

Triáda železa

Fe železo	Co kobalt	Ni nikl
Ru ruthenium	Rh rhodium	Pd palladium
Os osmium	Ir iridium	Pt platina

Prvek	Značka	Rok objevení	Objevitel	Protonové číslo	Možná oxidační čísla
Železo	Fe	4480 př. n. l.	neznámý	26	+2; +3
Kobalt	Co	1735	Georg Brandt	27	+2; +3
Nikl	Ni	1751	Axel Fredrik Cronstedt	28	+2; +3
Ruthenium	Ru	1844	Karl Karlovič Klaus	44	+2; +4
Rhodium	Rh	1804	William Hyde Wollaston	45	+2; +3; +4
Palladium	Pd	1803	William Hyde Wollaston	46	+2; +4
Osmium	Os	1803	Smithson Tennant	76	+2; +3; +4; +6; +8
Iridium	Ir	1803	Smithsin Tennant	77	+2; +3; +4; +6
Platina	Pt	1735	Antonio de Ulloa	78	+2; +4

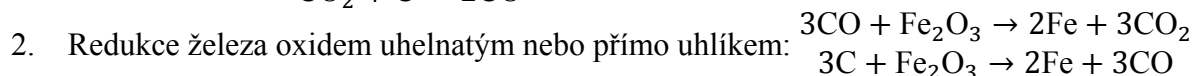
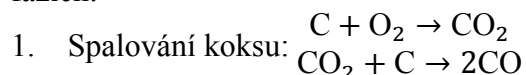
Prvky triády železa mají kovový charakter vazby. Jsou obtížně tavitelné a málo těkavé. Ve sloučeninách vykazují proměnné oxidační stavy a jsou typickými představiteli přechodných kovů. Žádný z trojice prvků (Fe, Co, Ni) není schopen dosáhnout maximálního oxidačního stavu, který vyplývá z postavení v osmé skupině. Sloučeniny těchto kovů jsou vesměs kovalentní, barevné, v řadě případů obsahují nepárové elektrony a proto jsou paramagnetické. Atomy železa, kobaltu a niklu v kladném oxidačním stavu mají sklony vytvářet velmi stálé komplexní sloučeniny. V přírodě se tyto prvky vyskytují v ložiskách, takže jsou dobře dostupné. Nejdostupnější je železo a to má i největší technický význam.

Železo

Železo má oxidační stavy II a III. U oxidačního stavu II tvoří sice stálé sloučeniny, které ale snadno podléhají oxidaci vzdušným kyslíkem. U komplexních částic se středovými atomy Fe^{III} je tomu naopak, tyto sloučeniny jsou silná oxidovadla, takže se ochotně redukují na stálejší komplexy Fe^{II} . Čisté železo je měkký, kujný kov. Železo není ušlechtilý kov a v kyselinách se rozpouští za vývoje vodíku a železnatých solí. Železité soli se tvoří v přítomnosti kyslíku nebo při rozpuštění v oxidujících kyselinách. Železo na vzduchu podléhá působení vzdušného kyslíku a vlhkosti a rezaví.

Výroba:

Železo se vyrábí spalováním železných rud ve vysoké peci, za vysokých teplot. Probíhá ve dvou fázích:



Sloučeniny:

S kyslíkem → oxidy (FeO, Fe₂O₃).

→ hydroxidy (Fe(OH)₂, Fe(OH)₃).

S halogeny → halogenidy (FeI₃).

Se sírou → sulfidy (FeS, FeS₂).

S uhlíkem → karbidy (Fe₃C – karbid triželeza).

S dusíkem → nitridy (Fe₂N, Fe₄N).

Železo v oxidačních stavech II a III velmi ochotně vytváří komplexní sloučeniny. V komplexních sloučeninách jsou nejběžnější oktaedrické komplexy s koordinačním číslem 6. Při tvorbě komplexních částic se nejvíce uplatňují tyto ligandy: CN⁻, SCN⁻, NO⁺, NO₂⁻, H₂O, CO, SO₃²⁻, Cl⁻, F⁻ a Br⁻.

Využití:

V technické praxi se uplatňují především oxidy železa.

Fe₂O₃ Pigment;
komponenta při výrobě ferritů;
leštící prostředek pro úpravu povrchů materiálu;
mírné oxidovadlo;
katalyzátor;
výroba velmi čistého železa.

Fe₃O₄ Výroba elektrod;
mírné oxidovadlo;
katalyzátor;
výroba velmi čistého železa.

Fe(OH)₃ Čiření vody;
výroba dalších sloučenin železa.

V chemické praxi mají velký význam soli železnaté i železité. Z komplexních sloučenin jsou významné kyanokomplexy, především hexakvanoželeznan draselný.

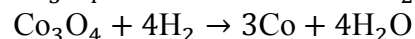
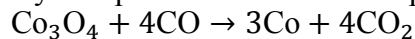
Kobalt

Kobalt dosahuje oxidačních stavů II a III. Oxidační stav II je u kobaltu častější a stabilnější u nekomplexních sloučenin. Oxidační stav III je stabilnější u komplexních sloučenin.

V porovnání s elementárním železem je kobalt ušlechtilější kov. Kobalt je stálý i na vzduchu. Reakce kobaltu s kyslíkem i nekovy probíhá pouze za vyšších teplot. Kobalt je těžkovitelný a mechanicky velmi pevný kov.

Výroba:

Výroba práškového kobaltu se provádí redukcí oxidem uhelnatým nebo vodíkem.



Sloučeniny:

S kyslíkem → oxidy (CoO, Co₂O₃).

→ hydroxidy (Co(OH)₂, Co(OH)₃).

S halogeny → halogenidy (CoF₃, CoF₂).

Sulfidy, karbidy a nitridy se odvozují od oxidačního stavu II.

Karbonyly → [Co₂(CO)₈], [Co₄(CO)₁₂], [Co₆(CO)₁₆].

Kobalt s oxidačními stavy II a III se velmi ochotně stávají středovými atomy komplexních sloučenin. Nejčastější ligandy jsou CN⁻, SCN⁻, NH₃, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₂, H₂O, OH⁻, C₂O₄²⁻, CO₃²⁻.

Využití:

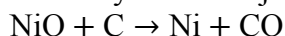
Technické využití kobaltu není moc rozsáhlé. Elementární kobalt je složkou některých tvrdých a tepelně odolných slitin. Některé komplexní sloučeniny se využívají v analytické chemii.

Nikl

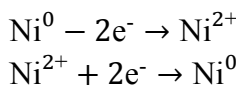
Vyskytuje se hlavně v oxidačním stavu II a to v jednoduchých i komplexních sloučeninách. Nikl je ušlechtlejším kovem než je železo. Nikl na vlhkém vzduchu nekoroduje, což se využívá při ochraně kovů před korozí, tzv. poniklování. Nikl je rozpustný v kyselinách. Reaguje s některými nekovy. Nikl je velmi málo těkavý kov, který se obtížně tavi.

Výroba:

Při výrobě niklu záleží na použité rudě, ale v konečné fázi se většinou získá oxid nikelnatý. Oxid nikelnatý se redukuje koksem za vzniku elementárního niklu.



Vzniklý nikl není čistý, proto se přečišťuje elektrolýzou.



Sloučeniny:

S kyslíkem → oxidy (NiO).

→ hydroxidy (Ni(OH)₂).

Halogenidy, sulfidy a karbidy se odvozují od jeho oxidačního stavu II.

Nikl v oxidačním stupni II také tvoří některé komplexní sloučeniny a nejčastějšími ligandy jsou NH₃, CN⁻, H₂O, SCN⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻ a NO₂⁻.

Nikl tvoří nikelnaté soli.

Využití:

Ni elementární Výroba speciálních slitin (elektrotechnický a potravinářský průmysl).

Ni práškový Katalyzátor při hydrogenaci tuků.

NiSO₄ Niklovací lázně;
výchozí látka pro výrobu většiny katalyzátorů obsahujících nikl.

Ruthenium, osmium, rhodium, iridium, palladium a platina patří mezi platinové kovy.

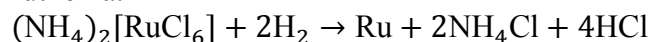
Ruthenium a Osmium

Tyto dva prvky jsou si chemicky velmi blízké, proto jsou v jedné kapitole. Oba prvky mohou

dosáhnout kladného oxidačního stavu VIII a sloučeniny při tomto oxidačním stavu jsou stále. Dobrou stabilitu vykazují i oxidační stavy VI a IV.

Výroba Ruthenia:

Pro průmyslovou výrobu ruthenia se používají anodové kaly, které se upraví a výsledně se z nich dostane hexachlororutheničitan amonný, který se redukuje vodíkem za vzniku práškového ruthenia.



Výroba Osmia:

Nejdůležitějším zdrojem osmia jsou odpadní anodové kaly po elektrolytické rafinaci niklu a mědi. Kaly se nejprve podrobí působení kyseliny sírové, selen a tellur přejdou do roztoku. Následuje oxidace působením peroxidu sodného a rozpouštění v lučavce královské.

Jednotlivé rozpouštěné kovy, palladium, stříbro a zlato se separují selektivní extrakcí pomocí organických rozpouštědel, v nerozpustném zbytku zůstane osmium, iridium a ruthenium.

Nerozpustný zbytek se podrobí oxidaci oxidem sodným, iridium nereaguje, osmium a ruthenium tvoří ve vodě rozpustné sloučeniny. Z roztoku se poté působením chloridu amonného vysráží ruthenium ve formě hexachlororutheničitanu amonného $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$.

Z roztoku se poté oddestiluje osmium ve formě těkavého oxidu osmičelého. Kovové práškovité nebo houbovité osmium se získává redukcí oxidu osmičelého působením vodíku.

Sloučeniny:

S kyslíkem \rightarrow oxidy (RuO_2 , RuO_4 , OsO_2 , OsO_4).

Halogenidy a sulfidy jsou u ruthenia v oxidačním stavu III, IV a V, zatímco u osmia jsou v oxidačním stavu II, III, IV, VI a VIII.

Ruthenium i osmium v oxidačním stavu II, III a IV také tvoří některé komplexní sloučeniny.

Oxoanionty: Ruthenium – ruthenany (RuO_4^{2-}) a ruthenistany (RuO_4^-).

Osmium – osmiany.

Využití:

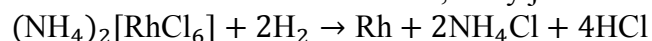
Ruthenium i osmium v elementárním stavu a jejich sloučeniny se používají při katalýze, jak anorganické, tak organické.

Rhodium a Iridium

Tyto dva prvky jsou opět chemicky velmi podobné. Oxidační stav rhodia je III. Iridium má oxidační stav III a IV. Oxidační stavy II, 0 a -I u obou prvků jsou jen omezeně stálé u některých komplexních sloučenin.

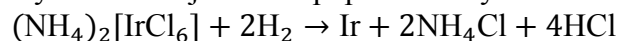
Výroba Rhodia:

Rhodium se získává z platinových rud, které jsou postupně upravovány až na vznik hexachlororhodičitanu amonného, který je redukován vodíkem.



Výroba Iridia:

Výroba iridia je slovně popsána ve výrobě osmia.



Sloučeniny:

S kyslíkem \rightarrow oxidy (Rh_2O_3 , Ir_2O_3 , IrO_2).

S halogeny → halogenidy (RhCl_3 , IrCl_3 , IrCl_4 , IrF_6).

Rhodium a Iridium tvoří aniontové komplexní sloučeniny. Nejčastějšími ligandy jsou Cl^- , CN^- , NO_2^- , SO_4^{2-} a SO_3^{2-} .

Využití:

Technický význam rhodia a iridia není moc velký, protože tyto dva prvky nejsou moc rozšířené v přírodě. Rhodium a slitiny rhodia s platinou se uplatňují v chemické katalýze. Čisté rhodium se uplatňuje v elektrotechnice, ale pouze v malé míře. Iridium v elementární formě a slitiny iridia s dalšími platinovými kovy slouží jako mechanicky i chemicky vysoce rezistentní materiál.

Palladium a Platina

Pro palladium ani platinu není charakteristické dosahovat vyšších kladných oxidačních stavů. Jejich valenční sféry mají konfiguraci elektronové osmnáctky, která je stabilní elektornovou konfigurací. Oba prvky jsou proto velmi ušlechtilé kovy a velmi neochotně tvoří sloučeniny. Nejčastější oxidační stav palladia je II a v koordinačních sloučeninách IV. Pro platinu jsou nejčastější oxidační stavy II a IV. Pro vznik nějaké sloučeniny se musí oboum prvkům nějak pomoci, buď zvýšením teploty nebo tlaku a nebo přidáním katalyzátoru. Tyto možnosti se mohou i kombinovat.

Výroba Palladia:

Nejvíce palladia se získává z anodových vod, ze kterých se převádí na rozpustné komplexní sloučeniny. Tyto sloučeniny se dále redukují vodíkem. Výroba je stejná jako u ruthenia.

Výroby Platiny:

Výroba platiny se provádí působením horké lučavky královské na jemně mletou rudu. V nerozpustném zbytku zůstane osmium a iridium všechny ostatní kovy se rozpustí. Z roztoku se působením $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vysráží rozpuštěné kovy s výjimkou platiny a části palladia. Roztok se odpaří do sucha a zbytek se žihá za vzniku houbové platiny, která se po promytí kyselinou chlorovodíkovou v žáru lisuje na kovovou surovou platinu.

Sloučeniny:

S kyslíkem → oxidy (PdO , PtO , Pt_2O_3 , PtO_2).

S halogeny → halogenidy – u palladia jsou odvozovány od oxidačního stavu II a u platiny jsou odvozovány od oxidačního stavu II a IV.

Výrazná schopnost palladia i platiny je tvořit komplexní sloučeniny. U komplexních sloučenin je nejčastější oxidační stav II. Vzniklé komplexní sloučeniny mohou být kationty, anionty i nenabitě částice. Nejčastějšími ligandy jsou Cl^- , Br^- , NH_3 , pyridin, aminy, anionty NO_2^- a CN^- . Velmi rozsáhlá je skupina komplexů s donorově nespécifikovanými ligandy (molekulami ethenu, dienů, alkyňů, oxidu uhelnatého, substituovaného fosfanu nebo arsenu).

Využití:

Platina elementární Věda a technika (odolnost vůči kyselinám).

Platina kovová Katalyzátor.

Palladium Katalyzátor (i když není dostatečně odolný).

Použité zdroje

JANČÁŘ, Luděk. *Periodická soustava prvků*. 1. vyd. Brno: Masarykova univerzita, 2013, 154 s. ISBN 9788021066212.

KLIKORKA, Jiří, Jiří VOTINSKÝ a Bohumil HÁJEK. *Obecná a anorganická chemie*. 3. nezm. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1981, 2 sv.

Výroba železa. *ZSchemie.euweb.cz* [online]. -: -, -, - [cit. 2015-11-30]. Dostupné z: <http://www.zschemie.euweb.cz/zelezo/zelezo3.html>

Kobalt. *Prvky.com* [online]. -: -, 2012, 2009-2015 [cit. 2015-11-30]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/27.html>