

## 8. skupina Fe, Ru, Os, Hs

Konfigurace valenční sféry ((n-2)f<sup>14</sup>) (n-1)d<sup>6</sup> ns<sup>2</sup> u Ru 4d<sup>7</sup> 5s<sup>1</sup>, max. ox. stav VIII, neušlechtilé Fe, ušlechtilé Ru, Os, Hs, sloučeniny kovalentní, většinou barevné.

**Fe:** měkký kujný světle šedý až bílý ferromagnetický kov, 55 g/kg zeminy (4. nejrozšířenější), nejstabilnější ox. stav +II a +III, jednoduché Fe<sup>+II</sup> soli snadno podléhají oxidaci, komplexní oktaedrické Fe<sup>+III</sup> se zase snadno redukuje (rády přijmou elektron do t<sub>2g</sub> orbitalu), Fe<sup>+VI</sup> – extrémní ox. účinky, dále i ox. stav +V, +I, 0 a –II, s kyselinami vznikají soli železnaté:



V přítomnosti kyslíku či ox. kyselin pak železitě, odolává působením roztoků hydroxidů alk. kovů i jejich tavenin, na vzduchu se oxiduje, čisté vyleštěné je vůči korozi odolné (s vodou bez kyslíku nereaguje), Fe<sup>+II</sup> bezbarvé až světle zelené, Fe<sup>+III</sup> tmavě žluté až hnědé;

*oxidy:* FeO (nejbazičtější), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> s kyselinami dávají Fe<sup>+II</sup> či Fe<sup>+III</sup> soli, alkalickým tavením vznikají železnatany a železitany (rel. málo stálé, což svědčí o amfoterním chování těchto oxidů); Fe(OH)<sub>2</sub> – bílý na vzduchu nestálý; Fe(OH)<sub>3</sub> – rezavý; *halogenidy* Fe<sup>+II</sup> a Fe<sup>+III</sup> (kromě jodidu) – ve vodě hydrolyzují; FeS, FeS<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – neexistuje!; Fe<sub>3</sub>C – vzniká v ocelích; Fe<sub>2</sub>N a Fe<sub>4</sub>N; příprava vyšších ox. stavů jen silnou oxidací (železany):

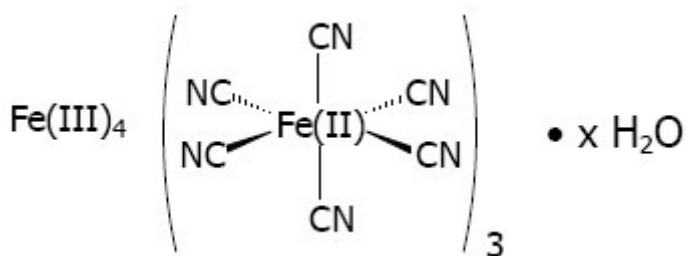
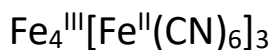


Červenofialové látky stálé jen v silně alk. roztoku anebo pevné. Rozkladem vznikají pak železičnany a železičitany.

Rozsáhlé *komplexní sloučeniny* (mají i biologický význam):

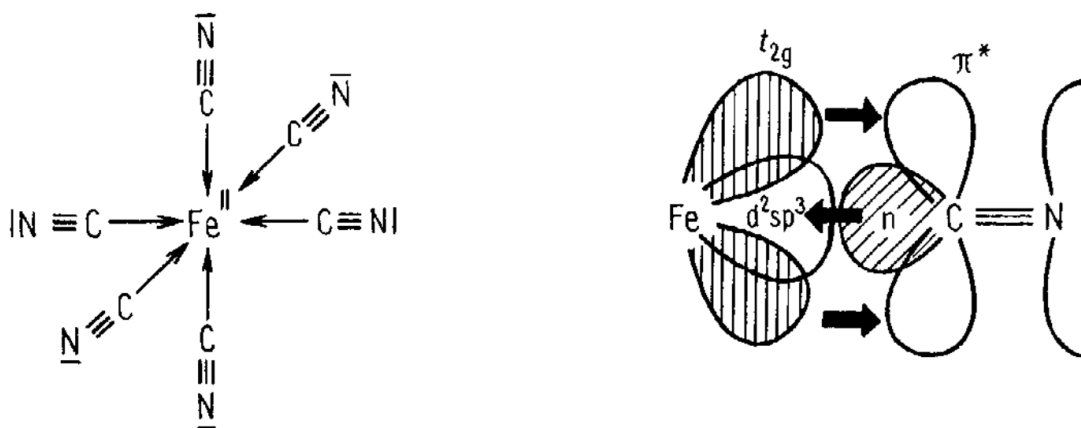
$\text{Fe}^{\text{II}}$ : velice stabilní, se všemi ligandy, kromě silně oxidačních, ve vodě či krystalohydrátech přítomnost  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (např i v  $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ), nejstab. komplexy s dusíkatými ligandy, nejméně stabilní s kyslíkatými ligandy, komplexy většinou oktaedrické vysokospinové (nízko-spinové např. s  $\text{CN}^-$ ); nejznámější je  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (žlutá krevní sůl)

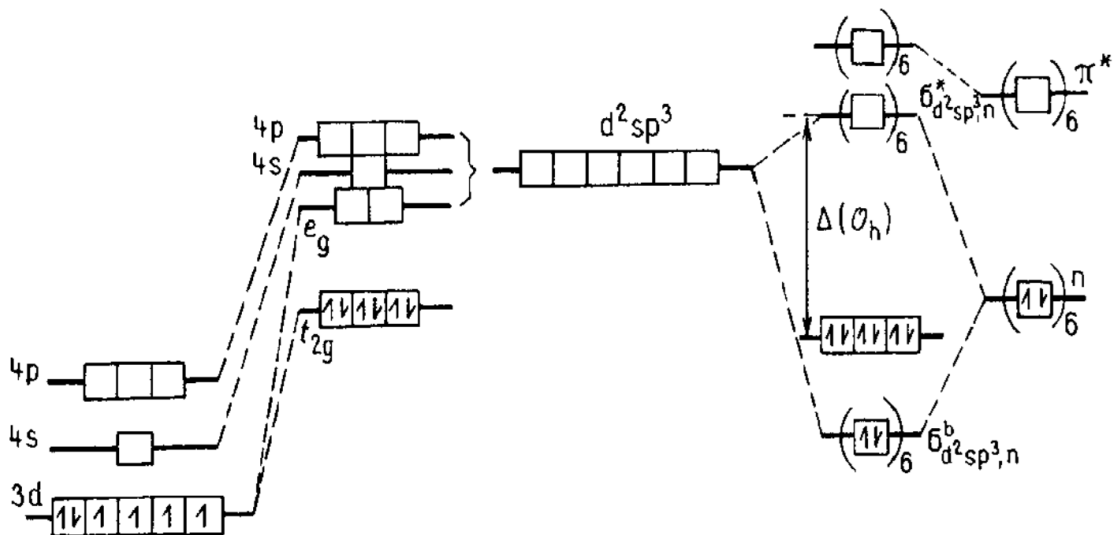
*Berlínská modř*: tris(hexakynoželeznatan) tetraželezitý



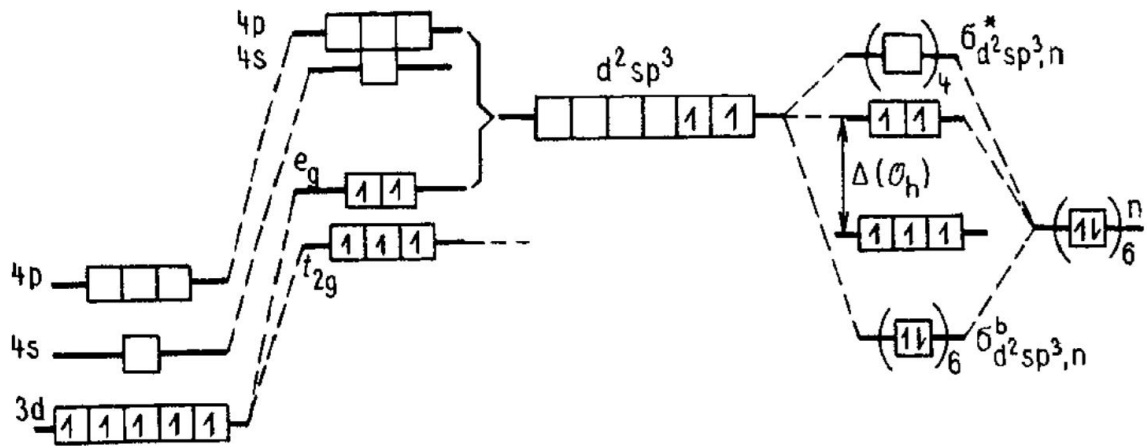
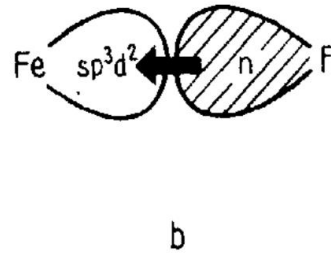
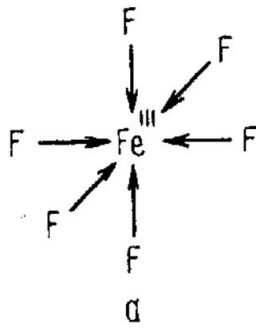
Dále např. oxalátoželeznatany  $\text{M}_2[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$

Stabilita  $\text{Fe}^{\text{II}}$  v kyanokomplexech:

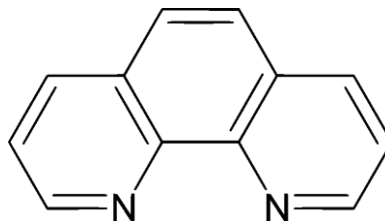




**Fe<sup>III</sup>**: většinou oktaedrické vysokospinové (kvanokomplexy nízkospinové), rel. nestabilní redukují se, hydratované soli obsahují kation  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$  – čištění vod ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), stabilnější komplexy s kyslíkatými ligandy, než s dusíkatými (s vícedonorovými stabilita roste, např s bipy či phen (vždy jsou ale méně stabilní než obdobné komplexy u  $\text{Fe}^{\text{II}}$ )



bipy (2,2' – bipyridyl):

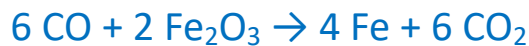


phen (1,10 – phenanthrolin):

Dále  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ , halogenokomplexy (stabilita klesá s hmotností halogenu, I komplexy neexistují), umělá krev ( $\text{Fe}^{\text{III}}$  soli s  $\text{SCN}^-$ ):  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-$ ,  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  a převládající  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SCN})]^{2+}$

*Organokovy:* ferrocen  $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$  – cyklopentadienyl se může nahradit benzenem, či jiným aromátem;  $\text{FeC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$

Výroba Fe:



Primárně vzniká litina (3–5 % C), pevná, tvrdá, křehká; ocel (2,1–2,3 % C), známo více jak 2000 druhů ocelí (různé příměsi dalších kovů apod.)

Čisté Fe:

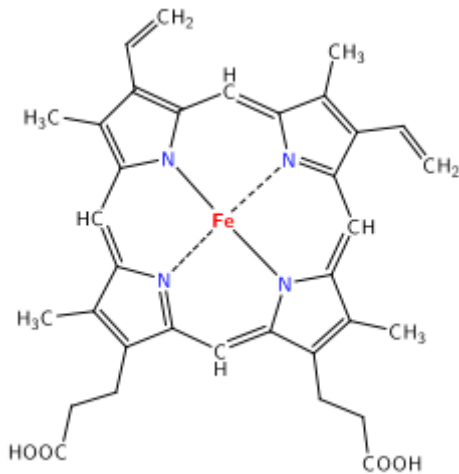
Rozkladem  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

**Použití:** Fe – oceli, slitiny;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – pigment, ferrity, leštidla;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – tavné elektrody; oba oxidy lehká ox. činidla;  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  – čiření vody (vylučuje se alkalickou hydrolyzou);  $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – výroba berlínské modři, konzervování dřevěných předmětů, insekticid, nejstálejší vůči oxidaci sůl  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3$  – příprava syntézou z prvků (bezvodý), hydrát reakcí Fe s HCl a  $\text{Cl}_2$ :



Bezvodý  $\text{FeCl}_3$  – katalyzátor, oxidovadlo, mořidlo, elektrotechnika (plošné spoje, leptadlo);  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$  – vyrábí se z něj  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  a berlínská modř;  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  – výroba vysoce čistého Fe, či jemného  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

**Biologický význam:**



**Hemoglobin** – klíčová role v transportu kyslíku

*Hlavní zdroj Fe:* maso, především vnitřnosti jako játra, srdce a slezina, listová zelenina a některé ovoce jako například jahody.

*DDD:* 1 mg Fe denně, pro ženy v menstruačním cyklu 1,5 – 2 mg.

Příjem iontového  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  není pokládán za optimální, především ion  $\text{Fe}^{3+}$  je značně rizikový (limit 0,2 mg/l).

**Ru:** *Ruthenium* – *Rusko*, ušlechtilý, poměrně tvrdý, křehký kov, 100 ng / kg, chemicky značně odolný (podléhá např. alkalickému oxidačnímu tavení s NaOH a  $\text{Na}_2\text{O}$ ), max. ox. stav +VIII stálý, dále i +VI a +IV, obecně od –II do +VIII, oxidy  $\text{RuO}_2$  – vzniká spalováním Ru v  $\text{O}_2$  (modročerná krystalická látka) a  $\text{RuO}_4$  – vzniká silnou oxidací  $\text{RuO}_2$  př.  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{IO}_4^-$  (oranžová kapalina b. t. 25 °C), nestálá, explozivní;  $\text{RuO}_4^{2-}$ ,  $\text{RuO}_4^-$

Výroba Ru: zbytky ze stříbrných rud  $\rightarrow \text{RuO}_4^{2-} \rightarrow \text{RuO}_4 \rightarrow \text{Ru}$

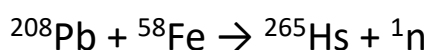
**Použití:** slitiny s Pd a Pt zlepšuje tvrdost a mech. odolnost; titanové slitiny s Ru – odolnost vůči korozi; Pt s 5 % Ru – vysoce odolné hodinky; katalyzátory k odstranění S z ropy; komplexy – budoucí účinná cytostatika.

**Os:** *Osme – zápach*, ušlechtilý, značně tvrdý, křehký kov; nejhustší kov ( $22,59 \text{ g/cm}^3$ ),  $5 \text{ } \mu\text{g / kg}$ , chemicky značně odolný (podléhá např. alkalickému oxidačnímu tavení s NaOH a  $\text{Na}_2\text{O}$ ), max. ox. stav +VIII stálý, dále i +VI a +IV, obecně od –II do +VIII, od ost. platinových kovů se odděluje destilací těkavého  $\text{OsO}_4$  (toxický a zapáchá),  $\text{OsO}_4$  vzniká hořením Os, je stálejší s menšími ox. účinky než  $\text{RuO}_4$ ,  $\text{OsO}_2$  – redukcí  $\text{OsO}_4$  pomocí Os

Výroba Os: zbytky ze stříbrných rud  $\rightarrow [\text{Os}(\text{OH})_2\text{O}_4]^{2-} \rightarrow \text{OsO}_4 \rightarrow \text{Os}$

**Použití:** Ve slitině s ost. plat. kovy jako vysoce odolné hroty plnicích per, chirurgické implantáty

**Hs:** 108. prvek, pojmenováno podle Hesenska – spolková republika v Německu (*Frankfurt nad Mohanem*), objeveno bylo ve městě Darmstadt v Hesensku v roce 1984,  $T_{1/2} (^{269}\text{Hs}) = 10 \text{ s}$ .



**Sloučeniny:**  $\text{HsO}_4$ ,  $\text{Na}_2[\text{Hs}(\text{OH})_2\text{O}_4]$

