

# C2062 – Anorganická chemie II

## Železo, kobalt a nikel

Zdeněk Moravec, hugo@chemi.muni.cz

IUPAC Periodic Table of the Elements

Key:

atomic number	Symbol	name	classification
(elemental weight)	(elemental weight)	(elemental weight)	(elemental weight)

1 1 <b>H</b> hydrogen (1.00784, 1.00819)																	18 2 <b>He</b> helium 4.0026				
2																10					
3 3 <b>Li</b> lithium (6.941, 6.941)	4 4 <b>Be</b> beryllium 9.0122															5 5 <b>B</b> boron (10.806, 10.811)	6 6 <b>C</b> carbon (12.0107, 12.011)	7 7 <b>N</b> nitrogen (14.0064, 14.006)	8 8 <b>O</b> oxygen (15.999, 15.999)	9 9 <b>F</b> fluorine 18.998	10 10 <b>Ne</b> neon 20.180
11 11 <b>Na</b> sodium (22.9897, 22.9897)	12 12 <b>Mg</b> magnesium (24.304, 24.304)															13 13 <b>Al</b> aluminium 26.9815	14 14 <b>Si</b> silicon (28.0855, 28.086)	15 15 <b>P</b> phosphorus (30.97376, 30.974)	16 16 <b>S</b> sulphur (32.06, 32.07)	17 17 <b>Cl</b> chlorine (35.446, 35.453)	18 18 <b>Ar</b> argon 39.948
19 19 <b>K</b> potassium 39.098	20 20 <b>Ca</b> calcium 40.078	21 21 <b>Sc</b> scandium 44.956	22 22 <b>Ti</b> titanium 47.88	23 23 <b>V</b> vanadium 50.942	24 24 <b>Cr</b> chromium 51.996	25 25 <b>Mn</b> manganese 54.938	26 26 <b>Fe</b> iron 55.845	27 27 <b>Co</b> cobalt 58.933	28 28 <b>Ni</b> nickel 58.69	29 29 <b>Cu</b> copper 63.546	30 30 <b>Zn</b> zinc 65.38	31 31 <b>Ga</b> gallium 69.723	32 32 <b>Ge</b> germanium 72.630	33 33 <b>As</b> arsenic 74.922	34 34 <b>Se</b> selenium 78.96	35 35 <b>Br</b> bromine 79.904	36 36 <b>Kr</b> krypton 83.796				
37 37 <b>Rb</b> rubidium 85.468	38 38 <b>Sr</b> strontium 87.62	39 39 <b>Y</b> yttrium 88.906	40 40 <b>Zr</b> zirconium 91.224	41 41 <b>Nb</b> niobium 92.906	42 42 <b>Mo</b> molybdenum 95.94	43 43 <b>Tc</b> technetium 98.906	44 44 <b>Ru</b> ruthenium 101.07	45 45 <b>Rh</b> rhodium 102.91	46 46 <b>Pd</b> palladium 106.42	47 47 <b>Ag</b> silver 107.87	48 48 <b>Cd</b> cadmium 112.41	49 49 <b>In</b> indium 114.82	50 50 <b>Sn</b> tin 118.71	51 51 <b>Sb</b> antimony 121.76	52 52 <b>Te</b> tellurium 127.60	53 53 <b>I</b> iodine 126.905	54 54 <b>Xe</b> xenon 131.29				
55 55 <b>Cs</b> caesium 132.91	56 56 <b>Ba</b> barium 137.33	57-71 lanthanoids	72 72 <b>Hf</b> hafnium 178.49	73 73 <b>Ta</b> tantalum 180.95	74 74 <b>W</b> tungsten 183.85	75 75 <b>Re</b> rhenium 186.21	76 76 <b>Os</b> osmium 190.23	77 77 <b>Ir</b> iridium 192.22	78 78 <b>Pt</b> platinum 195.08	79 79 <b>Au</b> gold 196.97	80 80 <b>Hg</b> mercury 200.59	81 81 <b>Tl</b> thallium (204.38, 204.38)	82 82 <b>Pb</b> lead 207.2	83 83 <b>Bi</b> bismuth 208.98	84 84 <b>Po</b> polonium	85 85 <b>At</b> astatine	86 86 <b>Rn</b> radon				
87 87 <b>Fr</b> francium	88 88 <b>Ra</b> radium	89-103 actinoids	104 104 <b>Rf</b> rutherfordium	105 105 <b>Db</b> dubnium	106 106 <b>Sg</b> seaborgium	107 107 <b>Bh</b> bohrium	108 108 <b>Hs</b> hassium	109 109 <b>Mt</b> meitnerium	110 110 <b>Ds</b> darmstadtium	111 111 <b>Rg</b> roentgenium	112 112 <b>Cn</b> copernicium	113 113 <b>Nh</b> nihonium	114 114 <b>Fl</b> flerovium	115 115 <b>Mc</b> moscovium	116 116 <b>Lv</b> livermorium	117 117 <b>Ts</b> tennessine	118 118 <b>Og</b> oganeson				



87 La lanthanum 138.905	58 Ce cerium 140.12	59 Pr praseodymium 140.908	60 Nd neodymium 144.24	61 Pm promethium (144.9126)	62 Sm samarium 150.36	63 Eu europium 151.964	64 Gd gadolinium 157.25	65 Tb terbium 158.925	66 Dy dysprosium 162.50	67 Ho holmium 164.930	68 Er erbium 167.259	69 Tm thulium 168.934	70 Yb ytterbium 173.054	71 Lu lutetium 174.967
89 Ac actinium 227.03	90 Th thorium 232.038	91 Pa protactinium 231.036	92 U uranium 238.029	93 Np neptunium 237.048	94 Pu plutonium 244.064	95 Am americium 243.061	96 Cm curium 247.07	97 Bk berkelium 247.07	98 Cf californium 251.08	99 Es einsteinium 252.083	100 Fm fermium 257.10	101 Md mendelevium 258.10	102 No nobelium 259.10	103 Lr lawrencium 260.10

For notes and updates to this table, see [www.iupac.org](http://www.iupac.org). This version is dated 28 November 2016. Copyright © 2016 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.

1 — group IUPAC  
1A — group CAS

period | 1 2 3 4 5 6 7

1 — group IUPAC  
1A — group CAS

2 — group IUPAC  
IIA — group CAS

6 — atomic number  
C — symbol  
carbon — name  
12.011 — atomic mass

metals  
metalloids  
nonmetals  
unknown

13 IIIA  
14 IVA  
15 VA  
16 VIA  
17 VIIA  
18 VIIIA

1	2											13	14	15	16	17	18	
1	2											5	6	7	8	9	10	
1	2											B	C	N	O	F	Ne	
2	3	4											13	14	15	16	17	18
2	3	4											5	6	7	8	9	10
2	3	4											B	C	N	O	F	Ne
3	11	12											13	14	15	16	17	18
3	11	12											5	6	7	8	9	10
3	11	12											B	C	N	O	F	Ne
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
6	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
6	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
6	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
6	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
6	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
7	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104
7	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104
7	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104
7	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104
7	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104

Lanthanides

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
lanthanum	cerium	praseodymium	neodymium	promethium	samarium	europium	gadolinium	terbium	dysprosium	holmium	erbium	thulium	ytterbium
138.905	140.116	140.908	144.242	(145)	150.36	151.964	157.25	158.925	162.500	164.930	167.259	168.934	173.054

Actinides

89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No
actinium	thorium	protactinium	uranium	neptunium	plutonium	americium	curium	berkelium	californium	einsteinium	fermium	mendeleevium	nobelium
(227)	232.038	231.036	238.029	(237)	(244)	(243)	(247)	(247)	(251)	(252)	(257)	(258)	(259)



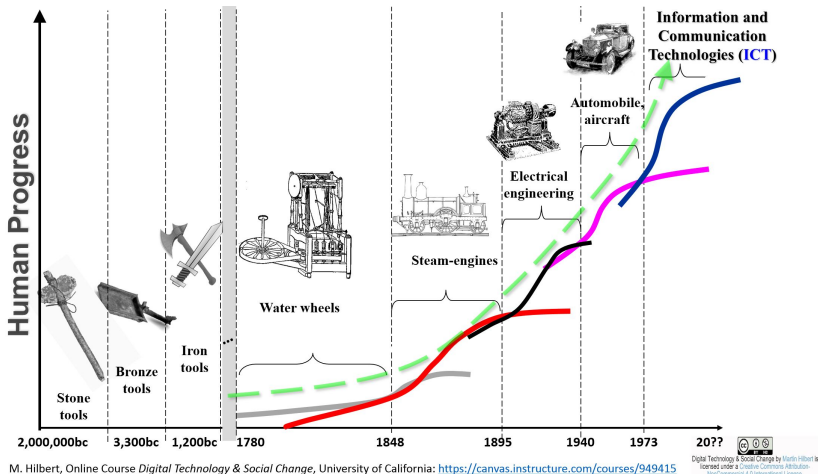
	<i>Železo</i>	<i>Kobalt</i>	<i>Nikl</i>
El. konfigurace	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$
Teplota tání [°C]	1538	1495	1455
Teplota varu [°C]	2861	2927	2730
Objeven	pravěk	1735	1751
Vzhled	leskle kovový <sup>1</sup> 	šedý <sup>2</sup> 	stříbrný <sup>3</sup> 

<sup>1</sup>Zdroj: Alchemist-hp/Commons

<sup>2</sup>Zdroj: Materialscientist/Commons

<sup>3</sup>Zdroj: René Rausch/Commons

# Historie



Technologický vývoj lidstva.<sup>4</sup>

<sup>4</sup>Zdroj: Myworkforwiki/ Commons

# Historie

## Doba kamenná

- ▶ 3 milióny let př. n. l – 3 000 let př. n. l.
- ▶ Člověk využíval přírodní materiály.
- ▶ Hlavním materiálem byl kámen – pazourek, bulžník.
- ▶ Lidé si začali stavět pevné příbytky a vyrábět pálené hliněné nádoby.
- ▶ Mimo kamene využíval člověk další dostupné přírodní materiály – kosti, dřevo, parohy, ...



Fragmenty terakotových sošek, cca 5000 př. n. l.<sup>5</sup>

---

<sup>5</sup>Zdroj: Zde/Commons

# Historie

## Rozvoj metalurgie

- ▶ Prvním kovem, který člověk zpracovával bylo pravděpodobně zlato (40 000 př. n. l.), které v přírodě nacházíme v elementárním stavu.
- ▶ Olovo, cín a měď lze získat z jejich rud zahřátím, proto patřily k prvním masověji zpracovávaným kovům.
- ▶ Slitina mědi s cínem – bronz – dala jméno době bronzové a umožnila výrazný technologický posun. S bronzem se setkáváme už okolo 6 000 př. n. l.
- ▶ Výroba železa z železné rudy je podstatně náročnější, proto byla tato technologie vyvinuta až v období okolo 1200 př. n. l.



Zlatá lunula z doby bronzové.<sup>6</sup>

---

<sup>6</sup>Zdroj: Notafly/Commons

# Historie

## Doba bronzová

- ▶ 3000 – 600 př. n. l.
- ▶ *Bronz* – slitina mědi, cínu a příp. i dalšího kovu.
- ▶ Nejprve byla zpracovávána samotná měď, později bylo zjištěno, že přidavkem cínu lze získat slitinu, která je tvrdší a lépe se odlévá.
- ▶ Oba kovy tají za nižší teploty než železo (1538 °C), proto bylo jejich zpracování snazší.
- ▶ V této době došlo k vývoji nové techniky – odlévání kovů do forem a používání nýtů.
- ▶ Bronz byl pravděpodobně znám dříve než čistý cín.



Trojúhelníková dýka ze starší doby bronzové.<sup>7</sup>

<sup>7</sup>Zdroj: José-Manuel Benito Álvarez/Commons

- ▶ Výroba železa je technologicky náročnější než mědi a cínu. Železo je ale výhodnější díky vyšší tvrdosti a dostupnosti jeho rud.
- ▶ Prvními zdroji byly zbytky meteoritů (sideritů), které obsahovaly slitinu železa s niklem.
- ▶ Znalost výroby železa se rozšířila z Malé Asie kolem poloviny 2. tisíciletí.
- ▶ Existují důkazy, že se ocel v Evropě vyráběla již před našim letopočtem.<sup>8</sup>
- ▶ Nejprve se železo vyrábělo přímo z rud v pecích vytápěných dřevěným uhlím. Takto připravené železo bylo pórovité, ale dobře kujné. Označovalo se jako *svářková ocel* a obsahovalo jen malý podíl uhlíku.

---

<sup>8</sup>Úsvit technologií: V Evropě se používala kvalitní ocel již před 2 900 lety ◀ ≡ ▶ ≡



# Historie

Doba železná



Železný meteorit, 576 g.<sup>9</sup>



Výroba železa ve středověku.<sup>10</sup>

<sup>9</sup>Zdroj: Geoking42 / Commons

<sup>10</sup>Zdroj: Helix84 / Commons

- ▶ Prvními keramickými výrobky byly hliněné mísy sušené na slunci.
- ▶ Pálená keramika je známá až od cca 10 000 let př. n. l.
- ▶ Ve 3. tisíciletí př. n. l. byl vynalezen tzv. *rychlý hrnčářský kruh*, který nahradil kruh roztáčený rukou.
- ▶ Ve 2. tisíciletí př. n. l. je keramika využívána ve stavebnictví, dochází k rozvoji cihlářství.
- ▶ V letech 600–900 se v Číně začíná s výrobou bílého porcelánu.



Čínská porcelánová váza.<sup>11</sup>

---

<sup>11</sup>Zdroj: King muh/Commons

- ▶ Přírodní sklo (obsidián), bylo využíváno už v době kamenné.
- ▶ Historie výroby skla začíná už v době bronzové a souvisí s vývojem keramiky.
- ▶ První skla byla barevná nebo černá, čiré sklo se objevuje až později.
- ▶ V 5. století př. n. l. se začínají využívat formy
- ▶ Technika foukání skla byla objevena v 1. století př. n. l.
- ▶ Pece na zpracování skla byly vytápěny spalováním dřeva, v současnosti se téměř výhradně používá plyn.
- ▶ Počátky českého sklářství jsou datovány o přelomu 12. a 13. století.



Obsidián.<sup>12</sup>

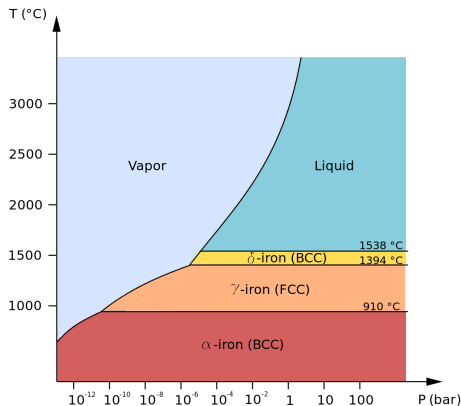
---

<sup>12</sup>Zdroj: Karelj/Commons

# Chemické a fyzikální vlastnosti

## Železo

- ▶ V čistém stavu není příliš pevné, ale dá se dobře opracovávat.
- ▶ Vytváří čtyři allotropní modifikace:
  - ▶  $\alpha$ -Fe – BCC
  - ▶  $\gamma$ -Fe – FCC
  - ▶  $\delta$ -Fe – BCC
  - ▶  $\epsilon$ -Fe - vysokoteplotní modifikace, nad 10 GPa. Nejtěsnější hexagonální uspořádání.<sup>13</sup>
- ▶ Fyzikální i magnetické vlastnosti jsou závislé na čistotě železa.



Fázový diagram železa.<sup>14</sup>

<sup>13</sup>High-Pressure Polymorph of Iron

<sup>14</sup>Zdroj: Daniele Pugliesi/Commons

# Chemické a fyzikální vlastnosti

## Železo

- ▶ Čisté železo je do teploty 768 °C (Curieho teplota<sup>15</sup>) feromagnetické.
- ▶ V práškovém stavu je pyroforické, v bulku se oxiduje vzduchem až za vyšší teploty.
- ▶ Ochotně se rozpouští ve zředěných kyselinách za vzniku železnatých solí. Oxidující kyseliny způsobují pasivaci povrchu.
- ▶ Vytváří sloučeniny v oxidačních stavech II, III a VI.
- ▶ Slučuje se s většinou nekovů, ochotně se oxiduje kyslíkem, zvláště ve vlhkém prostředí.
- ▶ Má čtyři stabilní izotopy a 24 radioizotopů:<sup>16</sup>

<sup>54</sup> Fe	5,845 %
<sup>56</sup> Fe	91,754 %
<sup>57</sup> Fe	2,119 %
<sup>58</sup> Fe	0,282 %

<sup>15</sup>Nad Curieovou teplotou ztrácí látka své feromagnetické (či piezoelektrické) vlastnosti.

<sup>16</sup>Iron: isotope data

# Chemické a fyzikální vlastnosti

## Kobalt

- ▶ *Kobalt* má stříbrnou barvu s jemným modrošedým nádechem.
- ▶ Je to ferromagnetický kov s Curieovou teplotou 1115 °C.
- ▶ Vytváří dvě krystalové modifikace:
  1. hcp – nejtěsnější hexagonální uspořádání
  2. fcc – kubická, plošně centrovaná mřížka
- ▶ Fázová změna hcp na fcc nastává okolo teploty 420 °C.<sup>17</sup>
- ▶ Má jediný stabilní izotop <sup>59</sup>Co.
- ▶ Známe 28 radioizotopů, nejdelší poločas rozpadu má <sup>60</sup>Co, 5,3 roku.

---

<sup>17</sup>Study of the h.c.p.-f.c.c. phase transition in cobalt by acoustic measurements

# Chemické a fyzikální vlastnosti

## Kobalt

- ▶ Kobalt je méně reaktivní než železo.
- ▶ Na vzduchu se pokrývá tenkou vrstvou oxidu, která jej chrání před další oxidací.
- ▶ Zahříváním v přítomnosti kyslíku poskytuje  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , který se za vyšší teploty rozkládá na  $\text{CoO}$ .
- ▶ Reakcí s halogeny poskytuje binární halogenidy.
- ▶ Nereaguje s vodíkem, ani dusíkem, a to ani při zahřívání.
- ▶ Za vyšší teploty reaguje s borem, uhlíkem, fosforem, arsenem a sírou.
- ▶ Nejvyšší oxidační číslo je IV, ale to je poměrně vzácné (např.  $\text{CoO}_2$  v lithiových akumulátorech).
- ▶ Běžné jsou sloučeniny v oxidačních stavech II a III.
- ▶ Oxidační stav I a nižší se vyskytuje hlavně v organokovových sloučeninách.

# Chemické a fyzikální vlastnosti

## Nikl

- ▶ Nikl je magnetický za laboratorní teploty, Curieova teplota je 354 °C.
- ▶ Má dvě možné elektronové konfigurace, které jsou si energeticky velice blízké:
  - ▶  $3d^8 4s^2$
  - ▶  $3d^9 4s^1$
- ▶ Krystaluje v kubické plošně centrované mřížce.
- ▶ Má dobrou kujnost a tažnost, snadno se zpracovává.
- ▶ Má pět stabilních izotopů:
- ▶ Známe 26 radioizotopů, nejdelší poločas rozpadu má  $^{59}\text{Ni}$ , 76 000 let.

$^{58}\text{Ni}$	68,01 %
$^{60}\text{Ni}$	26,22 %
$^{61}\text{Ni}$	1,14 %
$^{62}\text{Ni}$	3,64 %
$^{64}\text{Ni}$	0,93 %



# Chemické a fyzikální vlastnosti

## Nikl

- ▶ *Nikl* se při zahřívání na vzduchu pokrývá vrstvou oxidu.
- ▶ V práškovém stavu je pyroforický.
- ▶ Za tepla se slučuje s borem, křemíkem, fosforem, sírou a halogeny.
- ▶ Oproti jiným kovům reaguje s fluorem pomalu.
- ▶ Je odolný vůči alkalickým hydroxidům, v minerálních kyselinách se pomalu rozpouští.
- ▶ Vytváří sloučeniny v oxidačních číslech  $-I$  až  $IV$ , nejběžnějším stavem je  $II$ .
- ▶ Ve sloučeninách dosahuje koordinačního čísla až  $7$ .

# Výskyt a získávání

## Železo

- ▶ Železo je čtvrtým nejrozšířenějším prvkem v zemské kůře (po kyslíku, křemíku a hliníku), jeho koncentrace je okolo 6 %.<sup>18</sup>
- ▶ Je popsáno téměř 900 minerálů obsahujících železo, průmyslový význam mají čtyři:
  - ▶ Hematit,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$
  - ▶ Magnetit,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$
  - ▶ Limonit,  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
  - ▶ Siderit,  $\text{FeCO}_3$
- ▶ V roce 2021 bylo celosvětově vytěženo 2,6 miliardy tun železných rud.<sup>19</sup>
- ▶ Největšími producenty jsou Austrálie, Brazílie, Čína a Indie.

---

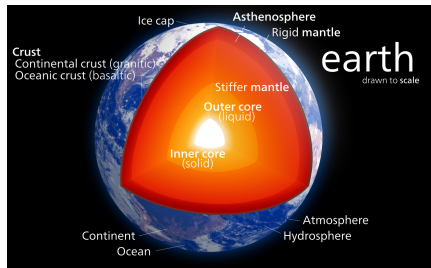
<sup>18</sup>The mineralogy of Iron

<sup>19</sup>Iron Ore Statistics and Information

# Výskyt a získávání

## Železo

- ▶ Obrovská množství železa a niklu jsou uložena v Zemském jádře.
- ▶ Odhadovaná hmotnost zemského jádra je  $2 \cdot 10^{24}$  kg, zhruba 80 % tvoří železo.
- ▶ Struktura jádra není dosud přesně objasněna.<sup>20</sup>
- ▶ Vnější jádro má teplotu 3 000–4 000 °C.
- ▶ Vnitřní jádro má teplotu 5500 °C.



Vnitřní struktura Země.<sup>21</sup>

<sup>20</sup>Earth's Inner Core: Earth's solid metal sphere is 'textured'

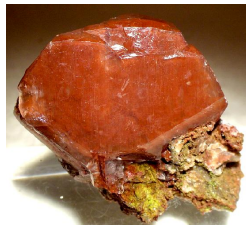
<sup>21</sup>Zdroj: Kelvinsong/ Commons

### Hematit

- ▶ Trigonální minerál,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , červená až černá barva.<sup>22</sup>
- ▶ Mezi běžné nečistoty patří titan, hliník a mangan.<sup>23</sup>
- ▶ Byl detekován i na Marsu.<sup>24</sup>



Hematit a andradit, Severní Kapsko.<sup>25</sup>



Hematit a kalcit, Namibie.<sup>26</sup>

<sup>22</sup>Hematit

<sup>23</sup>Hematite

<sup>24</sup>Formation of the hematite-bearing unit in Meridiani Planum: Evidence for deposition in standing water

<sup>25</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

<sup>26</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

### Limonit

- ▶ Amorfní minerál,  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , žlutá až hnědá barva.<sup>27</sup>
- ▶ Vzniká zvětráváním minerálů železa a srážením z vod.<sup>28</sup>



Limonit a magnetit, USA.<sup>29</sup>

---

<sup>27</sup>Limonit

<sup>28</sup>Limonite

<sup>29</sup>Zdroj: James St. John/Commons

### Siderit

- ▶ Trigonální minerál,  $\text{FeCO}_3$ , žlutá až černá barva, může být i bezbarvý.<sup>30</sup>
- ▶ Patří mezi biominerály, protože je produkován bakteriemi (oxidací elementárního železa).<sup>31</sup>



Limonit a magnetit, USA.<sup>32</sup>

<sup>30</sup>Siderit

<sup>31</sup>Siderite

<sup>32</sup>Zdroj: DerHexer/Commons

### Magnetit

- ▶ Kubický minerál,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , černá barva.<sup>33</sup>
- ▶ Má strukturu spinelu, je magnetický.<sup>34</sup>
- ▶ Krystalky magnetitu jsou součástí některých živých organismů, jako např. magnetocitlivých bakterií, včel, holubů aj. Pravděpodobně jim slouží k orientaci podle magnetického pole Země.
- ▶ Dříve se využíval k výrobě magnetofonových pásek a nahrávacích hlav.<sup>35</sup>



Magnetit, USA.<sup>36</sup>

---

<sup>33</sup>Magnetit

<sup>34</sup>Magnetite

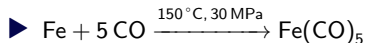
<sup>35</sup>Magnetite: Uses and Applications in Recording Media, Pigments/Dyes and the Fischer-Tropsch Process, Water Purification and Soil Remediation

<sup>36</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

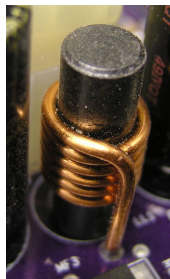
# Výskyt a získávání

## Železo

- ▶ Čisté železo se vyrábí jen v malé míře, buď redukcí čistého oxidu nebo termickým rozkladem pentakarbonylu železa.
- ▶ Pentakarbonyl železa,  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ , je oranžová až žlutá kapalina.
- ▶ Vyrábí se reakcí čistého železa s oxidem uhelnatým za tlaku až 30 MPa a teploty 150–200 °C.
- ▶ Při teplotě 250 °C se rozkládá na práškové železo, které se označuje jako *karbonylové železo*.



- ▶ Karbonylové železo se využívá např. pro výrobu feritových jader.



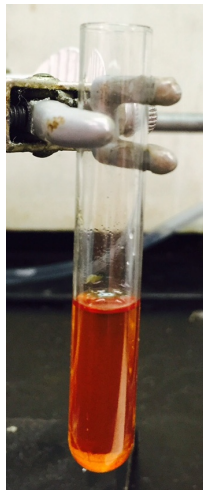
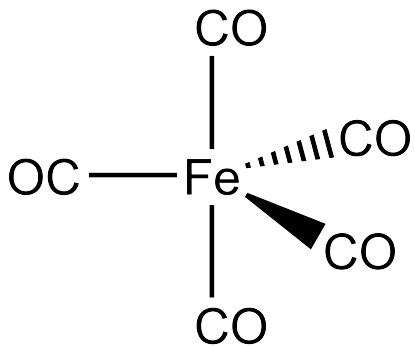
Cívka s feritovým jádrem.<sup>37</sup>

<sup>37</sup>Zdroj: Audriusa/Commons



# Výskyt a získávání

Železo



Pentakarbonylželeza.<sup>38</sup>

<sup>38</sup>Zdroj: Smokefoot/Commons

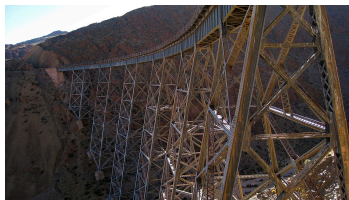
# Výskyt a získávání

## Železo

- ▶ *Oceli* jsou slitiny železa s uhlíkem a dalšími prvky, které obsahují méně než 2,14 % uhlíku.
- ▶ Při vyšším obsahu uhlíku se slitiny označují jako *litiny*.
- ▶ Vyrábí se v ocelárnách ze surového železa nebo železného šrotu.
- ▶ Surové železo se získává ve vysokých pecích redukcí železné rudy ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ ) koksem.<sup>39</sup>



Ocelárna.<sup>40</sup>



Ocelový most v Argentině.<sup>41</sup>

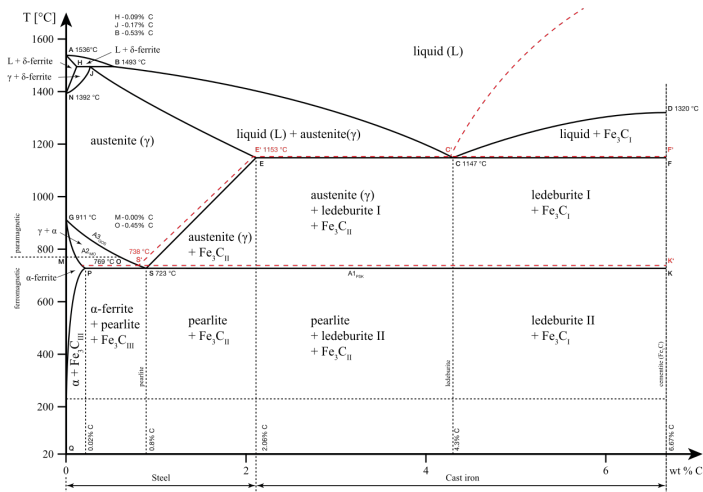
<sup>39</sup>Když železo ještě teklo

<sup>40</sup>Zdroj: Payton Chung/Commons

<sup>41</sup>Zdroj: Alicia Nijdam/Commons

# Výskyt a získávání

Železo



Fázový diagram železo-uhlík.<sup>42</sup>

<sup>42</sup>Zdroj: AG Caesar/Commons

# Výskyt a získávání

## Železo

- ▶ Surovinou jsou železné rudy:
  - ▶ Magnetit –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$
  - ▶ Hematit –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$
  - ▶ Limonit –  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
  - ▶ Siderit –  $\text{FeCO}_3$
- ▶ Výroba oceli probíhá ve *vysoké peci*, což je 30–50 m vysoká pec, vyzdřená žáruvzdorným materiálem. Teplota uvnitř pece může dosáhnout až 2300 °C.<sup>43</sup>
- ▶ Výroba oceli je kontinuální proces, který může běžet bez výhasu i více než deset let.
- ▶ Shora se pec zaváží směsí železné rudy, koksu a vápence (struskotvorné látky<sup>44</sup>). Zdola se do pece vhání předehřátý vzduch s vyšší koncentrací kyslíku.
- ▶ Koks reaguje s kyslíkem za uvolnění tepla a vzniku CO, který následně redukuje železnou rudu.
  - ▶  $2\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}$
  - ▶  $\text{CO}_2 + \text{C} \longrightarrow 2\text{CO}$

---

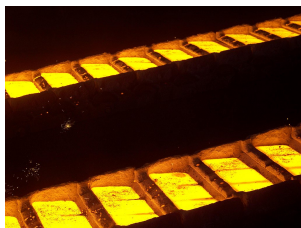
<sup>43</sup>Jak se vyrábí železo a ocel

<sup>44</sup>Struska

# Výskyt a získávání

## Železo

- ▶ Železná ruda se zde redukuje koksem a písky a jíly se převádí pomocí vápence na strusku.
- ▶ Ruda a koks se v peci temperují a postupně se snižuje podíl kyslíku:
- ▶  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \longrightarrow \text{FeO} \longrightarrow \text{Fe}$
- ▶ Maximální teplota je ve spodní části pece, ze které se získává tavenina surového železa. To se dále zpracovává, nejčastěji na ocel.
- ▶ V současnosti se vyrábí ocel s obsahem uhlíku v rozmezí 0,5–1,5 % a malým množstvím síry a fosforu.



Surové železo.<sup>45</sup>

<sup>45</sup>Zdroj: Blast furnace chip worker/Commons

# Výskyt a získávání

## Železo

- ▶ Kromě železa získáváme z vysoké pece ještě *vysokopecní plyn* a *strusku*.
- ▶ **Vysokopecní plyn** obsahuje hořlavé látky, ale má poměrně malou výhřevnost. Využívá se převážně k temperaci vzduchu, který vstupuje do vysoké pece. Obsahuje hlavně CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> a N<sub>2</sub>.
- ▶ **Struska** obsahuje hlavně SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, má podobu černých granulí.
- ▶ Využívá se jako přísada do cementů.



Struska.<sup>46</sup>

<sup>46</sup>Zdroj: Minnekon/Commons

# Výskyt a získávání

Železo

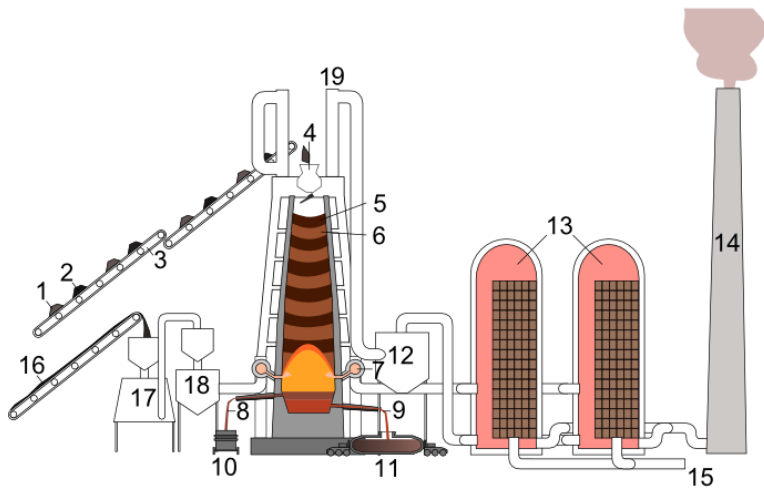


Schéma vysoké pece.<sup>47</sup>

<sup>47</sup>Zdroj: Tosaka/Commons

# Výskyt a získávání

Železo



Horní část vysoké pece.<sup>48</sup>

<sup>48</sup>Zdroj: Borvan53/Commons



# Výskyt a získávání

Železo



Třinecké železářny.<sup>49</sup>

<sup>49</sup>Zdroj: Ondřej Žvábek/Commons

# Výskyt a získávání

Železo



Vysoká pec v Třineckých železárnách.<sup>50</sup>

<sup>50</sup>Zdroj: Viktor Mácha/Commons

### Kobalt

- ▶ Koncentrace v zemské kůře je 20–30 ppm.
- ▶ Je přítomen i v meteorickém železe.
- ▶ Známe téměř 60 minerálů obsahujících kobalt.<sup>51</sup>
- ▶ Nejdůležitější jsou:
  1. Kobaltin,  $\text{CoAsS}$
  2. Safflorit,  $\text{CoAs}_2$
  3. Glaukodot,  $(\text{Co}, \text{Fe})\text{AsS}$
  4. Skutterudit,  $\text{CoAs}_3$
- ▶ Malá množství jsou přítomna i v cigaretovém kouři.<sup>52</sup>



Železný meteorit, 635 kg.<sup>53</sup>

<sup>51</sup>The mineralogy of Cobalt

<sup>52</sup>Hazardous Compounds in Tobacco Smoke

<sup>53</sup>Zdroj: Marco Busdraghi/Commons

# Výskyt a získávání

## Kobalt

### Kobaltin

- ▶ Orthorombický minerál,  $\text{CoAsS}$ , stříbřitá až šedá barva, často narůžovělý.<sup>54</sup>
- ▶ Důležitý zdroj kobaltu.<sup>55</sup>



Kobaltin, Chile.<sup>56</sup>



Kobaltin, Švédsko.<sup>57</sup>

---

<sup>54</sup>Kobaltin

<sup>55</sup>Cobaltite

<sup>56</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

<sup>57</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

### Safflorit

- ▶ Orthorombický minerál,  $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe})\text{As}_2$ , cínově bílá až šedá barva.<sup>58</sup>
- ▶ Kromě kobaltu může obsahovat nikl a železo.<sup>59</sup>
- ▶ Pokud obsahuje více než 50 % železa, jde o *loellingit*.
- ▶ Pokud obsahuje více než 50 % niklu, jde o *rammelsbergit*.



Safflorit, Německo.<sup>60</sup>

---

<sup>58</sup>Safflorit

<sup>59</sup>Safflorite

<sup>60</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

## Glaukodot

- ▶ Orthorombický minerál,  $(\text{Co}, \text{Fe})\text{AsS}$ , cínově bílá barva.<sup>61</sup>
- ▶ Typicky je poměr Co:Fe roven 3:1, může obsahovat i malý podíl niklu.



Glaukodot, Švédsko.<sup>62</sup>



Glaukodot, Švédsko.<sup>63</sup>

<sup>61</sup>Safflorite

<sup>62</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

<sup>63</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

### Skutterudit

- ▶ Kubický minerál,  $(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_3$ , cínově bílá až šedá barva.<sup>64</sup>
- ▶ Těží se jako ruda kobaltu, niklu a arsenu.<sup>65</sup>



Skutterudit, Maroko.<sup>66</sup>

---

<sup>64</sup>Skutterudit

<sup>65</sup>Safflorite

<sup>66</sup>Zdroj: James St. John/Commons

# Výskyt a získávání

## Kobalt

- ▶ Kobalt se získává jako vedlejší produkt při výrobě niklu, mědi a olova.
- ▶ Způsob přípravy závisí na kovu, který jej v rudě doprovází.
- ▶ Rudy se praží, čímž se odstraní struska a získá se směs kovů a oxidů.
- ▶ Extrakcí kyselinou sírovou se převedou do roztoku železo, kobalt a nikl. Měď zůstává nerozpuštěna.
- ▶ Kobalt se oxiduje chlornanem a sráží se jako hydroxid:
- ▶  $2\text{Co}^{2+} + \text{ClO}^- + 4\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Co}(\text{OH})_3 + \text{Cl}^-$
- ▶ Vzniklý hydroxid se termicky dehydratuje a získaný oxid se redukuje dřevěným uhlím nebo aluminotermicky.



### Nikl

- ▶ Koncentrace v zemské kůře je okolo 90 ppm, je sedmým nejrozšířenějším přechodným kovem.
- ▶ V přírodě jej nacházíme v ryzím stavu i ve formě rud.<sup>67</sup>
- ▶ Nachází se i v meteoritech, kde jeho obsah dosahuje až 10 %.
- ▶ Velké množství niklu je pravděpodobně uloženo v zemském jádře.
- ▶ Nejrozšířenější minerálu niklu jsou:
  1. Pentlandit,  $(\text{NiFe})_9\text{S}_8$
  2. Millerit,  $\text{NiS}$
  3. Gersdorffit,  $\text{NiAsS}$
- ▶ Kovový nikl se těží např. v Sudbury v Kanadě.<sup>68</sup>

---

<sup>67</sup>The mineralogy of Nickel

<sup>68</sup>The mining history of the Sudbury area

### Pentlandit

- ▶ Kubický minerál,  $(\text{NiFe})_9\text{S}_8$ , bronzově žlutá barva.<sup>69</sup>
- ▶ Zpravidla obsahuje více niklu než železa.<sup>70</sup>
- ▶ Nejdůležitější ruda niklu.
- ▶ Byl studován jako katalyzátor pro elektrolytickou výrobu vodíku.<sup>71</sup>



Pentlandit, Norsko.<sup>72</sup>

---

<sup>69</sup>Pentlandit

<sup>70</sup>Pentlandite

<sup>71</sup>Pentlandite rocks as sustainable and stable efficient electrocatalysts for hydrogen generation

<sup>72</sup>Zdroj: John Sobolewski/Commons

### Millerit

- ▶ Trigonální minerál, NiS, bronzově žlutá až nazelenalá barva.<sup>73</sup>
- ▶ Je elektricky vodivý.
- ▶ Naleziště jsou v Karlovarském kraji (Jáchymově).<sup>74</sup>



Millerit, Austrálie.<sup>75</sup>



Kalcit a millerit, USA.<sup>76</sup>

<sup>73</sup>Millerit

<sup>74</sup>Millerite

<sup>75</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

<sup>76</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

### Gersdorffit

- ▶ Kubický minerál, NiAsS, ocelově šedá barva.<sup>77</sup>
- ▶ Naleziště jsou i v Karlovarském kraji (Jáchymově).<sup>78</sup>
- ▶ Existuje ve třech krystalových formách.<sup>79</sup>



Gersdorffit, Německo.<sup>80</sup>

<sup>77</sup>Gersdorffit

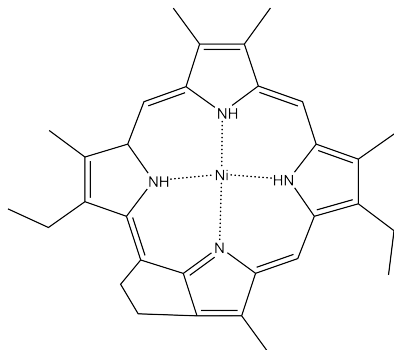
<sup>78</sup>Gersdorffite

<sup>79</sup>A further crystal structure refinement of gersdorffite

<sup>80</sup>Zdroj: Ra'ike/Commons

### Abelsonit

- ▶ Triklinický minerál,  $C_{31}H_{32}N_4Ni$ , cínově bílá až šedá barva.<sup>81</sup>
- ▶ Velmi vzácný minerál, jediný známý krystalický geoporfyrin.



Abelsonit, USA.<sup>82</sup>

<sup>81</sup>Abelsonite

<sup>82</sup>Zdroj: Thomas Witzke/Commons

- ▶ Hlavním zdrojem pro výrobu niklu jsou sulfidické rudy, které je možné lépe zpracovat než oxidické rudy (flotace, magnetická separace).
- ▶ V případě rud obsahujících měď a železo se nejprve koncentrát Ni/Cu kalcinuje s křemenem, čímž se odstraní velká část sulfidů a železa.
- ▶ Vzniklá tavenina se nechá pomalu chladnout, tím dojde k separaci sulfidů a slitiny Ni/Cu.
- ▶ Získaný  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  se pražením převede na oxid, který se buď využije přímo k přípravě ocelí nebo se redukuje na nikl.
- ▶ V případě elektrolytické rafinace niklu se oxid redukuje uhlíkem, z takto získaného niklu se vyrobí anoda.
- ▶ Elektrolytická rafinace se provádí ve vodném roztoku  $\text{NiSO}_4$  nebo  $\text{NiCl}_2$ , jako katoda slouží čistý nikl.
- ▶ Takto připravený nikl má čistotu 99,9 %.
- ▶ Druhou možností rafinace je *Mondův proces*.<sup>83</sup>

---

<sup>83</sup>Mond process

# Výskyt a získávání

## Nikl

- ▶ Mondův, nebo karbonylový, proces je založen na tvorbě těkavého karbonylu, který je následně rozložen.
- ▶ Tento proces byl vyvinut v roce 1890 Ludwigem Mondem.<sup>84,85</sup>
- ▶ Redukce se provádí vodním plynem, což je směs vodíku a oxidu uhelnatého. Získává se vedením vodní páry přes rozžhavený koks:  
$$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$$
- ▶ Vodík redukuje oxid na kov:
- ▶ 
$$\text{NiO} + \text{H}_2 \xrightarrow{200^\circ\text{C}} \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$$
- ▶ Surový nikl reaguje s oxidem uhelnatým za vzniku plynného *tetrakarbonylu niklu*:
- ▶ 
$$\text{Ni} + 4 \text{CO} \xrightarrow{60^\circ\text{C}} \text{Ni}(\text{CO})_4$$
- ▶ Ten se pak termicky rozkládá, čistota připraveného niklu je 99,95 %:
- ▶ 
$$\text{Ni}(\text{CO})_4 \xrightarrow{200^\circ\text{C}} \text{Ni} + 4 \text{CO}$$

<sup>84</sup>Action of carbon monoxide on nickel

<sup>85</sup>The Extraction of Nickel from its Ores by the Mond Process

# Výskyt a získávání

Nikl



Nikl připravený Mondovým procesem.<sup>86</sup>



Elektrolyticky níkl.<sup>87</sup>

<sup>86</sup>Zdroj: René Rausch/Commons

<sup>87</sup>Zdroj: Alchemist-hp/Commons



- ▶ Železo je nejpoužívanější kov.
- ▶ V roce 2021 byly vyrobeny téměř dvě miliardy tun oceli, nejvíce v Číně a Indii.<sup>88</sup>
- ▶ V Česku bylo vyrobeno v roce 2021 téměř 4,7 miliónu tun oceli.<sup>89</sup>
- ▶ S ocelí se setkáváme prakticky ve všech oblastech:
  - ▶ Stavebnictví, betonářství
  - ▶ Automobilový a dopravní průmysl
  - ▶ Stavební technika



Betonářská ocel.<sup>90</sup>

<sup>88</sup>Total production of crude steel

<sup>89</sup>Jak se vyvíjel vývoz a dovoz oceli v roce 2021?

<sup>90</sup>Zdroj: Vsoly mossy/Commons

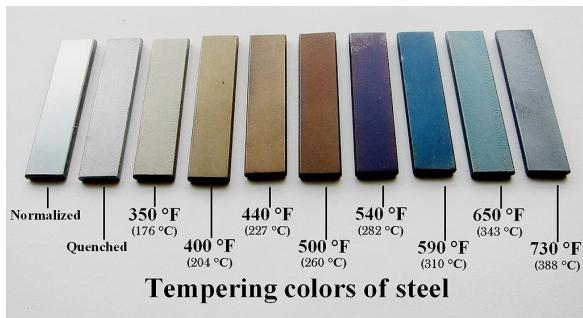
- ▶ **Legovaná ocel** vzniká přidáváním dalších prvků do nízkouhlíkové oceli.<sup>91</sup> Cílem je optimalizace vlastností.
  - ▶ K legování se využívají hlavně mangan, molybden, nikl, chrom, vanad a křemík.
  - ▶ Podle obsahu legujících prvků rozlišujeme oceli nízkolegované (do 4 % jiných kovů), středně legované (5–10 %) a vysokolegované (nad 10 %).
- ▶ **Kalení** je proces, kdy se ocel vyžihá a prudce zchladí. Tím dojde ke vzniku nerovnovážných, martenzitických, struktur. Zakalením se zvýší pevnost v tahu a dojde k nárůstu objemu.<sup>92</sup>
  - ▶ Kalení se provádí zpravidla ve vodě nebo oleji. Některé oceli lze kalit i vzduchem, příp. tlakovým vzduchem.
  - ▶ Ve vodě dochází k velmi rychlému poklesu teploty, komplikací je vznik tzv. *parního polštáře*, ten se potlačuje pohybem kaleného předmětu.

---

<sup>91</sup>Vliv legovacích prvků na vlastnosti ocelí

<sup>92</sup>Základní kalení

- ▶ **Popouštění** se provádí zpravidla po zakalení, ocel se zahřeje na dostatečně vysokou teplotu, aby se odstranilo vnitřní pnutí vzniklé zakalením, ale nesmí dojít k fázovým změnám. Tímto snížíme tvrdost materiálu a zvýšíme jeho houževnatost.



Vzorky oceli popouštěné při různých teplotách, barva materiálu odpovídá teplotě popouštění.<sup>93</sup>

<sup>93</sup>Zdroj: Zaereth/Commons

- ▶ *Konstrukční ocel* – zpravidla nelegovaná ocel využívaná ve stavebnictví a strojírenství.
- ▶ *Betonářská ocel* – nelegovaná, příp. nízko legovaná ocel využívaná pro armování betonu.
- ▶ *Elektrotechnická ocel* – minimální obsah uhlíku, 1–4,5 % křemíku. Používá se pro výrobu plechů pro jádra transformátorů.
- ▶ Jeřábová ocel – nízký obsah uhlíku (do 0,5 %), legovaná Cr, Ni, Mo, V, Ti a Nb.
  - ▶ V letech 2007–2008 způsobil nedostatek jeřábové oceli problémy při výstavbě nových mrakodrapů.<sup>94</sup>
- ▶ *Nerezová ocel* – vysoký obsah chromu (12–30 %), niklu (až 30 %) nebo manganu (až 24 %). Odolná vůči korozi, využívá se v automobilovém, chemickém a potravinářském průmyslu, ve stavebnictví a jinde.

---

<sup>94</sup>Building boom causing a shortage in cranes

- ▶ *Nástrojová ocel* – středně až vysoce legovaná ocel. Vrtáky, nože na kovy, frézy.
- ▶ *Damascénská (damašková) ocel* – skupina ocelí určená pro výrobu mečů, šavlí a dalších chladných zbraní. Vyznačují se vysokou pružností a pevností.<sup>95</sup>
- ▶ Ocel se vyrábí postupným spojováním jednotlivých vrstev.
- ▶ Spojují se oceli s nízkým obsahem uhlíku s vysokouhlíkovými. Analýzami bylo zjištěno, že při výrobě dochází i ke vzniku uhlíkových nanotrubic.<sup>96</sup>



Nůž z damascénské oceli.<sup>97</sup>

---

<sup>95</sup>Damašková ocel

<sup>96</sup>Carbon nanotechnology in an 17th century Damascus sword

<sup>97</sup>Zdroj: Ralf Pfeifer/Commons

- ▶ *Alnico* – skupina železných slitin obsahujících železo, hliník, nikl a kobalt. Dále mohou obsahovat měď a titan.
- ▶ Jsou ferromagnetické a využívají pro výrobu velmi silných magnetů. Silnější jsou jen neodymové magnety.
- ▶ Jejich Currieova teplota je okolo 800 °C, ale používají se jen do teploty 600 °C.<sup>98</sup> Jsou vysoce odolné vůči kyselinám a rozpouštědlům.
- ▶ Vyrábějí se slinováním nebo sléváním.



AlNiCo magnet.<sup>99</sup>

<sup>98</sup>ALNICO

<sup>99</sup>Zdroj: Chetvorno/Commons

- ▶ **Železobeton** je kompozitní materiál skládající se z betonu a oceli.
- ▶ První použití bylo zaznamenáno již v druhé polovině 19. století.
- ▶ Důvodem pro využití oceli v betonových konstrukcích je nízká pevnost v tahu betonu. Beton je odolný vůči namáhání tlakem, ale při tahovém a smykovém namáhání je odolnost výrazně nižší.
- ▶ To lze kompenzovat vyztužením betonu ocelovými tyčemi, zpravidla s kruhovým průřezem.



Stavba železobetonové střechy Sagrada Familia.<sup>100</sup>

---

<sup>100</sup>Zdroj: Etan J. Tal/Commons



Litý železobeton, stavba SIMU+



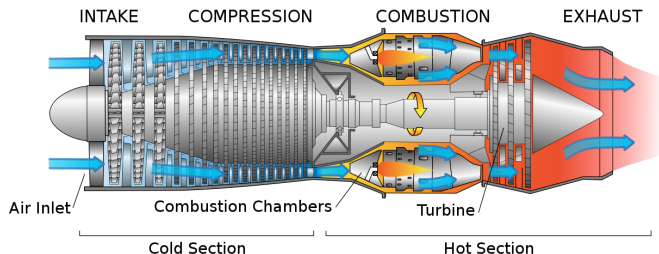
### Baterie na bázi Fe<sup>VI</sup>

- ▶ Alternativa klasických suchých článků, založená na železanech (*super-iron*).
- ▶ Místo MnO<sub>2</sub> obsahují K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>.<sup>101</sup>
- ▶  $2 \text{FeO}_4^{2-} + 5 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3 + 10 \text{OH}^-$
- ▶ Celkovou reakci lze zapsat:
- ▶  $2 \text{K}_2\text{FeO}_4 + 3 \text{Zn} \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZnO} + 2 \text{K}_2\text{ZnO}_2$
- ▶ Výhodou je možnost nabíjení baterií.
- ▶ Možnou oblastí využití jsou baterie pro kardiostimulátory, ale i pro elektromobily, kde by mohlo železo nahradit dražší a hůře dostupné lithium.<sup>102</sup>

<sup>101</sup>Energetic Iron(VI) Chemistry: The Super-Iron Battery

<sup>102</sup>A High Capacity Li-Ion Cathode: The Fe(III/VI) Super-Iron Cathode

- ▶ Velká část kobaltu se používá pro výrobu slitin.
- ▶ Jejich vysoká teplotní stabilita umožňuje konstrukci tepelně namáhaných částí plynových turbín.<sup>103</sup>
- ▶ Také se využívají, díky korozní odolnosti, k výrobě ortopedických implantátů.

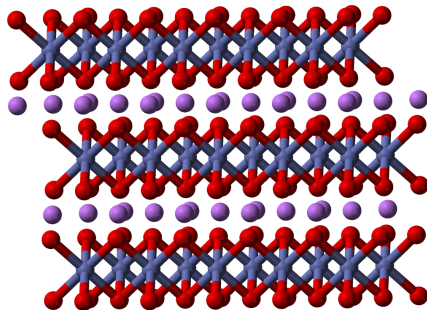


Proudový motor.<sup>104</sup>

<sup>103</sup>Cobalt—For Strength and Color

<sup>104</sup>Zdroj: Jeff Dahl/Commons

- ▶ V Li-ION bateriích se využívá jako katoda  $\text{LiCoO}_2$ , formální oxidační číslo kobaltu je +III.
- ▶ Vyrábí se zahříváním  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  s  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a následnou několikahodinovou kalcinací v kyslíkové atmosféře.



Krystalová struktura  $\text{LiCoO}_2$ .<sup>105</sup>

- ▶ Během nabíjení dochází k oxidaci části kobaltu na oxidační stav IV, vzniká nestechiometrická fáze  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ .
- ▶ Tyto typy baterií mají stabilní kapacitu, ale dosahují nižších hodnot proudu i nábojové hustoty.
- ▶ Při zahřátí na vyšší teploty nebo přebíjení může dojít k explozi, protože se uvolňuje kyslík, který může reagovat s organickým elektrolytem baterie.



Li-Ion akumulátory.<sup>106</sup>

<sup>106</sup>Zdroj: Phrontis/Commons

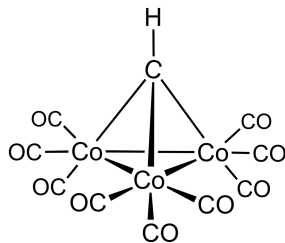
- ▶ Radioizotop  $^{60}\text{Co}$  se využívá jako zdroj  $\gamma$  záření v medicínských aplikacích.
- ▶ Má poločas rozpadu 5,27 let.
- ▶ Vyrábí se v jaderném reaktoru ostřelováním kovového kobaltu nebo slitiny kobaltu a niklu neutrony v reaktoru:
- ▶  $^{59}\text{Co} + n \longrightarrow ^{60}\text{Co} + \gamma$
- ▶ Pro radioterapii nádorů se využívá slitina wolframu, do které je uložen kobaltový zářič.
- ▶ Radioizotop  $^{57}\text{Co}$  se využívá jako zdroj  $\gamma$  záření pro Mösbauerovu spektroskopii železa a jeho sloučenin.



Pasterace potravin.<sup>107</sup>

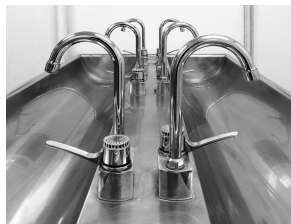
<sup>107</sup>Zdroj: US Department of Energy/Commons

- ▶ Sloučeniny kobaltu se využívají jako katalyzátory ve Fischer–Tropschových syntézách.<sup>108</sup>
- ▶ Jde o reakce, které slouží k syntéze uhlovodíků.
- ▶ Kobalt se využívá hlavně v případě, kdy je výchozím zdrojem zemní plyn.
- ▶  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$
- ▶  $(2n + 1)\text{H}_2 + n\text{CO} \longrightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O}$
- ▶ Katalyzátor je immobilizován na povrchu siliky, aluminy nebo zeolitu.



<sup>108</sup>Cobalt catalysts for Fischer–Tropsch synthesis: The effect of support, precipitant and pH value

- ▶ Většina niklu se využívá pro výrobu nerezové oceli.
  - ▶ 68 % nerezová ocel
  - ▶ 10 % neželezné slitiny
  - ▶ 9 % elektropokovování
  - ▶ 7 % legování oceli
  - ▶ 3 % slévárenství
  - ▶ 4 % jiné využití (NiCd, NiMH články, atd.)
- ▶ Obsah niklu nad 8 % usnadňuje tvorbu austenitu<sup>109</sup> a tím zvyšuje odolnost vůči korozi a zlepšuje zpracovatelnost.<sup>110</sup>
- ▶ Velké využití nachází i v oblasti katalýzy.<sup>111</sup>



Nerezová ocel.<sup>112</sup>

<sup>109</sup>Tuhý roztok uhlíku v  $\gamma$ -železe

<sup>110</sup>The Stainless Steel Family

<sup>111</sup>Nickel: The “Spirited Horse” of Transition Metal Catalysis

<sup>112</sup>Zdroj: W.carter/Commons

### Monel

- ▶ Neželezná slitina: 68 % Ni, 32 % Cu a stopová množství Mn, Si, C a Fe.
- ▶ Slitina byla poprvé vyrobena v roce 1901 R. C. Stanleyem. Byla pojmenována po prezidentovi společnosti INCO A. Monellovi.<sup>113</sup>
- ▶ Velmi obtížně se zpracovává, ale je odolná vůči mechanickému i chemickému namáhání v širokém rozmezí teplot.<sup>114</sup>
- ▶ Využívá se např. pro konstrukci aparatur pro práci s plynným fluorem.



Ventil z monelu.<sup>115</sup>

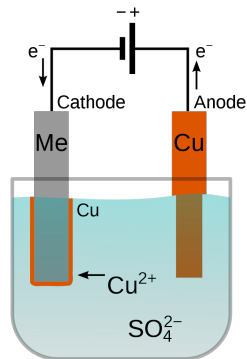
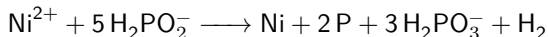
<sup>113</sup>All About Monel Alloys: Definition, History, and Applications

<sup>114</sup>The Stainless Steel Family

<sup>115</sup>Zdroj: Heather Smith/Commons



- ▶ Galvanické niklování zvyšuje odolnost materiálu vůči korozi.
- ▶ Alternativou je chemické niklování, které nevyžaduje vodivé povrchy.
- ▶ Vrstva niklu a fosforu (Ni-P) vzniká redoxní reakcí.
- ▶ Ta by měla být autokatalytická, aby se zabránilo vylučování niklu v niklovací lázni.
- ▶ Zpravidla se využívá síran nikelnatý a vhodné redukční činidlo, např. fosforitan nebo borohydrid:

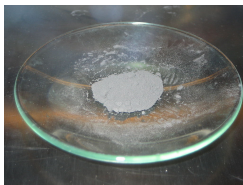


Galvanické pokovování.<sup>116</sup>

<sup>116</sup>Zdroj: Torsten Henning/Commons

### Raneyův nikl

- ▶ Šedý prášek, složený převážně z niklu, vyrábí se ze slitiny niklu s hliníkem.
- ▶ Ta je rozpuštěna v hydroxidu sodném, hliník se rozpustí za vývoje vodíku, který se nasorbuje na povrch zrn niklu.<sup>117</sup>
- ▶  $2 \text{Al} + 2 \text{NaOH} + 6 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3 \text{H}_2$
- ▶ Díky obsahu vodíku je Raneyův nikl pyroforický a musí se uchovávat tak, aby se zabránilo kontaktu se vzdušným kyslíkem.<sup>118</sup>



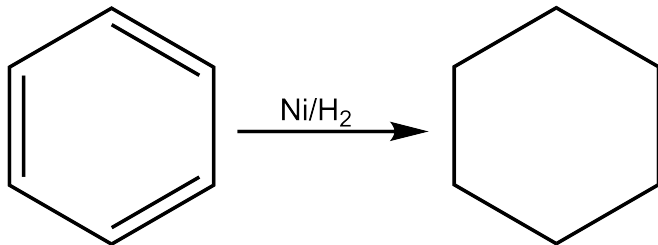
Suchý Raneyův nikl.<sup>119</sup>

<sup>117</sup>Reagent Friday: Raney Nickel

<sup>118</sup>Raney Nickel spontaneous combustion

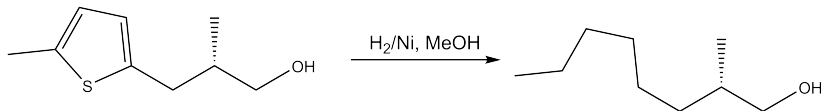
<sup>119</sup>Zdroj: Rune.welsh/Commons

- ▶ Využívá se jako hydrogenační katalyzátor v organické syntéze. Poprvé byl použit v roce 1926 americkým inženýrem Murrayem Raneyem k hydrogenaci rostlinného oleje.
- ▶ V současnosti se používá ve velkém množství průmyslových aplikací, např. při redukci benzenu na cyklohexan.<sup>120</sup>

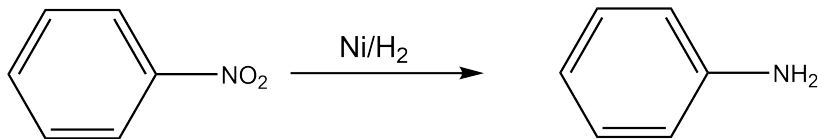


<sup>120</sup>The nature of raney nickel, its adsorbed hydrogen and its catalytic activity for hydrogenation reactions (review)

- ▶ Dále ho lze využít k desulfurizaci.



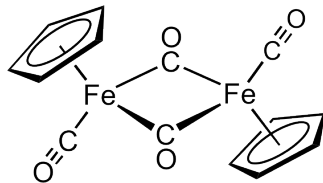
- ▶ Nebo redukci funkčních skupin, např. nitro na amino.



# Sloučeniny

## Železo

Oxidační stav	Příklad
-2	$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$
-1	$\text{Fe}_2(\text{CO})_8$
0	$\text{Fe}(\text{CO})_5$
1	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$
2	ferrocen, síran železnatý
3	$\text{FeCl}_3$ , $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{BF}_4$
4	$\text{Fe}(\text{diars})_2\text{Cl}_2^{2+}$
5	$\text{FeO}_4^{3-}$
6	$\text{FeO}_4^{2-}$
7	$\text{FeO}_4^-$ , jen v matici <sup>121</sup>



<sup>121</sup>Experimental and theoretical identification of the Fe(VII) oxidation state in  $\text{FeO}_4^-$

### Oxidy železa

- ▶ Známe mnoho oxidů v oxidačních číslech II a III. Nejběžnější jsou:
- ▶ FeO
- ▶  $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
- ▶  $\text{Fe}_2\text{O}_3$
- ▶ **Oxid železnatý**, FeO, můžeme připravit tepelným rozkladem štavelanu železnatého v inertní atmosféře:
- ▶  $\text{Fe}(\text{CO})_2 \xrightarrow{\text{Ar}} \text{FeO} + \text{CO}_2 + \text{CO}$
- ▶ Má strukturu NaCl, železnaté i oxidové ionty mají oktaedrickou koordinaci.

### Podvojně oxidy železa

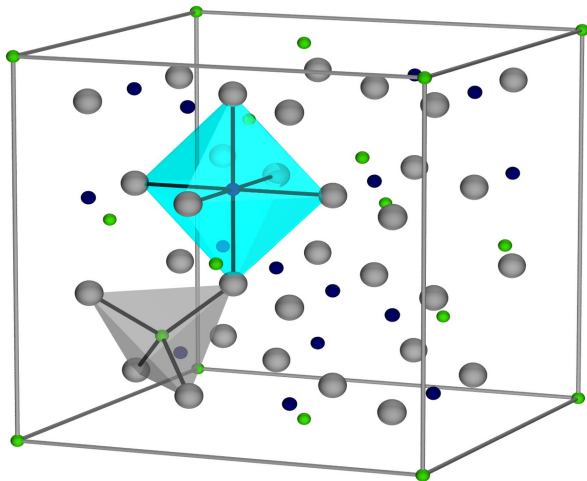
- ▶ Nejvýznamnější jsou granáty a ferity.
- ▶ Přípravují se zahříváním oxidu železitého s příslušným uhličitánem.
- ▶ Mají spinelovou strukturu nebo inverzní.
- ▶ **Oxid železnato-železitý**,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , můžeme ho popsat jako  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4$ .
- ▶ Minerál *magnetit*.
- ▶ Lze ho připravit tzv. Schikorrovou reakcí, tepelným rozkladem hydroxidu železnatého v anaerobním prostředí:<sup>122</sup>
- ▶  $3\text{Fe}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$



Oxid železnato-železitý.<sup>123</sup>

<sup>122</sup>Facile synthesis of ultrathin magnetic iron oxide nanoplates by Schikorr reaction

<sup>123</sup>Zdroj: Leiem/Commons



Struktura magnetitu, železnaté ionty jsou zelené, železité modré.<sup>124</sup>



### Koroze

- ▶ Samovolná degradace kovů a jiných materiálů způsobená chemickou nebo elektrochemickou reakcí s látkami v okolním prostředí.
- ▶ Velký ekonomický a technologický problém.
- ▶ Náklady tvoří jak snaha zabránit korozi, tak náprava následků.
- ▶ Ve vyspělých zemích jde o 3 až 5 % HDP.



Zkorodované auto.<sup>125</sup>

---

<sup>125</sup>Zdroj: Sheba/Commons

- ▶ *Chemická koroze* – koroze způsobená chemickou reakcí v nevodivém prostředí.
- ▶ *Elektrochemická koroze* – koroze způsobená elektrochemickou reakcí v elektrolytech.
- ▶ *Atmosférická koroze* – nejběžnější druh koroze, interakce s kyslíkem, vlhkostí a dalšími plyny ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ). Podle korozní agresivity rozdělujeme atmosféry do šesti tříd (C1–C5, CX).
- ▶ *Koroze v kapalinách* – nejčastěji se jedná o předměty ponořené do vody, o rychlosti koroze rozhoduje převážně hodnota tvrdosti vody, pH a množství rozpuštěných plynů.
- ▶ *Půdní koroze* – půda se skládá z pevné, kapalné a plynné složky, na korozi má nejvyšší vliv kapalná složka, která uděluje půdě vodivost.

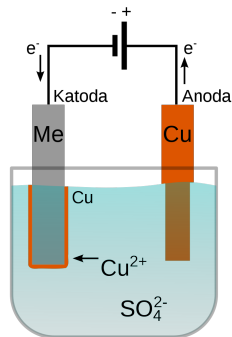
## Antikorozní ochrana

- ▶ Volba vhodného materiálu – s ohledem na parametry prostředí a mechanické a chemické namáhání.
- ▶ Konstrukční řešení – omezení vibrací, otěrů, tepelného namáhání, kontaktu s agresivními látkami.
- ▶ Úprava prostředí
- ▶ Povrchová úprava – modifikace povrchu materiálem odolným vůči korozi.
- ▶ Elektrochemická ochrana – obětovaná anoda.

## Povrchová úprava

- ▶ Galvanické pokovování – ionty kovu z elektrolytu se vylučují na povrchu katody.
- ▶ Opačně zapojený galvanický článek.
- ▶ Nejčastěji se využívají povrchy z mědi, niklu, chromu, zinku a kadmia.

- ▶ Měděné povlaky slouží zejména jako mezivrstvy pro složitější systémy pokovení nebo jako vlastní dekorativní vrstva.
- ▶ Niklové povlaky se vyznačují nepropustností pro korozní činidla a lesklým vzhledem. Proto mají funkci ochrannou i ozdobnou.
- ▶ Chromové vrstvy mají velkou odolnost proti korozi za normálních i zvýšených teplot, velkou tvrdost a otěruvzdornost.
- ▶ Zinkové vrstvy fungující na principu anodového účinku dobře chrání ocel před atmosférickou korozí.



Galvanické pokovování.<sup>126</sup>

<sup>126</sup>Zdroj: Torsten Henning/ Commons

### Obětovaná anoda

- ▶ Založeno na principu anodické polarizace.
- ▶ Chráněný předmět se vodivě spojí s elektrodou z méně ušlechtilého kovu.
- ▶ Elektroda postupně koroduje a tím zabraňuje korozi předmětu.
- ▶ Využívá se hliník, hořčík a zinek.
- ▶ Tento druh ochrany se používá u nádrží, lodí, podzemních kabelech, apod.



Obětovaná anoda.<sup>127</sup>

<sup>127</sup>Zdroj: Jean-Pierre Bazard/Commons

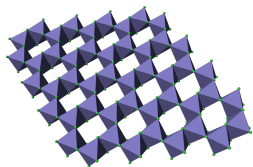
### Halogenidy železa

Halogenid	Barva	$T_t$ [°C]	$T_v$ [°C]
$\text{FeF}_3$	zelený	>1000	-
$\text{FeCl}_3$	hnědý	308	316, rozklad
$\text{FeOCl}$	fialový	-	-
$\text{FeBr}_3$	hnědý	200, rozklad	-
$\text{FeI}_3$	černý	-	-
$\text{FeF}_2$	bezbarvý	970	1100
$\text{FeCl}_2$	zelený	677	1023
$\text{FeBr}_2$	žlutohnědý	684	934
$\text{FeI}_2$	bílošedý	587	827

- ▶ Bezvodé halogenidy železité se připravují reakcí prvků za zvýšené teploty.
- ▶ U bromidu železitého nesmíme překročit teplotu 200 °C, jinak vzniká  $\text{FeBr}_2$ .

### Chlorid železitý

- ▶ V bezvodé podobě má strukturu  $\text{BiI}_3$  tvořenou oktaedry  $\text{FeCl}_6$  propojenými chloridovými můstky. Připravuje se spalováním železa v chloru:
- ▶  $2 \text{Fe} + 3 \text{Cl}_2 \longrightarrow 2 \text{FeCl}_3$
- ▶ Strukturu hexahydrátu můžeme popsat vzorcem  $\text{trans}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .
- ▶ V plynném stavu má dimerní strukturu  $(\text{Fe}_2\text{Cl}_6)$ , podobně jako  $\text{AlCl}_3$ .

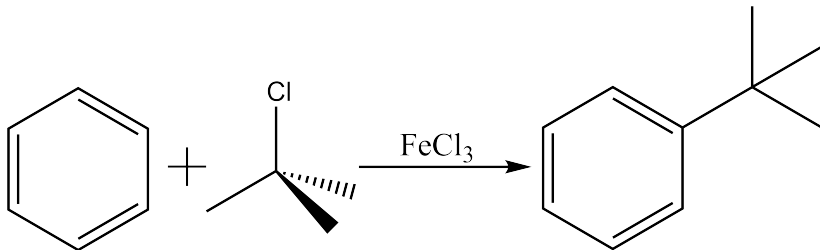


Krystalová struktura  $\text{FeCl}_3$ .<sup>128</sup>

<sup>128</sup>Zdroj: Benjah-bmm27/Commons

### Chlorid železitý

- ▶ Používá se jako vložkový činidlo při čištění vody.
- ▶ Dokáže rozpouštět kovovou měď, čehož se využívá při domácí výrobě plošných spojů:<sup>129</sup>
- ▶  $\text{FeCl}_3 + \text{Cu} \longrightarrow \text{FeCl}_2 + \text{CuCl}$
- ▶  $\text{FeCl}_3 + \text{CuCl} \longrightarrow \text{FeCl}_2 + \text{CuCl}_2$
- ▶ Jde o Lewisovu kyselinu, dokáže katalyzovat Friedel-Craftsovy reakce:<sup>130</sup>



<sup>129</sup>Leptání plošného spoje v domácích podmínkách

<sup>130</sup>Iron(III) Chloride as a Lewis Acid in the Friedel-Crafts Acylation Reaction



# Sloučeniny

Železo



Leptání plošného spoje v roztoku  $\text{FeCl}_3$ .<sup>131</sup>

<sup>131</sup>Zdroj: Adam Greig/Commons

### Zelená skalice

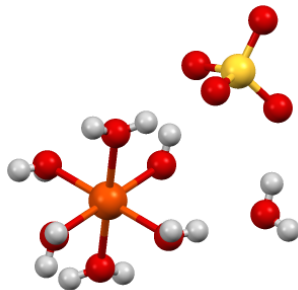
- ▶ Heptahydrát síranu železnatého,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , zelená krystalická látka.
- ▶ V přírodě se vyskytuje jako minerál melanterit.<sup>132</sup>
- ▶ Připravuje se rozpouštěním železa ve zředěné kyselině sírové nebo oxidací sulfidu:
- ▶  $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2$
- ▶  $2 \text{FeS}_2 + 7 \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{FeSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4$
- ▶ Při delším stání dochází k uvolňování vody a postupné oxidaci.
- ▶ Roztoky postupně mění barvu na hnědou, to je způsobeno oxidací vzdušným kyslíkem.

---

<sup>132</sup>Melanterit



Vzorek zelené skalice.<sup>133</sup>



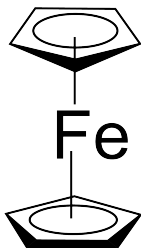
Krystalová struktura zelené skalice.<sup>134</sup>

<sup>133</sup>Zdroj: Benjah-bmm27/Commons

<sup>134</sup>Zdroj: Smokefoot/Commons

### Ferrocen

- ▶ Organokovová sloučenina železa, obsahuje železnatý kation obklopený dvěma cyklopentadienidovými anionty.
- ▶ Železo má v této sloučenině oxidační číslo +II.
- ▶ Je stabilní na vzduchu, sublimuje za nízké teploty.
- ▶ Poprvé byl (náhodou) připraven ve čtyřicátých letech reakcí plynného cyklopentadienu s železným potrubím.<sup>135</sup>



Vzorek ferrocenu.<sup>136</sup>

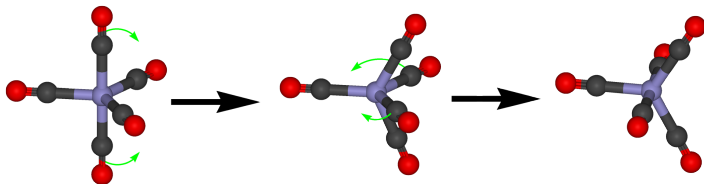
<sup>135</sup>At Least 60 Years of Ferrocene

<sup>136</sup>Zdroj: TMaster/Commons

# Sloučeniny

## Železo

- ▶ Pentakarbonyl železa,  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ , je oranžová až žlutá kapalina.<sup>137</sup>
- ▶ Vyrábí se reakcí čistého železa s oxidem uhelnatým za tlaku až 30 MPa a teploty 150–200 °C.
- ▶ Železo má v této sloučenině oxidační číslo 0.
- ▶ Má strukturu trigonální bipyramidy.
- ▶ Pozorujeme u něj *Berryho pseudorotaci*.<sup>138</sup>



Výměna ligandů Berryho pseudorotací u pentakarbonylu železa.<sup>139</sup>

<sup>137</sup>Structure and Spectroscopy of Iron Pentacarbonyl,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$

<sup>138</sup>Exchange of axial and equatorial carbonyl groups in pentacoordinate metal carbonyls in the solid state.

<sup>139</sup>Zdroj: Benjah-bmm27/Commons

- ▶ V oxidačním čísle VI tvoří železanový anion,  $\text{FeO}_4^{2-}$ .
- ▶ Vytváří světle fialové roztoky.
- ▶ Má silné oxidační vlastnosti, je stabilní pouze v silně bazických roztocích.
- ▶ Železany můžeme připravit oxidací železitého iontu v bazickém prostředí:
- ▶  $2 \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{NaOCl} + 4 \text{NaOH} \longrightarrow 2 \text{Na}_2\text{FeO}_4 + 3 \text{NaCl} + 5 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ Z roztoku ho lze vysrážet jako barnatou sůl.
- ▶ Železany jsou velmi silná oxidační činidla:
- ▶  $4 \text{K}_2\text{FeO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3 \text{O}_2 + 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 8 \text{KOH}$



Roztok železanu draselného.<sup>140</sup>

<sup>140</sup>Zdroj: RandomExperiments/Commons

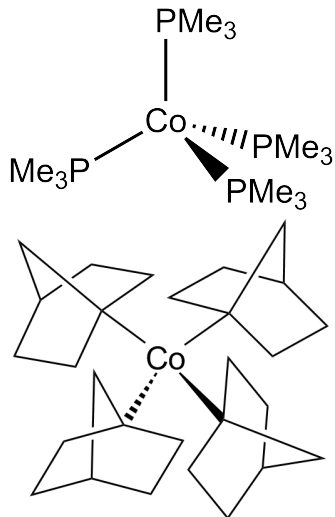
### Kobalt

- ▶ Je méně reaktivní než železo.
- ▶ Na vzduchu se pokrývá vrstvou oxidu, která jej chrání před další oxidací.
- ▶ Zahříváním v přítomnosti kyslíku poskytuje  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , který se za vyšší teploty rozkládá na  $\text{CoO}$ .
- ▶ Reakcí s halogeny poskytuje binární halogenidy.
- ▶ Nereaguje s vodíkem ani dusíkem a to ani při zahřívání.
- ▶ Za vyšší teploty reaguje s borem, uhlíkem, fosforem, arsenem a sírou.
- ▶ Nejvyšší oxidační číslo je IV, ale to je poměrně vzácné.
- ▶ Běžné jsou sloučeniny v oxidačních stavech II a III.
- ▶ Oxidační stav I a nižší se vyskytuje hlavně v organokovových sloučeninách.

# Sloučeniny

Kobalt

Oxidační stav	Příklad
-1	$[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$
0	$[\text{Co}(\text{PMe}_3)_4]$ $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$
1	$[\text{Co}(\text{NCMe})_5]^+$
2	$\text{CoCl}_2$ $[\text{CoCl}_4]^{2-}$
3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$
4	$[\text{CoF}_6]^{2-}$ $[\text{Co}(\text{1-norbornyl})_4]$





- ▶ Kobalt vytváří tři oxidy.
- ▶ **Oxid kobaltnatý**, CoO, šedozelená pevná látka.
- ▶ Vzniká tepelným rozkladem dusičnanu kobaltnatého nebo zahříváním práškového kobaltu na vzduchu.
- ▶ Při teplotách pod 16 °C je *antiferromagnetický*.
- ▶ Je součástí kobaltové modři využívané v keramice.
- ▶ **Oxid kobaltnato-kobaltitý**, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, černá pevná látka.
- ▶ Struktura se skládá z tetraedrů Co<sup>II</sup>O<sub>4</sub>, oktaedrů Co<sup>III</sup>O<sub>6</sub>. Kyslíky jsou koordinovány tetraedricky.<sup>141</sup>
- ▶ Podobně jako CoO se využívá k barvení keramiky a také v některých lithiových akumulátorech.
- ▶ **Oxid kobaltitý**, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, je také pevná černá látka.
- ▶ Připravuje se oxidací kobaltnatých solí:
- ▶  $2 \text{CoSO}_4 + 4 \text{NaOH} + \text{NaOCl} \longrightarrow \text{Co}_2\text{O}_3 + 2 \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$

<sup>141</sup>The magnetic structure of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

### Halogenidy kobaltu

- ▶ V oxidačním stavu III známe pouze fluorid kobaltitý.
- ▶  $\text{CoF}_3$  se využívá jako fluorační činidlo (*Fowlerův proces*), je korozivní a má oxidační vlastnosti.
- ▶ V oxidačním stavu II známe všechny binární halogenidy.

Sloučenina	Barva	$T_t$ [°C]	$T_v$ [°C]
$\text{CoF}_3$	světle hnědý	927	-
$\text{CoF}_2$	růžový	1217	1400
$\text{CoCl}_2$	modrý	726	1049
$\text{CoBr}_2$	zelený	678	-
$\text{CoI}_2$	modročerný	570	-

### Fowlerův proces

- ▶ Fluorid kobaltitý je velmi dobré fluorační činidlo, využívá se k přípravě perfluorovaných alkanů:<sup>142</sup>
- ▶  $C_5H_{12} + 24 CoF_3 \longrightarrow C_5F_{12} + 12 HF + 24 CoF_2$
- ▶ Vznikající fluorid kobaltnatý je regenerován reakcí s fluorem:
- ▶  $2 CoF_2 + F_2 \longrightarrow 2 CoF_3$



Fluorid kobaltitý.<sup>143</sup>

<sup>142</sup>Perfluoroalkanes

<sup>143</sup>Zdroj: ChemicalForce/Commons

# Sloučeniny

## Kobalt

- ▶ Barva chloridu kobaltnatého závisí na stupni hydratace. Bezvodý je světle modrý a při hydrataci postupně přechází až na červený hexahydrát.
- ▶ Toho se využívá např. v silikagelu k indikaci vlhkosti.



Bezvodý  $\text{CoCl}_2$ .<sup>144</sup>



$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .<sup>145</sup>

<sup>144</sup>Zdroj: W. Oelen/Commons

<sup>145</sup>Zdroj: W. Oelen/Commons

- ▶ Halogenidy kobaltu, resp. jejich solváty, stály u zrodu chemie koordinačních sloučenin.
- ▶ Jejich struktura byla dlouho neznámá, o její objasnění se zasloužil švédský chemik *Alfred Werner*.
- ▶ Studoval solváty chloridu kobaltitého s amoniakem. Zjistil, že existuje řada sloučenin, s rozdílnou barvou.
- ▶ Tyto sloučeniny také poskytují rozdílná množství AgCl při reakci s AgNO<sub>3</sub>.



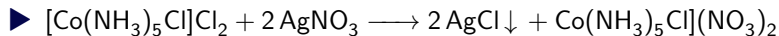
Alfred Werner.<sup>146</sup>

---

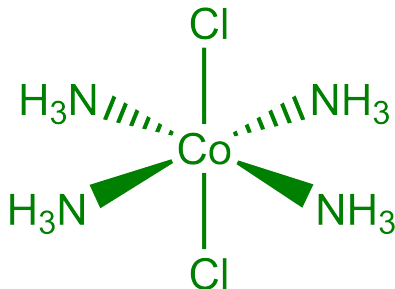
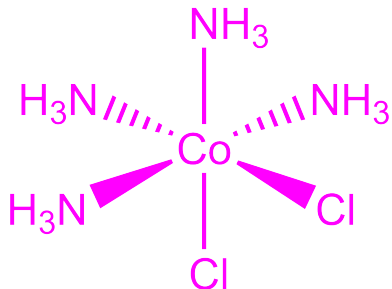
<sup>146</sup>Zdroj: UZH Archives/Commons

# Sloučeniny

Kobalt



Sloučenina	Barva	Molů AgCl	Komplexní sloučenina
$\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$	Fialová	1	cis- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
$\text{CoCl}_3 \cdot 4 \text{NH}_3$	Zelená	1	trans- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$
$\text{CoCl}_3 \cdot 5 \text{NH}_3$	Purpurová	2	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
$\text{CoCl}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$	Žlutá	3	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$



# Sloučeniny

## Kobalt

- ▶ Červená skalice,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , červená pevná látka. Bezvodá je bílá, nižší hydráty jsou oranžové.
- ▶ Připravuje se rozpouštěním kobaltu nebo jeho solí v kyselině sírové ( $E^0(\text{Co}/\text{Co}^{2+}) = -0,28 \text{ V}$ ):
- ▶  $\text{Co} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CoSO}_4 + \text{H}_2$
- ▶  $\text{CoCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CoSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- ▶ Využívá se jako elektrolyt pro galvanické pokovování.
- ▶ Je toxická.



Červená skalice.<sup>147</sup>

<sup>147</sup>Zdroj: Ondřej Mangl/Commons

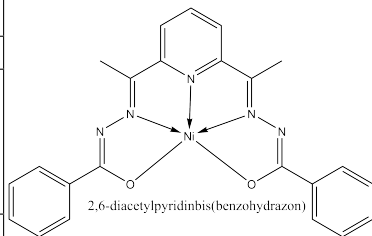
- ▶ Při zahřívání na vzduchu se nikl pokrývá vrstvou oxidu.
- ▶ V práškovém stavu je pyroforický.
- ▶ Za tepla se slučuje s borem, křemíkem, fosforem, sírou a halogeny.
- ▶ Oproti jiným kovům reaguje s fluorem pomalu.
- ▶ Je odolný vůči alkalickým hydroxidům, v minerálních kyselinách se pomalu rozpouští.
- ▶ Vytváří sloučeniny v oxidačních číslech  $-I$  až  $IV$ , nejběžnějším stavem je  $II$ .
- ▶ Ve sloučeninách dosahuje až koordinačního čísla  $7$ .



# Sloučeniny

Nikl

Ox. stav	Příklad
-1	$[\text{Ni}_2(\text{CO})_6]^{2-}$
0	$[\text{Ni}\{\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4-2\text{-Me})_3\}]$ $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
1	$[\text{NiBr}(\text{PPh}_3)_2]$
2	$[\text{NiCl}_4]^{2-}$ $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dapbh})]^{2+}$ (k.č. 7)
3	$\text{NiBr}_3(\text{PEt}_3)_2$ $[\text{NiF}_6]^{3-}$
4	$[\text{NiF}_6]^{2-}$



- ▶ **Oxid nikelnatý**,  $\text{NiO}$ , je zelená pevná látka.
- ▶ Krystaluje v kubické soustavě, strukturní typ  $\text{NaCl}$ .
- ▶ Lze jej připravit zahříváním niklu na vzduchu, ale takto vzniká často nestechiometrický.
- ▶ Nejjednodušší metodou je pyrolýza nikelnatých sloučenin, např. hydroxidu nebo halogenidů.
- ▶ Využívá se při výrobě solárních článků,  $\text{NiCd}$  a  $\text{NiMH}$  akumulátorů, apod.



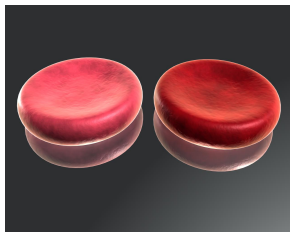
Oxid nikelnatý.<sup>148</sup>

<sup>148</sup>Zdroj: Ondřej Mangl/Commons

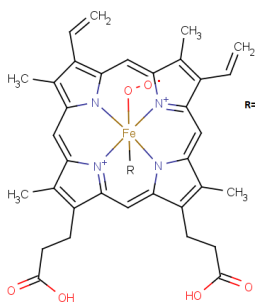
- ▶ Železo je asi nejdůležitějším přechodným kovem pro biologii živočichů i rostlin.
- ▶ Tělo dospělého člověka obsahuje zhruba 4 g železa, z toho tři gramy připadají na *hemoglobin*.
- ▶ Hemoglobin je bílkovina transportující kyslík, najdeme ho v červených krvinkách.<sup>149</sup>
- ▶ Obsahuje železnatý ion ve vysokospinovém stavu komplexovaný porfyrinovým ligandem.
- ▶ Po navázání kyslíku, nedojde k oxidaci na  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , ale ke změně stavu na nízkospinový, diamagnetický. Zároveň se na železo váže histidin.
- ▶ Kromě kyslíku, transportuje hemoglobin i  $\text{CO}_2$ .

<sup>149</sup>Transport kyslíku krví

<sup>150</sup>Zdroj: Rogeriopfm/Commons

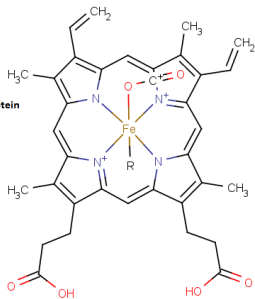


Okysličené a neokysličené červené krvinky.<sup>150</sup>

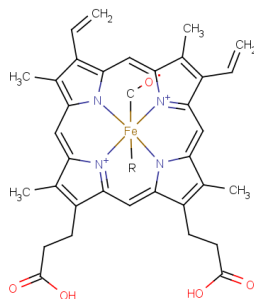


Oxyhemoglobin

R= globin protein



Carbaminohemoglobin

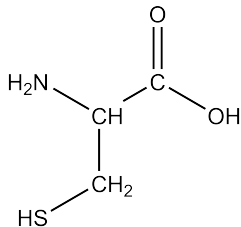


Carboxyhemoglobin

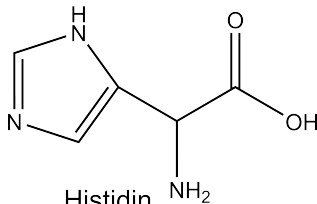
Hemoglobin s navázaným kyslíkem, oxidem uhličitým a oxidem uhelnatým.<sup>151</sup>

<sup>151</sup>Zdroj: Gladissk/Commons

- ▶ Železo je součástí i jiných bílkovin, ty často obsahují vazbu Fe–S (tzv. FeS proteiny).
- ▶ Železo je vázáno k postranním řetězcům aminokyselin *cysteinu* a *histidinu*.<sup>152</sup>
- ▶ Tyto proteiny mají funkci transferu elektronů (oxidoreduktasy nebo transelektronasy).
- ▶ Během transferu elektronů dochází ke změně oxidačního stavu železa z II na III, oba stavy jsou ve vysokospinové konfiguraci.



Cystein

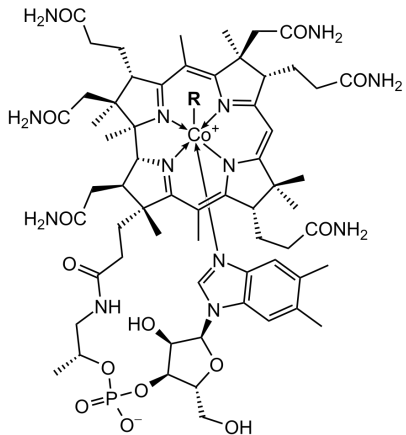


Histidin

- ▶ Kobalt je esenciální pro metabolismus všech živočichů.
- ▶ Je složkou vitamínu B12, označovaného jako *kobalamin*.
- ▶ Vitamín byl objeven roku 1926 G. R. Minotem a W. P. Murphym.
- ▶ Jeho hlavní funkcí je regulace syntézy DNA, ale podílí se také na syntéze mastných kyselin a produkci energie.
- ▶ Bakterie v žaludku přežvýkavců dokáží zpracovat soli kobaltu na vitamín B12, proto je jeho přítomnost v půdě (v nízké koncentraci) důležitá pro zdraví pasoucích se zvířat.
- ▶ Na konci 19. století bylo zjištěno, že zhoubné onemocnění ovcí a hovězího dobytka je způsobeno právě nedostatkem kobaltu a nikoliv železa, jak se dříve předpokládalo.<sup>153</sup>
- ▶ U člověka způsobuje nedostatek vitamínu B12 chudokrevnost, únavu, zácpu, pokles váhy. Může způsobovat i neurologické změny (deprese).

---

<sup>153</sup>Cobalt, Copper and Molybdenum in the Nutrition of Animals and Plants



$\text{R} = 5\text{'-deoxyadenosyl, CH}_3, \text{OH, CN}$

Struktura kobalaminu.<sup>154</sup>

- ▶ Hlavním zdrojem vitamínu B12 jsou živočišné produkty: maso, vejce, sýry.
- ▶ Doporučená denní dávka je 2–3  $\mu\text{g}$  denně.
- ▶ Kobalamin je oranžová, diamagnetická látka.
- ▶ Koordinační sféra je obdobná, jako u železa v hemu.
- ▶ Kobalt je koordinován ke čtyřem dusíkům v rovině korrinového kruhu, pátý dusík je nad rovinou kruhu.
- ▶ Šestá pozice je obsazena uhlíkovým atomem z ligandu R.

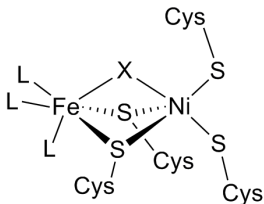


Vialka s vitamínem B12.<sup>155</sup>

<sup>155</sup>Zdroj: Wesalius/Commons



- ▶ Oproti železu a kobaltu je biologický význam niklu výrazně nižší.
- ▶ [NiFe] hydrogenáza je enzym katalyzující reverzibilní přeměnu molekulárního vodíku v některých prokaryotních organismech:<sup>156</sup>
- ▶  $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
- ▶ Struktura enzymu obsahuje aktivní místo tvořené ionty Fe a Ni vázanými přes sulfidické můstky.
- ▶ Železo je stabilně v oxidačním stavu II, redoxních dějů se účastní nikl.



Aktivní místa NiFe hydrogenasy.<sup>157</sup>

<sup>156</sup>Fundamentals and electrochemical applications of [Ni-Fe]-uptake hydrogenases

<sup>157</sup>Zdroj: CHEM8240edpt/Commons

# Děkuji za pozornost

Zdeněk Moravec

[hugo@chemi.muni.cz](mailto:hugo@chemi.muni.cz)

<https://is.muni.cz/www/moravec/>