre fotosyntézu
Cu	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, pričom dochádza k trvalej zmene vlastnosti kovu

Fe	Koroduje, pokrýva sa hrdzou, pasivuje sa dusičnou
Cr	Odolný voči korózii, pasivuje sa dusičnou
Cu	Odolný, pokrýva sa medenkou $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$
Ag	Na vzduchu stály, v prítomnosti sulfátu čierne

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

Sumárna rovnica :

Typy korózie

- chemická**- pôsobením kyslíka v elektricky nevodivom prostredí
- elektrochemická**- pôsobením O_2 , H_2O , H_3O^+ , elektricky vodivé prostredie
 - Voda/sol' elektrolyt a kov elektróda- redukovač, O_2 - oxidovač
 - 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
- Pomeďovanie, pochromovanie, 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 (redukciou)



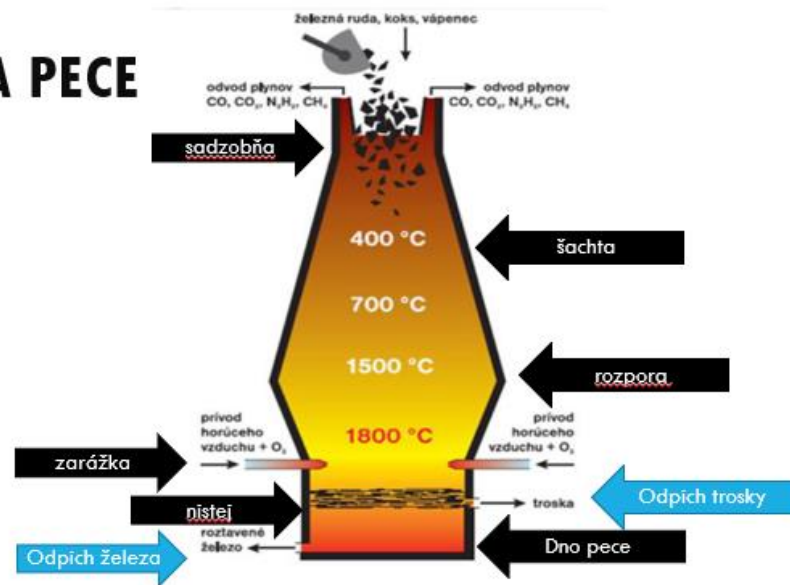
Redukciou z rúd	Elektrolýzou
<ul style="list-style-type: none"> redukovačmi C, CO, Al, H_2, Mg sulfidové rudy na oxidy pražením a následne sa redukujú Fe, Zn, Cr 	<ul style="list-style-type: none"> roztoku alebo taveniny čistý kov sa vylučuje na katóde Ni, Cr, Cu, Zn, Na, K

Výroba železa

Vysoká pec

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

STAVBA PECE



Suroviny

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

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

2. Trostkovorná prísada (vápenec, kremeň, žula)- chráni železo pred ďalšou oxidáciou

3. Palivo- koks (zdroj C a CO)

Deje vo vysokej peci

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

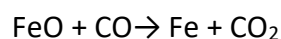
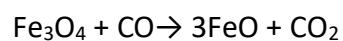
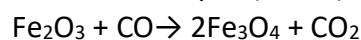
2. termický rozklad vápenca (500-1000°C) $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

3. redukcia CO₂ 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 $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$

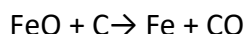
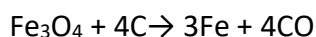
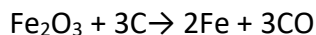
5. Redukčné deje vo vysokej peci

1. Nepriama redukcia železa oxidom uhoľnatým (900°C)- najširšia časť pece



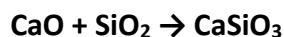
Sumárne:

2. Priama redukcia železa (1500°C) spodná časť pece, výroba väčšiny železa



Sumárne:

6. zhromažďovanie surového železa (1800-2300°C)- na povrchu železa troska, vznik zmesi nečistôt (Si, P, Mn, S), vzniká reakciou oxidov v troskotvorných prísadách



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

ZnSO₄. 7H₂O (biela skalica)- maste 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

- **chromsíránová 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, lápis)- vypaľovanie bradavíc