**MASARYKOVA UNIVERZITA V BRNĚ**

**PEDAGOGICKÁ FAKULTA**

KATEDRA FYZIKY, CHEMIE A ODBORNÉHO VZDĚLÁVÁNÍ

****

## Anorganická chemie 2

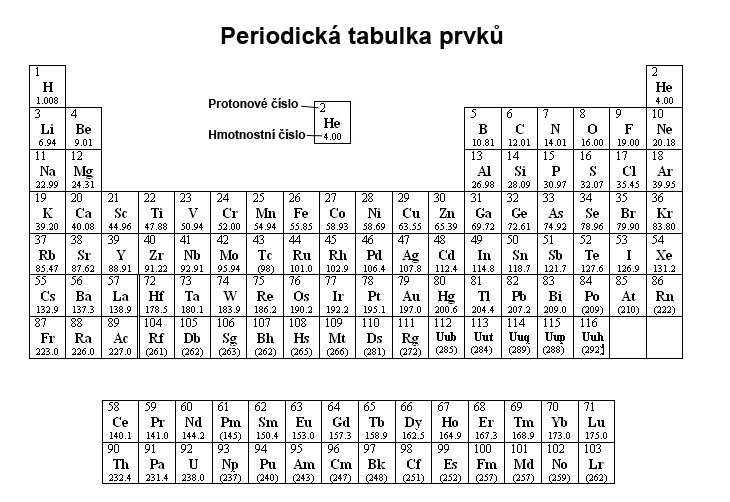
## (3. semestr)

**Vypracovala:** Lucie Měcháčková (436951)

## Vyučující: doc. RNDr. Luděk Jančář, CSc.

*Čestně prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval/-a samostatně a pouze za využití pramenů, zmíněných v závěru práce.*

**Triáda železa**



Obrázek 1: Triáda Železa v PTP

K triádě železa řadíme Fe, Co a Ni. Všechny tři prvky patří do 4. periody PTP. Jsou to typičtí představitelé přechodných kovů. V přírodě se vyskytují poměrně kumulované v ložiskách, jsou tedy vcelku dobře dostupné. Nejrozšířenější z nich je Fe (4. nejrozšířenější prvek na Zemi), za ním Ni (7. nejrozšířenější prvek na Zemi) a nakonec Co.

Má kovový charakter vazby, vazby v elementárním stavu jsou obtížně tavitelné a málo těkavé. Ve sloučeninách vykazují proměnné oxidační stavy. V kladném oxidačním stavu jeví sklon koordinovat se ligandy a vytváří většinou velmi stálé komplexní částice.

# Železo

Je prvkem čtvrté periody. Je jedním z nejrozšířenějších prvků v přírodě a 4. nejrozšířenější prvek v zemské kůře (na Zemi až 6,5 %). Železo je známo už od starověku.

Vyskytuje se ve třech modifikacích (α, γ, δ). Nesloučené se vyskytuje v přírodě jen výjimečně, je většinou meteorického původu. Je biogenním prvkem, vyskytuje se v lidském těle jako hemoglobin, což je červené krevní barvivo, zajišťující transport kyslíku z plic do tkání a transport oxidu uhličitého a protonů z periferních tkání dmýchacích orgánů.

Teplota tání železa je 1538 °C a teplota varu 2862 °C. Jeho elektronová konfigurace je 4s23d6. Nejčastější oxidační stav je II a III (III je nejstabilnější oxidační stupeň, jelikož prázdný orbital je stabilnější, než ten zaplněný z půlky), oxidační stav VI (sloučeniny tohoto oxidačního stavu mají extrémní oxidační schopnosti), oxidační stavy V, IV, I, 0 jsou zcela netypické.

Železo je neušlechtilý kov, který je měkký, kujný, tažný a až do 768 °C, kdy tuto vlastnost ztrácí je feromagnetický.Na vzduchu podléhá působení vzdušného kyslíku a vlhkosti a rezaví (podstatou rezavění neboli koroze je elektrochemický děj, kterého se kromě železa účastní také voda a kyslík.

4Fe + 3O2 + 6H2O → 4Fe(OH)3

Sloučeniny

Nejběžnějšími sloučeninami železa jsou oxidy a uhličitany

* **Oxidy**
  + **FeO (magnetit)**
* Černá, práškovitá látka, mající částečně amfoterní charakter vznikající také jako meziprodukt při výrobě železa
* Dobře se rozpouští v kyselinách, přičemž vznikají železnaté soli (pokud není přítomen vzdušný kyslík, který by je velmi rychle zoxidoval na soli železité).
* Stálý jen při vyšší teplotě nad 575 °C, (pod 575 °C disproporcionuje 4FeO → Fe + Fe3O4)
* Vzniká rozkladem FeCO3 → FeO + CO2
  + **Fe2O3**
* Existuje v několika modifikacích, největší význam mají modifikace α a γ.

**α modifikace –** se vyskytuje v přírodě jako hematit (což je jedna z nejdůležitějších železných rud). Využívá se jako pigment pří výrobě umělých granátů. Leštící červeň (olejová barva) se používá k leštění tvrdých gumových desek (ebonit).

**γ modifikace**  - se připravuje opatrnou oxidací Fe3O4 a je nestabilní. Používá se při výrobě magnetických pásek, jako nosič magnetického záznamu.

* + **FeO∙Fe2O3**
* V přírodě se vyskytuje jako feromagnetický minerál magnetit.
* Lze ho také získat částečnou oxidací oxidu železnatého nebo zahříváním oxidu železitého na teplotu vyšší než 1400 °C.
  + **Fe3O4**
* Je černý, feromagnetický, nerozpustný ve vodě a v kyselinách, má velmi dobrou vodivost, proto se používá na elektrodový materiál.
* Vyrábí se pražením FeCO3 → Fe3O4 + 2CO2 + CO
* **Hydroxidy**
  + **Fe(OH)**
* Používá se k čiření vody a k výrobě dalších sloučenin železa
  + **Fe(OH)2**
* Bílá sraženina. Je nestálý (stálý jen za nepřítomnosti vzdušného kyslíku a oxidovadel), postupně se rozkládá na Fe3O4 + H2.
* Fe(OH)2 i Fe(OH)3 vznikají při alkalizaci vodných roztoků železnatých a železitých solí v důsledku hydrolýzy obou kationtů
* **Sulfidy**
  + **FeS2 (pyrit)**
* Žluté barvy, stálý za normální teploty.
* Je výchozí surovinou pro výrobu H2SO4.
  + **Fe2S3**
* Na vlhkém vzduchu rychle oxiduje na Fe2O3 + S
  + **FeS (pyrrhonik)**
* Šedý, snadno na vzduchu oxiduje, rozpouští se ve zředěných kyselinách, čímž vzniká H2S, používá se pro výrobu H2S v laboratoři.
* **Halogenidy**
  + **FeCl3**
* Hnědé barvy, silně hydroskopický. Tvoří řadu hydrátů, které se liší barvou.
* Používá se při výrobě organických barviv, jako mořidlo v textilním průmyslu, k leptání tištěných spojů, k úpravě pitné vody (a to pokud se nemůže použít FeSO4, vzhledem k obsahu (SO4)2-), bezvodý se užívá v organických technologiích jako oxidovadlo, jako katalyzátor Friedelových-Craftsových syntéz.
  + **FeCl3·6H2O**
* Využívá se v lékařství – působí rychlou koagulaci bílkovin (zástava krvácení).
* **Sírany** 
  + **FeSO4 ·7H2O (zelená skalice)**
* Využívá se při výrobě inkoustu, v barvířství, ke konzervaci dřevěných předmětů, v zemědělství jako insekticid a pro výrobu berlínské modři.
* Bezvodý je bílý.
* Vyrábí se rozpouštěním železa ve zředěné kyselině sírové (Fe + H2SO4 → FeSO4 + H2).
  + **(NH4)2Fe(SO4)2·6 H2O (Mohrova sůl)**
* Využívá se v analytické chemii jako zdroj stabilních iontů Fe2+.
* Je stálejší než všechny ostatní železnaté sloučeniny.
* **Uhličitany**
  + **FeCO3 (siderit)**
* Má bílou barvu.
* **Komplexní sloučeniny**
  + **K3[Fe(CN)6] (červená krevní sůl)**
* Je jednou z nejvýznamnějších komplexních sloučenin, jedná se o červenou krystalickou látku
* Ligandy CN- koordinovány slabě, to znamená, že ji lze považovat za jedovatou látku, jelikož aniont je silně toxický
* V analytické chemii se používá k výrobě berlínské modři
  + **K4[Fe(CN)6] (žlutá krevní sůl)**
* Používá se k výrobě barviv, v potravinářství známý jako E536
  + **[[Fe](https://cs.wikipedia.org/wiki/%C5%BDelezo" \o "Železo)(**[**C**](https://cs.wikipedia.org/wiki/Uhl%C3%ADk)[**N**](https://cs.wikipedia.org/wiki/Dus%C3%ADk)**)6]**
* Vyrábí se z něj Fe4[Fe(CN)6]3 neboli berlínská modř a Fe3[Fe(CN)6]2 neboli Thurnbullova modř, obě dvě modři jsou využívané k výrobě inkoustů a nátěrových hmot
  + **[Fe(CO)5]**
* Velmi jedovatá kapalina, slámově zbarvená, štiplavého zápachu, při vdechování může způsobit například podráždění plic

## Příprava a výroba

* **Příprava redukcí oxidů železa uhlíkem**  
   Fe3O4 + 2C → 3Fe + 2CO2   
   2Fe2O3 + 3C → 4Fe + 3CO2   
   4FeO(OH) + 3C → 4Fe + 3CO2 + 2H2O
* **Získávání chemicky čistého železa**

**a) redukcí oxidů železa vodíkem**  
 Fe3O4 + 4H2 → 3Fe + 4H2O   
 Fe2O3 + 3H2 → 2Fe + 3H2O   
 2FeO(OH) + 3H2 → 2Fe + 4H2O

**b) termickým rozkladem pentakarbonylu železa**  
 [Fe(CO)5] → Fe + 5CO  
**c) elektrolýzou síranu železnatého**  
 2FeSO4 + 2H2O → 2Fe + 2H2SO4 + O2

Nejvíce surového železa produkuje Čína Japonsko, Rusko, Jižní Korea, Indie, USA a Ukrajina.

Jako první ho začali vyrábět Chetité, kteří si nejdříve postup jeho výrobu pečlivě střežili. Proto k rozšíření jeho výroby došlo až po rozpadu chetitské říše (cca 1200 př. n. l.) V dnešní době se železo vyrábí ve vysokých pecích (30-50 metrů) a to redukcí jeho kyslíkatých rud koksem.

Kychtou (což je otvor v horní části vysoké pece) se naváží vsázka a je odsud vyváděn kychtový plyn (což je směs CO, CO2, a malého množství H2 a CH4)

Vsázka (která se skládá z železné rudy, koksu a vápence), se v horní části pece při teplotách 100-500°C vysouší, a poté se pomalu přesouvá do nitra pece, kde teplota postupně roste.

V zóně s teplotou 400-1000°C dochází k termickému rozkladu vápence, vzniká oxid vápenatý a oxid uhličitý

CaCO3 → CaO + CO2

V dolní části této zóny, při teplotách 900°C, probíhá **nepřímá redukce oxidů** železa a to působením oxidu uhelnatého. Tím vznikají nižší oxidy, popřípadě elementární kov v tuhém houbovitém stavu

2Fe2O3 + CO → 2Fe3O4 + CO2

Fe3O4+ CO → 3FeO + CO2

FeO + CO → Fe(s) + CO2

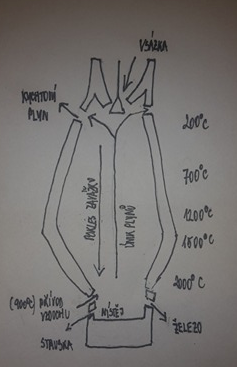
Při této teplotě dochází také k takzvanému nauhličování železa, což znamená, že uhlík difunduje do tuhého houbovitého železa a tvoří spolu karbid triželeza (Fe3C), který je v železe rozpustný v kapalné i tuhé fázi.

Zvyšováním obsahu uhlíku v této soustavě způsobují oxid uhličitý a oxid uhelnatý i přímý styk železa s koksem. Tento děj je velmi důležitý z technologického hlediska, jelikož čím vyšší je v soustavě obsah uhlíku, tím nižší je bod tání železa (nejnižšího bodu tání tzn. 1130°C) dosáhne soustava při obsahu uhlíku 4,3 %. Pokud se přidá ještě více uhlíku, její bod tání opět začne růst.

Největší množství železa vzniká přímou redukcí jeho oxidů uhlíkem, ke které dochází v následující zóně, která se vyznačuje vyšší teplotou.

FeO + C → Fe + CO

Takto získané železo je již v kapalném stavu a dále dochází k dalšímu nauhličování. Toto roztavené a nauhličené železo se shromažďuje ve spodní části pece, takzvaném nístěji. V nístěji teplota dosahuje až 2000 °C, této teploty se dosahuje vháněním horkého vzduchu do míst nad nístějí. Železo je před zpětnou oxidací chráněno vrstvou strusky, která má nižší hustotu a udržuje se proto na povrchu. Roztavené surové železo i struska se z pece vždy po několika hodinách vypouštějí.

****

Obrázek 2: Vysoká pec

## Využití

Železo má především velký technický výzkum. Surové železo (litina), obsahuje větší množství příměsí (uhlík, křemík, mangan a fosfor). Je velmi křehké a proto se zpracovává na ocel a to v elektrických pecích, konvertorech nebo Martinských pecích. Při výrobě oceli se ze surového železa odstraňuje část uhlíku, fosfor a další. Její vlastnosti jsou ovlivňovány mnoha faktory – obsah zbylého uhlíku, příměsi malých množství neželezných kovů, mechanické zpracování a další.

Vlastnosti oceli významně ovlivňuje její mechanické zpracování (například kování nebo válcování).

* + **Legování** 
    - Jsou při něm do oceli vnášeny příměsi (například vanad, chrom nebo wolfram)
    - Způsobuje speciální vlastnosti oceli jako je houževnatost, zvýšení odolnosti při vyšších teplotách a odolnosti vůči korozi.
  + **Kalení** 
    - Při něm se ocel rozžhaví na stanovenou teplotu a následně se prudce ochladí, čímž se stane tvrdou, ale křehčí.
  + **Popouštění** 
    - Jedná se o zahřívání na předepsanou teplotu ve speciálních lázních.
    - Způsobuje, že je ocel tvrdá a zároveň pružná.
  + **Cementace** – je založena na zvyšování obsahu uhlíku v povrchové vrstvě oceli (ocel s nízkým obsahem uhlíku nelze kalit).

Povrchové úpravy oceli

* + **Nitridování** – provádí se zahříváním oceli v prostředí amoniaku. Jejím výsledkem je vytvoření tvrdé povrchové vrstvy Fe2N (nitrid dvojželeza).
  + **Fosfátování** – při něm se železný předmět, rozžhavený do červeného žáru, ponoří do roztoku H3PO4 (obsahující ionty některých kovů, například Mn, Fe a Zn). Zvyšuje odolnost výrobku, jako jsou třeba šrouby a matice, proti korozi.

# Kobalt

Objevem roku 1735 Georgem Brandtem. Je prvkem čtvrté periody. Nejvzácnější z prvků přechodné řady, jeho průměrný obsah v zemské kůře se pohybuje pod 0,01 hmotnostních procent. V přírodě se vyskytují v rudách. Největší význam mají **heterogenit** (CoO(OH)) a **erytrit** (Co3(AsO4)2∙8 H2O), využívané pro průmyslovou výrobu kobaltu.

V periodické tabulce je umístěn před Ni, a to i když by podle atomové hmotnosti v tabulce měl být umístěn za Ni. Důvod proč tomu tak je, že kobalt má jediný přírodní izotop 59Co,zatímco nikl jich má celkem 5, z nichž nejstabilnější jsou 58Ni a 60Ni. Relativní atomová hmotnost je pak závislá na procentuelním zastoupení izotopů na Zemi. (Obdobně jako u Co a Ni je také u Ar a K a také u Te a I).

Teplota tání kobaltu je 1495 °C a teplota varu je 2870 °C. Elektronová konfigurace – 4s23d7. Nejčastěji v oxidačním stavu stejně jako železo II a III. Kobalt je v oxidačním stavu III součástí vitamínu B12, který se například podílí na tvorbě červených krvinek, metabolismu tuků, cukrů a bílkovin.

Je poněkud ušlechtilejší než elementární železo, což se projevuje jeho stálostí na vzduchu. Je feromagnetický, těžkotavitelný a mechanicky velmi pevný, lesklý a šedý kov. Za normální teploty na vzduchu stálý.

## Sloučeniny

Většina sloučenin dvoumocného kobaltu je charakteristická svým sytým zbarvením. Za normální teploty obvykle červené, růžové nebo karmínové, zahříváním se často mění na modrou. Řada sloučenin však má i jiné barvy viz jednotlivé sloučeniny.

## Oxidy

* + **CoO**
* Je olivově zelené barvy.
* Lze připravit termickým rozkladem hydroxidu nebo uhličitanu kobaltnatého.
  + **Co2O3**
* Lze získat odstraněním vody z jeho hydrátu nebo dehydratací Co(OH)3
* **Hydroxidy** 
  + **Co(OH)2**
* Modrá, časem růžovějící látka.
* Co2 + 2OH → Co(OH)2
* Snadno se oxiduje na hnědý Co(OH)3
* Je poněkud amfoterní.
* **Halogenidy**
  + **CoF3** – připravovaný přímou syntézou
  + **CoBr2 –** zelený

Trojmocný kobalt má silný sklon k tvorbě stabilních komplexních sloučenin s koordinačním číslem 4 nebo 6. Dvoumocný kobalt tvoří méně početné a nestabilní komplexní sloučeniny.

## Příprava a výroba

Práškový kobalt vzniká redukcí oxidu kobaltnato-kobaltitého oxidem uhelnatým nebo vodíkem

Co3O4+ 4CO → 3Co + 4CO2

Co3O4 + 4H2 → 3Co + 4H2O

Práškový kobalt reaguje již při teplotě 60°C s oxidem siřičitým, produktem reakce je dithioničitan kobaltnatý

Co + 2SO2 → CoS2O4

## Využití

Kovový kobalt se využívá v metalurgii k legování oceli (zlepšuje se míra pevnosti oceli a zvyšuje se magnetičnost oceli), některých slitin hliníku a k výrobě feromagnetických slitin. Slitina kobaltu se zlatem je využívána ve šperkařství, pod názvem modré zlato.

Sloučeniny kobaltu se používají při výrobě barviv, i jako keramické barvivo (CaCO3 – nejsilnější keramické barvivo).

Radioaktivní izotop 60Co (jehož poločas rozpadu je 5,27 roku)je silným zdrojem tvrdého γ záření uplatněnému v medicíně i v řadě technických aplikací.

# Nikl

Objevem roku 1751 Axelem Fredrikem Crostendtem. Je prvkem čtvrté periody. Nikl je sedmým nejrozšířenějším prvkem na Zemi. V přírodě se vyskytuje jako ryzí kov a v rudách je často doprovázený kobaltem. Přírodní nikl je směsí pěti stabilních izotopů z nichž největší zastoupení (68,1 %) má izotop 58Ni. Nejvíce se těží v Rusku, následuje Kanada a Austrálie. Uměle bylo připraveno dalších 18 radioaktivních izotopů niklu s nukleovými čísly 52 až 76.

Elektronová konfigurace – 4s23d8. Oxidační stav především II. Je ušlechtilejší než železo.Velmi málo těkavý a obtížně se taví. Stříbrolesklý, kujný, tažný, feromagnetický kov. Teplota tání 1453 °C, teplota varu 2913 °C. Za laboratorní teploty je poměrně nereaktivní.

Při zahřívání však reaguje s vzdušným kyslíkem, halogeny, křemíkem, sírou a fosforem, za červeného žáru i s vodní párou.

## Sloučeniny

* **oxidy, hydroxidy**
  + **NiO**
    - Zelená barva
    - Používá se na barvení skla a keramiky
  + **Ni(OH)2**
    - Jedna z výchozích látek pro přípravu nikelnatých solí
* **koordinační sloučeniny**
  + Nikl tvoří velké množství koordinačních sloučenin.
  + Kvalitativní důkaz niklu se provádí 1% roztokem dimethylgloximu v 96% etanolu neboli Čugajevovým činidlem. Vzniká červená sraženina komplexní sloučeniny niklu. Čugajevovo činidlo se také používá k důkazu dvoumocného palladia a platiny.

## Příprava a výroba

Výroba niklu je velmi složitá a závisí na použité rudě. V konečné fázi se většinou získává oxid nikelnatý, který se dále redukuje koksem za vzniku elementárního niklu.

NiO + C → Ni + CO

Kov, který vznikne, však není čistý, proto se navíc přečisťuje elektrolýzou. Na anodě je znečistěný neboli surový nikl a na katodě se vylučuje již čistý neboli rafinovaný nikl.

Vysoce čistý nikl se získává reakcí surového kovu s oxidem uhelnatým při 80 °C a následným termickým rozkladem vzniklého tetrkarbonylu při 180°C, což je takzvaná Mondova metoda.

## Využití

Jelikož nikl velmi dobře odolává roztokům i taveninám hydroxidů alkalických kovů, vyrábí se z něj technologická zařízení určená pro výrobu NaOH. Využívá se k výrobě akumulátorů a ke galvanickému pokovování. V potravinářském průmyslu se používá jako katalyzátor při ztužování pokrmových tuků.

V Československu se ze slitin niklu s mědí razily především mince o hodnotě 1, 2 a 5 Kč. V současnosti jsou v ČR mince 1, 2 a 5 Kč pouze niklem povrchově upravené.

Většina niklu se však využívá pro výrobu slitin a jako přísada do ocelí.

* + **Mohlův kov**
    - 68 % Ni, 32 % Cu a stopová množství Mn a Fe
    - Vyrábí se z něj zařízení odolná vůči korozi, využívající s například při práci s fluorem.
  + **Nichrom**
    - Jeho složení je 60 % Ni a 40 % Cu.
    - Díky nízkému součiniteli elektrického odporu se využívá v elektrotechnickém průmyslu.

# Bibliografie

Klikorka, J. (1989). *Obecná a anorganická chemie .* Praha: SNTL.

Toužín, J. (2008). *Stručný přehled prvků.* Brno: Tribun EU.