

d – prvky (prechodné prvky)

Postavenie v PSP:

d-prvky sa nachádzajú v I.B. – VIII.B skupine PSP (3. – 12.) a v 4. až 7. perióde. Nazývajú sa aj **prechodné prvky**, pretože sa obsadzujú **orbitály *d* v predposlednej sfére** (s výnimkou prvkov 12. skupiny - Zn, Cd, Hg, pretože *d*-orbitály týchto troch prvkov sú úplne obsadené 10 elektrónmi = zaplnené).

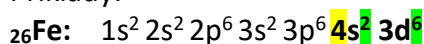
Všetky *d*-prvky patria medzi kovy.

Elektrónová konfigurácia valenčnej vrstvy:

Elektrónová konfigurácia posledných dvoch vrstiev je $ns^{1-2}(n-1)d^{1-10}$ (všetky tieto elektróny sú považované za valenčné v prípade, ak *d*-orbitál nie je obsadený úplne). *n* je hlavné kvantové číslo, tj. číslo periódy, v ktorej sa daný prvok nachádza. Nadobúda hodnoty 4 až 7, počet valenčných e^- určíme teda ako súčet e^- v orbitáloch *ns* a $(n-1)d$.

Charakteristickým znakom elektrónovej konfigurácie atómov *d*-prvkov je, že stabilné sú elektrónové konfigurácie, v ktorých sa orbitály *s* zapĺňajú dvomi elektrónmi a orbitály *d* postupne. Výnimkou sú viaceré atómy, napr. chrómu*, medi**, molybdénu, paládia, striebra, platiny, zlata... Pre atóm chrómu je energeticky výhodnejší stav, ak je v orbitáli 4*s* jeden elektrón a orbitály *d* sú zaplnené do polovice. Pre atóm medi je energeticky výhodnejšia elektrónová konfigurácia, ak *d*-orbitály sú úplne osadené a 4*s*-orbitál obsahuje len jeden elektrón.

Príklady:



umiestnenie železa v PSP: $n = 4$ (4. perióda), počet val. $e^- = 2+6=8 \rightarrow$ VIII.B skupina

* ${}_{24}\text{Cr}: 4s^1 3d^5$ – výnimka, v 4*s* orbitáli je jeden elektrón, *d* orbitál je zaplnený do polovice s maximom nespárených elektrónov, $n = 4$ (4. perióda), počet val. $e^- = 1+5=6 \rightarrow$ VI.B skupina

** ${}_{29}\text{Cu}: 4s^1 3d^{10}$ – výnimka, v 4*s* orbitáli je jeden elektrón, $n = 4$ (4. perióda), počet valenčných $e^- = 1$, keď sa nachádza v I.B skupine (bez *d* elektrónov - v tomto prípade to nie sú valenčné elektróny, lebo *d* orbitál je úplne osadený a jeho e^- netvorí väzby).

${}_{30}\text{Zn}: 4s^2 3d^{10}$ $n=4$ (4. perióda), počet val. $e^- = 2$, skupina II.B (bez *d* e^- rovnako ako pri medi)

Výskyt:

d-prvky sa v prírode vyskytujú často vo forme **oxidov, sulfidov** a ďalších zlúčenín, niektoré aj ako **rýdze**, teda čisté kovy, napr. Au, Pt.

Vlastnosti:

d – prvky majú spoločné vlastnosti nielen v skupinách, ale aj periódach.

Často sa uvádzajú spoločné vlastnosti pre trojice kovov v skupine aj trojice kovov umiestnených v PSP vodorovne vedľa seba, napr. v VIII. B skupine:

- triáda železa (Fe, Co, Ni),
- triáda ľahkých platinových kovov (Ru, Rh, Pd),
- triáda ťažkých platinových kovov (Os, Ir, Pt).

Významné spoločné fyzikálne a chemické vlastnosti *d*-prvkov:

- všetky sú **kovy**;
- pevné skupenstvo – okrem ortuti Hg. Hg má nízku teplotu topenia ($-38,9\text{ }^{\circ}\text{C}$), za bežných podmienok je jediným kvapalným kovom. Je to spôsobené úplne obsadeným orbitálom *d*, podobne ako u zinku a kadmia, kedy sa elektróny *d* orbitálu podieľajú na tvorbe kovovej väzby len málo, tieto prvky sú preto mäkké s nižšou teplotou topenia ako ostatné;
- vysoká hustota a teplota topenia, pretože príťažlivé sily medzi kationmi a voľnými delokalizovanými e^{-} v kovovej väzbe sú veľmi silné, treba dodať vysokú teplotu aby sa toto pôsobenie prerušilo;
- sú tvrdé a vzájomne tvoria zliatiny. Výroba zliatiny zmiešaním dvoch alebo viacerých roztavených kovov umožňuje zlepšovanie fyzikálnych a chemických vlastností pôvodných čistých kovov – väčšia tvrdosť, pevnosť, odolnosť atď.

Medzi známe a bežne používané **zliatiny** patria:

železné ocele a liatina – konštrukčné materiály, strojársky priemysel, súčiastky, nástroje....,

dural - ľahký odolný konštrukčný materiál (Al, Mg, Cu),

bronz – zvony, zbrane, sochy (Cu a Sn),

mosadz – ložiská, súčiastky, hudobné nástroje (Cu a Zn),

alpaka - dekoratívne predmety (Ni, Zn, Cu),

amalgámy - zubné výplne = plomby (Hg + Ag, Cu, Zn), vznikajú zmiešaním kvapalnej Hg s práškovým kovom pri bežnej teplote,

spájka – vodivé spájanie kovov, elektrotechnika (Sn a Pb);

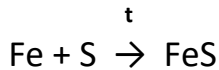
zliatina Pt a Ir – špeciálne odolné lekárske nástroje, šperky

- *d*-prvky sú dobrými elektrickými a tepelnými vodičmi;
- kujné a ťažné;
- lesklé;
- majú nízku elektronegativitu, nízke hodnoty ionizačných energií;
- tvoria kationy – oxidujú sa, preto majú redukčné účinky a dajú sa využiť ako redukčné činidlá;
- majú v zlúčeninách rôzne kladné oxidačné čísla +I až +VIII, čo súvisí s neúplnou obsadenosťou *d* orbitálov – aj elektróny orbitálu *d* môžu tvoriť väzby ;
- ióny a zlúčeniny *d*- prvkov sú farebné. Farebnosť je spôsobená tým, že pohltitím (absorpciou) viditeľného žiarenia – energie zo Slnka dochádza k prechodu *d*-elektrónov medzi energeticky blízkymi hladinami ns a $(n-1)d$. Keď atóm prijme energiu zo Slnka, (svetlo), pritom niektoré farby pohltí.
Výnimky: Cu^{+} , Zn^{2+} , Ag^{+} sú bezfarebné, pretože majú úplne zaplnené *d* orbitály a Sc^{3+} , ktorý má *d* orbitály prázdne.

Farebnosť niektorých iónov:

Cr²⁺ - modrý, Cr³⁺ - zelený, (Cr^{VI}O₄)²⁻ - žltý, (Cr₂^{VI}O₇)²⁻ - oranžový
Mn²⁺ - ružový, Mn⁷⁺ - fialový
Fe²⁺ - zelený, Fe³⁺ - hnedožltý
Cu⁺ - bezfarebný, Cu²⁺ - modrý;

- pri bežnej teplote sú *d*-prvky stále, pri zvýšenej teplote sa priamo zlučujú s nekovmi, najmä s kyslíkom, chlórrom a sírou, napr.:



- prechodné prvky tvoria koordinačné (komplexné) zlúčeniny, v ktorých vystupujú prevažne ako centrálny atóm – príjemca elektrónov do svojich voľných *d* orbitálov;
- mnohé *d*-prvky a ich zlúčeniny sa používajú ako katalyzátory, napr. Pt, Pd, Ni, Fe, V₂O₅;
- niektoré patria medzi biogénne prvky, sú súčasťou enzýmov, vitamínov (Zn, Cu, Co, Fe ...);
- oxidy *d*-prvkov patria medzi zásadotvorné (CuO – nízke oxidačné čísla), amfotérne (MnO₂), aj kyselinotvorné (Mn₂O₇, CrO₃ - vyššie oxidačné čísla).

Výroba:

Výrobou kovov zo zlúčenín - rúd sa zaoberá hutníctvo, pomocou **tepelného rozkladu**, redukciou pôsobením redukčných činidiel a elektrolýzou:

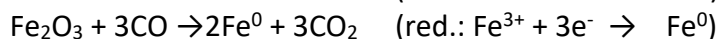
Redukcia z oxidov kovov:

Redukovadlami sú C, CO, Mg, Al - aluminotermia, H₂

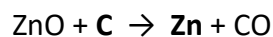
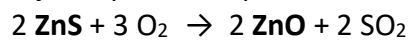
redukcia všeobecne: $\text{M}^{n+} + n \text{e}^- \rightarrow \text{M}^0$

(M = kov z angl. metal, n+ = veľkosť kladného náboja, n e⁻ = počet prijímaných elektrónov)

Napríklad:



V prípade sulfidových rúd, sa tieto najskôr pražením premenia na oxidy a potom pokračuje výroba kovu redukciou oxidu:



Elektrolýza:

Kovy sa pripravujú elektrolýzou vodného roztoku alebo taveniny. Najviac sa vyrába Zn, Cu, Ni, Cr.

Čistý kov sa vylučuje na katóde, kde prebieha redukcia príslušného katiónu.

Katóda: $\text{M}^{n+} + n \text{e}^- \rightarrow \text{M}^0$

Technicky významné d-prvky:

Chróm (VI.B)

- striebrolesklý, veľmi tvrdý kov, reaguje s kyselinou chlorovodíkovou a sírovou. V kyseline dusičnej sa chróm **pasivuje**, pokrýva sa ochrannou vrstvičkou oxidu Cr₂O₃. Na suchom vzduchu je stály a odolný proti korózii.

V zlúčeninách má chróm rôzne oxidačné čísla.

Medzi najznámejšie zlúčeniny patrí:

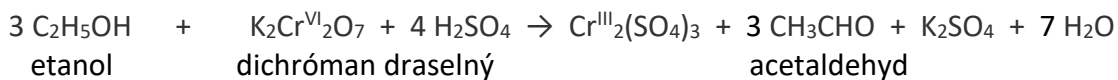
Cr₂O₃ oxid chromitý (minerál chromit) – amfotérny, vo vode nerozpustný.

CrO₃ oxid chrómový - rozpúšťaním oxidu chrómového vzniká kyselina chrómová **H₂CrO₄** s veľmi silnými oxidačnými účinkami, **solí chrómany** M₂CrO₄ a **dichrómany** M₂Cr₂O₇ majú tiež oxidačné vlastnosti.

Reakciou dichrómanu draselného s koncentrovanou kyselinou sírovou sa pripravuje veľmi účinná chromsírová zmes (tzv. kyselina chrómsírová) na čistenie laboratórneho skla.

Zlúčeniny chrómu s oxidačným číslom VI sú toxické, karcinogénne.

Podstatou **detekcie alkoholu** v dychu bola **redukcia dichrómanov (Cr^{VI})** – oranžové sfarbenie, na **chromité** soli – zelené, dichrómany sú redukované vydychovaným etanolom:



Chróm s oxidačným číslom III je pre človeka v nízkych koncentráciách **biogénnym** prvkom.

Zúčastňuje sa na biochemickej premene glukózy, zodpovedá za **udržanie normálnej hladiny glukózy**, cholesterolu a lipoproteínov v krvi, ovplyvňuje syntézu bielkovín, mastných kyselín, nukleových kyselín DNA a RNA. Jeho nedostatok je príčinou vzniku porúch metabolizmu inzulínu. Ióny Cr³⁺ sa v ľudskom organizme nachádzajú vo všetkých tkanivách a tekutinách najmä v obličkách, slezine, nadsemeníkoch a semenníkoch, najväčšie množstvo sa hromadí vo vlasoch. Chróm (vo forme komplexných zlúčenín) je zložkou výživových prípravkov určených na redukciu hmotnosti, pretože **znižuje chuť na sladké**.

Chróm sa vyrába prevažne aluminotermicky alebo redukciou chromitu uhlíkom.

Prídavkom chrómu a niklu do ocele sa získava **nehrdzavejúca oceľ**, ktorá sa vyznačuje vysokou tvrdosťou. Vyrábajú sa z nej príbory, chirurgické nástroje, guľové ložiská.

Chróm sa využíva aj v **galvanizácii** = elektrolytické pokovovanie na pochromovanie kovov tenkou vrstvičkou chrómu.

Farebné zlúčeniny chrómu sa využívajú pri výrobe farbív alebo slúžia ako samotné pigmenty.

Sú to oxid chromitý nazývaný chrómová zeleň a chróman olovnatý známy ako chrómová žltá.

Mangán (VII.B)

- je striebrolesklý, veľmi tvrdý, krehký ťažký kov. Na vlhkom vzduchu oxiduje. V zriedených kyselinách aj zásadách sa rozpúšťa za vzniku vodíka a manganatých solí. V podobe prášku reaguje s vodou. Mangán sa nepasivuje. V zlúčeninách má rôzne oxidačné čísla +I až +VII.

Najvýznamnejšou rudou mangánu je minerál pyroluzit MnO₂, z ktorého sa mangán získava aluminotermicky.

Zo zlúčenín mangánu sú najznámejšie dve zlúčeniny, ktoré sa používajú ako silné **oxidačné**

čínidlá:

Oxid manganičitý, burel MnO_2 - katalyzátor (napr. pri rozklade peroxidu vodíka)

Manganistan draselný, hypermangán KMnO_4 - je tmavofialová kryštalická látka, ktorá sa veľmi dobre rozpúšťa vo vode. Má výrazné dezinfekčné účinky. Vďaka schopnosti redukovať sa a meniť farbu je základnou látkou v oxidačno-redukčnej titračnej metóde analytickej chémie – manganometrii.

Mangán sa používa ako prísada do ocele, čím sa získava tvrdá **mangánová oceľ**.

Význam mangánu pre živé organizmy - **biogénny mikroprvok**. Vyskytuje sa vo všetkých bunkách ľudského organizmu, najviac v bunkách kostí, pečene, pankreasu a obličiek, je súčasťou niektorých enzýmov. Podieľa sa na **normálnej funkcii centrálnej nervovej sústavy** a spolu so železom a meďou je zodpovedný za **správny vývoj buniek**.

Prvky skupiny železa – triáda železa (VIII.B)

Triádu železa tvoria prvky 4. periódy, patria medzi neušľachtilé kovy

Železo – Fe, lat. Ferrum

Nikel – Ni, lat. Niccolum – toxický prvok, býval bežne súčasťou bižutérie, čistiacich prostriedkov - spôsobuje napr. kontaktné alergie, je používaný ako súčasť zliatin a na pokovovanie

Kobalt – Co, lat. Cobaltum – striebrolesklý, na vzduchu stály, biogénny mikroprvok, súčasť vitamínu kyanokobalamínu B_{12} . Rádioaktívny izotop kobaltu (γ -žiarič) sa využíva pri liečbe rakoviny.

Železo

Výskyt: je po kyslíku, kremíku a hliníku štvrtým najrozšírenejším prvkom zemskej kôry a najrozšírenejším prechodným prvkom. Nezlúčené železo sa v prírode vyskytuje minimálne, čisté je len z meteoritov. Roztavené železo spolu s niklom tvoria zemské jadro. Vyskytuje sa predovšetkým vo forme oxidov a uhličitanov.

Minerály železa:

Fe_2O_3 – hematit (= krveľ)

Fe_3O_4 – magnetit (= magnetovec, oxid železnato-železitý, píše sa aj $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ – limonit (hnedel)

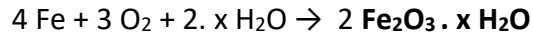
FeCO_3 – siderit (= ocieľok)

FeS_2 - pyrit (= disulfid železa)

Vlastnosti Fe:

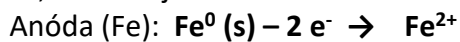
- tvrdý čiernosivý kov, v čistom stave je striebrobiely a mäkký prvok, s vysokou teplotou topenia, **feromagnetický** (= dá sa magnetizovať). Význam má tzv. technické železo.
- je neušľachtilý kov - v rade napätia kovov je naľavo od vodíka a **reaguje s kyselinami** za vzniku železnatých solí a vodíka (Na, Mg, Al, Zn, **Fe**, Pb, **H**, Cu, Hg, Ag, Au, Pt).
- pri bežnej teplote je železo málo reaktívne, **za zvýšenej teploty reaguje** s mnohými prvkami, napr. chlóróm, kyslíkom, sírou.

- s alkalickými hydroxidmi železo nereaguje. V koncentrovanej kyseline sírovej aj dusičnej sa železo **pasivuje**.
- pri styku s vlhkým vzduchom (obsahujúcom kyslík, vodu, ďalšie chemické látky) železo podlieha **korózii (chemickej)** do hĺbky – oxiduje za vzniku **hrdze**, tj. hydratovaného oxidu železitého:



Pozn.:

Korózia môže byť aj **elektrochemická** – voda sa stane na povrchu kovu vodivým elektrolytom, pretože obsahuje aj ióny ďalších látok - rozpustených vo vzduchu, tj. napr. kyseliny vzniknuté z pôvodne plynných oxidov NO_x, CO₂, SO₃ znečisťujúcich vzduch alebo rozpustený NaCl z posypu ciest v zime. Spracované technické železo obsahuje uhlík - ten sa stane katódou, kde sa redukuje vzdušný kyslík pôsobením vody na hydroxidové anióny OH⁻. Železo sa správa ako anóda, na ktorej nastane oxidácia a železo sa zoxiduje na železnaté katióny:



Ióny Fe²⁺ oxidujú ďalej vo vode pôsobením kyslíka na Fe³⁺ a potom sú zložkami hrdze aj Fe(OH)₃ a hydroxid-oxid železitý FeO(OH).

Proti korózii sa železo chráni nátermi, pasiváciou v koncentrovaných kyselinách a galvanizáciou, napr. poniklovaním alebo pozinkovaním pomocou elektrolýzy.

- železo sa vyskytuje **v zlúčeninách** s oxidačným stupňom **+II** alebo **+III**. Stabilnejšie sú zlúčeniny s atómom železa s oxidačným číslom III. Laboratórne pripravované soli železany (Fe^{VI}) sa začínajú využívať na účinné čistenie vody.
- väzby železa v zlúčeninách sú najčastejšie kovalentné, príp. koordinačné.

Ďalšie zlúčeniny železa:

Fe(OH)₃ – hnedá zrazenina, ktorá vzniká na vzduchu z **Fe(OH)₂** - to je biela zrazenina.

FeCl₃ – používa sa ako moridlo a v organických syntézach ako katalyzátor (patrí medzi Lewisove kyseliny).

FeS – čierna zrazenina, nerozpustná vo vode.

FeO – čierna práškovitá látka, oxid železnatý vzniká ako medziprodukt pri výrobe železa. Nie je stabilný a pri nižších teplotách disproportionuje na oxid železnato-železitý Fe₃O₄ a železo.

Fe₂O₃ – červená látka, ktorá sa používa ako pigment.

Fe₃O₄ – podvojný oxid železnato-železitý

FeSO₄ · 7 H₂O – zelená skalica, používa sa na výrobu pigmentov.

K₄[Fe^{II}(CN)₆] = hexakynoželeznatan tetrdraselný, žltá krvná soľ a **K₃[Fe^{III}(CN)₆]** – hexakynoželezitan tridraselný, červená krvná soľ - sú jedovaté. Používajú sa najmä v analytickej chémii a pri výrobe farbív.

Biologický význam Fe:

Železo je dôležitý biogénny makroprvok, je súčasťou molekúl hemoglobínu, myoglobínu a iných biologicky významných látok. Hemoglobín je červené krvné farbivo, nachádza sa v červených krvinkách (erythrocytoch). Zabezpečuje prenos kyslíka z pľúc do tkanív. Nedostatok železa sa prejavuje chudokrvnosťou (anémiou). Hlavným zdrojom železa v potrave sú vnútornosti (pečeň, srdce), mäso, strukoviny – fazuľa, šošovica, hrach, cícer, listová zelenina

a paradajky. Na vstrebávanie železa do organizmu (vo forme železnej soli) je súčasne potrebný príjem vitamínu C. Odporúčaný denný príjem železa v potrave je 1 mg.

Použitie železa: konštrukčné materiály, strojársky priemysel, súčiastky, nástroje...

Výroba železa a ocele

Železo sa vyrába vo vysokých peciach z rúd železa redukciou jeho oxidov uhlíkom alebo oxidom uhoľnatým pri vysokých teplotách. Rudy sa pred spracovaním vo vysokej peci upravujú – najskôr sa **drvia**, následným **pražením** sa premieňajú na oxidy a zbavujú vody a síry. Na dosiahnutie požadovaného obsahu železa a hospodárnej prevádzky vysokej pece sa miešajú rôzne rudy – tento proces spolu s drvením sa nazýva **homogenizácia**.

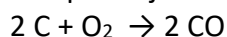
Proces výroby železa prebieha vo **vysokých peciach**, s výškou niekoľko desiatok metrov.

Hlavné deje (obr. – pozri nižšie):

Vysoká pec sa **zhora** cez otvory sadzobne **plní rudou, koksom a vápencom**. Vápenec slúži ako **troskotvorná prísada** zabraňujúca spätnej oxidácii vyredukovaného železa. Táto zmes postupne klesá, vysušuje sa. Vápenec CaCO_3 sa v rozmedzí teplôt $500^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$ rozkladá na $\text{CaO} + \text{CO}_2$, pričom CO_2 sa redukuje koksom na oxid uhoľnatý: $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2 \text{CO}$.

Prebytočné plyny sú tiež odvádzané otvormi v hornej časti pece.

Do spodnej časti pece sa vháňa horúci vzduch, ktorým sa oxiduje koks oxiduje na CO:

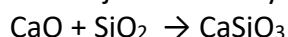


Oxid uhoľnatý tu vzniká pri spaľovaní koksu za nedostatočného prístupu vzduchu.

Koks a CO redukujú z rudy surové pórovité **železo**, ktoré sa taví a hromadí v spodnej časti vysokej pece. Najväčšie množstvo surového železa vzniká v spodnej časti vysokej pece pri vysokej teplote okolo $1800^\circ\text{C} - 2300^\circ\text{C}$. Dochádza k priamej redukcii oxidu železnateho uhlíkom. V tejto zóne tiež dochádza k prenikaniu uhlíka do železa.

Na povrchu železa sa usádza tzv. troska - má menšiu hustotu ako železo a chráni ho pred oxidáciou vháňaným horúcim vzduchom.

Troska je zmes rôznych látok a nečistôt z rudy, najmä kremičitanu vápenatého:



a využíva sa v stavebníctve na výrobu tvárnic a cementu.

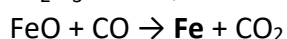
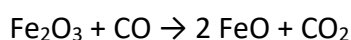
(nečistoty a prímiesy rúd a ďalších troskotvorných prísad, (napr. piesok SiO_2) sa označujú ako hlušina).

Surové roztavené železo sa **vypúšťa** otvorom v spodnej časti pece tzv. **odpichom**, troska sa vypúšťa otvorom umiestneným vyššie.

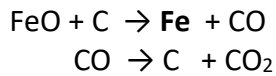
Vo vysokej peci prebieha:

1. Nepriama redukcia oxidom uhoľnatým,

- prebieha v strednej časti pece, v teplotnom pásme okolo 900°C :



2. Priama redukcia uhlíkom, ktorý je prítomný vo forme koksu - paliva (a vzniká tiež tepelným rozkladom CO na uhlík a oxid uhličitý),
- prebieha v spodnej časti pece, pri vysokých teplotách okolo 1500° C:



- môže prebiehať tiež priama redukcia: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{CO}$ (a ďalšie reakcie)

Priamou redukciou sa vyrobí podstatná časť Fe. Surové železo obsahuje uhlík, je tvrdé, krehké, a nie je kujné. Jeho skujňovaním sa vyrába oceľ.

Výroba ocele

Po tom ako sa železo skujňovaním v elektrických peciach alebo konvertoroch*** zbaví nečistôt a prímiesí (C – grafitu, Fe₃C – cementitu, P, Si, S, Mn...), sa zo železa vyrába oceľ.

Z časti surového Fe sa vyrobí **liatina** – veľmi tvrdá, krehká, tá obsahuje 2 – 4% C, použitie napr. na radiátory, krby, kotle...

Väčšina surového Fe sa spracuje na oceľ s obsahom uhlíka menej ako 1,7% = kujné železo. Vlastnosti a druh ocele závisia od prímiesí.

Príklady druhov ocele:

nerezová oceľ – Fe, Cr, C (0,4%), Ni – používa sa v potravinárstve, pri výrobe chirurgických nástrojov

vanádová oceľ – Fe, V, C (1%) – využíva sa v automobilovom priemysle

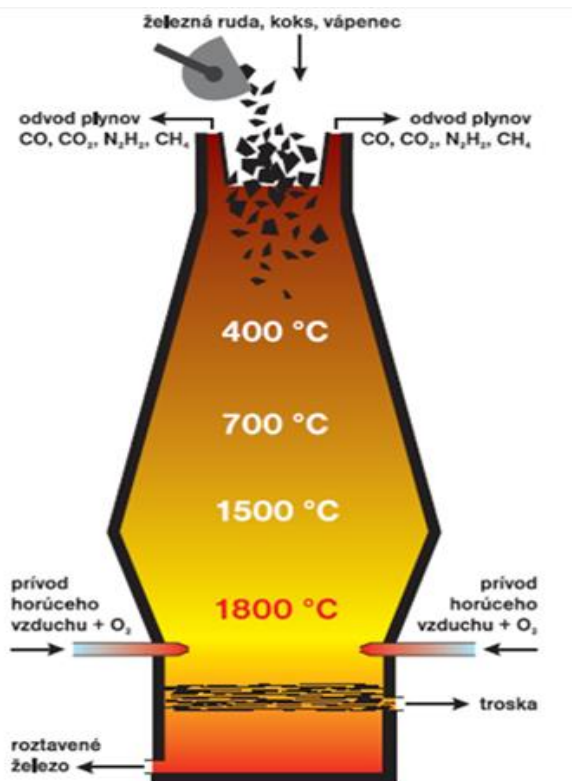
pružinová oceľ – Fe, Cr, C (0,4%) – na výrobu pružín, žiletiek

titánové ocele – Fe, Ti, ďalej môžu obsahovať napr. Zr, Cr, Mn, Sn, Ni, V, Mo, Al – implantáty, nástroje, šperky, konštrukcie ponoriek

chirurgická oceľ - C, Mo, Ni – lekárske nástroje, šperky

*** Základnou požiadavkou pri výrobe ocele je odstrániť zo železa uhlík. Tzv. Bessemerov spôsob výroby je založený na vháňaní čistého kyslíka do roztaveného železa v zariadení nazývanom konvertor. Pri vysokej teplote taveniny dôjde k oxidácii prítomného grafitového uhlíka na plynné oxidy, ktoré z taveniny vyprchajú.

obr.: schéma vysokej pece:



zdroj: Chémia, učebnica pre 2.roč. gymnázia, 2012 str. 77, obr. 3.5

linky: video výroba Fe, ocele:

<https://www.youtube.com/watch?v=b3BOMfH7Dbc>

<https://www.youtube.com/watch?v=U3faQfmOPzA>

Prvky skupiny medi (I.B)

Prvky jedenástej skupiny, tieto kovy patria medzi ušľachtilé kovy.

Meď – Cu, lat. Cuprum

Striebro – Ag, lat. Argentum

Zlato – Au, lat. Aurum

Výskyt

V zemskej kôre sa nachádzajú v rýdze alebo v zlúčeninách:

minerály:

CuFeS₂ – chalkopyrit, CuS – kovelín, Cu₂S - chalkozín

Cu₂O - kuprit,

Ag₂S - argentit,

syvanit (telurid zlata a striebra), Cu₂CO₃(OH)₂ – malachit, Cu₃(CO₃)₂(OH)₂ - azurit

Vlastnosti prvkov skupiny medi

- sú ťažné, kujné, vysoko tepelné aj elektricky vodivé;
- meď má sfarbenie do červena, striebro do biela, zlato do žltá;
- zvyčajne majú oxidačné čísla – meď +I, +II, striebro +I, zlato +I, +III;
- sú pomerne stabilné a málo reaktívne;
- reaktivita klesá so stúpajúcim protónovým číslom Z;
- rozpúšťajú sa a reagujú s roztokmi látok so silnými oxidačnými účinkami, zlato iba v lúčavke kráľovskej = zmes HNO_3 a HCl v pomere 1:3;
- meď sa na vzduchu pokrýva tenkou vrstvičkou zelenej medenky = dihydroxid-uhlíčitanu dimeďnatého $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$;
- s kyslíkom tvorí meď **oxid meďný Cu_2O** (červený) a **oxid meďnatý CuO** (čierny), nerozpustné vo vode;
- meďnaté soli kyslíkatých kyselín sú vo vode dobre rozpustné, tvoria modré až modrozelené roztoky (obsahujú komplexné tetraakvamedňaté katióny $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$). Rozpustné meďnaté zlúčeniny sú toxické – letálna (= smrteľná) dávka pre človeka je cca 10 g. Najznámejšou soľou je **modrá skalica** = pentahydrát síranu meďnatého **$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$** . Bezvodý síran meďnatý je biela kryštalická látka, silne hygroskopická. Môžeme ju získať jednoducho – dehydratáciou modrej skalice (odparením vody). Pohlčovaním vzdušnej vlhkosti bezvodý síran meďnatý modrie. Modrá skalica má veľký technický význam, používa sa v galvanotechnike, na prípravu iných meďnatých zlúčenín, v poľnohospodárstve ako **fungicíd** a v medicíne ako antiseptikum.
- meď je **biogénnym** mikroprvkom, je **súčasťou enzýmov** - napríklad enzýmu nevyhnutného na tvorbu melanínu (pigment kože a vlasov), vyskytuje sa predovšetkým v pečeni, kostiach a krvi. Najvýznamnejšou biochemickou funkciou medi je jej účasť na tvorbe hemoglobínu. Nedostatok medi môže vyvolať poruchy plodnosti a anémiu (organizmus stráca schopnosť absorbovať Fe z potravy).

Výroba

Cu – pražením chalkopyritu

Ag – získava sa z rúd odlučovaním – vháňaním kyslíka do taveniny

Au – kyanidovým spôsobom – ide o redukciu neušľachtilým kovom z kyanozlatných komplexov – vysoká záťaž životného prostredia.

Použitie

Au – klenotníctvo – 14-karátové zlato, tj. w (Au) = 58,5 %, 100% zlato má 24 karátov, pozlacovanie, zubné lekárstvo, krytie peňažnej meny, niektoré zlúčeniny zlata sa využívajú ako liečivá na reumatické ochorenia, rádioaktívny izotop ^{198}Au sa používa pri diagnostike mozgových nádorov.

Ag – výroba fotografických materiálov, šperkov, v elektrotechnike, v medicíne – koloidné striebro má bakteriostatické účinky, súčasť krémov na popáleniny, striebro má zo všetkých kovov najvyššiu elektrickú a tepelnú vodivosť.

Cu – v elektrotechnike, výroba katalyzátorov, zliatin – mincový kov (Cu + Ni), bronz (Cu + Sn), mosadz (Cu + Zn).

Prvky skupiny zinku (II.B)

Neušľachtilé kovy – zinok Zn (lat. Zincum) a kadmium Cd (lat. Cadmium)

Ušľachtilý kov – ortuť Hg (lat. Hydrargyrum)

Výskyt

Zinok sa v prírode vyskytuje vo forme kremičitanov alebo sulfidov, napríklad: **ZnS – sfalerit**. Kadmium sa nachádza v rudách spolu so zinkom. Ortuť sa v prírode zriedkavo vyskytuje rýdza. Je súčasťou minerálu **HgS – cinabarit (rumelka)**.

Vlastnosti

Prvky skupiny zinku sú striebrolesklé kovy, ktoré majú pomerne nízku teplotu topenia. V zlúčeninách majú oxidačné číslo +II, ortuť aj +I. Orbitály $(n-1)d$ sú úplne obsadené, nepodieľajú sa na vzniku väzieb, na valenčnej vrstve ns majú 2 elektróny.

Ortuť sa rozpúšťa iba v oxidujúcich kyselinách, nevytesňuje z nich vodík. Zinok a kadmium reagujú s neoxidujúcimi kyselinami za vzniku vodíka.

Kadmium podobne ako zinok na vzduchu oxiduje a pokrýva sa tenkou vrstvou oxidov.

Jeho zlúčeniny sú **karcinogénne a veľmi jedovaté** pre všetky bunky. Cd v potrave pochádza z fosfátových hnojív, do prostredia sa uvoľňuje aj z kovohutí, spaľovaním nekvalitného uhlia a z cigaretového dymu.

Ortuť je pri normálnych podmienkach **kvapalná** látka, **jedovatá**, rovnako jej zlúčeniny a hlavne jej pary. Hromadí sa v obličkách, inhibuje enzýmy s tiolovými -SH skupinami, pôsobí ako tzv. mitotický jed. Patrí spolu s kadmiumom medzi najnebezpečnejšie priemyselné škodliviny.

Je odolná voči vzdušnému kyslíku.

Zlúčeniny:

Chlorid ortuťnatý $HgCl_2$ (sublimát) – rozpustný vo vode, poškodzuje črevnú sliznicu a obličky, sublimuje.

Chlorid ortuťný Hg_2Cl_2 (kalomel) – biely, nerozpustný vo vode, nie je jedovatý, používa sa do mastí v dermatológii.

Zinok je neušľachtilý kov, pomerne mäkký. Na vzduchu oxiduje a pokrýva sa tenkou vrstvou oxidov.

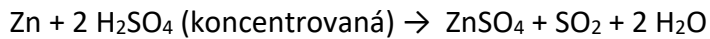
Zinok je v po železe druhým najvýznamnejším biogénnym d-prvkom. Telo dospelého človeka obsahuje v priemere 2 g zinku. Nachádza sa vo svaloch, koži, vlasoch, nechtoch, kostiach. Značné množstvo zinku obsahuje krv. Zinok má funkcie pri syntéze nukleových kyselín, bielkovín, imunologické, endokrinné, zmyslové a neurologické funkcie. Zasahuje do bunkového rastu, je významnou zložkou látok zodpovedných za stabilizáciu membrán a je **súčasťou** mnohých **enzýmov**.

K najvýznamnejším zlúčeninám zinku patrí oxid zinočnatý ZnO, ktorý je východiskovou látkou prípravy ďalších zlúčenín zinku a **biela skalica $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$** (heptahydrát síranu zinočnatého). Zinočnaté zlúčeniny sú tiež vo väčšom množstve toxické, podobne ako meďnaté.

V neoxidujúcich kyselinách alebo v zriedených roztokoch oxidujúcich kyselín Zn reaguje za vzniku vodíka:



V koncentrovaných roztokoch oxidujúcich kyselín prebieha jeho rozpúšťanie bez vzniku vodíka:



Výroba

Zinok vyrábame pražením sfaleritu. Najprv takto získame ZnO, ktorý redukuje uhlíkom na zinok. Zinok môžeme vyrobiť aj elektrolýzou. Podobne aj kadmium vyrábame elektrolýzou a ortuť sa vyrába z rumelky (HgS) pražením alebo reakciou so železom.

Použitie

Zinok sa používa predovšetkým na výrobu zliatin (mosadz), suchých **galvanických článkov** (batérií), na galvanické pokovovanie – oceľové plechy sa často **pozinkovávajú**. Zn sa využíva aj ako redukčné činidlo, biely prášok ZnO slúži ako farbivo (= **zinková beloba**) a súčasť zásypov, púdrov a krémov v **kožnom lekárstve**.

Kadmium, podobne ako zinok slúži na pokovovanie (chráni pred koróziou), pri výrobe galvanických článkov, akumulátorov, kadmiové tyče v jadrových reaktoroch pohlcujú neutróny, regulujú sa tak štiepne reakcie.

Ortuť sa využíva ako náplň do teplomerov, tlakomerov, na výrobu ortuťových lúčových elektród, na prípravu liečiv a na prípravu amalgámov (pozri zliatiny vyššie).