

### Elementi d-bloka

Različna oksidacijska števila

Tvorijo vrsto koordinacijskih spojin, mnoge obarvane, nekatere paramagnetne

Prehodni elementi; nekateri jih imenujejo redke zemlje

Elektronska konfiguracija elementov 1. vrste d – bloka:

$3d^x 4s^2$  (izjemi sta Cr  $3d^5 4s^1$  in Cu  $3d^{10} 4s^1$ )

### Elementi f-bloka

lantanoidi

aktinoidi - vsi so radioaktivni (n.pr.: U, Pu)

### Sistematika

Elementi imajo različna oksidacijska števila (razen Sc, ki je samo +3 in Zn, ki je samo +2)

- vsi elementi razen Zn imajo oks. št. +3
- vsi elementi razen Sc imajo oks. št. +2
- le baker tvori pomembne spojine z oks. št. +1

- vsi elementi d-bloka so kovine, večinoma z visokimi tališči in vrelišči
- večina so trdi in togi → zato se uporabljajo za konstrukcije
- dobro prevajajo elektriko
- številne spojine so obarvane in paramagnetne

Elementi d-bloka z lahkoto spreminjajo oksidacijska števila ⇒ zato so uporabni kot katalizatorji:

razt. $\text{CoCl}_2$	katalizira reakcijo med $\text{H}_2\text{O}_2$ in Na, K 2,3dihidroksibutandionatom
$\text{TiCl}_4$	Ziegler-Nattov katalizator
$\text{V}_2\text{O}_5$	kontaktni postopek pridob. veplove(VI) kisline
mešanica oksidov bakra in kroma	kot avtomobilski kat.
$\text{MnO}_2$	za razpad $\text{KClO}_3$
Fe	pri Haber - Boschovem postopku
Ni	za hidrogeniranje
Cu(I) soli	za Sandmeyerjevo reakcijo

Obarvanje spojin je posledica absorpcije vidne svetlobe

razcep d-nivojev v polju ligandov  
d-d prehodi; prehodi s prenosom naboja:  
primer  $\text{MnO}_4^-$ ;  $e^-$  prehaja z liganda na kovino

-----  
Ionski radiji se manjšajo z naraščajocim vrstnim številom Z  
-----

Pogosti koordinacijski poliedri:

oktaeder  
tetraeder, posebej z negativnimi ligandi  
kvadratno-planarna koordinacija  
↓  
pogosta za elektronsko konfiguracijo  $d^8$ :  
 $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$ , tudi  $\text{Ni}^{2+}$

### Elementi

Vsi so kovine, kovne, s kovinskim sijajem.

Radiji dokaj majhni  $\Rightarrow$  velike gostote  
najgostejša sta Ir in Os ( $\rho = 22.6 \text{ g/cm}^3$ )

Ti atom ima vecji radij od Fe, zato manj gost;  
zaradi mehanske odpornosti in majhne gostote primeren za letala (motor in ogrodje)

Cr najbolj poznan zaradi galvanizacije

Ni tvori s Cr zlitino nikron (60% Ni, 40% Cr);  
elektr. upornost te kovine se s temp. le malo spreminja

Najvec se uporablja elezo

jeklo (elezo + 0.2 - 1.7 % C)

specialna jekla:

- obicajno nerjavece jeklo vsebuje 18 % Cr in 8 % Ni  
- Hadfieldovo jeklo (13 % Mn) - ekstremna trdota  
(bagri, blagajne)

druga jekla

Fe je feromagnetno  $\Rightarrow$  permanentni magneti  
(+ zlitine s Co in Ni)

Cu je odporen proti oksidaciji (edini element prve vrste d-bloka s pozitivnim elektrodnim potencialom), zato se uporablja za zaščitne obloge (na zraku pozeleni: nastane patina bazicnega bakrovega(II) karbonata, sulfata ali klorida); največ se uporablja za električne kable

Cink se uporablja v zlitinah in kot zaščitne prevleke na elezu in jeklu: galvanski nanos, potapljanje v talino cinka ali poškopitev s cinkovo barvo v prahu.

Zlitine bakra

	masni % Cu:	druge kovine:
bron	90 - 95	Sn
medenina	55 - 90	Zn
"srebrni" kovanci	~ 75	Ni
nikljevo srebro	55 - 65	Ni, Zn
Monel	~ 30	Ni

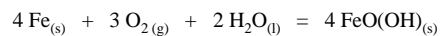
\ za zelo korozivne snovi (npr. F<sub>2</sub>)

#### Kemijske lastnosti elementov d-bloka

Vsi, razen bakra, imajo negativni standardni elektrodni potencial za M<sup>2+</sup>/M

Krom in elezo zaščiti - pasivizira koncentrirana HNO<sub>3</sub>.

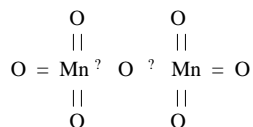
Rja:



Oksidi, hidroksidi in oksokisljine

veliko oksidov

- oksidi kovin z visokimi oksidacijskimi števili so kisli (Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CrO<sub>3</sub>)
- oksidi kovin s srednjimi oksidac. števili so amfoterni (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
- oksidi kovin z nizkimi oksidac. števili so bazicni (MnO)

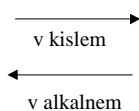
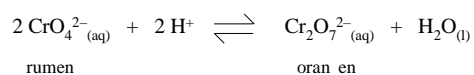


zeleno olje, zmrzne pri **+6°C**;

$\text{CrO}_3$ , temnordeca trdna snov, **tališče 197°C**;

$\text{V}_2\text{O}_5$ , oran norumena trdna snov, **tališče 690°C**;

razlike v tališčih so posledica razlik v strukturi oksidov



-----  
zaradi visokih oksidacijskih števil so ti oksidi mocni oksidanti

$\text{MO}_2$  oksidi

$\text{TiO}_2$  je bel (mineral rutil),

v velikih kolicinah se uporablja kot bel pigment v barvah

$\text{TiO}_2$  talijo z npr.  $\text{BaO} \Rightarrow \text{BaTiO}_3$

keramika, s piezoelektricnimi lastnostmi

$\text{M}_2\text{O}_3$  oksidi

mešani  $\text{M}_3\text{O}_4$  oksidi

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ , magnetit

$\text{MO}$  oksidi

Halogenidi

Hidridi

Hidratizirani ioni

### Koordinacijske spojine

Elementi d-bloka reagirajo kot Lewisove kisline,  
ligandi kot Lewisove baze

enovezni ligandi:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$  --- nevtralni

$\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{ONO}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  
 $\text{CNS}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NC}^-$  --- negativni

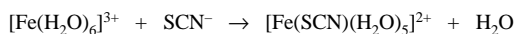
dvovezni: en - etilendiamin  
 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  - oksalatni ion

kelati (gr.: rakove klešče)

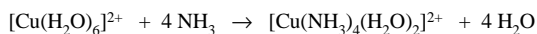
vecvezni:  $\text{Y}^4$ ,  $\text{H}_4\text{Y}$  ... EDTA

Konstanta stabilnosti kompleksnih ionov

Spremembe barve pri nastanku kompleksov

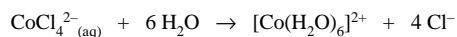


temna, krvavordeca razt.



svetlomodre

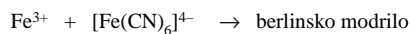
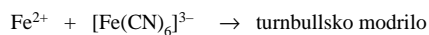
temnomoder



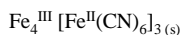
modro

ro nato

barva silikagela v eksikatorju



oboje ista spojina:



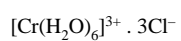
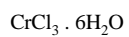
Izomerija

- ionizacijska / ista vrsta liganda je lahko del kationa  
ali del aniona

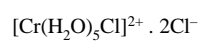
- geometrijska / enaki ligandi imajo razlicno razporeditev okoli  
centralnega atoma

- optična / en kompleksni ion zrcalna slika  
drugemu

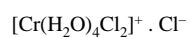
Ionizacijska izomerija:



vijolice



zelen



temno zelen

Geometrijska izomerija:

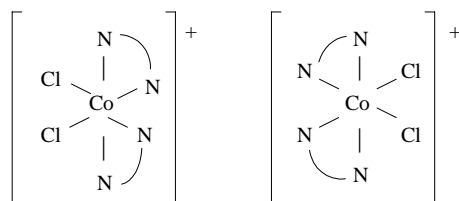


Opticna izomerija:

enantiomeri;

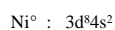
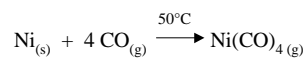
kiralne molekule so optično aktivne,  
rotirajo ravnino polarizirane svetlobe

primer: cis -  $[\text{Co en}_2 \text{Cl}_2]^+$



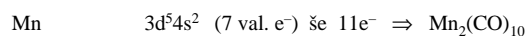
Majhna oksidacijska števila; karbonili

Mondov postopek:  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , za pridobivanje čistega Ni

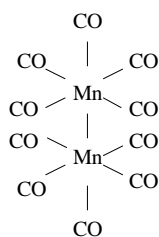


d-blok elementov z vezavo CO molekul dose e  $18e^-$

4s, 4p in 3d podlupine zasedene



Mn — Mn vez, vsak Mn atom po  $1 e^-$



Karbonili so pomembni katalizatorji

npr.  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  kot katalizator pri Fischer-Tropschevi sintezi metanola iz CO in  $\text{H}_2$

Industrijska kemija

Prvih 6 elementov (od Sc do Fe) najdemo predvsem kot okside:

rutil  $\text{TiO}_2$   
ilmenit  $\text{FeTiO}_3$   
kromit  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$   
piroluzit  $\text{MnO}_2$

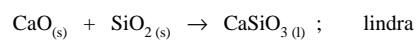
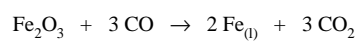
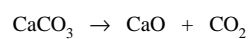
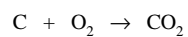
elezo je najbolj razširjen element d-bloka, sicer  
četrti element po razširjenosti v zemeljski skorji:

hematit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   
magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Drugi elementi predvsem v obliki sulfidov:

cinkova svetlica  $\text{ZnS}$   
bakrov pirit  $\text{CuFeS}_2$

Pridobivanje eleza in jekla / na svetu letno ~ 700 mio ton



Surovo elezo vsebuje okrog 4 % ogljika, manjše količine silicija, vepla in fosforja.