

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

Periodická tabulka prvků

1 H 1.008																	2 He 4.00		
3 Li 6.94	4 Be 9.01																	10 Ne 20.18	
11 Na 22.99	12 Mg 24.31																	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.20	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80		
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc (98)	44 Ru 101.0	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.8	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.7	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.2		
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm (145)	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0			
87 Fr 223.0	88 Ra 226.0	89 Ac 227.0	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np (237)	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (257)	102 No (259)	103 Lr (262)			

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.

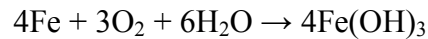
Železo

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 dýchacích orgánů.

Teplota tání železa je 1538 °C a teplota varu 2862 °C. Jeho elektronová konfigurace je $4s^2 3d^6$. 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.



Sloučeniny

Nejběžnějšími sloučeninami železa jsou oxidy a uhličitany

- Oxidy

o 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 disproportionuje $4\text{FeO} \rightarrow \text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$)
- Vzniká rozkladem $\text{FeCO}_3 \rightarrow \text{FeO} + \text{CO}_2$

o 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 při 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.

o 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.

o Fe₃O₄

- Je černý, feromagnetický, nerozpustný ve vodě a v kyselinách, má velmi dobrou vodivost, proto se používá na elektrodový materiál.
- Vyrábí se pražením $\text{FeCO}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{CO}_2 + \text{CO}$

- 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 hydrolyzy 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 hyroskopický. 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

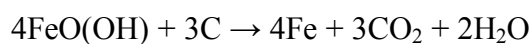
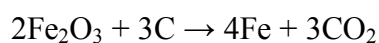
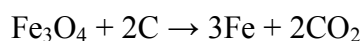
○ FeSO₄·7H₂O (zelená skalice)

- 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 ($\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2$).
- **(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(CN)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 využívány k výrobě inkoustů a nátěrových hmot
 - **[Fe(CO)₅]**
 - Velmi jedovatá kapalina, slámově zbarvená, štiplavého zápachu, při vdechování může způsobit například podráždění plic

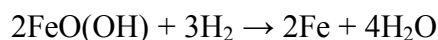
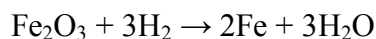
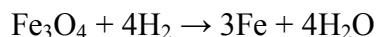
Příprava a výroba

- **Příprava redukcí oxidů železa uhlíkem**

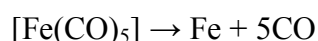


- **Získávání chemicky čistého železa**

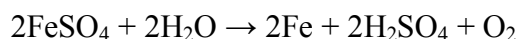
a) redukcí oxidů železa vodíkem



b) termickým rozkladem pentakarbonylu železa



c) elektrolýzou síranu železnatého



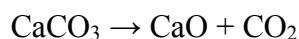
Nejvíce surového železa produkuje Čína Japonsko, Rusko, Jižní Korea, Indie, USA a Ukrajina.

Jako první ho začali vyrábět Chetitě, 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.

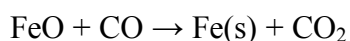
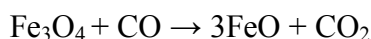
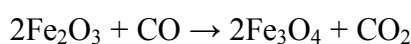
Kychtou (což je otvor v horní části vysoké pece) se naváží vsázka a je odsud vyváděn kychtový plyn (což je směs CO, CO₂, a malého množství H₂ a CH₄)

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



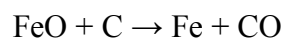
V dolní části této zóny, při teplotách 900°C, probíhá **nepřímá redukce oxidů železa** a to působením oxidu uhelnatého. Tím vznikají nižší oxidy, popřípadě elementární kov v tuhém houbovitém stavu



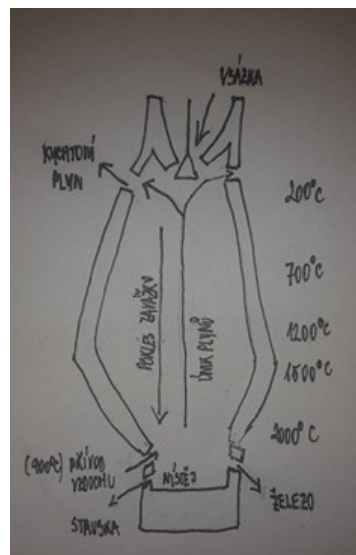
Při této teplotě dochází také k takzvanému nauhličování železa, což znamená, že uhlík difunduje do tuhého houbovitého železa a tvoří spolu karbid triželeza (Fe_3C), který je v železe rozpustný v kapalně i tuhé fázi.

Zvyšováním obsahu uhlíku v této soustavě způsobují oxid uhlíčitý 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.



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 význam. 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).

○ **Nitridování** – provádí se zahříváním oceli v prostředí amoniaku. Jejím výsledkem je vytvoření tvrdé povrchové vrstvy Fe_2N (nitrid dvojželeza).

○ **Fosfátování** – při něm se železný předmět, rozžhavený do červeného žáru, ponoří do roztoku H_3PO_4 (obsahující ionty některých kovů, například Mn, Fe a Zn). Zvyšuje odolnost výrobku, jako jsou třeba šrouby a matice, proti korozi.

Povrchové úpravy oceli

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** ($\text{CoO}(\text{OH})$) a **erytrit** ($\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$), 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 ^{59}Co , zatímco nikl jich má celkem 5, z nichž nejstabilnější jsou ^{58}Ni a ^{60}Ni . 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 – $4s^23d^7$ 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 ušlechtlejší 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

o CoO

- Je olivově zelené barvy.
- Lze připravit termickým rozkladem hydroxidu nebo uhličitanu kobaltnatého.

o Co₂O₃

- Lze získat odstraněním vody z jeho hydrátu nebo dehydratací Co(OH)₃

- Hydroxidy

o Co(OH)₂

- Modrá, časem růžovějící látka.
- $Co_2 + 2OH \rightarrow Co(OH)_2$
- Snadno se oxiduje na hnědý Co(OH)₃
- Je poněkud amfoterní.

- Halogenidy

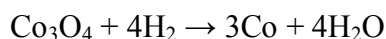
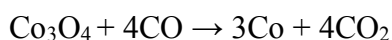
o CoF₃ – připravovaný přímou syntézou

o CoBr₂ – zelený

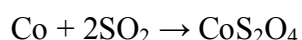
Trojmocný kobalt má silný sklon k tvorbě stabilních komplexních sloučenin s koordinačním číslem 4 nebo 6. Dvoumocný kobalt tvoří méně početné a nestabilní komplexní sloučeniny.

Příprava a výroba

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



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



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 (CaCO_3 – nejsilnější keramické barvivo).

Radioaktivní izotop ^{60}Co (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 ^{58}Ni . 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 – $4s^23d^8$. Oxidační stav především II. Je ušlechtlejší 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.

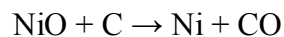
Sloučeniny

- **oxidy, hydroxidy**
 - o **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 Čugajeovým činidlem. Vzniká červená sraženina komplexní sloučeniny niklu. Čugajeovo 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.



Kov, který vznikne, však není čistý, proto se navíc přečistí uje elektrolýzou. Na anodě je znečištěný 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.