MASARYKOVA UNIVERZITA

PEDAGOGICKÁ FAKULTA

KATEDRA FYZIKY, CHEMIE A ODBORNÉHO VZDĚLÁVÁNÍ

Triáda železa

Anorganická chemie 2

Denisa Kuřinová, 437402

Triáda železa

Prvek	Značka	Kdo ho objevil	Rok objevení	Protonové číslo	Běžná oxidační čísla
Železo	Fe	neznáme	4480 př. n. l.	26	+2, +3
Kobalt	Co	Georg Brandt	1735	27	+2, +3
Nikl	Ni	Axel Fredrik Cronstedt	1751	28	+2, +3

Prvky triády železa mají kovový charakter vazby. Jsou obtížně tavitelné, málo těkavé, mají vysoké body tání a varu a poměrně malý molární objem. Ve sloučeninách vykazují proměnné oxidační stavy. Jsou typickými představiteli přechodných kovů.
Žádný z trojice prvků 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 částice. V přírodě se tyto prvky vyskytují kumulované v ložiskách, takže jsou dobře dostupné. Nejvíce rozšířené je železo, poté nikl a nejméně dostupný je kobalt. Je známý velký technický význam těchto kovů, obzvláště železa.

Železo

Železo je (po kyslíku, křemíku a hliníku) čtvrtým nejrozšířenějším prvkem v zemské kůře (6,2 %). Vzhledem ke stabilitě jeho jader je značně rozšířeno i ve vesmíru.
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 a je feromagnetické. 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 železa

Železo se vyrábí spalováním železných rud ve vysoké peci. Výroba železa probíhá za vysokých teplot (až 1800 ºC), proto musí být pec zevnitř vyzděna žáruvzdorným materiálem. Vysoká pec pracuje nepřetržitě několik let. Shora se do ní zaváží železná ruda, koks a struskotvorné přísady. Zdola se vhání předehřátý vzduch obohacený kyslíkem.

Výroba železa probíhá ve dvou fázích:

1. Spalování koksu: $C + O_2 \rightarrow CO_2$
   $CO_2 + C \rightarrow 2\ CO$
2. Redukce železa oxidem uhelnatým nebo přímo uhlíkem:
   $3\ CO + Fe_2O_3 \rightarrow 2\ Fe + 3\ CO_2$
   $3\ C + Fe_2O_3 \rightarrow 2\ Fe + 3\ CO$

Sloučeniny železa

S kyslíkem - oxidy (FeO, Fe_2O_3)
- hydroxidy ($Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$)

S halogeny - halogenidy ($FeCl_3$)
Se sírou - sulfidy (FeS, FeS_2)
S dusíkem - nitridy (Fe_2N, Fe_4N)
S uhlíkem - karbidy (Fe_3C – karbid železa)

Železo v oxidačních stavech II a III velmi ochotně vytváří komplexní sloučeniny. V komplexních sloučeninách jsou nejběžnější oktaedrické komplexy s koordinačním číslem 6.
Komplexními sloučeninami železa jsou také látky, které mají nesmírně významné uplatnění v živé hmotě – krevní barvivo hemoglobin.

Jsou známy dva jednoduché oxidy železa – oxid železnatý FeO a oxid železitý Fe_2O_3 a jeden smíšený oxid železnato-železitý Fe_3O_4. Oxid železnatý FeO je bazičtější než oxid železitý Fe_2O_3. V kyselinách se dobře rozpouští za vzniku solí železnatých, pokud není v přítomnosti vzdušný kyslík, který by je velmi rychle zoxidoval na soli železité.

Některé sloučeniny železnaté Fe^{2+}

Síran železnatý $FeSO_4$. Heptahydrát síranu železnatého $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ je známý pod triviálním názvem zelená skalice.

Oxid železnatý FeO je černá práškovitá hmota. Je stálý jen nad teplotou 575 °C, pod touto teplotou se rozkládá na železo a oxid železnato-železitý.

Hydroxid železnatý $Fe(OH)_2$ je bílá vločkovitá sraženina, nerozpustná ve vodě. Rychle pohlcuje kyslík a přechází přes zelenou barvu až do hněda. Tento barevný pochod je způsoben oxidací hydroxidu železnatého na hydrát oxidu železitého.

Sulfid železnatý FeS je nerozpustný ve vodě. V čistém stavu je to červeno- hnědá práškovitá látka, pokud se připravuje zahříváním železa se sírou. Pokud se připravuje srážením roztoků železnatých solí roztokem alkalického sulfidu, tak je to černá práškovitá látka.

Fluorid železnatý FeF_2 je bílá, ve vodě dobře rozpustná krystalická látka.

Chlorid železnatý $FeCl_2$ je v bezvodém stavu světle žlutá krystalická látka, v hydratované formě má modrozelenou barvu.

Některé sloučeniny železité Fe^{3+}

Oxid železitý Fe_2O_3 je červenohnědý prášek, nerozpustný ve vodě. V přírodě se vyskytuje jako nerost hematit a v hydratované podobě jako nerost limonit. V laboratoři se připravuje žíháním hydroxidu železitého.

Oxid železnato-železitý Fe_3O_4 je černý, ve vodě, hydroxidech a kyselinách nerozpustný prášek, který se v přírodě vyskytuje jako magnetit. Slouží jako surovina pro výrobu pigmentů červené až hnědé barvy.

Dusičnan železitý $Fe(NO_3)_3$ je v hydratované podobě bezbarvá krystalická látka, velmi dobře rozpustná ve vodě.

Síran železitý $Fe_2(SO_4)_3$ je v bezvodém stav bílý prášek a v podobě hydratované soli je to bílá krystalická látka, dobře rozpustná ve vodě.

Komplexní sloučeniny železa

Hexakyanoželeznatan draselný - $K_4[Fe(CN)_6]$ - žlutá krevní sůl

Hexakyanoželezitan draselný - $K_3[Fe(CN)_6]$ - červená krevní sůl

Nejdůležitější železné rudy

magnetit (magnetovec) Fe_3O_4 - obsah železa 72 %
hematit (krevel) Fe_2O_3 - 70 % Fe
goethit FeO(OH) - 63 % Fe
pyrhotin FeS - 63 % Fe
limonit (hnědel) $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ - 52-62 % Fe
siderit (ocelek) $FeCO_3$ - 48 % Fe
pyrit (markasit) FeS_2 - 46 % Fe

Využití železa

Čisté železo nemá velký praktický význam. Technické železo (slitina železa s uhlíkem, fosforem, křemíkem a dalšími prvky) je nejdůležitějším konstrukčním materiálem a technickým kovem.

Oxid železnatý je obsažen v pigmentu. Tento oxid je schválený pro používání v kosmetice a někdy je také používán do tetovacích inkoustů.

Oxid železitý byl používán při výrobě audiokazet a magnetických pásků.

Fluorid železnatý FeF_2 a fluorid železitý FeF_3 se používají k přípravě keramických glazur.

Jodid železnatý FeI_2 je katalyzátorem řady organických reakcí.

Selenid železnatý FeSe se používá k výrobě polovodičů.

Kobalt

Kobalt je druhým prvkem triády železa. Je to namodralý, feromagnetický, špatně tavitelný a mechanicky velmi pevný kov.
Kobalt dosahuje oxidačních stavů II a III. Oxidační stav II je u kobaltu častější a stabilnější u nekomplexních sloučenin. Oxidačního stavu III dosahuje nejčastěji u komplexních sloučenin.
V porovnání s elementárním železem je kobalt ušlechtilejší kov. Kobalt je stálý i na vzduchu.
Kobalt se vyskytuje v přírodě ve dvou alotropických modifikacích označovaných α-Co a β-Co. První je stabilní za normální teploty a kobalt v ní zaujímá těsné uspořádání v hexagonální mřížce. Druhá modifikace je stabilní nad teplotou 417 °C a kobalt v ní zaujímá uspořádání atomů v plošně centrované kubické mřížce.

Výroba kobaltu

Výroba práškového kobaltu se provádí redukcí oxidem uhelnatým nebo vodíkem.

$Co_3O_4 + 4\ CO \rightarrow 3\ Co + 4\ CO_2$
$Co_3O_4 + 4\ H_2 \rightarrow 3\ Co + 4\ H_2O$

Sloučeniny kobaltu
S kyslíkem - oxidy (CoO, Co_2O_3)
- hydroxidy ($Co(OH)_2$, $Co(OH)_3$).
S halogeny - halogenidy (CoF_3, CoF_2).

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

Některé sloučeniny kobaltnaté Co^{2+}

Oxid kobaltnatý CoO je olivově zelený prášek, nerozpustný ve vodě, rozpustný v kyselinách na kobaltnaté soli.

Hydroxid kobaltnatý $Co(OH)_2$ je v čerstvém stavu zprvu modrá sraženina, která se stáním zbarvuje do světle růžové barvy. Je nerozpustná ve vodě, rozpustná v kyselinách na kobaltnaté soli.

Sulfid kobaltnatý CoS je černý prášek, nerozpustný ve vodě, hydroxidech ani zředěných kyselinách, v koncentrovaných se rozpouští za vzniku sulfanu.

Chlorid kobaltnatý $CoCl_2$ je v bezvodém stavu bledě modrý prášek, je silně hygroskopický.

Síran kobaltnatý $CoSO_4$ se v podobě svého heptahydrátu označuje jako kobaltnatá skalice, má karmínově červenou barvu a je dobře rozpustný ve vodě.

Některé sloučeniny kobaltité Co^{3+}

Oxid kobaltitý Co_2O_3 je v bezvodém stavu hnědý prášek, nerozpustný ve vodě. Připravuje se oxidací hydroxidu kobaltnatého, ale pouze ve své hydratované podobě.

Fluorid kobaltitý CoF_3 je v bezvodém stavu hnědý prášek, v hydratované podobě chromově zelený prášek, rozpustný ve vodě, ale vodou se rozkládá.

Síran kobaltitý $Co_2(SO_4)_3$ je modrá krystalická látka, která se ve vodě ihned rozkládá za vzniku kyslíku, v kyselině sírové se rozpouští bez rozkladu. Síran kobaltitý tvoří v roztoku se sírany alkalických kovů podvojné sírany – kamence.

Komplexní sloučeniny kobaltu

Kobalt s oxidačními stavy II a III se velmi ochotně stávají středovými atomy komplexních sloučenin. Nejčastější ligandy jsou CN^-, SCN^-, NH_3, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_2, H_2O, OH^-, $C_2O_4^{2-}$, CO_3^{2-}.

Využití kobaltu

Cena kobaltu je díky jeho poměrně nízkému výskytu i obtížnosti výroby dosti vysoká a v některých obdobích dosahuje burzovní cena kobaltu úrovně stříbra. Proto je především v metalurgii využíván pouze v případech, kdy se nedá nahradit některým levnějším kovem a do slitin je legován obvykle jen v relativně nízkém množství.

Kovový kobalt se využívá v metalurgii k legování oceli (zlepšuje řezivost, zvyšuje magnetičnost a v menší míře i pevnost oceli), některých slitin hliníku (vylepšuje pevnostní i plastické vlastnosti) a k výrobě feromagnetických slitin, práškový kobalt je součástí slinutých karbidů.

Sloučeniny kobaltu se používají při výrobě smaltů, barviv a ve sklářském a keramickém průmyslu, Uhličitan kobaltnatý $CoCO_3$ je nejsilnější keramické barvivo.
Dusičnan kobaltnatý $Co(NO_3)_2$ se používá jako červený pigment k barvení keramiky.

Radioaktivní izotop ^{60}Co ($T_{1/2}$ = 5,27 roku) nalézá jako silný zdroj tvrdého gama záření uplatnění v medicíně i v řadě technických aplikací.

Nikl

Nikl je stříbrobílý, lesklý, kujný a tažný kov s feromagnetickými vlastnostmi. Je velmi málo těkavý a obtížně se taví. V přírodě se nikl vyskytuje jako ryzí kov a v rudách, často doprovázený kobaltem. Vyskytuje se hlavně v oxidačním stavu II a to v jednoduchých i komplexních sloučeninách. Nikl je ušlechtilejším kovem než 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.

Výroba niklu

Nejběžnějším způsobem výroby ze sulfidických niklových rud je Orfordův proces výroby niklu, který spočívá v tavení niklové rudy za přítomnosti síranu sodného a koksu. Nikl ze sulfidu přechází na oxid, který je následně redukován na surový kov:

$2\ Ni_3S_2 + 7\ O_2 \rightarrow 6\ NiO + 4\ SO_2$
$NiO + C \rightarrow Ni + CO$

Vzniklý nikl není čistý, proto se přečišťuje elektrolýzou.

$Ni^0 - 2e^- \rightarrow Ni^{2+}$
$Ni^{2+} - 2e^- \rightarrow Ni^0$

Sloučeniny niklu

S kyslíkem - oxidy (NiO).
- hydroxidy ($Ni(OH)_2$).

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

Nikl tvoří nikelnaté soli.

Nikl v oxidačním stupni II také tvoří některé komplexní sloučeniny a nejčastějšími ligandy jsou NH_3, CN^-, H_2O, SCN^-, F^-, Cl^-, Br^- a NO_2^-.

Oxid nikelnatý NiO je zelený prášek, nerozpustný ve vodě a hydroxidech, ale snadno rozpustný v kyselinách na nikelnaté soli. V keramickém průmyslu se používá k barvení na šedo.

Hydroxid nikelnatý $Ni(OH)_2$ je zelená látka, nerozpustná ve vodě a hydroxidech, rozpustná v kyselinách a amoniakálních roztocích. Připravuje se srážením roztoků nikelnaté soli roztokem alkalického hydroxidu.

Sulfid nikelnatý NiS je černý prášek velmi nerozpustný ve vodě a hydroxidech, v čerstvém stavu rozpustný v kyselinách, po odstátí nerozpustný.

Chlorid nikelnatý $NiCl_2$ je v bezvodém stavu zlatožlutá krystalická látka, v hydratované podobě je to zelená krystalická látka, dobře rozpustná ve vodě a lihu.

Využití niklu

Přídavek niklu do oceli podstatně ovlivňuje její houževnatost a kujnost, ve slitinách hliníku zvyšuje jejich pevnost za vysokých teplot. Superelastická slitina niklu s titanem se pod názvem nitinol používá v medicíně pro výrobu stentů, sloužících ke zprůchodnění tělních trubic.

Slitina 89% Ni a 11% P patří mezi kovová skla (amorfní kovy) a používá se jako tvrdá pájka pro pájení v kosmické technice.

Sloučeniny niklu se používají jako pigmenty a katalyzátory.
Dusičnan nikelnatý $Ni(NO_3)_2$ se používá jako součást hnědých keramických glazur.
Uhličitan nikelnatý $NiCO_3$ slouží k přípravě lázní pro galvanické poniklování.
Chroman nikelnatý $NiCrO_4$ se používá jako žáruvzdorný ochranný nátěr.
Oxid nikelnatý NiO katalyzuje hydrogenační reakce.

Toxické účinky

Nikl a jeho sloučeniny patří mezi významné kožní alergeny, řada jeho sloučenin je zařazena mezi karcinogeny kategorie 1. Mezi nejjedovatější sloučeniny niklu patří $Ni(CO)_4$. Akutní otrava niklem se projevuje zejména poškozením zažívacího traktu a centrální nervové soustavy. Chronická otrava niklem se projevuje především onemocněním pokožky - niklový svrab.

Použité zdroje

1. JANČÁŘ, Luděk. Periodická soustava prvků. 1. vyd. Brno: Masarykova univerzita, 2013

2. GREENWOOD, N, František JURSÍK a Alan EARNSHAW. Chemie prvků. 1. vyd. Praha: Informatorium, 1993

3. Periodická tabulka: Chemické prvky [online]. Dostupné z: http://www.prvky.com/

4. https://cs.wikipedia.org/wiki/Železo
   https://cs.wikipedia.org/wiki/Kobalt
   https://cs.wikipedia.org/wiki/Nikl

5. https://is.muni.cz/el/1431/jaro2005/C2442/skripta/kapitola2201.html

   https://is.muni.cz/el/1431/jaro2005/C2442/skripta/kapitola2202.html

   https://is.muni.cz/el/1431/jaro2005/C2442/skripta/kapitola2203.html