



Univerzitet u Nišu
Prirodno-matematički fakultet
Departman za hemiju
Katedra za neorgansku hemiju



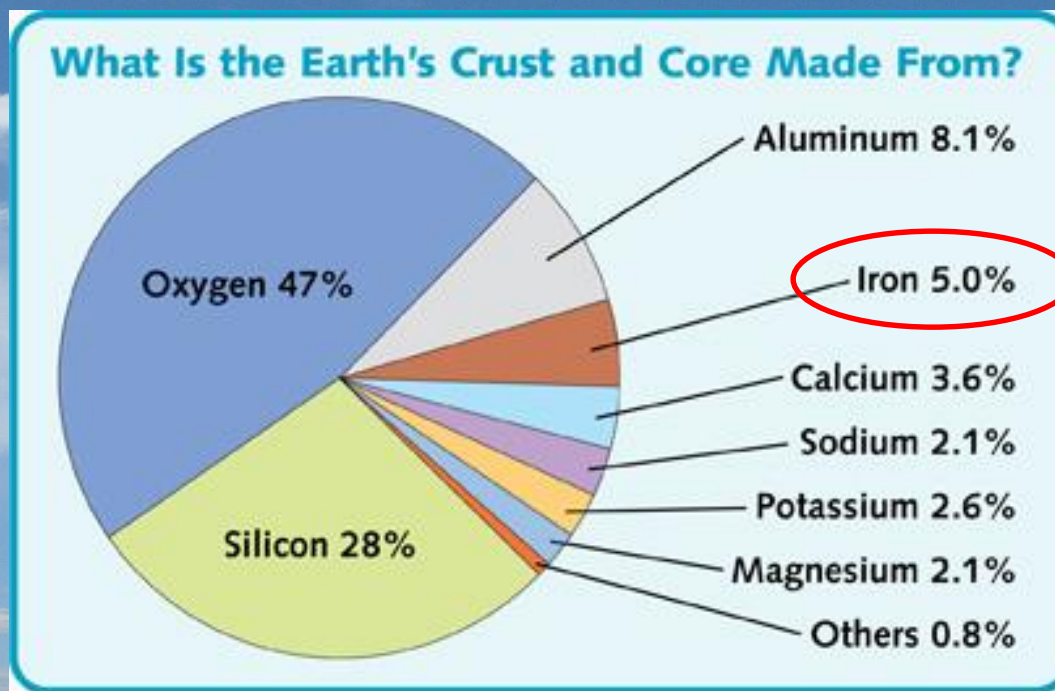
Hemija prelaznih metala sa koordinacionom hemijom

Školska: 2018/2019. godina

Prof. dr Dragan M. Đorđević

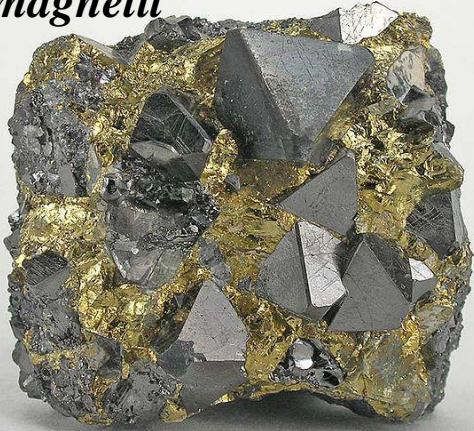
M4_P16

- Prema rasprostranjenosti na Zemlji, gvožđe (Fe) je četvrti element posle kiseonika, silicijuma i aluminijuma, a od svih d-metala je najrasprostranjeniji i ima ga više nego svih ostalih d-metala zajedno.
- Postoji pretpostavka da je jezgro Zemlje izgrađeno od Fe - Ni, a kako je sastav Zemlje analogan sastavu meteorita, to je osnova pretpostavke da gvožđa ima u celom sunčevom sistemu.



➤ Rude: *magnetit* – Fe_3O_4 , *hematit* – Fe_2O_3 , *limonit* – $\text{FeO}(\text{OH})$, *siderit* – FeCO_3 , *pirit* FeS_2 i *halkopirit* CuFeS_2 .

magnetit



limonit



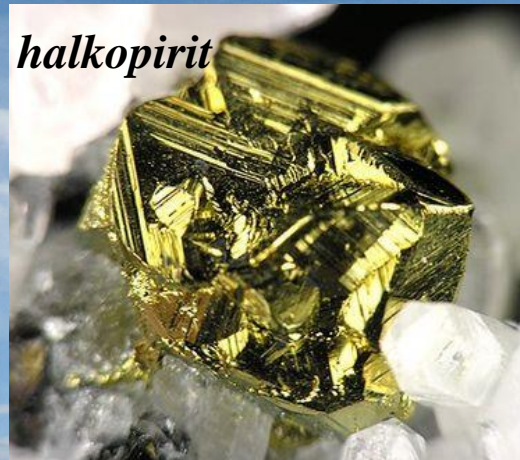
siderit



pirit



halkopirit

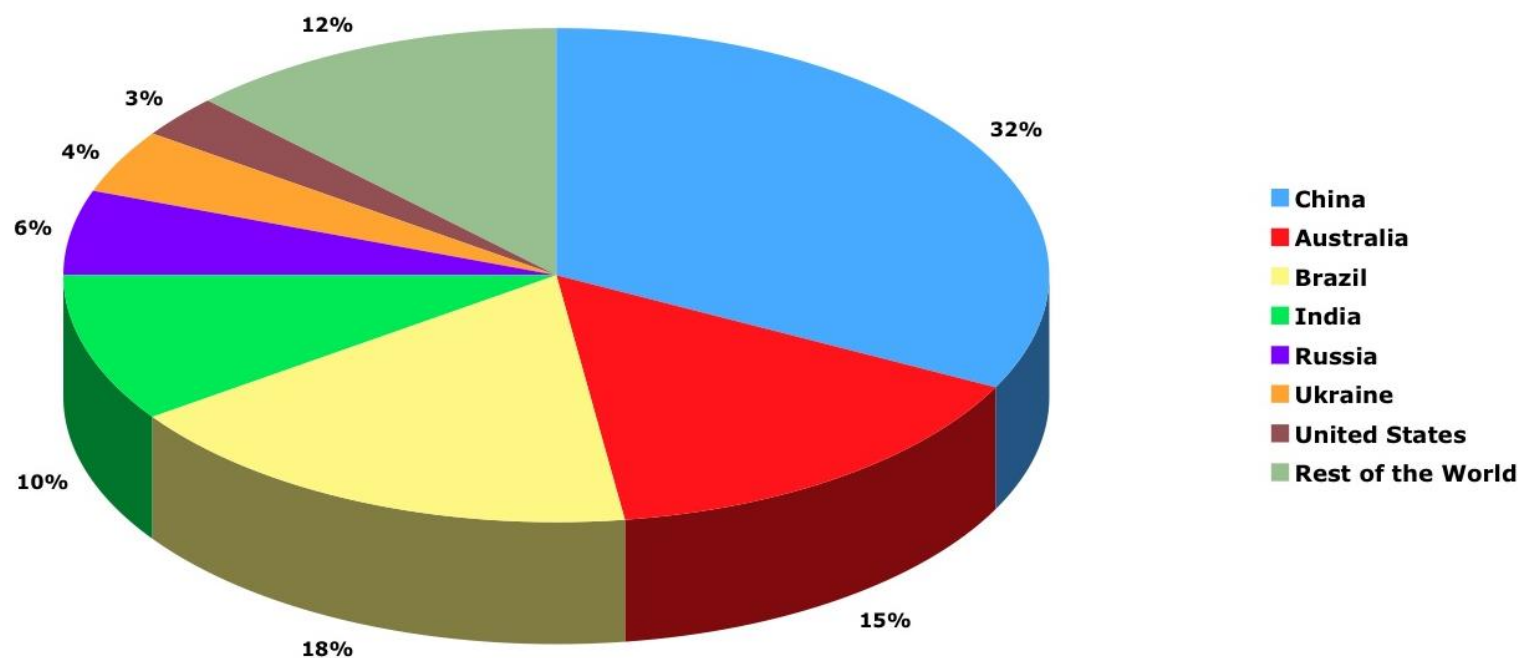


hematit

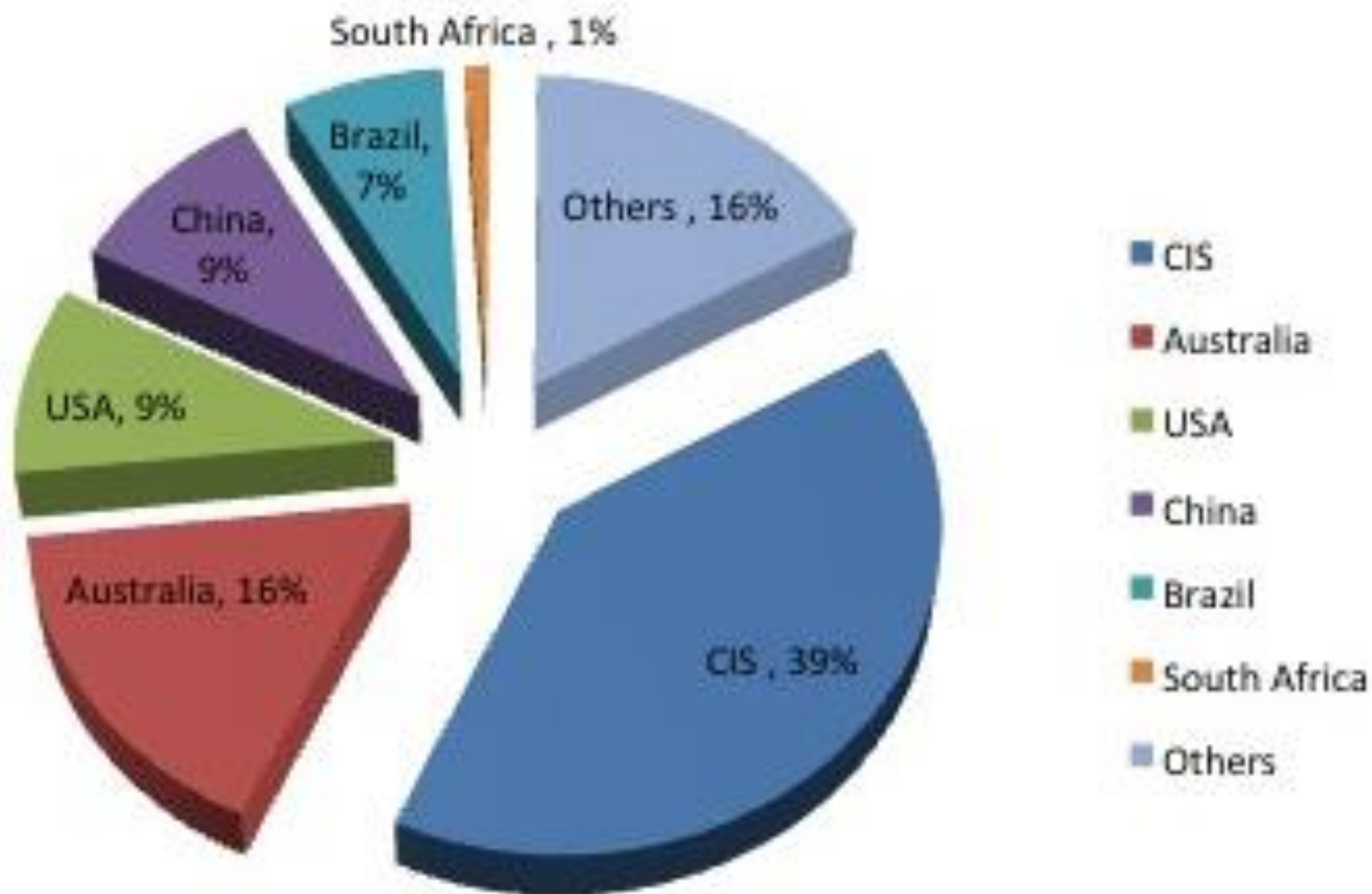


➤ Svetska proizvodnja gvožđa

Global Distribution of Iron Ore Production, 2006
©2009 "Ranking America" (<http://rankingamerica.wordpress.com>)

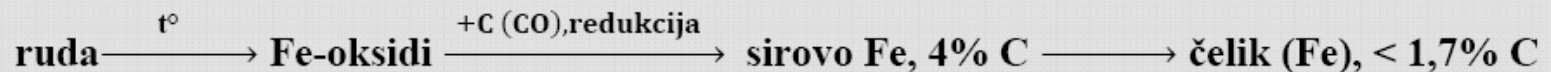


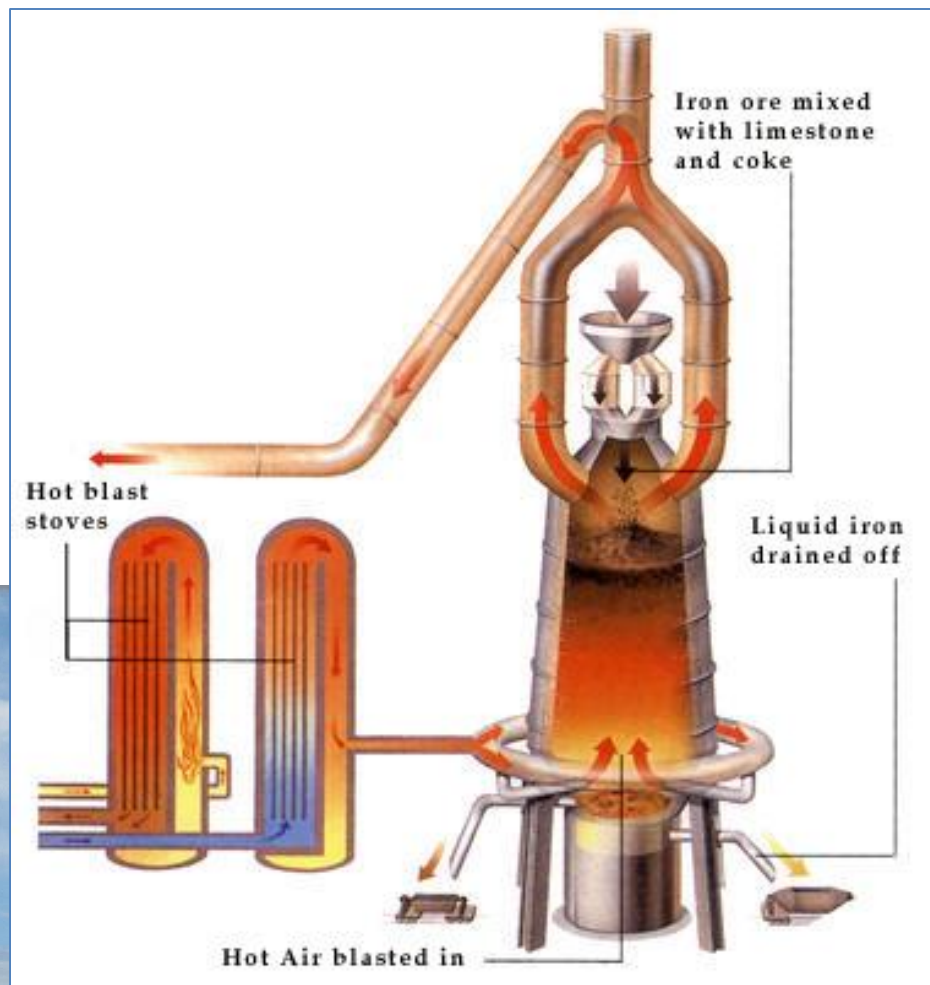
➤ Rezerve gvožđa



Dobijanje

- Metalurgija i tehničko dobijanje čistog gvožđa iz njegovih ruda je obimna tehnološko-metalurška disciplina i izvan je okvira ovog kursa neorganske hemije.
- **Tehničko, tj. "sirovo gvožđe"** dobija se redukcijom njegovih oksida koksom, odnosno ugljenik(II)-oksidom i sadrži oko 4% ugljenika i nešto manje procenata ostalih primesa: Si, Mn, P i S.
- Ukljanjanjem tih primesa sagorevanjem i sniženjem sadržaja ugljenika ispod 1,7% nastaje **čelik** - najvažniji tehnički proizvod ovog metala.
- Različite vrste čelika, već prema nameni za koju se proizvode, sadrže primese drugih metala: Mn, Cr, V, W, Mo, Ti, Ni i drugih.





Primena gvožđa



Gvožđe u hrani



Izotopi

➤ U prirodi je zastupljeno četiri stabilnih izotopa 5.845% ^{54}Fe , 91.754% ^{56}Fe , 2,119% ^{57}Fe (spin $\frac{1}{2}$) i 0,282% ^{58}Fe .

iso	NA	half-life	DM	DE (MeV)	DP
^{54}Fe	5,85%	stabilan sa 28 neutrona			
^{55}Fe	syn	2.73 y	ϵ	0.231	^{55}Mn
^{56}Fe	91,75%	stabilan sa 30 neutrona			
^{57}Fe	2,12%	stabilan sa 31 neutrona			
^{58}Fe	0,28%	stabilan sa 32 neutrona			
^{59}Fe	syn	44.6 d	β^-	1.565	^{59}Co
^{60}Fe	syn	2.6×10^6 y	β^-	3.978	^{60}Co

Fizičke osobine

➤ Čisto gvožđe je beli blistavi metal, umerene tvrdoće i izuzetne reaktivnosti.

TT (°C)	1538
TK (°C)	2862
ρ (g/cm³)	7,874 _(s) ; 6,98 _(l)
Elektronegat.	1,83
At. rad. (pm)	126
Kov. rad. (pm)	132 (niskospinsko) 152 (visokospinsko)

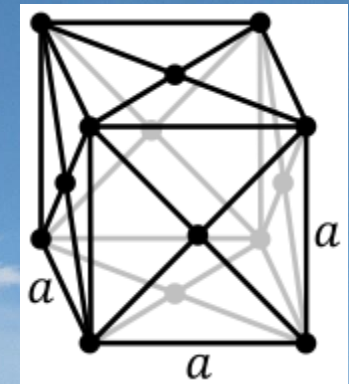
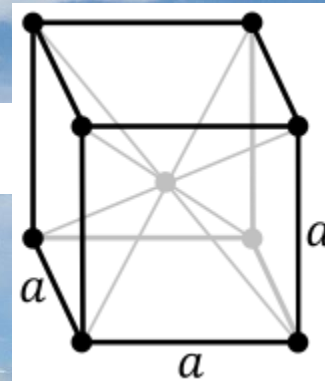
EI (kJ/mol)

I: 762,5

II: 1561,9

III: 2957

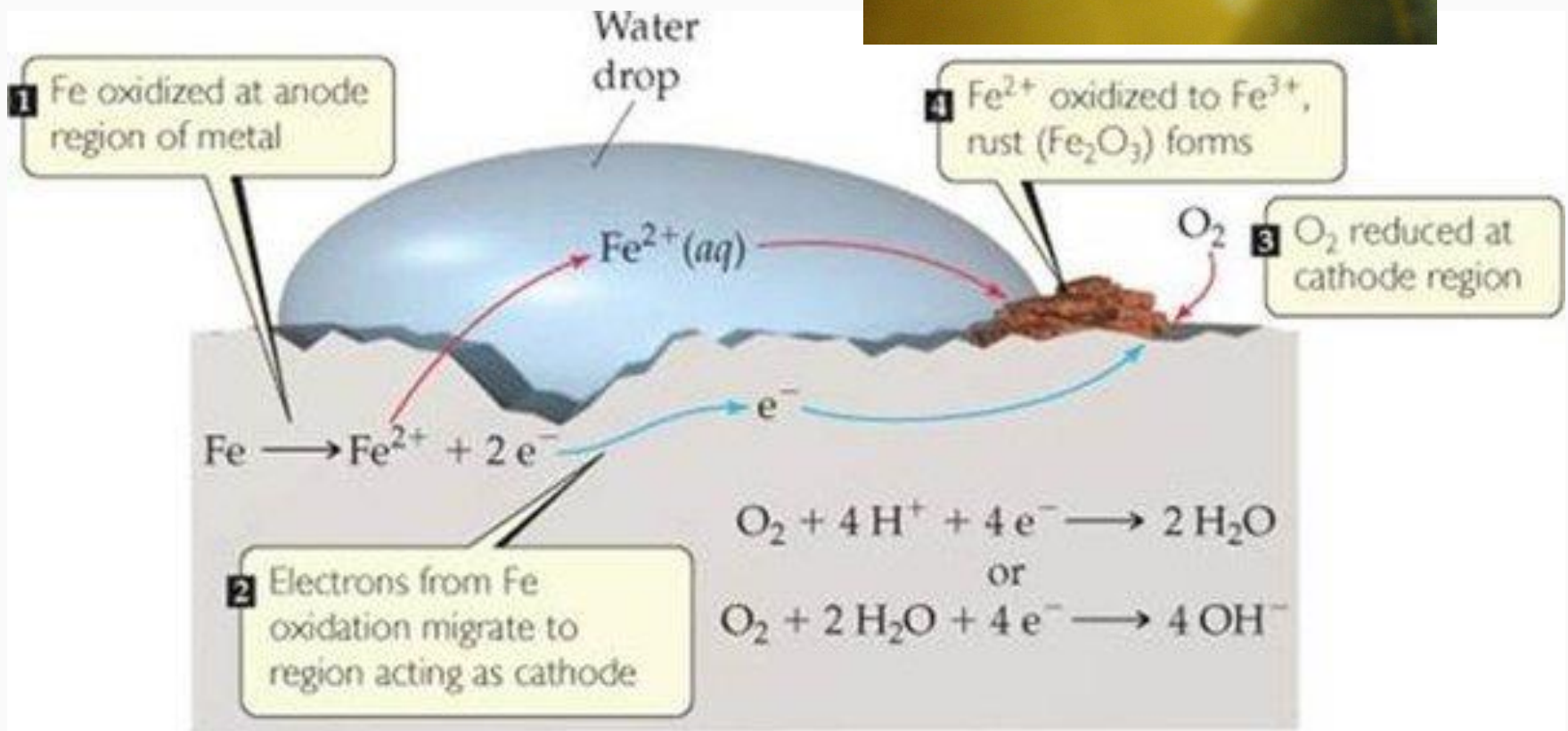
➤ Kristalna rešetka: centritana kubna.



face-centered cubic
1185–1667 K

Hemijske osobine

- Na vlažnom vazduhu brzo se oksiduje do hidratisanog oksida koji ga ne štiti od dalje korozije.

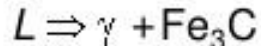


- Fino dispergovano gvožđe u prahu je pirofori metal koji energično reaguje sa hlorom i ostalim halogenima, zatim sa S, P, B, C i Si.
- Karbid i silicid gvožđa imaju važnu ulogu u tehničkoj metalurgiji ovog metala.

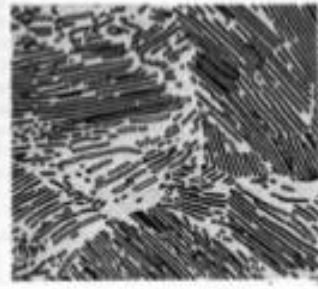
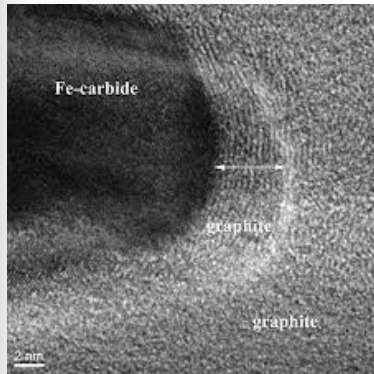
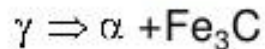
Iron-Carbon (Fe-C) Phase Diagram

• 2 important points

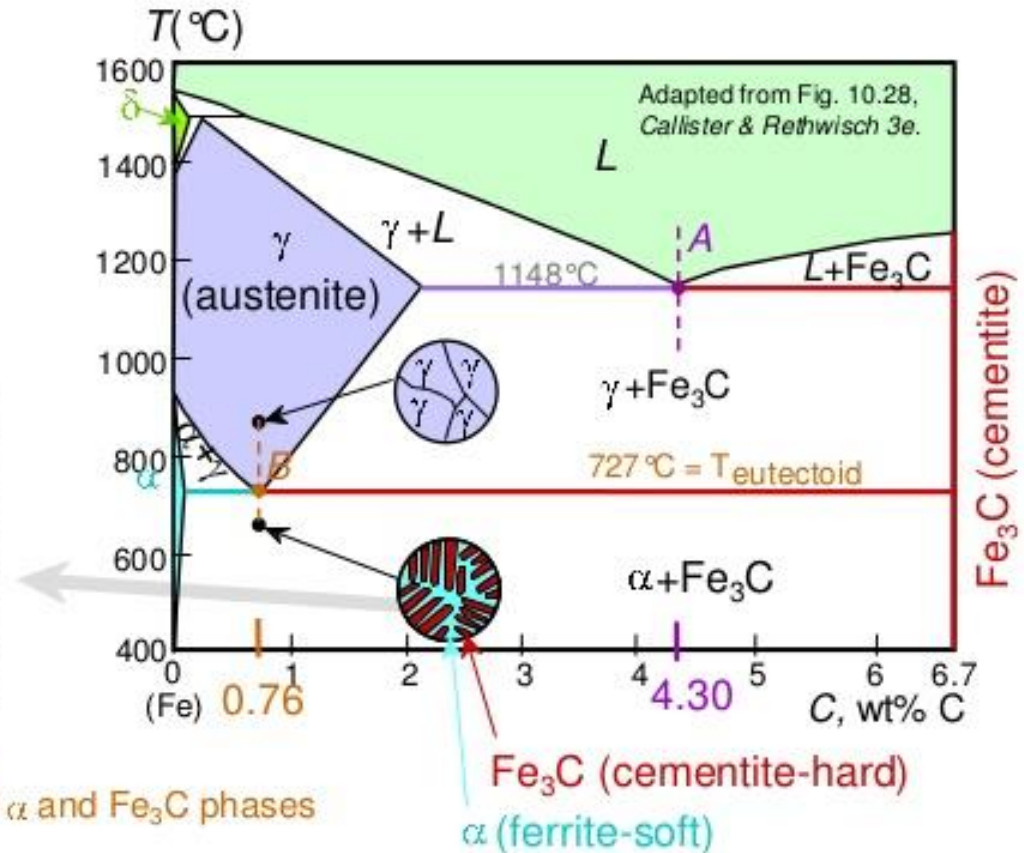
1. Eutectic (A):



2. Eutectoid (B):



Result: Pearlite is alternating layers of α and Fe₃C phases

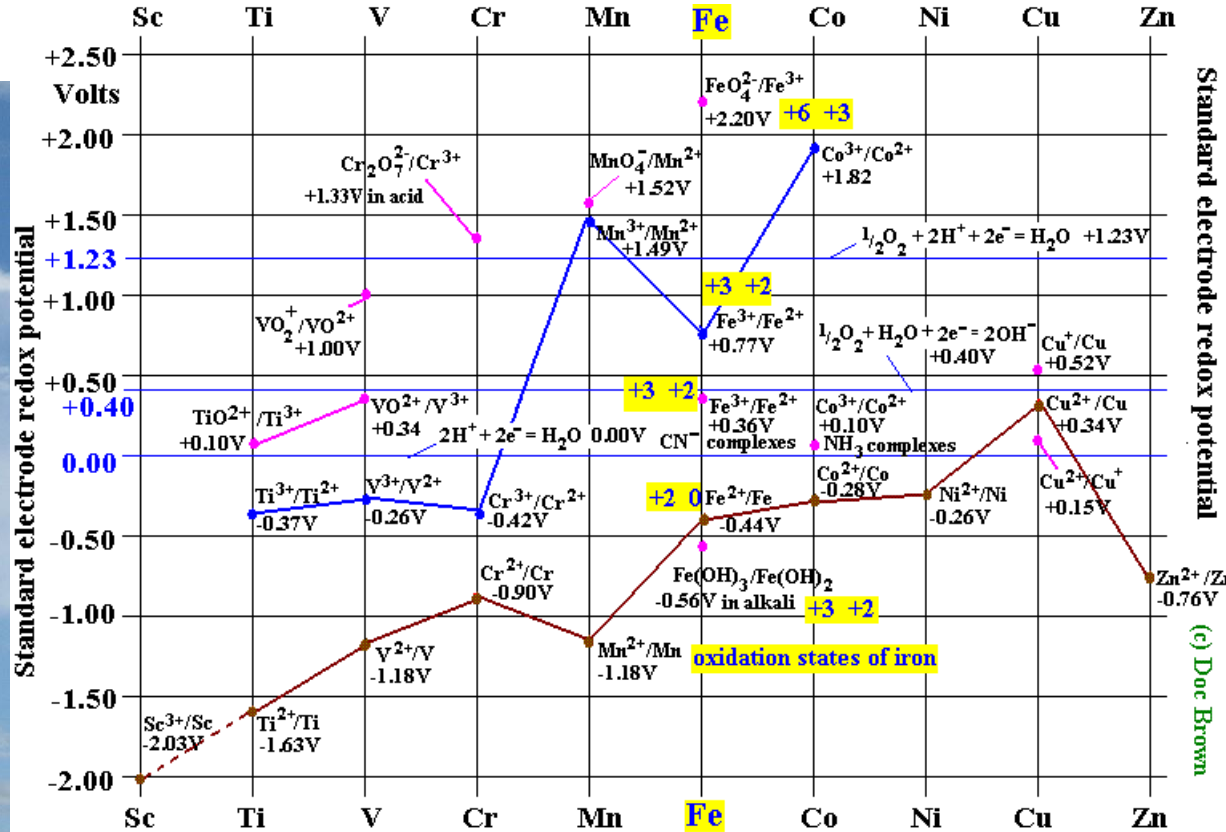


- Gvožđe se dobro i lako rastvara u razblaženim mineralnim kiselinama koje nisu oksidaciona sredstva i u odsustvu vazduha daje Fe(II)- jon.
- Na vazduhu dolazi do postepene oksidacije $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$.
- Jaka oksidaciona sredstva, poput dihromata, pasiviziraju gvožđe.



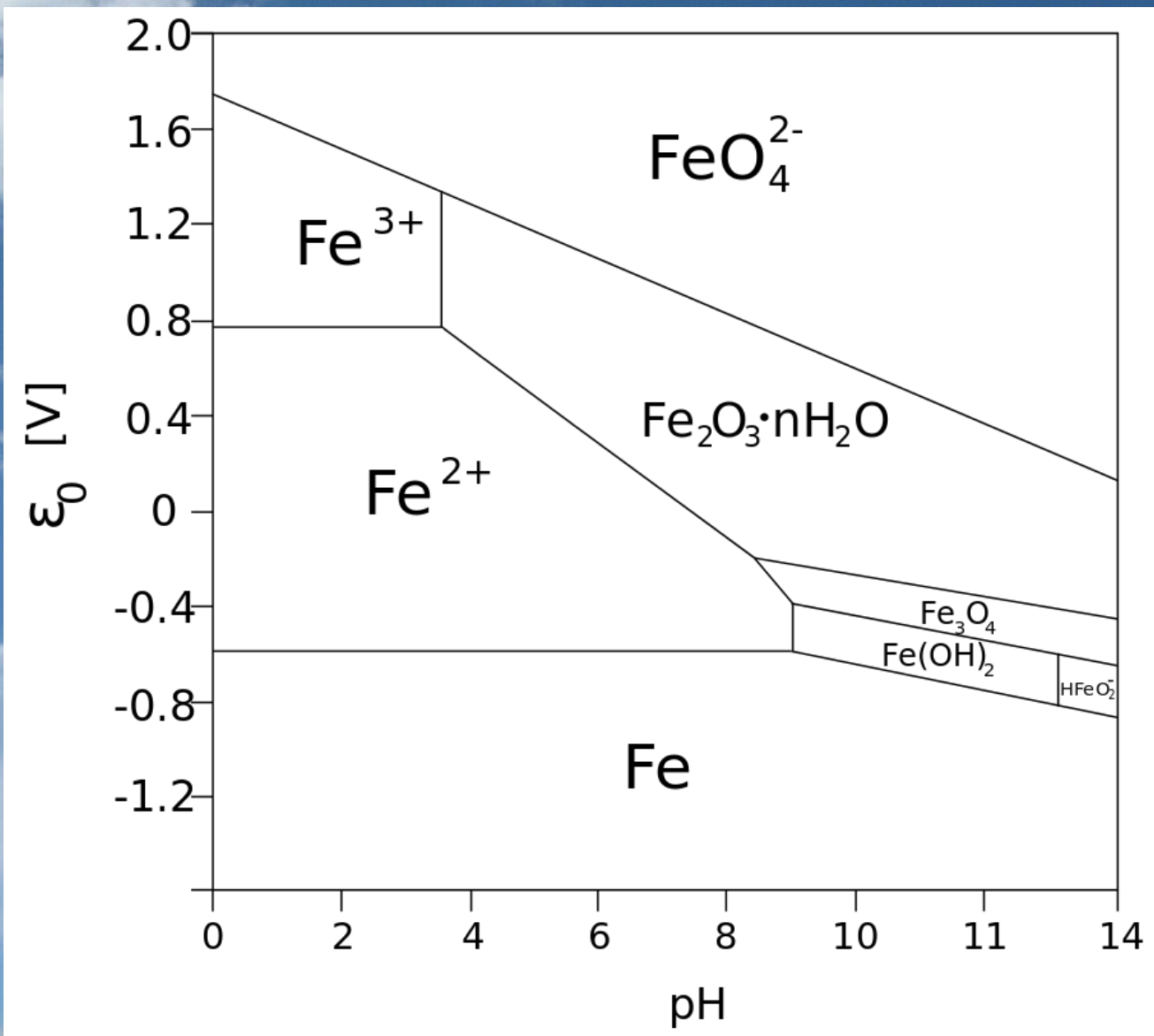
➤ Fe: [] $4s^23d^6$ gradi jedinjenja sa stepenima oksidacije +2 i +3, a visoko oksidaciono stanje +6 se sreće izuzetno retko.

➤ Gvožđe gradi tri oksida koji su uglavnom približnog stehiometrijskog sastava koji odgovara formulama: FeO , Fe_2O_3 ,



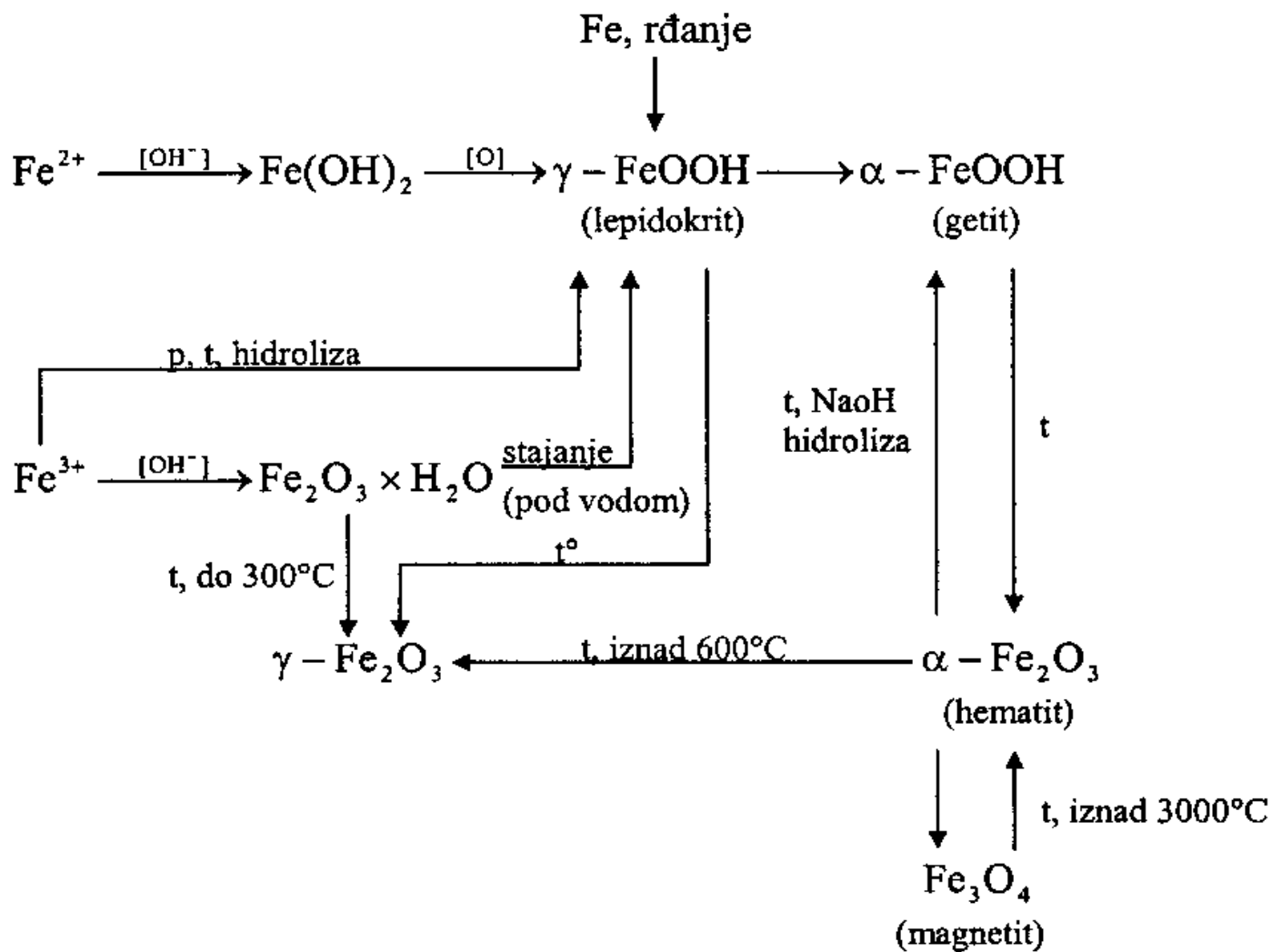
Standard electrode redox potential

(c) Doc Brown

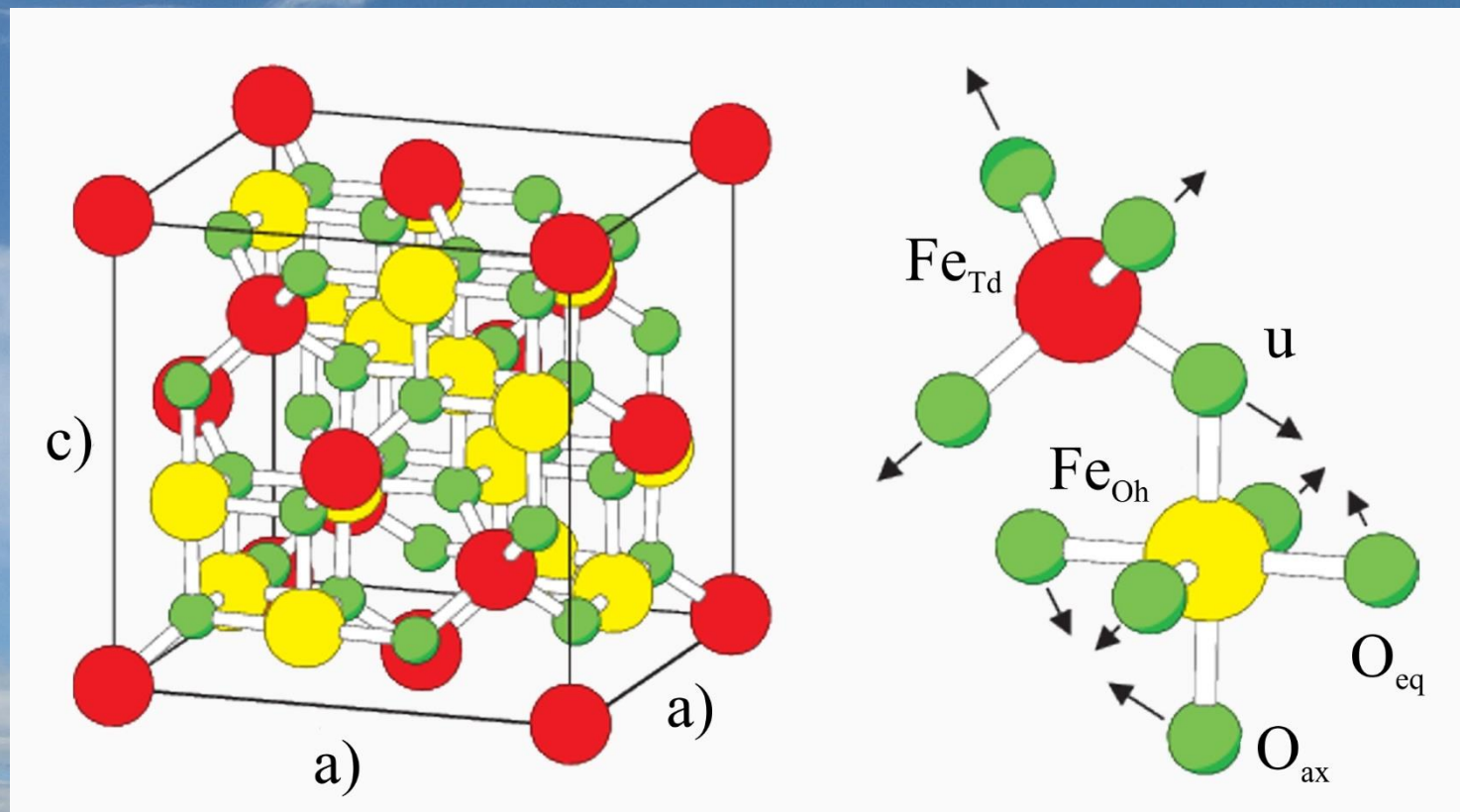


Eh-pH dijagram za Fe

➤ Odnos između oksida i hidratiranih oksida gvožđa može se šematski predstaviti



➤ Prirodni mineral $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – hematit ima strukturu korunda i heksagonalnu kristalnu rešetku sa Fe(III) jonima u Oh- šupljinama koje formiraju oksidni joni i to je stabilan oksid: Fe(II) u Td-šupljinama daje idealnu strukturu oksida FeO.



Hemija Fe(II)

- Poznata su sva četiri halogenida gvožđa i to kako u bezvodnom tako i u hidratisanom obliku.
- Rastvaranjem metala u rastvorima HX kiselina nastaju i talože se hidratizane soli $\text{FeF}_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$, svetlozeleni $\text{FeCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeBr}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{FeJ}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$.
- Teško rastvorne soli dvovalentnog gvožđa su karbonati i sulfid.
- Slabo rastvorno jedinjenje je hidroksid, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ amfoternih osobina.

Vodeni rastvori Fe(II)

➤ Vodeni rastvori gvožđa(II) u odsustvu drugih kompleksirajućih agenasa sadrže bledo-zeleno obojeni jon $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

➤ Potencijal sistema $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ je 0,771V, pa molekulski kiseonik u kiselom rastvoru lako oksiduje dvovalentno gvožđe u trovalentno:



➤ u alkalnoj sredini oksidacija je lakša:



➤ Zato sveže istaloženi hidroksid Fe(II) brzo tamni na vazduhu.

➤ Sa porastom kiselosti rastvora, bez obzira na to što je potencijal pozitivniji, oksidacija se usporava iz čisto kinetičkih razloga jer je Fe(III) u obliku kompleksa.

➤ Oksidacija jona gvožđa molekulskim kiseonikom odvija se verovatno preko intermedijera i može se prikazati reakcijom:



➤ Hidroperoksidni jon se razlaže na Fe^{3+} i koji delom oksiduje Fe^{2+} , a delom se razlaže do O_2 ; ovaj jon je inače detektovan i u reakciji H_2O_2 sa Fe^{3+} - jonom.

Koordinaciona jedinjenja Fe(II)

➤ brojni kompleksi sa KB=6, pretežno Oh strukture, oksiduju do kompleksa Fe(III), *relativno slabo izražena tendencija da gradi tetraedarske komplekse.*

➤ Halogenidi gvožđa(II) reaguju sa amonijakom i daju *amonijakate* čak do jona $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ koji je identifikovan rendgeno-strukturnom analizom. Amonijačni kompleksi su u vodi nestabilni.

➤ U vodenom rastvoru stabilne aminske komplekse gvožđe gradi sa helatnim ligandima koji sadrže amino grupu:



➤ Vrlo stabilan kompleksni jon gvožđe gradi sa cijanidnim jonom: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -heksacijanoferat(II)-jon.



➤ Heksacijanoferat(II)-jon je vrlo stabilan, pa se zato iz cijano kompleksa Fe(II) teško dobijaju mešoviti kompleksi.

➤ Samo jedan CN^- ligand može biti zamenjen drugim ligandom (H_2O , NH_3 , CO , , NO^+ , NO).

➤ Takvi kompleksi poznati su pod imenom "*prusijati*", a nastaju pod dejstvom razblaženih kiselina, toplote ili sunčeve svetlosti na $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -jon u rastvoru odgovarajućeg liganda.

➤ Za *dokazivanje sulfidnih jona* u analitičkoj praksi služi upravo kompleks tog tipa: pentacijanonitrozilferat(II)-jon:



ljubičasta boja, pentacijanonitroziltioferat(II)

➤ U kvalitativnoj analitičkoj praksi Fe(II) *sa nitratima* gradi braon-mrki prsten, odnosno pod određenim uslovima nastaje nitrozil- katjon koji se vezuje sa gvožđem(II) u kompleks $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+}$ u kome je Fe formalno sa stepenom oksidacije +1.

➤ Niskospinski *Na-nitroprusid gvožđe(II)* kompleks $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ primenjuje se u medicini za brzo sniženje krvnog pritiska u slučajevima visokih hipertenzija, srčanog udara i hirurških intervencija.

➤ Terapeutski efekat ovog jedinjenja zasniva se na sposobnosti kompleksa da brzo otpušta azot(II)-oksid koji relaksira vaskularno mišićno tkivo.

Hemija Fe(III)

➤ Sa halogenima, gvožđe gradi fluorid, hlorid i bromid, a stabilan jodid gvožđa nije dobijen jer je Fe^{3+} jako oksidaciono sredstvo i oksiduje jodid kvantitativno do J_2 .

➤ Gvožđe gradi soli sa skoro svim anjonima koji nisu jaka redukciona sredstva. Ove soli su uglavnom kristalohidrati: $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \times 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \times 9\text{H}_2\text{O}$ (ili $6\text{H}_2\text{O}$), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$.

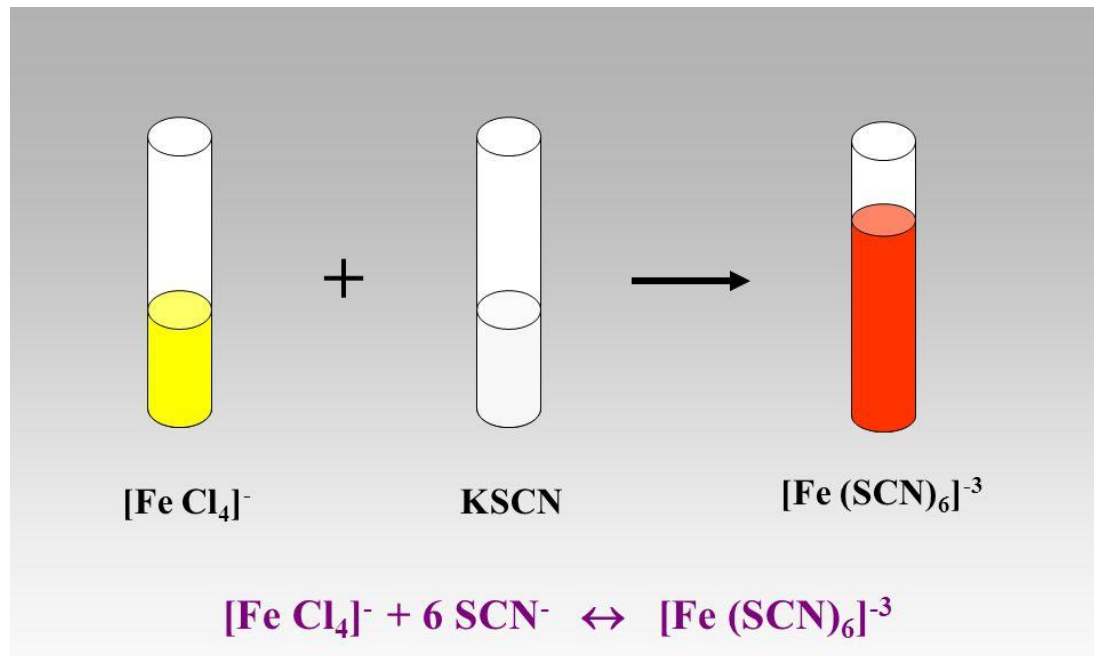
Vodeni rastvori Fe(III)

➤ Jon Fe(III) u vodenim rastvorima lako hidrolizuje i ima sposobnost da gradi različite komplekse. Proces hidrolize se može predstaviti pomoću sledećih jednačina:

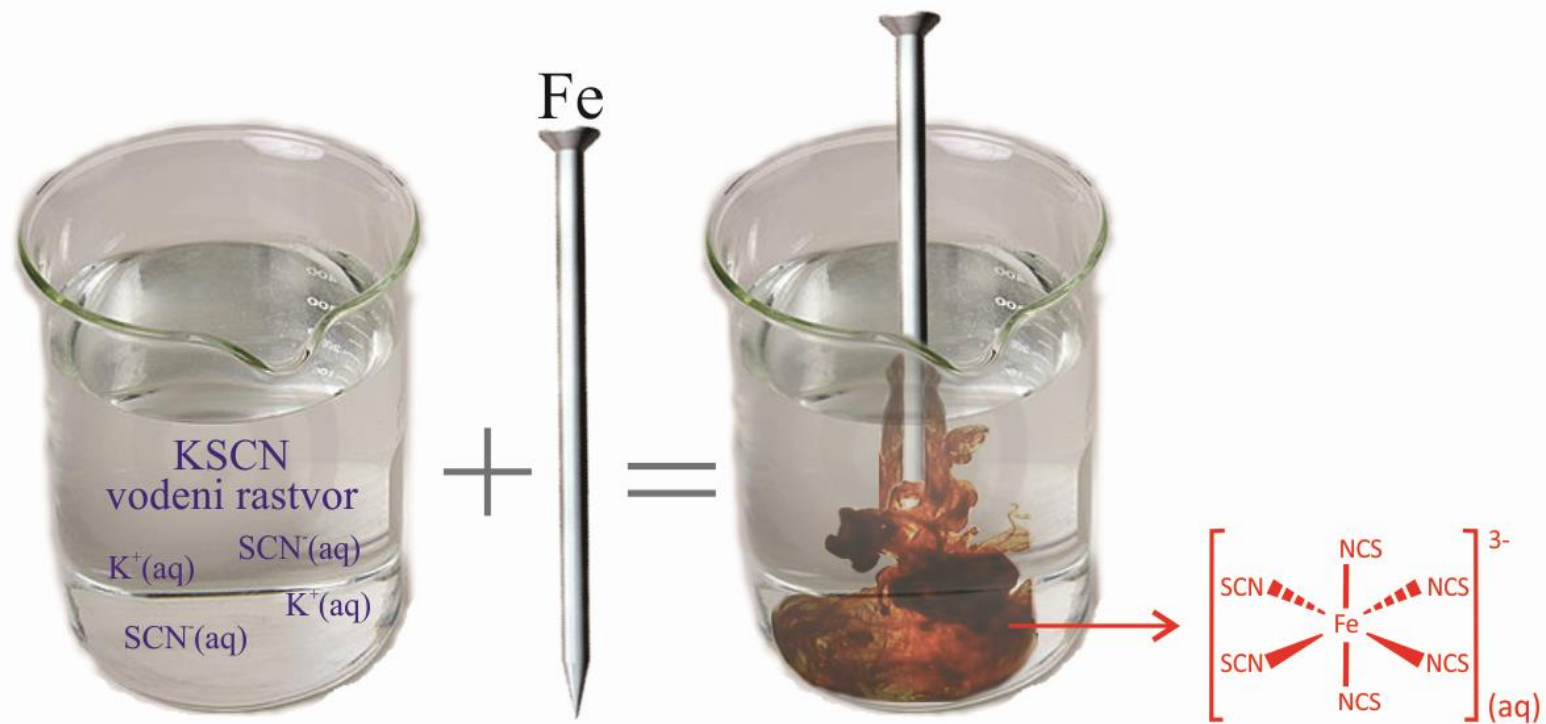


➤ Početak tog procesa je disocijacija heksaakva jona sa odvajanjem protona, kasnije nastaje i binuklearni kompleks. Iz konstanti reakcija vidi se da je i na pH=2-3 stepen hidrolize veliki, tako da se svetlo roze $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ jon može dobiti samo u jako kiselj sredini (pH~0). Sa porastom pH rastvora osim binuklearnog, nastaju polinuklearni kompleksi koji lako daju gel.

➤ U vodenom rastvoru Fe(III), najbolje je proučena reakcija sa tiocijanatom koja vodi do formiranja intenzivno obojenih tiocijanatnih kompleksa pomoću kojih se mogu odrediti tragovi ovog jona u rastvoru.



Ekser koji „krvari“



<https://www.currentscience.ac.in/Volumes/115/02/0268.pdf>

<https://www.currentscience.ac.in/Volumes/115/02/0268-suppl.pdf>

Koordinaciona jedinjenja Fe(III)

- Gvožđe(III) gradi veliki broj kompleksa sa koordinacionim brojem 6 oktaedarske strukture.
- U koordinacionoj hemiji Fe(III) je poznato kao jon koji ima **mali afinitet** prema N- donor ligandima i ne gradi proste aminske komplekse.
- Iz vodenih rastvora Fe(III) sa amonijum-hidroksidom taloži se hidratizirani oksid. Stabilne komplekse ovaj jon gradi sa 2,2'-bipiridilom i 1,10'-fenatrolinom.
- Fe(III) ima **veliki afinitet prema** O-donor ligandima, ta tendencija kompleksiranja naročito je izražena prema fosfatnim anjonima, polifosfatima, polihidroksilnim alkoholima itd.

➤ Heksacijanoferat(III)-jon se ne dobija direktno mešanjem rastvora cijanida i Fe^{3+} -jona, pošto se zbog hidrolize CN^- jona taloži hidratizani Fe(III)-oksid. Ovaj kompleksni jon nastaje oksidacijom $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -jona gasovitim hlorom i ponaša se kao slabo oksidaciono sredstvo.

➤ Sa cijanidom Fe(III) gradi heksacijanoferat(III)-jon $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, izuzetno jak otrov za razliku od $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. To je posledica čisto kinetičkog efekta jer heksacijano-ferat(III) jon brzo disosuje ili stupa u reakcije, a heksacijano-ferat(II)-jon reaguje sporo.

➤ Vodeni rastvori cijanidnih kompleksa gvožđa služe kao vrlo osetljivi reagensi za dokazivanje Fe^{2+} i Fe^{3+} jona. U oba slučaja nastaje tamno plavi koloidni rastvor ili talog iste strukture:



➤ Slivanjem rastvora Fe(III) u heksacijano-ferat(II) nastaje tzv. **berlinsko plavo**, a u reakciji Fe(II) sa heksacijano-feratom(III) nastaje **turbulensko plavo**.

➤ Ove supstance imaju formulu $M'Fe^{\text{II}}Fe^{\text{III}}(CN)_6$.

➤ U berlinskom plavom joni Fe(II) su okruženi atomoma ugljenika iz cijano liganda, a joni Fe(III) atomima azota.

