

Oksidacija metala

Poredski, Petra

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:182:571335>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-23**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Petra Poredski

Oksidacija metala

(Oxidation of metal)

Završni rad

Mentor: doc. dr. sc. Elvira Kovač – Andrić

Osijek, 2019.

Sažetak

U ovome radu cilj je bio opisati oksidaciju metala. Kako je tema 'oksidacija metala' široka, rad je podijeljen u tri poglavlja. U prvom dijelu ukratko je pojašnjeno na što se odnosi pojam oksidacijsko – redukcijski procesi, razlika redukcijskog sredstva i oksidacijskog sredstva te što je stupanj oksidacije. Drugi i treći dio rada odnose se na metale. Drugi dio opisuje što su metali, karakteristiku metalne veze i njezine dvije teorije te kako se metali dobivaju. Dok je u trećem dijelu opisana jedna od podjela metala te su obrađeni konkretni primjeri metala. Opisano je kako se i po čemu razlikuju pojedini metali te u kojim oksidacijskim stanjima tvore svoje spojeve.

Ključne riječi: oksidacijsko – redukcijski procesi, oksidacijska stanja, metali

Abstract

In this paper, the aim was to process metal oxidation. As the topic of 'Oxidation of Metal' is wide, the work is divided into three chapters. In the first chapter, it is briefly clarified with reference the term oxidation- reduction processes, the difference between, the reducing agent and the oxidizing agent, and the degree oxidation. The second and third parts of work refer to metals. The second part describes what metals are, the characteristic of the metal connection and its two theories, and how the metals are obtained. While in the third part there is a description the metal division. Specific examples metal are covered in this section. It is described how and by what they differ, and in which oxidation states they from compounds.

Key words: Oxidation – reduction processes, Oxidaton conditions, Metals

Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Oksidacijsko – redukcijski procesi.....	2
3. Metali.....	4
3.1. Metalna veza.....	5
3.1.1. Drude – Lorentzova teorija.....	5
3.1.2. Sommerfeldova teorija metala.....	6
3.1.3. Zonalna teorija.....	7
3.1.4. Paulingova teorija metalne veze.....	8
3.1.5. Teorija elektronskih vrpca.....	8
3.2. Dobivanje metala.....	9
3.2.1. Metali koji se lako dobivaju.....	9
3.2.2. Metali koji se teško dobivaju.....	10
3.2.3. Metali za dobivanje kojih nisu potrebni ekstremni redukcijski uvjeti.....	10
4. Plemeniti metali.....	12
4.1. Zlato.....	12
4.1.1. Spojevi zlata stupnja oksidacije +1.....	13
4.1.2. Spojevi zlata stupnja oksidacije +3.....	13
4.2. Platina.....	14
4.2.1. Spojevi platine stupnja oksidacije +2.....	14
4.2.2. Spojevi platine stupnja oksidacije +4.....	15
4.2.3. Spojevi platine stupnja oksidacije +6.....	16
5. Poluplemeniti metali.....	17
5.1. Bakar.....	17
5.1.1. Spojevi bakra stupnja oksidacije +1.....	18
5.1.2. Spojevi bakra stupnja oksidacije +2.....	19
5.1.3. Spojevi bakra stupnja oksidacije +3.....	20
5.2. Aluminij.....	20
5.2.1. Spojevi aluminija stupnja oksidacije +3.....	22
6. Neplemeniti metali.....	23
6.1. Željezo.....	23
6.1.1. Spojevi željeza stupnja oksidacije +2.....	24
6.1.2. Spojevi željeza stupnja oksidacije +3.....	25

6.1.3. Spojevi željeza stupnja oksidacije +6.....	26
7. Zaključak.....	27
8. Literatura.....	28

1. Uvod

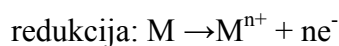
Oksidacija i redukcija zapravo ne predstavljaju neke posebne reakcijske grupe. One zapravo prikazuju promijene koje se mogu odvijati u različitim tipovima reakcija. Njihov naziv potječe iz anorganske kemije, gdje se pod ovim pojmom podrazumijeva otpuštanje ili primanje elektrona u molekuli, atomu ili ionu. Tako se na primjer za tvari u elementarnom stanju, u kojem se mogu nalaziti i metali, uzima da im je oksidacijsko stanje nula. Pa primanje ili otpuštanje elektrona dovodi do promjene oksidacijskog stanja za $\pm n$. Dakle, ovakva oksidacijsko – redukcijska promjena (redoks - promjena) obuhvaća potpuni prijelaz elektrona s jedne jedinice na drugu.

Osim što su metali najrasprostranjenija skupina elemenata u periodnom sustavu elemenata (PSE), karakterizira ih njihova metalna veza te mogućnost postojanja u nekoliko oksidacijskih stanja. Različiti spojevi metala, različitih oksidacijskih stanja se razlikuju po načinu dobivanja, stabilnosti, topljivosti, obojenosti i sl.

2. Oksidacijsko – redukcijski procesi

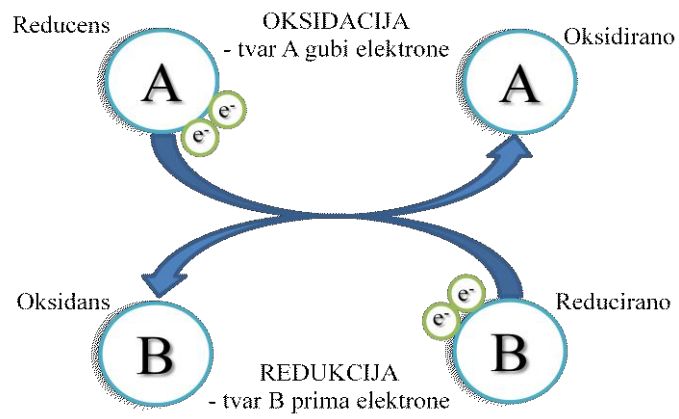
Prije se smatralo da je oksidacija proces spajanja nekog elementa s kisikom. Nasuprot tomu, redukcija je bila proces otpuštanja kisika. Nešto kasnije, značenje ovih dvaju pojmova se proširilo s oduzimanjem i vezanjem vodika, odnosno proces oksidacije bio je povezan s oduzimanjem vodika, a proces redukcije bio je povezan s primanjem vodika.

Danas nam je pojam oksidacijsko – redukcijskih procesa poznat kao proces prijenosa elektrona s jedne vrste jedinki na drugu vrstu. Spomenute jedinice mogu biti atomi, ioni, molekule. Dakle, oksidacija je proces otpuštanja elektrona, dok je redukcija proces primanja elektrona. Svaki proces oksidacije, prati proces redukcije. Proces se odvijaju istovremeno (Slika 1).



Prilikom oksidacijsko – redukcijskih procesa važno je razlikovati dva pojma, a to su redukcijско sredstvo (reducens) i oksidacijsko sredstvo (oksidans). Reducijско sredstvo (reducens) otpušta elektrone, pri čemu sebe oksidira, ali isto tako omogućuje drugoj jedinki da primi te elektrone i da se reducira. Oksidacijsko sredstvo (oksidans) prima elektrone, pri čemu sebe reducira, ali isto tako omogućuje drugoj jedinki da otpusti elektrone i da se oksidira. [1]

Oksidacijski broj ili stupanj oksidacije je broj elementarnih naboja što bi ih imao atom u molekuli kako bi svi elektroni koji grade kemijsku vezu pripadali elektronegativnijem atomu. Prilikom oksidacije oksidacijski broj atoma se povisuje, a kod redukcije se snižava.



Slika 1. Shematski prikaz oksidacijsko – redukcijskog procesa.

Ovisno o tome koliko su otporni na utjecaj zraka, vlage i ugljičnog dioksida, metale možemo podijeliti:

1. Plemeniti metale – metali koji ne reagiraju ni sa čim navedenim, npr. zlato
2. Poluplemeniti metale – metali koji se u doticaju sa zrakom prevuku slojem oksida koji ga štiti od daljnjeg utjecaja zraka, npr. bakar, aluminij
3. Neplemeniti metale – metali koji na vlažnom zraku hrđa, npr. željezo.

3.1. Metalna veza

Općenito kemijska veza je veza koja drži dva ili više atoma zajedno. Svoju stabilnost atomi mogu ostvariti prihvaćanjem jednog ili više elektrona od drugog atoma, davanjem jednog ili više elektrona drugom atomu i dijeljenjem elektrona s drugim atomom.

Metalna veza predstavlja vezu između atoma metala. Atom metala u svojoj strukturi ima nelokalizirane slobodne elektrone koji sudjeluju u stvaranju metalne veze. Poznate su dvije teorije o stvaranju metalne veze, to su teorija slobodnog elektrona i teorija elektronske vrpce.

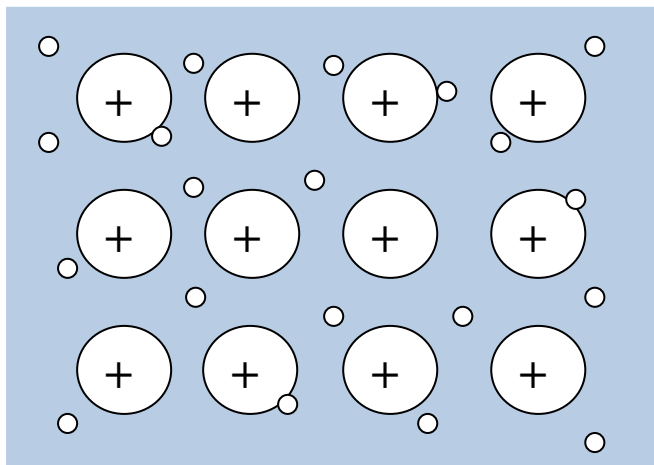
3.1.1. Drude – Lorentzova teorija

1900. godine, P. Drude korištenjem klasične statistike postavio je elektrostatsku teoriju metalne veze. Na jednostavnom shematskom prikazu (Slika 3) može se vidjeti da metalnu vezu tvore nelokalizirani (valentni) elektroni koji se kreću međuatomskim prostorima kristale rešetke metala te tvore tzv. elektronski plin. Ti valentni elektroni zajednički su svim kationima u kristalnoj rešetki i negativan naboj je jednoliko raspoređen te postoji ravnotežni razmak između kationa. Također, postoje i lokalizirani elektroni. Prisutne su privlačne sile i odbojne sile. Drude je pretpostavio da su elektroni slobodne čestice koje se gibaju pod utjecajem električnog i temperaturnog gradijenta potencijala po Newtonovim jednadžbama nasumično u vremenu sudarajući se sa puno težim nepokretnim ionima. [11]

1923. godine H. A. Lorentz je opisao kako atomi odbacuju valentne elektrone, tako ti slobodni elektroni povezuju ostale metalne ione u kristalnu rešetku. Zapravo, dolazi do

uranjanja pozitivnih iona u slobodnom elektronskom plinu. Zbog čega se javlja elektrostatički gradijent potencijala na površini metala.

Teorija nije mogla objasniti ovisnost električnog otpora o temperaturi.



Slika 3: Shematski prikaz metalne veze.

3.1.2. Sommerfeldova teorija

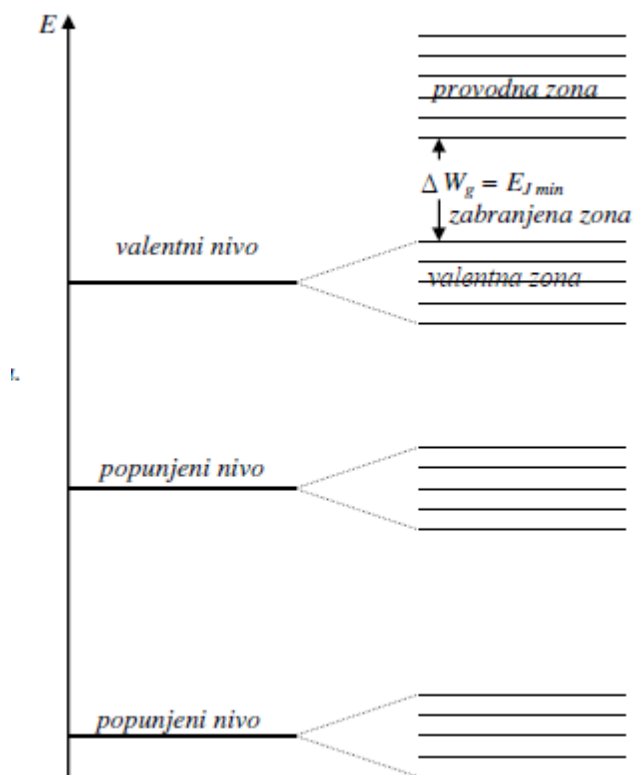
Korištenjem kvantne mehanike, A. Sommerfeld je 1928. godine postavio teoriju slobodnog elektronskog plina u metalu. On je opisao kako su elektroni elektronskog plina raspoređeni u kvantnim nivoima, a popunjavanje tih nivoa zahtjeva poštivanje Paulijevog načela isključivanja, tj. da svaki energetski nivo može primiti dva elektrona sa suprotnim spinovima. Kako su atomi u kristalnoj rešetci metala gusto složeni, elektroni koji se nalaze duboko unutar energetskog zida se stapaju. Svaki elektron posjeduje stalnu potencijalnu energiju koja je negativna zbog njegova negativna naboja. S takvom potencijalnom energijom elektron se može gibati unutar jednog energetskog nivoa, a ako elektron posjeduje energiju veću od te potencijalne, on izlazi iz metala. Kako je elektron 'slobodan', on posjeduje i određenu kinetičku energiju. Ukupna energija elektrona u metalu jednaka je zbroju kinetičke i potencijalne energije. Za prijelaz iz jednog u drugi energetski nivo unutar vrpce, potrebna je mala energija, što omogućuje veliku električnu i toplinsku vodljivost metala. Najviši popunjeni energetski nivo u vrpce naziva se Fermijev nivo pa se elektroni blizu Fermijeva nivoa mogu lako pobuditi apsorpcijom energije. Fermijev nivo nalazi se ispod energetskog zida, a energija mu je jednaka energiji ionizacije za određeni

metal. Zbog velike količine atoma čiji se energijski zidovi stapaju unutar kristalne rešetke, energijski nivoi elektrona su toliko blizu da nastane vrpca energijskih nivoa. [1]

3.1.3. Zonalna teorija

Ova teorija obuhvaća model elektronskog plina u metalu i kvantiziranje pri čemu nastaju energijski nivoi. Odnosno, teorija razmatra velik broj bliskih atoma koji su čvrsto vezani u kristalnoj rešetci, što dovodi do ujedinjavanja svih prvih orbitala koji grade kristalnu rešetku u zonu načinjenu od jako bliskih energijskih nivoa. Kako dolazi do međudjelovanja susjednih atoma, tj. njihovih valentnih elektrona, energijske razine prelaze u energijske vrpce. Energijske vrpce su niz vrlo bliskih energijskih nivoa (zone) (Slika 4). Tako razlikujemo tri zone:

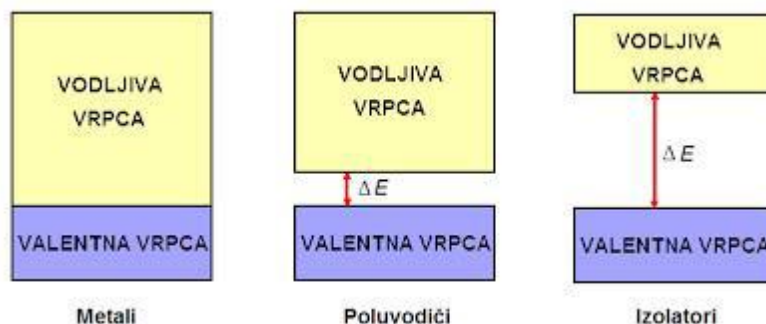
- Valentna zona – može biti potpuno ili djelomično popunjena valentnim elektronima
- Zabranjena zona – nula energijskih razina
- Vodljiva zona – najčešće bez elektrona, ali ih može i primiti.



Slika 4: Shematski prikaz zona.

Zonalna teorija obuhvaća sva čvrsta tijela.

Razlikujemo metale koji provode električnu struju i ona koja ne provode. Podjela na poluvodiče i izolatore ovisi o veličini razmaka između energijskih razina valentne i vodljive orbitalne vrpce (Slika 5). [12]



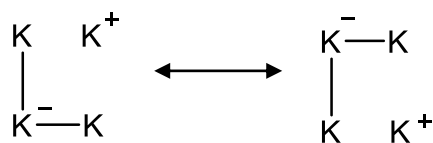
Slika 5: Odnos valentne i vodljive vrpce za poluvodiče i izolatore.

3.1.4. Paulingova teorija metalne veze

Ova teorija govori kako veza u metalu nastaje zbog rezonancije kovalentne veze između pojedinog atoma i njegovih susjednih atoma.

Metalna veza je mezomerna, što karakterizira sniženje energije stabilizacije, omogućava vodljivost, atomi imaju slobodnu orbitalu što omogućava, metalnom ionu primanje elektrona.

Na primjer:



3.1.5. Teorija elektronske vrpce

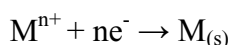
Ova teorija je razvijena na temelju Teorije molekulskih orbitala. Dakle, u kristalnoj rešetki metala, u kojoj su atomi gusto složeni, dolazi do preklapanja njihovih atomskih orbitala pri čemu nastaju molekulske orbitale. Broj nastalih molekulskih orbitala ovisi o broju prisutnih atoma i njihovim atomskim orbitalama. Svaka novonastala molekulska

orbitala može primiti dva elektrona suprotnih spinova. Molekulske orbitala se energijski razlikuju, ali s porastom broja molekulskih orbitala razlike u energiji postaju sve manje i nastaje prividno neprekinuti niz energetske razine koje se zovu elektronske vrpce: [1]

- a) Valentna vrpca – elektronima popunjeni energijski nivo
- b) Vodljiva vrpca – prazni energijski nivo.

3.2. Dobivanje metala

Metali u svim spojevima imaju pozitivan stupanj oksidacije, stoga se dobivaju procesom redukcije, osim onih koji se u prirodi javljaju u elementarnom stanju. Općenita reakcija dobivanja metala može se prikazati slijedećom parcijalnom redoks – jednačbom:



U ovisnosti o vrijednosti redoks – potencijala, dobivanje metala se može podijeliti u tri skupine:

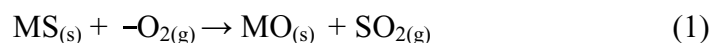
- a) Metali koji se lako dobivaju
- b) Metali koji se teško dobivaju
- c) Metali kojih dobivanje nije vezano s osobitim poteškoćama.

3.2.1. Metali koji se lako dobivaju

U ovu skupinu pripadaju metali čiji je redoks – potencijal pozitivan. Karakteristika ove skupine je da se metali u prirodi pojavljuju u elementarnom obliku, npr. zlato, platina, platinski metali. Također, ovoj skupini pripadaju i metali s manje pozitivnim redoks – potencijalom, bakar, srebro, živa, u prirodi se javljaju u obliku spojeva, npr. sulfidi, no redukcija tih spojeva do metala nije teška.

Osnovni postupak metode dobivanja ovih metala možemo podijeliti u dva koraka:

1. Redukcijsko djelovanje sulfid – iona uz zagrijavanje, pri čemu se dio metalnog sulfida prevodi u oksid (jednačba 1):



2. Zagrijavanjem neoksidiranog metalnog sulfida s metalnim oksidom, pri čemu nastaje metal (jednadžba 2):



Također, za redukciju metalnih oksida ovih metala može se upotrijebiti vodik, redukcija pomoću nekog drugog metala s manje pozitivnim standardnim redoks – potencijalom.

U slučaju da dobiveni metal nije dovoljno čist, njegovo pročišćavanje se provodi elektrolitskom rafinacijom. [2]

3.2.2. Metali koji se teško dobivaju

U ovu skupinu pripadaju metali s jako negativnim redoks – potencijalom, negativniji od -1,5V. Metali ove skupine su jaka redukcijska sredstva, te je za njihovu redukciju potrebno primijeniti najjače redukcijske uvjete.

Metoda za dobivanje ovih metala je katodna redukcija taline prikladne metalne soli.

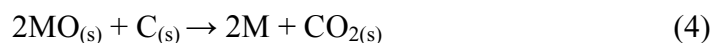
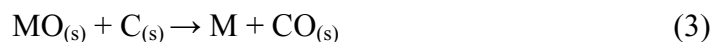
Neke metale ove skupine, čiji redoks - potencijal nije ekstremno negativan, ali negativniji od -1,2V, možemo dobiti i elektrolizom neke njihove soli, redukcijom aluminijem, magnezijem ili natrijem. [2]

3.2.3. Metali za dobivanje kojih nisu potrebni ekstremni redukcijski uvjeti

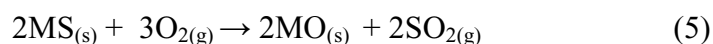
U ovu skupinu pripadaju oni metali čiji se redoks – potencijal nalazi između ovih dvaju navedenih skupina. [2]

Metoda koje se koriste za dobivanje ovih metala su:

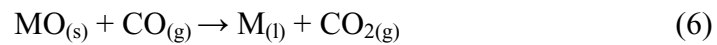
- a) Redukcija s ugljikom (jednadžba 3 i 4):



Ako se metal javlja u obliku sulfidne rude, potrebno ga je prevesti u oksid procesom prženja (jednadžba 5):



b) Redukcija sa ugljikovim monoksidom (jednadžba 6):

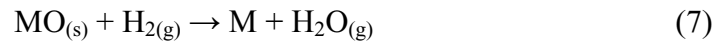


Efikasno je redukcijsko sredstvo posebno pri temperaturama iznad 1000°C .

Metoda redukcije s ugljikom i redukcije sa ugljikovim monoksidom koriste se za dobivanje željeza, kobalta, nikla, cinka i kadmija. Metali koji s ugljikom tvore karbide su molibden i volfram, te se zbog toga ove dvije metode ne mogu koristiti za njihovo dobivanje.

c) Redukcija s vodikom (jednadžba 7):

Ova metoda se koristi kada metali tvore karbide ili kada je potrebno dobiti manje količine čistog metala.



d) Elektroliza iz vodenih otopina.

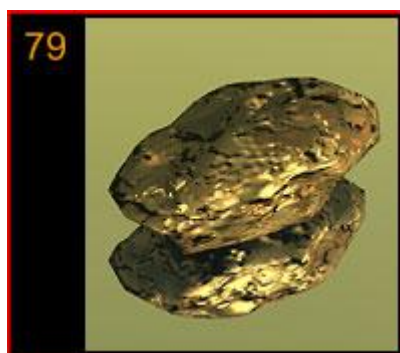
4. Plemeniti metali

Pod pojmom plemeniti metali pripadaju metali koji imaju specifične osobine, kao što je rijetka pojavnost u prirodi, te izrazita otpornost na koroziju. U prirodi se javljaju u elementarnom stanju. U povijesti su se koristili za izradbu novca, koriste se za izradu nakita i ukrasa, a u novije vrijeme imaju primjenu i u medicini.

Neki od predstavnika ove skupine su zlato i platina.

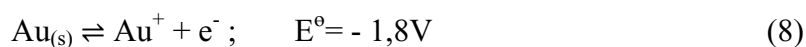
4.1. Zlato

Zlato, Au, je kemijski element koji se u prirodi javlja kao plemeniti metal. Vrlo je rijedak element na Zemlji, a karakterizira ga žuta boja i jaki sjaj (Slika 6). Mekoća, podatnost i žilavost, samo su neka od svojstva zlata koja omogućuju njegovo izvlačenje u žice i listiće iznimno male debljine. Dobar je vodič elektriciteta i topline. Ono što ga svrstava u plemenite metala je njegova izrazita stabilnost na zraku i nereaktivnost s kisikom. Kako bi bio iskoristiv za izradbu nakita, ukrasa ili novca, zlato je potrebno legirati sa srebrom ili bakrom, a sama količina zlata u tim legurama izražava se u karatima. [8]



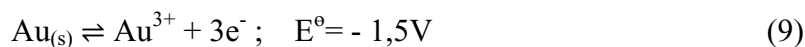
Slika 6: Zlato. [4]

Iz parcijalne redoks – jednadžbe i vrijednosti potencijala (jednadžba 8):

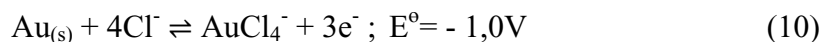


vidljivo je da zlato vrlo teško oksidira. Za oksidaciju zlata do +1 oksidacijskog stanja potrebna je prisutnost nekog liganda. Primjeri tih liganada su CN^- - ion ili SCN^- - ion, koji će sa zlatom (I) tvoriti stabilan kompleks.

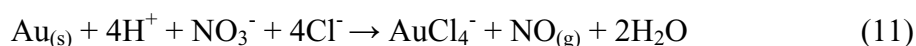
Nešto je jednostavnija oksidacija zlata do +3 oksidacijskog stanja, ali se iz vrijednosti potencijala parcijalne redoks – jednadžbe može vidjeti da je oksidacija nepovoljna (jednadžba 9):



Otapanje zlata u zlato(III) – spojeve moguće je u prisutnosti iona, kao što je kloridni iona, koji će sa zlatom(III) tvoriti stabilan kompleks. Parcijalna redoks – jednadžba i vrijednost potencijala (jednadžba 10):



U ovakvim uvjetima oksidaciju zlata može obaviti nitrat – iona. Dakle, zlato se otapa u smjesi klorovodične i dušične kiseline u omjeru 3:1. Ovako pripremljena smjesa klorovodične i dušične kiseline naziva se još i zlatotopka ili carska voda. Otapanje zlata u zlatotopku možemo prikazati jednadžbom (jednadžba 11):



Zlato može tvoriti spojeve u oksidacijskim stanjima +1, +3. [2]

4.1.1. Spojevi zlata stupnja oksidacije +1

U +1 oksidacijskom stanju, zlato će tvoriti spojeve s nekim halogenidima (X), što su koridi, bromidi i jodidi. Kloridini i bromonidi halogenidi zlata(I) nastaju zagrijavanjem odgovarajućih zlato(III) – halogenida, $\text{Au}_2\text{X}_{6(s)}$ (jednadžba 12):



Svaki od ovih halogenida zlata(I) su čvrste tvari, ali se razlikuju u topljivosti u vodi. Kloridi i bromidi su topljivi u vodi i disproporcioniraju na elementarno zlato i hirdolizirani zlato(III) – halogenid. Dok zlato(I) jodid nije topljiv i ne disproporcionira. [2]

4.1.2. Spojevi zlata stupnja oksidacije +3

U +3 oksidacijskom stanju, zlato tvori spojeve sa svim halogenidima. Najvažniji među halogenidima zlata(III) je klorid, Au_2Cl_6 , koji nastaje sintezom odgovarajućih elemenata pri 200°C .

Zlatni(III) klorid i zlatni(III) bromid posjeduju dimerne formule u čvrstom i plinovitom agregatnom stanju. Oba halogenida su topljiva u vodi, pri čemu hidroliziraju (jednadžba 13): [2]



4.2. Platina

Platina, Pt, također plemeniti metal, sivkasto bijele boje i sjajan (Slika 7). Zbog manje tvrdoće i žilavosti može se kovati i izvlačiti u takne žice i listiće. Ono što ju svrstava u plemenite metale je stabilnost na zraku i nereaktivnost s kisikom. Osim toga, otporna je prema većini kemikalija, kao što su kiseline, halogenidi pri sobnoj temperaturi, rastaljene soli. [2]



Slika 7: Platina. [4]

Jedna od karakterističnih primjena platine je njezina uloga katalizatora u reakcijama hidrogenacije, dehidrogenacija, izomerizacije, ciklizacije, oksidacije i sl. Osim toga, platina i njezine legure koriste se u staklarskoj industriji u dobivanju vrlo čvrstog stakla.

Platina tvori spojeve u oksidacijskim stanjima +2, +4 i +6. [2]

4.2.1. Spojevi platine stupnja oksidacije +2

Platinski(II) klorid, PtCl_2 , čvrsta zeleno – smeđa tvar, netopljiva u vodi, ali topljiva u kloridnoj kiselini. Može se dobiti na dva načina. Jedan je zagrijavanjem platine u struji klora pri 500°C (jednadžba 14):



ili zagrijavanjem platina(IV) – klorida pri 360°C (jednadžba 15):



Platinski(II) bromid, PtCl_2 , čvrste smeđa tvar, netopljiva u vodi i bromidnoj kiselini, koja se dobiva zagrijavanjem platina(IV) – bromida (jednadžba 16):

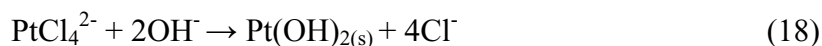


Platinski(II) jodid, PtI_2 , crni prah, netopljiv u vodi, koji nastaje dodatkom jodid – iona zagrijanoj otopini tetrakloroplatinat(II) iona (jednadžba 17):



Platinski(II) oksid, PtO , netopljiv u vodi i lako reducira u metal, a za njegov nastanak potrebno je oprezno zagrijavanje platina(II) – hidroksida, $\text{Pt}(\text{OH})_2$.

Platinski(II)hidroksid, $\text{Pt}(\text{OH})_2$, dobiva se dodatkom OH^- - iona otopini koja sadrži PtCl_4^{2-} - ion, a za reakciju je potrebna inertna atmosfera jer $\text{Pt}(\text{OH})_2$ lako oksidira do dioksida (jednadžba 18).



Također, $\text{Pt}(\text{OH})_2$ može se reducirati do metala uz redukcijsko sredstvo hidrogenperoksidni – ion.

Platinski(II) – sulfid, PtS , nastaje redukcijom PtS_2 . Pri slaganju atoma nastaje tetragonska struktura s kvadratnom koordinacijom platine i tetraedarskim položajem atoma sumpora.

Najpoznatiji cijano – kompleksi platine(II) su:

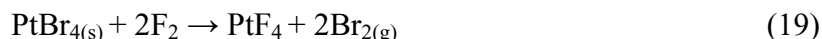
- a) *Kalijev tetracijanoplatinat(II) trihidrat*, $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \times 3\text{H}_2\text{O}$, koji nastaje kristalizacijom iz otopine dodatkom kalij – tetrakloroplatinata(II) zasićenoj otopini kalij – cijanida.
- b) *Barijev tetracijanoplatinat(II) tetrahidrat*, $\text{Ba}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \times 4\text{H}_2\text{O}$, koji kristalizira iz koncentrirane otopine nastale miješanjem kalij – tetrakloroplatinata(II) i barij – klorida.

Natrijev tetranitroplatinat(II), $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$, je sol koja se dobije kristalizacijom iz otopine nastale kuhanjem i miješanjem natrijevog tetrakloroplatinata(II) i natrijevog nitrata. [2]

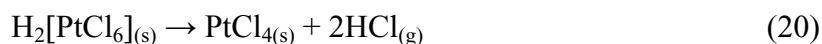
4.2.2. Spojevi platine stupnja oksidacije +4

Platina tvori sva četiri halogenida platina(IV):

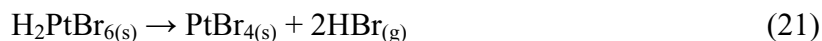
Platinski(IV) florid, PtF₄, kristalna tvar, žuto – smeđe boje, koja hidrolizira u vodi, a nastaje djelovanjem flouora na platinski(IV) bromid (jednadžba 19):



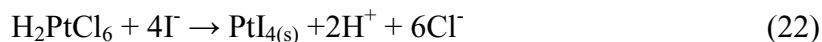
Platinski(IV) – klorid, PtCl₄, kristalna higroskopska tvar, smeđe boje, koja se lako otapa u vodi, a nastaje zagrijavanjem heksakloroplatine(IV) kiseline u struji klora pri 300°C (jednadžba 20):



Platinski(IV) bromid, PtBr₄, čvrsta tvar, smeđe – crne boje, slabo topljiva u vodi, a nastaje sušenjem isprane heksabromoplatinatne(IV) kiseline (jednadžba 21):



Platinski(IV) – jodid, PtI₄, smeđe – crna tvar, netopljiva u vodi koja nastaje kada se koncentriranoj heksakloroplatinatnoj(IV) kiselini doda vruća otopina kalijevog jodida (jednadžba 22):



Platinski(IV) – oksid, PtO₂, prah crne boje koji nastaje zagrijavanjem hidratiziranog oblika platina(IV) – oksida.

Platinski(IV) – sulfid, PtS₂, sivo – crna tvar koja nastaje zagrijavanjem iz elemenata.

Najvažniji kompleksni spoj koji tvori platina(IV) je *heksakloroplatinatna(IV) kiselina*, H₂[PtCl₆]. Nastaje otapanjem platine u zlatotopci, a služi kao ishodišni materijal za dobivanje spojeva platine(IV). [2]

4.2.3. Spojevi platine stupnja oksidacije +6

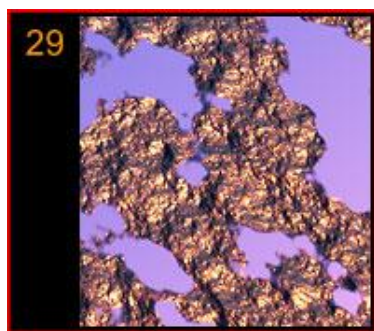
Poznat je jedan spoj platina(VI), a to je *platina(VI) – flourid*, PtF₆, tamnocrna tvar, lako hlapljiva. Dobiva se izravnom sintezom iz elemenata. Talište spomenutog flourida je 17°C. [2]

5. Poluplemeniti metali

Poluplemenite metale karakterizira prevlačenje slojem oksida u doticaju sa zrakom, koji će ih zaštititi od daljnjeg utjecaja zraka. Kao predstavnike ove skupine metala možemo navesti bakar i aluminij.

5.1. Bakar

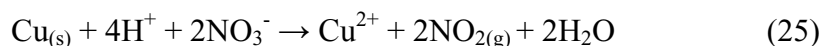
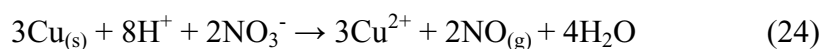
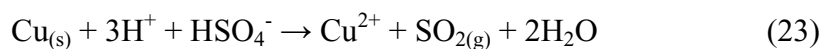
Bakar, Cu, je metal kojeg karakterizira svijetlo crvenkasta boja (Slika 8). Mekan je, vrlo žilav i rastezljiv, što omogućuje izvlačenje bakra u vrlo tanke žice. U prirodi ga možemo naći kao elementarnu tvar, ali i u raznim sulfidnim rudama, kao što su halkopirit, halkozin i kovelin, ili oksidima kao što su kuprit, malahit i azurit.



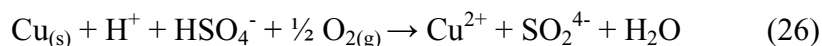
Slika 8: Bakar. [4]

Izvanredna električna i toplinska vodljivost, otpornost na koroziju, te dobre mehaničke osobine omogućuju bakru široku primjenu.[2]

Standardna vrijednost redoks – potencijala bakra je pozitivna, te se bakar ne otapa u kiselinama koje nemaju oksidacijsko djelovanje. Bakar će se otopiti u vrućoj koncentriranoj sulfatnoj kiselini te hladnoj razrijeđenoj i koncentriranoj dušičnoj kiselini (jednadžba 23, 24 i 25):



Bakar se u razrijeđenoj koncentriranoj sumpornoj kiselini otapa u prisutnosti zraka (jednadžba 26):



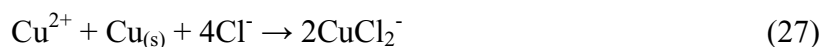
U prisutnosti čistog zraka, bakar je stabilan, ali duljim stajanjem dobiva zelenu patinu, čiji sastav ovisi o nečistoćama u atmosferi.

Bakar tvori spojeve u oksidacijskim stanjima +1, +2 i +3. [2]

5.1.1. Spojevi bakra stupanja oksidacije +1

Bakar tvori tri halogenida bakar(I), čvrste u vodi netopljive supstancije.

Bakrov(I) klorid, CuCl, najčešće se dobiva kuhanjem otopine Cu^{2+} - iona u koncentriranoj otopini klorovodične kiseline s elementarnim bakrom, pri čemu nastaje zeleno – smeđe obojenje, koje će daljnjim kuhanjem se obezbojiti i nastat će bistra otopina (jednadžba 27 i 28):



Bakrov(I) bromid, CuBr, supstancija blijedo zeleno – žute boje, koja se dobije zagrijavanjem bakrovog(II) bromida (jednadžba 29):



Bakrov(I) jodid, CuI, čvrsta tvar, bijele boje koja nastaje dodatkom jodid – iona otopini koja sadrži Cu^{2+} - iona (jednadžba 30):



Bakrov(I) oksid, Cu_2O , kristalna tvar, crvene boje, bazičnih svojstava. Boja kristala ovog oksida ovisi o uvjetima dobivanja. Crvena boja kristala može se dobiti zagrijavanjem bakarova(II) oksida.

Bakrov(I) sulfid, Cu_2S , crna, netopljiva tvar, koja nastaje zagrijavanjem bakra sa sumporom bez prisutnosti zraka ili jakim zagrijavanjem bakar(II) – sulfida (jednadžba 31):



Bakrov(I) sulfat, Cu_2SO_4 , predstavnik bakar(I) – soli oksikiselina. Topljiva sol koja disproporcionira u vodenim otopinama. Ova sol se dobiva zagrijavanjem Cu_2O s dimetil – sulfatom.

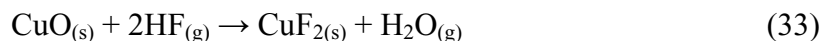
Bakrov(I) cijanid, CuCN , bijeli talog koji nastaje kada se otopini Cu^{2+} - iona doda cijanidni ion (jednadžba 32): [2]



5.1.2. Spojevi bakra stupanja oksidacije +2

Heksaakvabakrov(II) ion, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, kompleks plave boje, koji u vodenim otopinama hidorilizira.

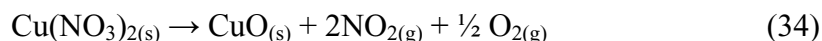
Bakrov(II) flourid, CuF_2 , kristalizirana supstancija, bijele boje, slabo topljiva u vodi, a nastaje izravnom sintezom između bakra i floura ili zagrijavanjem bakrovog(II) oksida u struji flourovodika (jednadžba 33).



Bakrov(II) klorid, CuCl_2 , možemo dobiti kao bezvodni bakrov(II) klorid koji je tamno smeđe boje, a nastaje izravnom sintezom iz elemenata ili zagrijavanjem dihidrata u suhom klorovodiku, ili kao hidrat, uglavnom u obliku dihidrata, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, otapanjem bakrovog(II) oksida ili karbonata u klorovodičnoj kiselini.

Bakrov(II) bromid, CuBr_2 , nastaje slično kao bakar(II) – klorid, pri čemu nastaje čvrsta tvar crne boje.

Bakrov(II) oksid, CuO , kristalični prah crne boje, koji nastaje zagrijavanjem bakara sa zrakom ili zagrijavanjem nitrata ili hidroksida (jednadžba 34):



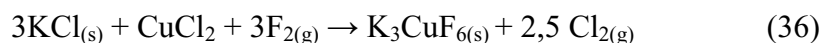
Bakrov(II) sulfid, CuS , nastaje dodatkom topljivog sulfida otopini Cu^{2+} - iona, pri čemu nastaje talog crne boje (jednadžba 35):



Bakrov(II) sulfat pentahidrat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, najvažnija i najpoznatija sol bakra(II), koja nastaje otapanjem bakra u razrijeđenoj sumpornoj kiselini u prisutnosti zraka. Izlučuje se kao modri kristal pentahidrata poznat pod nazivom modra galica. [2]

5.1.3. Spojevi bakra stupanja oksidacije +3

Kalijev heksafluorokuprat(III), K_3CuF_6 , svijetlozeleni kristal koji nastaje dodatkom elementarnog fluora smjesi kalij – klorida i bakar(II) – klorida (jednadžba 36).



Kalijev dioksokuprat(III), KCuO_2 , talog sivomodre boje koji nastaje zagrijavanjem smjese kalij – oksida i bakar(II) – oksida u struji zraka (jednadžba 37). [2]



5.2. Aluminij

Aluminij, Al, jedan je od rasprostranjenijih elemenata, element koji je poslije kisika i silicija najrasprostranjeniji u Zemljinoj kori. Aluminiji se u prirodi nikada ne pojavljuje kao elementarna tvar. On je mekan, lagan, bijeli metal, dobar vodič elektriciteta te ga je moguće izvući u tanku foliju (Slika 9).



Slika 9: Aluminij. [4]

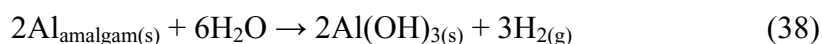
Aluminij ima široku uporabu, ali kako je mekan prerađuje se u aluminijeve legure kako bi bio iskoristiviji. Najvažnija legura aluminija je duralumin, kojega odlikuje malena

gustoća i velika tvrdoća, te se zbog toga koristi u industriji automobila, aviona i brodova. Najčešće se pojavljuje u raznim alumosilikatima koje se ne mogu koristiti za njegovo dobivanje. Za industrijsko dobivanje aluminija koristi se ruda boksit koja se sastoji od aluminijevog hidroksida (bemit, dijaspor, hidrargilit). [2]

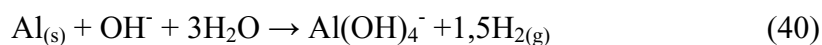
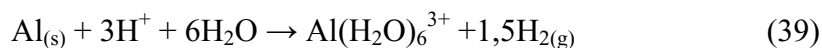
Za dobivanje aluminija, koristi se elektroliza otopine aluminijevog(III) oksida, poznatog pod nazivom glinica, u rastaljenom kriolitu. Postupak dobivanja sastoji se od:

- a) dobivanja čistog Al_2O_3 – postupak se temelji na uklanjanju nečistoća, kao što su željezo i silicij, tzv. Bayerov postupak
- b) elektroliza Al_2O_3 - Hall-Héroultov postupak dobivanja aluminija.

Jednostavniji postupak dobivanja aluminija je elektroliza vodene otopine neke aluminijeve soli, ali ona nažalost nije moguća jer aluminij ima jako negativan redoks – potencijal, -1,68V. Na temelju vrijednosti redoks – potencijala, aluminij bi trebao vrlo lako oksidirati i jednostavno tvoriti spojeve.[2] No, svojstvo aluminija koje ga svrstava u skupinu poluplemenitih metala je to da se sama oksidacija aluminija vrlo brzo zaustavlja zbog stvaranja zaštitnog soja. Taj zaštitni sloj na njegovoj površini je oksidativnog karaktera, te aluminiju daje plemenitiji karakter. Tako je aluminij, stabilan na zraku, vodi i nekim jakim kiselinama, kao što je dušična kiselina bilo koje koncentracije.[9] Zaštitni sloj na površini aluminija je moguće ukloniti djelovanjem živinih para, koje će tvoriti živine i aluminijeve legure (aluminij amalgam). Na ovaj način dolazi do izražaja pravi nemetalni karakter aluminija. Iz aluminij amalgama na zraku brzo rastu bijele niti aluminijevog oksida, dok se s vodom taloži hidroksid uz otpuštanje vodika (jednadžba 38):



Aluminij je moguće otopiti u kiselinama koje će razoriti zaštitni sloj pri čemu nastaje hidratizirani Al^{3+} ion. Važno je da kiseline koje se koriste za otapanje budu neoksidirajuće. Također, aluminij je moguće otopiti u odgovarajućim lužinama, pri čemu nastaju aluminati (jednadžba 39 i 40):



Otpornost aluminija prema vanjskim utjecajima može se povećati, tzv. eloksiranjem, odnosno ako se anodnom oksidacijom podeblja zaštitni sloj.

Velika mana aluminija je teško zavarivanje i lemljenje zbog oksida koji se stvara na njegovoj površini, što ograničava njegovu uporabu.

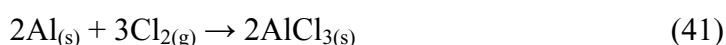
Aluminij tvori spojeve u oksidacijskom stanju +3.[2]

5.2.1. Spojevi aluminija stupanja oksidacije +3

Aluminij tvori četiri trihalogenida. Karakteristika trihalogenida je da nemaju definirani karakter, već u ovisnosti o stanju u kojem se nalaze mogu postojati u ionskom i kovalentnom obliku.

Aluminijev(III) flourid, AlF_3 , sol topljiva u vodi, koja je kemijski inertna, a dobiva se izravnim spajanjem elemenata.

Aluminijev(III) klorid, AlCl_3 , u čvrstom stanju ioniziran, a dobiva se izravnom sintezom kada elementarni klor prevodimo preko zagrijanih strugotina aluminija (jednadžba 41):



Aluminijev(III) bromid, AlBr_3 , dobiva se izravnom sintezom iz elemenata, a u čvrstom stanju tvori molekule Al_2Br_6 .

Aluminijev(III) jodid, AlI_3 , ponaša se slično kao i AlBr_3 .

Najvažniji kompleks halogenida je *kriolit*, Na_3AlF_6 , najstabilniji je, a talina služi za otapanje Al_2O_3 .

Aluminijev(III) oksid, Al_2O_3 , u prirodi se javlja kao mineral korund. Korund je zastupljen u različitim bojama, a koristi se i kao drago kamenje. Dobiva se dehidracijom hidroksida.[2] Osim što koristi za dobivanje aluminija, ima izrazito široku primjenu u izradi keramike, tzv. aluminij – oksidna keramika koju karakterizira visoka čvrstoća i tvrdoća, temperaturna stabilnost, otpornost na abraziju i djelovanje agresivnih kemikalija.
[10]

6. Neplemeniti metali

Neplemeniti metali su skupina metala koja je slabo ili uopće nije otporna na oksidaciju ili koroziju. Najpoznatiji predstavnik ove skupine je željezo.

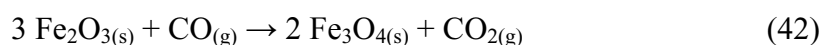
6.1. Željezo

Željezo, Fe, element je osme skupine periodnog sustava elemenata, jedan je od elemenata koji pripadaju željezovoj trijadi. U potpuno čistom stanju je srebrnkastog sjaja (Slika 10). Najvažniji je tehnički metal, koji je u prirodi vrlo rasprostranjen. Možemo ga pronaći u obliku oksidnih, karbonatnih, silikatnih, sulfidnih ruda. Najvažnije oksidne rude željeza su magnetiti (Fe_3O_4), hematiti ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$) i limonit ($\alpha - \text{i } \gamma - \text{FeOOH}$), dok je najvažnija karbonatna ruda siderit (FeCO_3).



Slika 10: Željezo. [4]

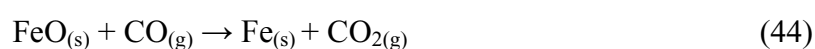
Željezo možemo dobiti u obliku sirova željeza, redukcijom oksida željeza ugljikovim(II) oksidom. Sam postupak dobivanja željeza provodi se u visokim pećima. Oksidi željeza se reduciraju postepeno, ovisno o temperaturi u pojedinom dijelu peći. U višim slojevima peći, prvo se odvija redukcija do Fe_3O_4 (jednadžba 42):



U nešto nižim slojevima redukcija se odvija do FeO (jednadžba 43):



U najnižim slojevima dobivamo spužvasto željezo (jednadžba 44):



Navedene reakcije odvijaju se pri temperaturi između 300°C i 800°C .

Daljnjom preradom sirova željeza, odnosno uklanjanjem primjesa i smanjenjem sadržaja ugljika dobivamo čelik, koji je najvažniji konstrukcijski materijal u gotovo svim područjima tehnike. [2]

Standardna vrijednost redoks – potencijala za navedenu reakciju (jednadžba 45)



ima negativnu vrijednost, što znači da se željezo otapa u razrijeđenim neoksidirajućim kiselinama uz oslobađanje vodika.

Svojstvo koje željezo svrstava u skupinu neplemenitih metala je njegova ne stabilnost na zraku, zbog koje će se nakon nekoga vremena prevući slojem hrđe. Karakteristika hrđe je da nema zaštitna svojstva te će željezo nastaviti reagirati. Hrđa je hidratizirani oblik željezovog(III) oksida koji nema stalnu količinu vode, odnosno, $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Sam proces hrđanja je elektrokemijskog karaktera, te tako taj proces možemo prikazati odgovarajućim anodnim i katodnim reakcijama. Anodna reakcija predstavlja otapanje željeza (jednadžba 46):



Katodna reakcija (jednadžba 47):



Iz navedenih reakcija vidljivo je da su za katodnu reakciju potrebni voda i kisik, a ako jedan od njih nije prisutan katodna reakcija se zaustavlja, a samim tim i anodna reakcija tj. hrđanje željeza.

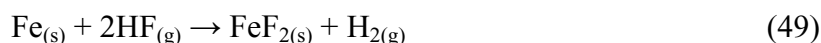
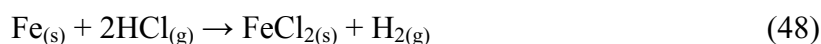
Željezo(II) ioni koji su nastali oksidacijom na anodi, reagirajući s OH^{-} ionima koji se oslobode na katodi te mogu dati željezov(II) hidroksid, koji se vrlo lako oksidira u hidratizirani željezov(III) oksid.

Općenito, pasivnost metala označava stanje u koje mogu privremeno prijeći neplemeniti metali, oni postaju kemijski otporni kao plemeniti metali. Tako će željezo djelovanjem koncentrirane sumporne kiseline ili koncentrirane dušične kiseline postati pasivno.

Željezo tvori spojeve u oksidacijskim stanjima +2, +3, +6. [2]

6.1.1. Spojevi željeza stupnja oksidacije +2

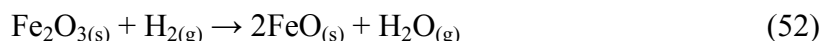
Bezvodni željezov(II) fluorid, FeF_2 i bezvodni željezov(II) klorid, FeCl_2 mogu se dobiti reakcijom zagrijanog željeza i odgovarajućeg halogenovodika (jednadžba 48 i 49).



Bezvodni *željezov(II) bromid*, FeBr_2 i bezvodni *željezov(II) jodid*, FeI_2 , nastaju izravnom sintezom iz elemenata (jednadžba 50 i 51):



Željezov(II) oksid, FeO , može se dobiti na dva načina. Ili redukcijom $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ pomoću vodika ispod 300°C ili termičkim raspadom željezo(II) – oksalata (jednadžba 52 i 53).



Željezov(II) hidroksid, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, bijeli talog koji nastaje ako se vodenoj otopini Fe^{2+} - iona doda lužina (jednadžba 54):



Željezov(II) sulfid, FeS , dobiva se izravnom sintezom iz elemenata, a služi za dobivanje sumporovodika.

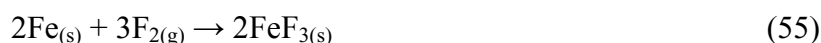
Željezov(II) sulfat, FeSO_4 , jedna od najduže poznatih soli željeza(II), a dobiva se otapanjem željeza u razrijeđenoj sulfatnoj kiselini, a iz vodene otopine kristalizira u obliku zelene galice ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Amonijev željezo(II) sulfat heksahidrat, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ili Mohrova sol nastaje iz vodenih otopina koje sadrže određene količine amonijevog sulfata i željezovog(II) sulfata.

Željezov(II) nitrat heksahidrat, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nastaje otapanjem željeza u razrijeđenoj hladnoj dušičnoj kiselini. [2]

6.1.2. Spojevi željeza stupnja oksidacije +3

Željezov(III) flourid, FeF_3 , nastaje izravnom sintezom iz elemenata (jednadžba 55):



Željezov(III) klorid, FeCl_3 , nastaje zagrijavanjem željeza u suhom kloru, pri čemu će FeCl_3 sublimirati u pare s dimernim oblikom molekule.

Za razliku od željezovog(III) flourida, željezov(III) klorid je topljiv u vodi.

Željezo(III) – bromid, FeBr_3 , nastaje izravnom sintezom iz elemenata uz suvišak broma, te je izrazito topljiv u vodi (jednadžba 56).

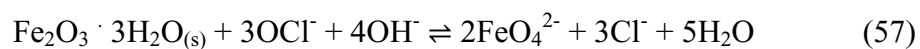


Željezov(III) sulfat, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, jedan od načina dobivanja je kristalizacijom iz otopine koja nastaje otapanjem smjese hidratiziranog željezovog(III) oksida u sumpornoj kiselini.

Željezov(III) nitrat, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, nastaje kristaliziranjem sa šest ili devet molekula vode iz otopine dobivene otapanjem željeza u dušičnoj kiselini. [2]

6.1.3. Spojevi željeza stupnja oksidacije +6

Najvažniji spoj željeza u ovom oksidacijskom stanju je ferat(VI) ion, FeO_4^{2-} , kojega karakterizira stabilnost u lužnatom mediju, dok se u kiselom mediju raspada na Fe^{3+} i kisik. Nastaje oksidacijom suspenzije $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ u koncentriranoj otopini lužina pomoću hipoklorita (jednadžba 57): [2]



7. Zaključak

Metale kao najbrojnije elemente PSE, osim što karakterizira metalna veza u kojoj sudjeluju njihovi slobodni elektroni, karakterizira i mogućnost postojanja u različitim oksidacijskim stanjima. Stvaranjem spojeva u različitim oksidacijskim stanjima, ovi spojevi mogu biti različitih obojenja, što može biti karakteristično za pojedini oksidacijski stupanj. Također, metalni spojevi razlikuju se po načinu dobivanja, pojedini nastaju direktnom sintezom iz odgovarajućih elemenata, dok je za neke postupak dobivanja nešto složeniji. Stabilnosti je jedna od osobina spojeva metala s različitim stupnjem oksidacije, jer pojedini spojevi pri nastanku spontano disproporcioniraju ili se raspadaju. Topljivost metalnih spojeva je različita, dok su pojedini spojevi polarni i dobro su topljivi u polarnim otapalima kao što je voda, neki su nepolarni i za njih su potrebna nepolarna otapala.

Općenito, velik je broj razlika među metalima, od načina dobivanja, tvrdoće, vodljivosti elektriciteta i topline, uporabe, topljivosti u kiselinama, do njihove stabilnosti na zraku. Metale koji su izrazito stabilni na zraku nazivamo plemenitim metalima. Njihova karakteristika je nalaženje u Zemljinoj kori u elementarnom stanju u relativno malim količinama, stajanjem na zraku neće se prevući slojem oksida. Koriste se kao katalizatori te za izradu nakita, ukrasa i sl.. Metali koji su nešto manje stabilni na zraku nazivaju se poluplemeniti metali, a samim stajanjem na zraku prevući će se slojem oksida koji ima ulogu zaštitnog sloja. U Zemljinoj kori su zastupljeni u rudama (mineralima) nešto većim količinama i koriste se u industrijskoj proizvodnji. Neplemenite metale karakterizira njihova nestabilnost na zraku i oksidacijski sloj koji ovdje nema ulogu zaštite, nego dalje razara metal. Mnogo više su rasprostranjeni u Zemljinoj kori (rude) te imaju više mogućih primjena.

8. Literatura

- [1] Filipović I., Lipanović S.: Opća i anorganska kemija I. DIO, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
- [2] Filipović I., Lipanović S.: Opća i anorganska kemija II. DIO, Školska knjiga, Zagreb, 1995.
- [3] Evans U. R.: The Corrosion and Oxidation of Metals
- [4] <http://www.pse.pbf.hr/index.html> (1.7.2019.)
- [5] <http://www.chemsoc.org/> (1.7.2019.)
- [6] <http://chubbyrevision.weebly.com/redox-reactions.html> (1.7.2019.)
- [7] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/pertab/metal.html> (1.7.2019.)
- [8] P. Haramija, Đ. Njavaro, Obnovljeni život, Vol. 67 (2012.), 459 - 476
- [9] S. Islamović, Korozijske karakteristike sirovog i eloksiranog aluminija, Vol. 62 (2013.) 241–246
- [10] S. Hoda, Priprava aluminij – oksidne (α - A_2O_3) keramike visoke čistoće za oblikovanje ekstrudiranjem, Vol. 63 (2014.) 397–404
- [11] Ž. Tomčić, (2014.) Fizikalni procesi u otporima, Diplomski rad, Zagreb: Prirodoslovno – matematički fakultet
- [12] M. Grabovac, (2018.) Vodiči, poluvodiči i izolatori, Završni rad, Osijek: Odjel za kemiju